



(21)申請案號：107125753

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : **C09K5/04 (2006.01)** **C07C9/12 (2006.01)**
 C07C9/08 (2006.01) **C07C19/08 (2006.01)**
 C07C21/18 (2006.01) **F01K23/04 (2006.01)**
 F01K25/06 (2006.01) **F01K25/10 (2006.01)**
 F01K27/02 (2006.01)

(71)申請人：國立勤益科技大學(中華民國) NATIONAL CHIN-YI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (TW)

臺中市太平區中山路2段57號

(72)發明人：謝瑞青 HSIEH, JUI CHING (TW)；廖育成 LIAO, YU CHENG (TW)

(74)代理人：陳豐裕

(56)參考文獻：

Wen Su et al., "Thermodynamic performance comparison of Organic Rankine Cycle between zeotropic mixtures and pure fluids under open heat source", Energy Conversion and Management, 165, 720-737, 1 June 2018.

Junjiang Bao et al., "A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 24, 325-342, 2013.

審查人員：林孟薇

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：15 共 36 頁

(54)名稱

穿臨界有機朗肯循環混合流體

MIXED FLUID OF TRANSCRITICAL ORGANIC RANKINE CYCLE

(57)摘要

本發明有關於一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，其為一 HC\HFC 混合工作流體、一 HC\HFO 混合工作流體、一 HC\PCF 混合工作流體、一 HFC\HFC 混合工作流體、一 HFC\HFO 混合工作流體或一 HFC\PCF 混合工作流體其中之一；其中 HC 為碳氫化合物，係包含有 R600a 或 R290；HFC 為氫氟烴，係包含有 R245fa、R134a 或 R227ea；HFO 為氫氟烯烴，係包含有 R1234yf；PCF 為全氟碳化合物，係包含有 R218。

The present invention relates to a mixed fluid of transcritical organic Rankine cycle. The mixed fluid is one of a HC\HFC mixed working fluid, a HC\HFO mixed working fluid, a HC\PCF mixed working fluid, a HFC\HFC mixed working fluid, a HFC\HFO mixed working fluid or a HFC\PCF mixed working fluid, wherein HC represents hydrocarbon and comprises R600a or R290; HFC represents hydrofluorocarbon and comprises R245fa, R134a or R227ea; HFO represents hydrofluoroolefin and comprises R1234yf; and PCF represents perfluorocarbon and comprises R218.

指定代表圖：

符號簡單說明：

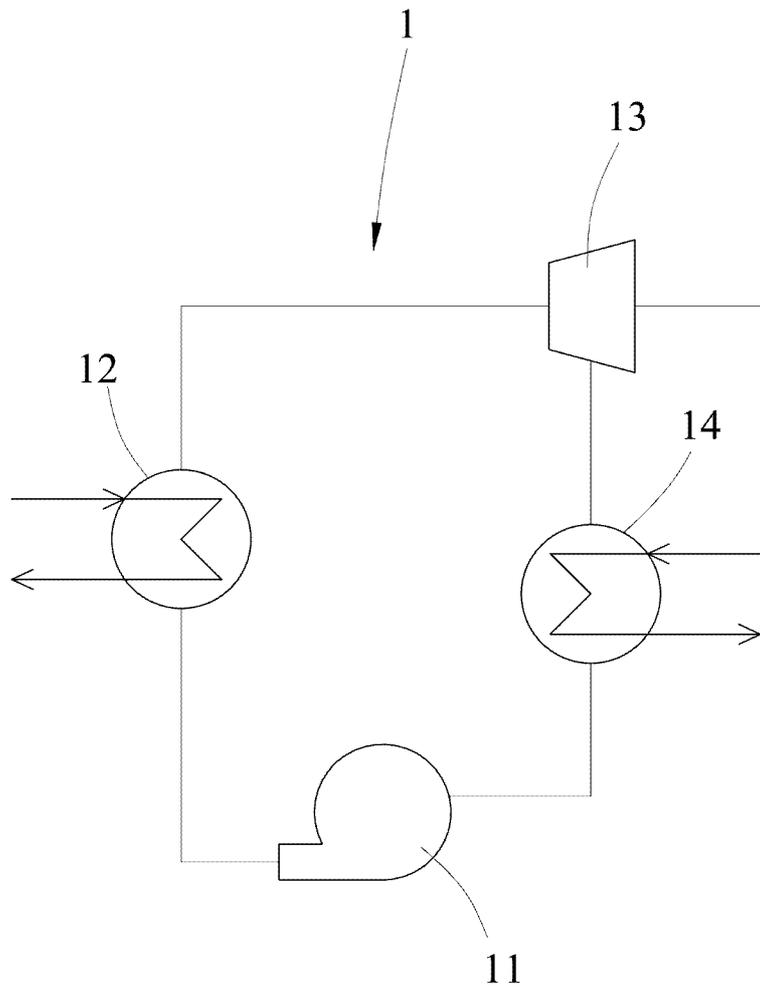
(1) . . . 穿臨界有機
朗肯循環系統

(11) . . . 泵浦

(12) . . . 蒸發器

(13) . . . 膨脹機

(14) . . . 冷凝器



第一圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】

穿臨界有機朗肯循環混合流體

【英文發明名稱】

MIXED FLUID OF TRANSCRITICAL ORGANIC RANKINE CYCLE

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，尤其係指一種混合不同種類的工作流體，利用種類不同的流體之混合比例調整臨界溫度、壓力及其他特性，改變臨界點性質使低臨界點工作流體能到達超臨界狀態，並獲得優越的性能，混合後之穿臨界有機朗肯循環混合流體係可使用於穿臨界有機朗肯循環(transcritical organic Rankine cycle, TRC)之系統中。

【先前技術】

【0002】 按，自從工業革命以來，人們對於能源的需求逐漸增加，其中最主要的能源即為石化原料，然而石化原料總量有限，且其所伴隨的廢棄產物所造成的空氣汙染與溫室效應對人們與地球的危害與日俱增，為了這些汙染對環境帶來的負面影響，國際上已有公約與協議去訂定各種標準，使產業在科技發展的同時，仍要兼顧環境的保護。如此，為了讓地球資源永續發展，必須透過尋找新的能源，或是提高能源系統的產率來改善這些現象，其中，將工業製程運作過程中所產生的廢棄熱源回收再利用便是其中一種有效提升能源效率的方法。

【0003】 有機朗肯循環(organic Rankine cycle, ORC)就是其中一種可以有效回收廢棄熱源並轉換成電能之技術，其使用有機化合物作為工作流體，主要是利用高溫高壓的氣態工作流體，經由膨脹作功後，再透過冷凝轉變為低溫低壓的液態流體；而傳統的朗肯循環

(Rankine Cycle)係以水作為工作流體，因此 ORC 系統的溫度與壓力皆低於傳統朗肯循環；再者，將 ORC 系統的溫度與壓力做進一步的調整設定，使溫度與壓力皆高於工作流體的臨界溫度與臨界壓力時，此時工作流體在蒸發器中會被加熱至超臨界狀態中，而透過膨脹機做功再回到次臨界的狀態，此時的有機朗肯循環被稱為穿臨界有機朗肯循環(transcritical organic Rankine cycle, TRC)，相較於 ORC 系統，TRC 系統可從相同的熱源中獲取更多的熱量進行轉換，進而得到更多的電能。

【0004】 ORC 系統與 TRC 系統所使用之工作流體通常為各種冷媒，當使用純流體作為工作流體時，其在冷凝與蒸發部分為等溫狀態，也因此，在冷凝或蒸發等相變化時，溫度並不會改變，然而將不同沸點的冷媒混合成不同的非共沸混合流體時，在冷凝與蒸發過程中並不會以等溫的狀態進行相變化。

【0005】 中華民國專利公告號 TW I548807 「有機朗肯循環系統及其次臨界運轉模式和穿臨界運轉模式的切換方法」即揭露有機冷媒為選自由四氟乙烷(R134a)、五氟丙烷(R245fa)、二氟甲烷(R32)、三氟甲烷冷媒(R23)、甲基氟(R41)、五氟乙烷(R125)、二氟乙烷(R152a)、六氟丙烷(R236fa)、R404A、R407C、R507A、R410A、六氟乙烷(R116)、八氟丙烷(R218)、八氟環丁烷(RC318)、n-pentane、如正丁烷(butane)、異丁烷(isobutene)、丙烷(propane)或甲烷(methane)所構成之群組。又，中國專利公開號 CN 104675460 A 「將熱能變換為機械能的方法、有機朗肯循環裝置及替換工作流體的方法」亦提供一種有機朗肯循環系統，其中，工作流體組合物包含有 92%~99%的順式-1,3,3,3-四氟丙烯(R1234ze)、0.1%~8%的反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反-R1234ze)或 0.1%~8%的 2,3,3,3-四氟丙烯(R1234yf)。

【0006】 近年來，確實有研究人員提出使用不同工作流體所混合之混合流體，對於有機朗肯循環系統有較好的熱力學表現，然而，在不同的混合流體，以及系統不同的參數設定下(例如以超臨界的條件進入膨脹機)，混合流體並不一定會得到較佳的熱力學表現；爰此，如何提供一種適用於穿臨界有機朗肯循環系統之混合流體，且不同工作流體之間以特定的混合比例混合後，需於實際應用時能有良好的表現，此即發明人所思及之方向。

【發明內容】

【0007】 今，發明人即是鑑於上述現有之穿臨界有機朗肯循環工作流體於實際實施使用時仍具有多處缺失，於是乃一本孜孜不倦之精神，並藉由其豐富專業知識及多年之實務經驗所輔佐，而加以改善，並據此研創出本發明。

【0008】 本發明主要目的為提供一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，係混合 HC、HFC、HFO 與 PCF 等工作流體，或是區分出高臨界點工作流體與低臨界點工作流體再混合，以形成非共沸之流體，利用不同種類流體之混合調整臨界溫度、壓力及其他特性，於應用穿臨界有機朗肯循環之系統中時，能得到較佳的可用能效率 (energy efficiency)、第一熱效率與發電量。

【0009】 為了達到上述實施目的，本發明一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，其為一 HC\HFC 混合工作流體、一 HC\HFO 混合工作流體、一 HC\PCF 混合工作流體、一 HFC\HFC 混合工作流體、一 HFC\HFO 混合工作流體或一 HFC\PCF 混合工作流體其中之一；其中 HC 為碳氫化合物，係包含有 R600a 或 R290；HFC 為氫氟烴，係包含有 R245fa、R134a 或 R227ea；HFO 為氫氟烯烴，係包含有 R1234yf；PCF 為全氟碳化合物，係包含有 R218。

【0010】 於本發明之一實施例中，HC\HFC 混合工作流體為 R600a 與

R134a 以質量比為 0.3~0.4:0.6~0.7 混合而成;或為 R600a 與 R227ea 以質量比為 0.4~0.5 : 0.5~0.6 混合而成。

【0011】 於本發明之一實施例中，HC\HFO 混合工作流體為 R600a 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.3 : 0.7~0.9 混合而成。

【0012】 於本發明之一實施例中，HC\PCF 混合工作流體為 R600a 與 R218 以質量比為 0.2~0.95 : 0.05~0.8 混合而成。

【0013】 於本發明之一實施例中，HFC\HFC 混合工作流體為 R245fa 與 R134a 以質量比為 0.1~0.2 : 0.8~0.9 混合而成;或為 R245fa 與 R227ea 以質量比為 0.2~0.3 : 0.7~0.8 混合而成。

【0014】 於本發明之一實施例中，HFC\HFO 混合工作流體為 R245fa 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.2 : 0.8~0.9 混合而成。

【0015】 於本發明之一實施例中，HFC\PCF 混合工作流體為 R245fa 與 R218 以質量比為 0.2~0.4 : 0.6~0.8。

【0016】 於本發明之一實施例中，穿臨界有機朗肯循環混合流體係應用在一穿臨界有機朗肯循環系統，且該穿臨界有機朗肯循環系統係包含有依序連接之一泵浦、一蒸發器、一膨脹機與一冷凝器，該冷凝器係連接回該泵浦。

【0017】 於本發明之一實施例中，穿臨界有機朗肯循環系統之熱源溫度為 150°C~200°C，膨脹機之入口溫度為 140~190°C。

【0018】 於本發明之一實施例中，膨脹機之入口壓力為 3.7 MPa~4.6MPa。

【圖式簡單說明】

【0019】 第一圖：本發明其較佳實施例之穿臨界有機朗肯循環系統架構示意圖。

【0020】 第二圖：本發明其較佳實施例之 R600a\R134a 混合流體之第一熱效率分布圖。

- 【0021】 第三圖：本發明其較佳實施例之 R600a 混合不同低臨界點工作流體吸收之外界熱量曲線圖。
- 【0022】 第四圖：本發明其較佳實施例之 R600a 混合不同低臨界點工作流體之第一熱效率曲線圖。
- 【0023】 第五圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R134a 混合流體之第一熱效率分布圖。
- 【0024】 第六圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R1234yf 混合流體之第一熱效率分布圖。
- 【0025】 第七圖：本發明其較佳實施例之 R245fa 混合不同低臨界點工作流體吸收之外界熱量曲線圖。
- 【0026】 第八圖：本發明其較佳實施例之 R245fa 混合不同低臨界點工作流體之第一熱效率曲線圖。
- 【0027】 第九圖：本發明其較佳實施例之 R600a\R134a 混合流體之可用能效率分布圖。
- 【0028】 第十圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R134a 混合流體之可用能效率分布圖。
- 【0029】 第十一圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R1234yf 混合流體之可用能效率分布圖。
- 【0030】 第十二圖：本發明其較佳實施例之 R600a\R134a 混合流體之發電量分布圖。
- 【0031】 第十三圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R134a 混合流體之發電量分布圖。
- 【0032】 第十四圖：本發明其較佳實施例之 R245fa\R1234yf 混合流體之發電量分布圖。
- 【0033】 第十五圖：本發明其較佳實施例之 R600a 與 R245fa 混合不同低臨界點工作流體之發電量曲線圖。

【實施方式】

【0034】 本發明之目的及其結構功能上的優點，將依據以下圖面所示之結構，配合具體實施例予以說明，俾使審查委員能對本發明有更深入且具體之瞭解。

【0035】 本發明一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，其為一 HC\HFC 混合工作流體、一 HC\HFO 混合工作流體、一 HC\PCF 混合工作流體、一 HFC\HFC 混合工作流體、一 HFC\HFO 混合工作流體或一 HFC\PCF 混合工作流體其中之一；其中 HC 為碳氫化合物，係包含有 R600a 或 R290；HFC 為氫氟烴，係包含有 R245fa、R134a 或 R227ea；HFO 為氫氟烯烴，係包含有 R1234yf；PCF 為全氟碳化合物，係包含有 R218。

【0036】 其中，HC\HFC 混合工作流體為 R600a 與 R134a 以質量比為 0.3~0.4：0.6~0.7 混合而成，或為 R600a 與 R227ea 以質量比為 0.4~0.5：0.5~0.6 混合而成；HC\HFO 混合工作流體為 R600a 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.3：0.7~0.9 混合而成；HC\PCF 混合工作流體為 R600a 與 R218 以質量比為 0.2~0.95：0.05~0.8 混合而成；HFC\HFC 混合工作流體為 R245fa 與 R134a 以質量比為 0.1~0.2：0.8~0.9 混合而成，或為 R245fa 與 R227ea 以質量比為 0.2~0.3：0.7~0.8 混合而成；HFC\HFO 混合工作流體為 R245fa 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.2：0.8~0.9 混合而成；HFC\PCF 混合工作流體為 R245fa 與 R218 以質量比為 0.2~0.4：0.6~0.8。

【0037】 上述 HC 工作流體除了 R600a 與 R290 外，亦可選用 R170、R1270、R270、R600、R601 或 R601a；HFC 工作流體除了 R245fa、R134a 與 R227ea 外，亦可選用 R23、R32、R41、R125、R143a、R152a、R236fa、R236ea、R245ca、RC318 或 R365mfc。

【0038】 請參閱第一圖，本發明穿臨界有機朗肯循環混合流體係可應

用在一穿臨界有機朗肯循環系統(1)，其係包含有依序以管路連接之一泵浦(11)、一蒸發器(12)、一膨脹機(13)與一冷凝器(14)，其中冷凝器(14)又會與泵浦(11)連接，以形成一組可循環之系統；此穿臨界有機朗肯循環系統(1)之熱源溫度可例如為 150°C~200°C，膨脹機(13)之入口壓力可例如為 3.7 MPa~4.6MPa。

【0039】 此外，藉由下述具體實施例，可進一步證明本發明可實際應用之範圍，但不意欲以任何形式限制本發明之範圍。

【0040】 首先，在穿臨界有機朗肯循環系統(1)中，工作流體的選擇與搭配，會直接影響系統整體的效能與表現，而工作流體的物理與化學性質皆會對穿臨界有機朗肯循環系統(1)的安全性與穩定性造成極大的影響，並且影響工作流體在不同條件溫度下的表現，因此選擇適當的工作流體，除了可以擁有更好的系統表現外，更可以使整體系統的效能得到提升，而本發明在選擇時主要係混合出具有低臭氧層破壞趨勢(Ozone Depletion Potential, ODP)、低全球暖化趨勢(Global Warming Potential, GWP)、低可燃性、低毒性、低比熱與高潛熱等特性之工作流體。

【0041】 除上述條件以外，由於係藉由混合不同之工作流體調整流體的臨界壓力、臨界溫度、安全性與 GWP 值等特性，因此，所使用的多個工作流體，該等特性當然需要具有差異；於是本發明挑選 HC、HFC、HFO 與 PCF 等冷媒工作流體，其中 HC 冷媒工作流體 R600a、R290 之 ASHRAE 安全認證等級為 A3，HFO 冷媒工作流體 R1234yf 之 ASHRAE 安全認證等級為 A1，HFC 冷媒工作流體 R134a 或 R227ea 之 ASHRAE 安全認證等級為 A1，R245fa 之等級則為 B1，而 PCF 冷媒工作流體 R218 之 ASHRAE 安全認證等級為 A1，其餘之性質如下表一所示，其中 P_{cri} 為臨界壓力， T_{cri} 為臨界溫度，由臨界溫度又可進一步分成高臨界點工作流體以及低臨界點工作

流體，例如 HC 冷媒工作流體之 R600a 與 HFC 冷媒工作流體之 R245fa 即屬於高臨界點工作流體，其餘的冷媒工作流體即歸類在低臨界點工作流體。

【0042】 表一

工作流體	P _{cri} (MPa)	T _{cri} (°C)	ODP	GWP
R600a	3.629	134.66	0	3
R290	3.6	94.8	0	3
R245fa	3.651	154.01	0	1030
R1234yf	3.761	101.06	0	4
R134a	4.059	101.06	0	1430
R218	2.64	71.87	0	8800
R227ea	2.925	101.75	0	3220

【0043】 接續將本發明穿臨界有機朗肯循環混合流體應用在一穿臨界有機朗肯循環系統(1)；此穿臨界有機朗肯循環系統(1)之熱源溫度設定為 160°C，膨脹機(13)之入口溫度設定為 150°C，入口壓力為 3.7 MPa~4.6MPa，以此系統參數進行本發明混合流體之熱力分析。

【0044】 首先說明，HFC 工作流體 R245fa 之臨界溫度及壓力分別為 154°C 與 3.65 MPa，若以本實施例之熱源條件在 170°C 以下時，此 HFC 工作流體會無法使用於超臨界狀態，且其 GWP 值高，但利用其他工作流體之混合，例如混合 R290、R134a、R218 或 R227ea，即可降低 R245fa 之超臨界點，亦可降低 GWP 值，以適用於穿臨界系統。

【0045】 第一熱效率

【0046】 分析與探討穿臨界有機朗肯循環系統(1)在不同混合比例與膨脹機(13)入口壓力對熱力第一效率(第一熱效率, the first law efficiency of thermodynamics)的影響，其中實施例取三者作代表，HC 工作流體係以 R600a 與 HFC 工作流體 R134a 混合，再以 R245fa

與 R134a、R1234yf 混合。

【0047】 請參閱第二圖，為 HC\HFC 混合工作流體之 R600a\R134a 之穿臨界有機朗肯循環混合流體之第一熱效率分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力($P_{exp,in}$)，橫軸為 R600a 之質量百分比；可發現 R600a\R134a 之第一熱效率會先降後升，整體而言，當 R600a 比例超過 0.5 後，其第一熱效率會隨著 HC 工作流體比例的增加而上升；又，根據 R600a 混合其他工作流體之分析結果，無論混合何種工作流體，當 HC 工作流體 R600a 占有比例越高時其第一熱效率越好，且當膨脹機(13)入口壓力在 4 MPa 時，皆會有最大的第一熱效率值為 12.4%。

【0048】 另，第三圖中則是列出了 HC 工作流體 R600a 混合不同工作流體後透過蒸發器(12)吸收之外界熱量，其係固定膨脹機(13)入口壓力在 4.2 MPa 時，縱軸 Q 為熱量，橫軸為 R600a 之質量百分比，由圖中可看出，隨著 R600a 的比例增加，從外界能吸收之熱量則越少，這是因為 R600a 的比例增加會導致熱源出口溫度逐漸上升，導致在蒸發器(12)之熱傳量降低，而此現象會直接影響整體的第一熱效率，其結果如第四圖所示，縱軸 η_1 為第一熱效率，W 為淨輸出功率，橫軸為 R600a 所占有之比例，同樣係在膨脹機(13)壓力固定為 4.2MPa 時，可看見第一熱效率與吸收熱量幾乎成反比。

【0049】 請參閱第五、六圖，分別為 HFC 混合工作流體之 R245fa\R134a 與 HFC\HFO 混合工作流體之 R245fa\R1234yf 之穿臨界有機朗肯循環混合流體之第一熱效率分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力($P_{exp,in}$)，橫軸為 R245fa 之質量百分比；如同 R600a 混合其他流體的結果，當 R245fa 占有的比例越高時，可得到更好的第一熱效率值。其中，R245fa\R134a 於比例為 0.79\0.21、膨脹機(13)入口壓力為 4.1 MPa 時，具有最大之第一熱效率 11.82%；另，

R245fa\R1234yf 則是在比例 0.84\0.16、膨脹機(13)入口壓力為 3.9 MPa 時具有最大之第一熱效率 11.44%。

【0050】 又，第七圖為 HFC 工作流體 R245fa 混合不同工作流體吸收熱量，其係固定膨脹機(13)入口壓力在 4.2 MPa 時，類似 HC 工作流體 R600a 的分析結果，當 R245fa 所占有比例越高時，從外界所攝取之熱量越少，此結果可參考第八圖所示，縱軸 η_1 為第一熱效率，W 為淨輸出功率，橫軸為 R245fa 之質量百分比，即使系統的淨輸出功率下降，但第一熱效率逐漸上升，而其中第一熱效率的混合流體為 HFC 混合工作流體之 R245fa\R227ea 其比例為 0.62\0.38 時，此時的第一熱效率值為 11.71%。

【0051】 其中，由第四圖與第八圖可知，當 HC 工作流體 600a 與 HFC 工作流體 R245fa 的比例提高時，第一熱效率可得到提升，然而，其穿臨界有機朗肯循環系統(1)的發電量卻是逐漸減少的，表示第一熱效率仍無法確切表示出真正能被系統使用之熱能，因此接續就系統的可用能效率(energy efficiency)進行分析。

【0052】 可用能效率(energy efficiency)

【0053】 第九圖為 HC 工作流體 R600a 混合 HFC 工作流體 R134a 所得到之可用能效率分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力($P_{exp,in}$)，橫軸為 R600a 所占有之比例，圖中可看到有許多不平緩的曲線，這是因為膨脹機(13)入口壓力值設定為 3.7 MPa~4.6 MPa，而計算時壓力的解析度為 0.1 MPa，因此會出現不平緩曲線的現象，即使如此，依然能從中得知 HC\HFC 混合流體之可用能效率的分布，其中因為 R134a 臨界壓力為 4.0 MPa，因此在分析時超臨界壓力以 4.1 MPa 開始，由圖中可知，當 R600a 比例逐漸增加時並不一定會有較好的可用能效率表現，其可用能效率最好的表現在壓力為 4.6 MPa，且 R600a\R134a 比例為 0.35\0.65 時，可用能效率為 51.49%。

【0054】 第十圖為 HFC 工作流體 R245fa 混合 HFC 工作流體 R134a 所得到之可用能效率分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力($P_{exp,in}$)，橫軸為 R245fa 所占有之比例，從圖中可知，當逐漸增加 R245fa 之比例時，其可用能效率會逐漸提升而後下降，而在 R245fa 比例較低時，表現會受到 R134a 的影響，在膨脹機(13)入口壓力較高時有較好的可用能效率；然而當 R245fa 比例超過 0.5 時，其在膨脹機(13)入口壓力較小時其可用能效率反而較壓力高時表現優良，其中，最佳可用能效率發生於膨脹機(13)入口壓力為 4.6 MPa，R245fa\R134a 之比例為 0.17\0.83 時，此時可用能效率為 53.95%。

【0055】 第十一圖為 HFC 工作流體 R245fa 混合 HFO 工作流體 R1234yf 所得到之可用能效率分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力($P_{exp,in}$)，橫軸為 R1234yf 所占有之比例，此混合流體 R245fa\R1234yf 可得到之最佳可用能效率發生於膨脹機(13)入口壓力 4.6MPa，R245fa\R1234yf 之比例為 0.17\0.83 時，可用能效率為 52.53%。

【0056】 其餘之穿臨界有機朗肯循環混合流體整理如下表二、表三與表四所示，可知當 R245fa 混合 R134a 時可得到最佳之可用能效率，此效率相對於使用純 R600a 作為工作流體時的最佳表現提升約 8%。

【0057】 表二

流體種類	R600a	R600a \R134a	R600a \R227ea	R600a \R1234yf	R600a \R218
最佳比例		0.35\0.65	0.43\0.57	0.29\0.71	0.92\0.08
最佳壓力	3.7	4.6	4.6	4.6	3.8
可用能效率	49.95	51.50	51.72	52.14	50.14
相對於 R600a 提升		3.10%	3.54%	4.38%	0.38%

【0058】 表三

流體種類	R245fa \R134a	R245fa \R227ea	R245fa \R1234yf	R245fa \R218
最佳比例	0.17\0.83	0.25\0.75	0.2\0.8	0.33\0.67
最佳壓力 (MPa)	4.6	4.6	4.6	4.6
可用能效率 (%)	53.95	52.78	52.53	45.00
相對於 R600a 提升	8.01%	5.67%	5.17%	-9.91%

【0059】 表四

流體種類	R290	R290 \R134a	R290 \R227ea	R290 \R1234yf
最佳比例		0\1	0.04\0.96	0\1
最佳壓力 (MPa)	4.6	4.6	4.6	4.6
可用能效率 (%)	46.5	50.079	48.85	48.182
相對於 R600a 提升		0.26%	-2.2%	-3.54%

【0060】 不可逆性

【0061】 工作流體的冷源夾點(pinch point)與熱源夾點之位置會因為混合流體的混合比例不同而改變，混合比例的改變造成混合流體的相變化溫度範圍改變，即係露點(dew point, DP)與起沸點(bubble point, BP)之溫差會因比例不同產生變化，進而造成不同的冷凝溫度滑差(temperature glide)，在本實施例中，最大冷凝溫度滑差發生在 HFC\PCF 混合工作流體之 R245fa\R218，比例為 0.6\0.4 時，溫度為 22.49°C，然而在相同的冷源條件下，冷凝溫度滑差的變化可能會導致夾點位置的改變，而夾點位置的改變會影響工作流體冷凝壓力的改變，進而導致系統其餘各部件的不可逆性產生變化。

【0062】 實際分析結果顯示，HC 工作流體 R600a 混合其他工作流體

時，R600a 之比例越高時，不可逆性越小，尤其膨脹機(13)入口壓力為 4.3 MPa 時，系統具有最小不可逆性；當 HFC 工作流體之 R245fa 混合其餘工作流體時，R245fa\R134a 之不可逆性最小值發生於比例為 0.79\0.21，膨脹機(13)入口壓力為 4.1 MPa 時；R245fa\R227ea 之不可逆性最小值則發生於 0.8\0.2，膨脹機(13)入口壓力為 3.7 MPa 時；R245fa\R1234yf 之不可逆性最小值發生於比例 0.84\0.16，膨脹機(13)入口壓力為 3.9 MPa 時；R245fa\R218 之不可逆性最小值則發生於比例為 0.89\0.11，膨脹機(13)入口壓力為 3.7 MPa 時。

【0063】 每單位質量流率之發電量

【0064】 請參閱第十二圖，為 HC 工作流體 R600a 混合 HFC 工作流體 R134a 所得到之發電量分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力 ($P_{exp,in}$)，橫軸為 R600a 之質量百分比；當 R600a 逐漸增加比例且 0.5 時，其壓力對發電量的影響則相反，在較高壓力時系統之發電量小於較低壓時的發電量，由圖中可知，在膨脹機(13)入口壓力 4.6 MPa，且比例為 0.35\0.65 時，具有最佳的發電量，其每單位地熱水流量之發電量為 34.95 kJ/kg。

【0065】 第十三圖為 HFC 混合工作流體之 R245fa\R134a 所得到之發電量分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力 ($P_{exp,in}$)，橫軸為 R245fa 之質量百分比；R245fa 亦是在與 R134a 混合時具有最好的每公斤地熱水發電量表現，當其混合比例在 0.16\0.84，且膨脹機(13)入口壓力為 4.6 MPa 時，其每單位地熱水流量之發電量為 35.52kJ/kg。

【0066】 第十四圖為 HFC 工作流體 R245fa 混合 HFO 工作流體 R1234yf 所得到之發電量分布圖，縱軸為膨脹機(13)入口壓力 ($P_{exp,in}$)，橫軸為 R245fa 之質量百分比；其係為發電量表現最佳的穿臨界有機朗肯循環混合流體，當其混合比例在 0.2\0.8，且膨脹

機(13)入口壓力為 4.6 MPa 時，其每單位地熱水流量之發電量為 35.13kJ/kg。

【0067】 其餘之穿臨界有機朗肯循環混合流體整理如第十五圖所示，下表五~七亦整理最佳之膨脹機(13)入口壓力時所可產生之每公斤地熱水發電量；

【0068】 表五

流體種類	R600a \R134a	R600a \R227ea	R600a \R1234yf	R600a \R218
最佳比例	0.35\0.65	0.4\0.6	0.12\0.88	0.29\0.71
膨脹機入口 壓力(MPa)	4.6	4.6	4.6	4.6
每公斤地熱 水發電量 (kJ/kg)	34.95	33.28	33.37	30.05

【0069】 表六

流體種類	R245fa \R134a	R245fa \R227ea	R245fa \R1234yf	R245fa \R218
最佳比例	0.16\0.84	0.22\0.78	0.2\0.8	0.26\0.74
膨脹機入口 壓力(MPa)	4.6	4.6	4.6	4.6
每公斤地熱 水發電量 (kJ/kg)	35.52	35.13	33.32	30.81

【0070】 表七

流體種類	R290 \R134a	R290 \R227ea	R290 \R1234yf	R290 \R218
最佳比例	0.03\0.97	0.04\0.96	0\1	1\0
膨脹機入口 壓力(MPa)	4.6	4.6	4.6	4.6
每公斤地熱 水發電量 (kJ/kg)	34.18	33.35	32.19	30.85

【0071】 每單位熱交換器面積之發電量

【0072】 透過公式 $\varphi = P_{\text{net}}/U_0A$ 計算出各穿臨界有機朗肯循環混合流體在不同比例下的每單位熱交換器面積之發電量，探討每單位熱交換面積可獲得之發電量受膨脹機(13)入口壓力及混合比例之影響，其中 φ 代表每單位 UA 的淨輸出功率(K)， P_{net} 代表淨輸出電功率(kW)， U_0 代表熱交換器的總熱傳係數， A 代表熱交換器(其中包含蒸發器與冷凝器)的總熱傳面積。

【0073】 根據實際測試發現，當 HC 工作流體 R600a 之質量百分比越高，每單位面積發電量越多，而最大值則發生在當穿臨界有機朗肯循環系統(1)以純 R600a 做為工作流體時，此時膨脹機(13)入口壓力值為 3.7 MPa，每單位面積電量為 1.71K。

【0074】 與 HC 工作流體 R600a 混合的情況不同的是，混合 HFC 工作流體 R245fa 與其他工作流體時，R245fa 比例越高，得到的每單位面積發電量並不一定就越好，例如當 HFC 工作流體之 R245fa 與 R134a 混合時，比例為 0.65\0.35，膨脹機(13)入口壓力為 4.1 MPa 時，此時每單位面積發電量之最大值為 1.29K；當 R245fa 混合 HFO 工作流體 R1234yf 時，每單位面積發電量之最大值 1.28K 發生在膨脹機(13)入口壓力 3.9 MPa，比例為 0.76\0.24 時；而 R245fa 混合 HFC 工作流體 R227ea、PCF 工作流體 R218 時，每單位面積發電量之最大值 1.41K、1.29K 發生在膨脹機(13)入口壓力 3.7 MPa，比例為分別為 0.67\0.33、0.81\0.19 時，藉此，可知 R245fa 混合 R227ea 時具有最好的每單位面積之發電量。

【0075】 綜上所述，隨著穿臨界有機朗肯循環系統(1)之膨脹機(13)入口壓力的增加，通常會得到較好的可用能效率與每單位質量流率的發電量，然而，隨著高臨界點工作流體的比例增加，較高的膨脹

機(13)入口壓力反而不會使熱效率與每單位面積的發電效率得到提升，而不可逆性則是在低臨界點工作流體中逐漸加入高臨界點工作流體時，會逐漸上升到最大值而後下降。

【0076】 且當膨脹機(13)入口壓力為 4.6 MPa 時， HFC 混合工作流體之 R245fa\R134a 會有最佳的可用能效率與每單位質量流率的發電量，緊接著則是 HFC\PCF 混合工作流體之 R245fa\R1234yf，因此在不考慮 GWP 的情形下 HFC 混合工作流體之 R245fa\R134a 是最適合的混合流體，然而考慮到兩者 GWP 差異時，HFC\HFO 混合工作流體之 R245fa\R1234yf 則會是較好的選擇。

【0077】 由上述之實施說明可知，本發明與現有技術相較之下，本發明具有以下優點：

【0078】 1. 本發明穿臨界有機朗肯循環混合流體係以不同種類之工作流體混合而成，其確實能夠應用在穿臨界之有機朗肯循環系統中，且藉由不同工作流體之混合比例調整臨界溫度、壓力及其他特性，改變臨界點性質使低臨界點工作流體能到達超臨界狀態，同時擁有低 GWP 值、低可燃性、低毒性、低比熱與高潛熱等優點。

【0079】 2. 本發明穿臨界有機朗肯循環混合流體之高臨界點工作流體選用 HC 工作流體 R600a 與 HFC 工作流體 R245fa，而其他則屬於低臨界點工作流體，且根據實施例高臨界點工作流體以特定比例搭配 HFC 工作流體 R134a 後，皆取得良好的可用能效率與發電量，對於穿臨界有機朗肯循環系統之發展，係有極佳的幫助。

【0080】 3. 本發明穿臨界有機朗肯循環混合高臨界點與低臨界之工作流體，可達成當高臨界點流體的混合比例增加時，可降低該混合流體於冷凝器時之冷凝壓力及降低臨界點之溫度。冷凝壓力的改變會影響穿臨界有機朗肯循環的發電量與熱效率，當冷凝器的夾點溫度位於冷卻水入口時，發電量及第二熱效率受冷凝壓力之影響為正

比，但是當冷凝器的夾點溫度位於露點時，發電量及第二熱效率受冷凝壓力之影響為反比。於系統設計時，非共沸冷媒混合不同比例會造成蒸發或冷凝為非等溫的過程，稱為溫度滑差。於純冷媒設計時，溫度滑差為零(表等溫蒸發或冷凝)，此時冷凝器的夾點溫度位於露點，但是逐漸增加混合比例，溫度滑差逐漸增加，甚至有可能超過冷卻水的進出口溫差，此時冷凝器之夾點位置將改變於冷卻水的入口溫度處。

【0081】 綜上所述，本發明之穿臨界有機朗肯循環混合流體，的確能藉由上述所揭露之實施例，達到所預期之使用功效，且本發明亦未曾公開於申請前，誠已完全符合專利法之規定與要求。爰依法提出發明專利之申請，懇請惠予審查，並賜准專利，則實感德便。

【0082】 惟，上述所揭之圖示及說明，僅為本發明之較佳實施例，非為限定本發明之保護範圍；大凡熟悉該項技藝之人士，其所依本發明之特徵範疇，所作之其它等效變化或修飾，皆應視為不脫離本發明之設計範疇。

【符號說明】

- | | | | | |
|--------|------|-------------|------|-----|
| 【0083】 | (1) | 穿臨界有機朗肯循環系統 | (11) | 泵浦 |
| 【0084】 | (12) | 蒸發器 | (13) | 膨脹機 |
| 【0085】 | (14) | 冷凝器 | | |



I669385

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

穿臨界有機朗肯循環混合流體

【英文發明名稱】

MIXED FLUID OF TRANSCRITICAL ORGANIC RANKINE CYCLE

【中文】

本發明有關於一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，其為一 HC\HFC 混合工作流體、一 HC\HFO 混合工作流體、一 HC\PCF 混合工作流體、一 HFC\HFC 混合工作流體、一 HFC\HFO 混合工作流體或一 HFC\PCF 混合工作流體其中之一；其中 HC 為碳氫化合物，係包含有 R600a 或 R290；HFC 為氫氟烴，係包含有 R245fa、R134a 或 R227ea；HFO 為氫氟烯烴，係包含有 R1234yf；PCF 為全氟碳化合物，係包含有 R218。

【英文】

The present invention relates to a mixed fluid of transcritical organic Rankine cycle. The mixed fluid is one of a HC\HFC mixed working fluid, a HC\HFO mixed working fluid, a HC\PCF mixed working fluid, a HFC\HFC mixed working fluid, a HFC\HFO mixed working fluid or a HFC\PCF mixed working fluid, wherein HC represents hydrocarbon and comprises R600a or R290; HFC represents hydrofluorocarbon and comprises R245fa, R134a or R227ea; HFO represents hydrofluoroolefin and comprises R1234yf; and PCF represents perfluorocarbon and comprises R218.

【指定代表圖】：第（一）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- | | | | |
|------|-------------|------|-----|
| (1) | 穿臨界有機朗肯循環系統 | (11) | 泵浦 |
| (12) | 蒸發器 | (13) | 膨脹機 |
| (14) | 冷凝器 | | |

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種穿臨界有機朗肯循環混合流體，其為一 HC\HFC 混合工作流體、一 HC\HFO 混合工作流體、一 HC\PCF 混合工作流體、一 HFC\HFC 混合工作流體、一 HFC\HFO 混合工作流體或一 HFC\PCF 混合工作流體其中之一；其中 HC 為碳氫化合物，係包含有 R600a 或 R290；HFC 為氫氟烴，係包含有 R245fa、R134a 或 R227ea；HFO 為氫氟烯烴，係包含有 R1234yf；PCF 為全氟碳化合物，係包含有 R218；該穿臨界有機朗肯循環混合流體係應用在一穿臨界有機朗肯循環系統，且該穿臨界有機朗肯循環系統係包含有依序連接之一泵浦、一蒸發器、一膨脹機與一冷凝器，該冷凝器係連接回該泵浦，其熱源溫度為 150°C~200°C，該膨脹機之入口壓力為 3.7 MPa~4.6MPa。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HC\HFC 混合工作流體為 R600a 與 R134a 以質量比為 0.3~0.4：0.6~0.7 混合而成；或為 R600a 與 R227ea 以質量比為 0.4~0.5：0.5~0.6 混合而成。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HC\HFO 混合工作流體為 R600a 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.3：0.7~0.9 混合而成。

- 【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HC\PCF 混合工作流體為 R600a 與 R218 以質量比為 0.2~0.95 : 0.05~0.8 混合而成。
- 【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HFC\HFC 混合工作流體為 R245fa 與 R134a 以質量比為 0.1~0.2 : 0.8~0.9 混合而成；或為 R245fa 與 R227ea 以質量比為 0.2~0.3 : 0.7~0.8 混合而成。
- 【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HFC\HFO 混合工作流體為 R245fa 與 R1234yf 以質量比為 0.1~0.2 : 0.8~0.9 混合而成。
- 【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述穿臨界有機朗肯循環混合流體，其中該 HFC\PCF 混合工作流體為 R245fa 與 R218 以質量比為 0.2~0.4 : 0.6~0.8 混合而成。