

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 9 日 (09.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/140320 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 5/04 (2006.01)

滨海新区华苑产业区华天道6号海泰信息广场G座501-11, Tianjin 300384 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/076813

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 4 日 (04.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811648235.6 2018年12月30日 (30.12.2018) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 舒歌群 (SHU, Gegun); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 刘鹏 (LIU, Peng); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 田华 (TIAN, Hua); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 喻志刚 (YU, Zhigang); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津一同创新知识产权代理事务所 (普通合伙) (TIANJIN YITONG CREATIVE INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国天津市

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** TRI-COMPONENT MIXING WORKING MEDIUM SUITABLE FOR WASTE HEAT RECOVERY POWER CYCLE IN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 发明名称: 一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质

(57) **Abstract:** A tri-component mixing working medium suitable for waste heat recovery power cycle in an internal combustion engine, consisting of CO₂, pentane, and a refrigerant. The refrigerant is any one of difluoromethane, fluorethane, and 1,1-difluoroethane. Depending on different selected refrigerants, the mass percentage of the components is as follow as: the mass percentage of CO₂/pentane/difluoromethane is 30-70/10-20/10-60; the mass percentage of CO₂/pentane/fluorethane is 30-70/10-20/10-50; the mass percentage of CO₂/pentane/1,1-difluoroethane is 10-70/10-30/10-60. The tri-component mixing working medium has good environmental protection, safety, and thermodynamic property, and the thermal efficiency greater than 12%, can efficiently recycle the engine smoke and the waste heat energy of cylinder liner water, has the utilization rate of smoke greater than 60% and the utilization rate of cylinder liner water of 100%, and has the critical temperature significantly improved compared with that of CO₂. The cooling condition of a system is relaxed to meet the waste heat recovery system requirement for a vehicle.

(57) 摘要: 一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质, 由二氧化碳和戊烷及制冷剂组成, 该制冷剂是二氟甲烷、氟乙烷和 1,1-二氟乙烷中的任何一种; 按照所选取的制冷剂的不同, 各组分的质量百分比如下: 二氧化碳/戊烷/二氟甲烷的质量百分比为 30-70/10-20/10-60; 二氧化碳/戊烷/氟乙烷的质量百分比为 30-70/10-20/10-50; 二氧化碳/戊烷/1,1-二氟乙烷的质量百分比为 10-70/10-30/10-60。该三组元混合工质具有良好的环保和安全性及热力学性能, 热效率高于 12%; 可以同时高效回收发动机烟气和缸套水余热能, 烟气利用率大于 60%, 缸套水利用率达 100%; 较 CO₂ 的临界温度明显提高, 系统的冷却条件放宽, 满足车用余热回收系统要求。

WO 2020/140320 A1

一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质

技术领域

本发明属于内燃机余热回收动力循环用工质，尤其涉及一种包含 CO_2 、烷烃和传统制冷剂的动力循环三元混合工质。

背景技术

余热回收技术被认为是实现内燃机节能减排的关键性技术，对国家层面高效能源利用具有重要意义。传统内燃机余热具有大温差，多品位的特点，烟气余热温度高达 500°C 左右，占内燃机燃烧热的 25% 左右。与烟气余热比例相似的是内燃机缸套水余热，但是缸套水温度一般低于 100°C 。由于这两种余热源温度特性差异巨大，很难实现通过传统工质循环实现高效回收。之前的研究表明，有机工质不燃不爆，使用方便，但是对缸套水余热回收效率较低，而且普遍具有较高的全球变暖潜能值(GWP 值)和消耗臭氧潜能值(ODP 值)，对环境具有明显的不利影响。烷烃类工质热力学性能突出，但是同样对缸套水余热回收利用率较低，安全性较差。 CO_2 具有很好的热力学性能，可以同时高效回收内燃机高低品位的余热源，系统具有小型化优势，同时 CO_2 属于自然工质，对环境影响很小，应用于高温余热回收领域的潜力巨大。但是 CO_2 工质由于临界温度过低，冷凝条件严苛，很难利用自然冷源冷却，限制了其在内燃机余热回收领域的应用。如果将上述三种工质按照一定的比例进行混合形成混合工质，混合工质利用三种工质的优势相互弥补，最终将形成高效，环保，安全的适于车用的动力循环工质。

发明内容

针对现有技术，本发明提供一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质，该混合工质安全、环保、高效，并且满足车用冷却条件，具有良好的动力热力学性能。

为了解决上述技术问题，本发明提出的一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质，由二氧化碳和戊烷及制冷剂组成，所述制冷剂是 GWP 值低于 1000 且 ODP 值为 0 的高效环保型制冷剂，所述高效环保型制冷剂是二氟甲烷、氟乙烷和 1,1-二氟乙烷中的任何一种；按照所选取的高效环保型制冷剂的不同，各组分的质量百分比如下：

所述高效环保型制冷剂是二氟甲烷，戊烷的质量百分比为 10-20，二氟甲烷的质量百分比为 10~60，其余为二氧化碳；

所述高效环保型制冷剂是氟乙烷，戊烷的质量百分比为 10-20，氟乙烷的质量百分比

为 10~50，其余为二氧化碳；

所述高效环保型制冷剂是 1,1-二氟乙烷，戊烷的质量百分比为 10-30，1,1-二氟乙烷的质量百分比为 10~60，其余为二氧化碳。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

由于本发明的混合工质由 CO_2 和烷烃类工质和另一种 GWP 值低于 1000、ODP 值为 0 的制冷剂工质（二氟甲烷、氟乙烷和 1,1-二氟乙烷中的任何一种）混合而成。具体的烷烃类工质为戊烷，其具有突出的热力学性能。以上混合工质中使用的制冷剂安全性能满足美国 ANSI/ASHRAE34-2010 标准中的 A2 类工质安全要求，烷烃类工质质量组分百分比小于 30%， CO_2 具有阻燃作用，因而具有很高的安全性能。上述混合工质中制冷剂 GWP 值低于 1000、ODP 值为 0， CO_2 和戊烷 GWP 值与 ODP 值极低。整体的混合工质环保性能良好，即 ODP(臭氧消耗潜力值)=0 和 GWP（温室效应潜力值）<100。

在环境温度条件（温度 298K，压力 1atm）下，混合工质安全性能良好。对发动机高低品位热源，即缸套水和烟气的协同回收能力好，缸套水利用率达到 100%，烟气利用率大于 60%。热力学性能良好，在给定发动机余热回收动力循环设计工况下，热效率高于 12%。循环热损失小，本发明为三元非共沸混合工质，在与冷热源换热过程中存在温度滑移，有效减小了换热过程中的不可逆损失。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明技术方案作进一步详细描述，所描述的具体实施例仅对本发明进行解释说明，并不用以限制本发明。

以下实际案例中的混合工质中各组分均指质量百分数：

实施例 A1：将 CO_2 /戊烷/R32 按照 60:20:20 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 A2：将 CO_2 /戊烷/R32 按照 70:20:10 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 A3：将 CO_2 /戊烷/R32 按照 50:20:30 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 A4：将 CO_2 /戊烷/R32 按照 30:10:60 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 B1：将 CO_2 /戊烷/R161 按照 70:10:20 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 B2：将 CO_2 /戊烷/R161 按照 60:20:20 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 B3：将 CO_2 /戊烷/R161 按照 60:10:30 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 B4：将 CO_2 /戊烷/R161 按照 30:20:50 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 C1：将 CO_2 /戊烷/R152a 按照 60:20:20 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 C2：将 CO_2 /戊烷/R152a 按照 70:20:10 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 C3：将 CO_2 /戊烷/R152a 按照 50:10:40 的比例进行混合后冲灌系统。

实施例 C4：将 CO_2 /戊烷/R152a 按照 40:10:50 的比例进行混合后冲灌系统。

表 1 给出各个实施例中三元混合工质的临界参数。

表 1 混合工质临界参数

工质	临界压力 (MPa)	临界温度 (°C)
CO ₂	7.38	31.1
戊烷	3.37	196.6
R161	5.09	102.2
R152a	4.52	113.3
R32	5.78	78.1
实施例 A1	8.32	74.9
实施例 A2	8.66	71.1
实施例 A3	8.07	79.7
实施例 A4	7.27	77.4
实施例 B1	7.11	60.3
实施例 B2	7.44	77.7
实施例 B3	6.71	67.0
实施例 B4	6.14	98.1
实施例 C1	7.68	78.4
实施例 C2	8.37	73.0
实施例 C3	6.40	73.8
实施例 C4	6.06	81.9

在目标发动机余热条件下, 给定余热回收系统设计的具体工况为: 发动机露点温度为 120°C, 膨胀机等熵效率为 0.7, 工质泵等熵效率为 0.8, 预热器, 气体加热器, 回热器和冷凝器中的窄点温差分别为 5K, 30K, 15K 和 5K。透平进口压力为 10MPa, 进口温度为 550K。部分实施例下的循环主要指标如表 2 所示。

表 2 本发明部分应用实例的性能

参数	实施例 A1	实施例 B1	实施例 C1
烟气温度/°C	517.3	517.3	517.3
烟气流量/kg/s	0.237	0.237	0.237
缸套水热量/kW	124.2	124.2	124.2
缸套水流量/ kg/s	2.87	2.87	2.87

烟气利用率	69%	69.1%	75.75%
缸套水利用率	100%	100%	100%
输出功/kW	25.4	26.5	24.4
热效率	13.00%	13.48%	12.4%
焓效率	41.05	42.9%	39.53%

通过上述实施例及相关计算数据可以得知（本发明实施例中的工质的参数和实施结果均通过本领域技术人员普遍使用和知晓的热力学计算得到），本发明利用 CO₂、戊烷和制冷剂混合得到三元混合工质，可以同时高效回收发动机烟气和缸套水余热能，烟气利用率高于 60%，缸套水利用率达到 100%。在满足环保性要求和安全性要求的情况下，热力学性能优良，设计工况下系统热效率高于 12%。三元混合物临界温度较 CO₂ 有明显提高，放宽了系统的冷却条件，满足车用余热回收系统条件。

尽管上面对本发明进行了描述，但是本发明并不局限于上述的具体实施方式，上述的具体实施方式仅仅是示意性的，而不是限制性的，本领域的普通技术人员在本发明的启示下，在不脱离本发明宗旨的情况下，还可以做出很多变形，这些均属于本发明的保护之内。

权 利 要 求

1. 一种适用于内燃机余热回收动力循环的三组元混合工质，其特征在于：由二氧化碳和戊烷及制冷剂组成，所述制冷剂是 GWP 值低于 1000 且 ODP 值为 0 的高效环保型制冷剂，所述高效环保型制冷剂是二氟甲烷、氟乙烷和 1,1-二氟乙烷中的任何一种；按照所选取的高效环保型制冷剂的不同，各组分的质量百分比如下：

所述高效环保型制冷剂是二氟甲烷，戊烷的质量百分比为 10-20，二氟甲烷的质量百分比为 10~60，其余为二氧化碳；

所述高效环保型制冷剂是氟乙烷，戊烷的质量百分比为 10-20，氟乙烷的质量百分比为 10~50，其余为二氧化碳；

所述高效环保型制冷剂是 1,1-二氟乙烷，戊烷的质量百分比为 10-30，1,1-二氟乙烷的质量百分比为 10~60，其余为二氧化碳。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/076813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 5/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI: 混合 二氧化碳 戊烷 氟甲烷 氟乙烷 co2 carbon dioxide R744 pentane R601 difluoromethane fluoroethane R32 R161 R152a

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101688817 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 March 2010 (2010-03-31) description, p. 4, paragraph 3 to p. 19 paragraph 5 and figure 1	1
A	CN 105062426 A (TIANJIN UNIVERSITY) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1
A	CN 103013450 A (TIANJIN UNIVERSITY) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document	1
A	CN 105102905 A (PANASONIC HEALTHCARE CO., LTD.) 25 November 2015 (2015-11-25) entire document	1
A	CN 108716435 A (TIANJIN UNIVERSITY) 30 October 2018 (2018-10-30) entire document	1
A	JP 5435859 B2 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP. et al) 05 March 2014 (2014-03-05) entire document	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2019

Date of mailing of the international search report

25 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/076813

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101688817	A	31 March 2010	WO	2008157757	A1	24 December 2008
				US	8024937	B2	27 September 2011
				JP	2010530952	A	16 September 2010
				EP	2156158	A1	24 February 2010
				US	2008314073	A1	25 December 2008
				AR	067115	A1	30 September 2009
CN	105062426	A	18 November 2015	WO	2017012167	A1	26 January 2017
CN	103013450	A	03 April 2013	CN	103013450	B	10 December 2014
CN	105102905	A	25 November 2015	JP	WO2014156190	A1	16 February 2017
				JP	5927339	B2	01 June 2016
				EP	2980508	A1	03 February 2016
				US	2018224166	A1	09 August 2018
				CN	105102905	B	10 May 2017
				WO	2014156190	A1	02 October 2014
				EP	2980508	A4	25 May 2016
				US	2016018135	A1	21 January 2016
				EP	2980508	B1	17 January 2018
CN	108716435	A	30 October 2018	None			
JP	5435859	B2	05 March 2014	JP	2009126979	A	11 June 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/076813

A. 主题的分类

C09K 5/04 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C09K5

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI: 混合 二氧化碳 戊烷 氟甲烷 氟乙烷 co2 carbon dioxide R744 pentane R601 difluoromethane fluoroethane R32 R161 R152a

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101688817 A (纳慕尔杜邦公司) 2010年 3月 31日 (2010 - 03 - 31) 说明书第4页第3段至第19页第5段以及附图1	1
A	CN 105062426 A (天津大学) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1
A	CN 103013450 A (天津大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文	1
A	CN 105102905 A (松下健康医疗控股株式会社) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1
A	CN 108716435 A (天津大学) 2018年 10月 30日 (2018 - 10 - 30) 全文	1
A	JP 5435859 B2 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP ET AL) 2014年 3月 5日 (2014 - 03 - 05) 全文	1

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 14日

国际检索报告邮寄日期

2019年 9月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

周彦红

电话号码 62084150

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/076813

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101688817	A	2010年 3月 31日	WO	2008157757	A1	2008年 12月 24日
				US	8024937	B2	2011年 9月 27日
				JP	2010530952	A	2010年 9月 16日
				EP	2156158	A1	2010年 2月 24日
				US	2008314073	A1	2008年 12月 25日
				AR	067115	A1	2009年 9月 30日
CN	105062426	A	2015年 11月 18日	WO	2017012167	A1	2017年 1月 26日
CN	103013450	A	2013年 4月 3日	CN	103013450	B	2014年 12月 10日
CN	105102905	A	2015年 11月 25日	JP	W02014156190	A1	2017年 2月 16日
				JP	5927339	B2	2016年 6月 1日
				EP	2980508	A1	2016年 2月 3日
				US	2018224166	A1	2018年 8月 9日
				CN	105102905	B	2017年 5月 10日
				WO	2014156190	A1	2014年 10月 2日
				EP	2980508	A4	2016年 5月 25日
				US	2016018135	A1	2016年 1月 21日
				EP	2980508	B1	2018年 1月 17日
CN	108716435	A	2018年 10月 30日	无			
JP	5435859	B2	2014年 3月 5日	JP	2009126979	A	2009年 6月 11日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)