

行业·技术视点
本栏目投稿邮箱:
zldt@chinacraa.org

HFOs 制冷剂在制冷空调领域的 替代研究综述*

许晨怡¹⁾ 郭智恺²⁾ 史婉君²⁾ 倪航²⁾

高旭³⁾ 方一波¹⁾ 韩晓红¹⁾ 陈光明¹⁾

¹⁾(浙江大学制冷与低温研究所,浙江省制冷与低温技术重点实验室)

²⁾(浙江省化工研究院有限公司) ³⁾(中国人民解放军 63921 部队)

摘 要 在气候变化和一系列政策法规的推动下,新型替代制冷剂的研发工作成为行业热点,其中 HFOs 及其混合制冷剂在当前广受关注。本文根据现阶段 HFOs 制冷剂的研究现状,针对 HFOs 纯制冷剂的热物性,基于理想单级蒸汽压缩循环考虑其在空调、热泵两种工况下的替代潜能,对 HFOs 制冷剂与所替代制冷剂进行理论对比分析,模拟结果初步表明:R1234yf, R1234ze(E), R1233zd(E), R1123, R1243zf, R1141, R1132(E) 和 R1225ye(Z) 可作为制冷空调系统候选替代制冷剂;R1234ze(Z), R1233zd(E) 和 R1336mzz(Z) 可作为热泵候选替代制冷剂。在 HFOs 混合制冷剂的分析中,针对 R134a, R404A, R407C 和 R410A 这几种制冷剂,依据不同的工况对可能的替代制冷剂进行理论循环计算,理论分析结果初步表明:R450A 和 R513A 具有替代 R134a 制冷剂的潜力;R448A, R449A, R452A, R454A, R454C 和 R455A 具有替代 R404A 制冷剂的潜力;R444B, R449A 和 R454C 具有替代 R407C 制冷剂的潜力;R452B 和 R454B 具有替代 R410A 制冷剂的潜力。最后根据上述分析总结出不同应用场合下 HFOs 制冷剂的初步替代方案,为 HFOs 制冷剂作为潜在的替代物提供有价值的参考。

关键词 HFO; 制冷剂替代; 混合制冷剂; 性能; 应用

Substitution research summary of HFO refrigerants in refrigeration and air-conditioning field

Xu Chenyi¹⁾ Guo Zhikai²⁾ Shi Wanjun²⁾ Ni Hang²⁾

Gao Xu³⁾ Fang Yibo¹⁾ Han Xiaohong¹⁾ Chen Guangming¹⁾

¹⁾(Key Laboratory of Refrigeration and Cryogenic Technology of Zhejiang Province,
Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University)

²⁾(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd.) ³⁾(63921 Unit of PLA)

ABSTRACT Driven by climate change and a series of policies and regulations, the research and development of new alternative refrigerants has become a hot spot in the industry, among which HFOs and their mixed refrigerants are currently widely concerned. According to the current research status of HFO refrigerants, in view of thermo-physical properties of HFO pure refrigerants, their substitution potentials under these two working conditions of air-conditioning and heat pump are considered based on the ideal single-stage vapor compression cycle. The theoretical comparison and analysis of HFO refrigerants and substituted refrigerants are conducted. The simulation results initially show that R1234yf, R1234ze(E), R1233zd(E), R1123, R1243zf, R1141, R1132(E) and R1225ye(Z) can be used as alternative refrigerants for refrigeration and air-conditioning systems; R1234ze(Z),

*国家自然科学基金资助项目(51576171), 航天低温推进技术国家重点实验室项目

收稿日期:2019-05-20

作者简介:许晨怡,硕士研究生,主要从事制冷剂热物性研究。

R1233zd(E) and R1336mzz(Z) can be used as alternative refrigerants for heat pumps. In the analysis of HFO mixed refrigerants, the theoretical cycle calculation of promising alternative refrigerants is carried out according to different working conditions for R134a, R404A, R407C and R410A refrigerant. The analysis results initially show that R450A and R513A are expected to be substitutes for R134a; R448A, R449A, R452A, R454A, R454C, R455A are expected to be substitutes for R404A; R444B, R449A, R454C are expected to be substitutes for R407C; R452B and R454B are expected to be substitutes for R410A. According to the above analysis, the preliminary alternative schemes of HFO refrigerants in different applications are summarized, which provides a valuable reference for HFO refrigerants as potential substitutes.

KEY WORDS HFO; refrigerant substitution; mixed refrigerants; performance; application

制冷技术对于人类文明的进步具有重大推动作用,制冷技术的历史实际也是制冷剂发展的历史。从 19 世纪 30 年代,Perkins 发明蒸汽压缩式制冷循环开始,制冷剂的发展已有近 200 年的历史。制冷剂的发展概括为 4 个阶段:第一阶段(1830—1930 年),这一阶段的原则是“能用即可”,所使用的制冷剂均为自然制冷剂,且种类有限;第二阶段(1931—1990 年),这一时期开始使用合成制冷剂,其大幅提高了制冷效率、安全性和耐久性,推动制冷剂快速发展,主要包括氯氟烃类(CFCs)、氢氯氟烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)以及一些第一阶段所使用的自然制冷剂(如氨和水);第三阶段(1991—2010 年),这一阶段主要使用一些对臭氧层无破坏作用或者破坏作用较小的烃类(HCs)、氢氯氟烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)以及自然制冷剂;第四阶段(2010 年至今),人们对制冷剂提出了新的要求:臭氧层消耗潜能值(ODP)为 0,全球变暖潜值(GWP)较低,且具有较高的制冷效率。现阶段所使用的制冷剂主要包括低 GWP 的 HFCs 和不饱和氢氟烃类(HFOs)、混合制冷剂、烃类(HCs)以及一些自然制冷剂(氨、二氧化碳和水)^[1]。

近年来,为应对气候变化,国际社会制定了一系列政策法规推进各国制冷剂替代工作。2014 年 4 月,欧盟发布了修订后的 F-Gas 法规 No 517/2014,引入了一种逐步减少机制,对 2015—2030 年欧盟市场上含氟气体提出了一个削减时间表,同时加强泄漏管控,以达到氢氟碳化物的减排^[2]。2015 年 12 月,170 多个国家和地区在巴黎气候变化大会上通过了《巴黎协定》,在《蒙特利尔议定书》的基础上进一步对全球变暖潜值(GWP)高的产品加强管控,旨在将本世纪全球平均气温上升幅度控制在 2 °C 以

内,并将全球气温上升控制在工业化时期水平之上 1.5 °C 以内^[3]。2016 年,美国环境保护署(EPA)的重大新替代品政策计划(SNAP)公布了新规定,自 2024 年 1 月 1 日起,禁止一批高 GWP 值制冷剂在新生产的家用冰箱及冷柜中使用,包括 R134a, R404A, R407C, R410A 和 R507A^[4]。

2016 年 10 月,《蒙特利尔议定书》第 28 次缔约方大会上达成了限控温室气体 HFCs 的基加利修正案,该修正案于 2019 年 1 月 1 日正式生效,预计将减少 88% 的 HFCs 排放。基加利修正案中增列的受控 HFCs 制冷剂见表 1;一些由常用的 HFC 物质组成的 HFC 混合物,比如 R404A 和 R410A,也在基加利修正案的管控范围内^[5]。不同类别国家 HFCs 制冷剂的削减进度见表 2 及图 1。

表 1 《蒙特利尔议定书》基加利修正案增列的受控 HFCs 制冷剂^[5]

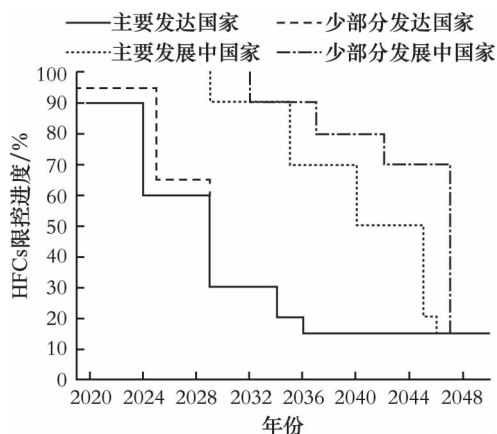
化学式	物质	GWP
CHF ₂ CHF ₂	HFC-134	1 100
CH ₂ FCF ₃	HFC-134a	1 430
CH ₂ FCHF ₂	HFC-143	353
CHF ₂ CH ₂ CF ₃	HFC-245fa	1 030
CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	HFC-365mfc	794
CF ₃ CHFCF ₃	HFC-227ea	3 220
CH ₂ FCF ₂ CF ₃	HFC-236cb	1 340
CHF ₂ CHFCF ₃	HFC-236ea	1 370
CF ₃ CH ₂ CF ₃	HFC-236fa	9 810
CH ₂ FCF ₂ CHF ₂	HFC-245ca	693
CF ₃ CHFCF ₂ CF ₃	HFC-43-10mee	1 640
CH ₂ F ₂	HFC-32	675
CHF ₂ CF ₃	HFC-125	3 500
CH ₃ CF ₃	HFC-143a	4 470
CH ₃ F	HFC-41	92
CH ₂ FCH ₂ F	HFC-152	53
CH ₃ CHF ₂	HFC-152a	124
CHF ₃	HFC-23	14 800

注:表中除 CHF₃ 为第 II 组受控物质,其余均为第 I 组受控物质。

表 2 基加利修正案中 HFCs 制冷剂限控时间表^[5-6]

国家类别	主要发达国家(美国、欧盟、日本、加拿大、澳大利亚等)	少部分发达国家(俄罗斯、白俄罗斯、哈萨克斯坦、塔吉克斯坦等)	主要发展中国家(中国等)	少部分发展中国家(印度、沙特、巴基斯坦等)
基线	2011—2013 三年 HFCs 均值 +15% HCFCs 基线	2011—2013 三年 HFCs 均值 +25% HCFCs 基线	2020—2022 三年 HFCs 均值 +65% HCFCs 基线	2024—2026 三年 HFCs 均值 +65% HCFCs 基线
限控进度	2019—2023:90%	2020—2024:95%	2024—2028:100%	2028—2031:100%
	2024—2028:60%	2025—2028:65%	2029—2034:90%	2032—2036:90%
	2029—2033:30%	2029—2033:30%	2035—2039:70%	2037—2041:80%
	2034—2035:20%	2034—2035:20%	2040—2044:50%	2042—2046:70%
	2036 及以后:15%	2036 及以后:15%	2045 及以后:20%	2047 及以后:15%

注:①均以 CO₂当量进行计算;②发达国家的 HCFCs 基线=1989 年的 HCFCs+1989 年的 2.8% CFCs,发展中国家的 HCFCs 基线=2009—2010 年的 HCFCs 均值。

图 1 基加利修正案中 HFCs 制冷剂限控时间^[5-6]

在这一系列政策法规的推动下,新型替代制冷

剂成为行业的研究热点,其中 HFOs(氢氟烯烃)及其混合制冷剂在当前广受关注。氢氟烯烃中的碳碳双键可以与大气中的羟基发生反应,因此大气寿命极短,GWP 值也极低,对环境友好。但另一方面,其碳碳双键会与氧气发生反应,因此大部分 HFOs 存在一定的可燃性;同时,一些 HFOs 在大气中分解会产生含轻微毒性的 TFA(三氟乙酸),但《蒙特利尔议定书》环境影响评估小组在 2018 年确认,由预期 HFOs 使用而导致的 TFA 浓度变化不会对人类健康或环境构成重大威胁^[7]。

1 HFOs 制冷剂

目前研究较为广泛的 HFOs 制冷剂及其物性参数、环境和安全性能如表 3 所示。

表 3 HFOs 制冷剂的物性参数^[8-14]

制冷剂	结构式	标准沸点/℃	临界温度/℃	临界压力/MPa	临界密度/(kg/m ³)	偏心因子	ODP	GWP	安全性
R1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	-29.45	94.70	3.38	475.55	0.276	0	<1	A2L
R1234ze(E)	CHF=CHCF ₃ (trans)	-18.97	109.36	3.64	489.24	0.313	0	<1	A2L
R1234ze(Z)	CHF=CHCF ₃ (cis)	9.75	150.12	3.53	470.62	0.327	0	<1	A2L
R1233zd(E)	CF ₃ CH=CHCl(trans)	18.26	166.45	3.62	480.23	0.303	0.000 34	1.0	A1
R1336mzz(Z)	CF ₃ CH=CHCF ₃ (cis)	33.45	171.35	2.90	499.39	0.386	0	2.0	A1
R1336mzz(E)	CF ₃ CH=CHCF ₃ (trans)	7.43	130.22	2.77	515.30	0.405	0	7.0	A1
R1123	CF ₂ =CHF	-58.08	58.55	4.55	504.00	0.190	0	3.0	A2L
R1224yd(Z)	CF ₃ CF=CHCl(cis)	14.62	155.54	3.34	527.13	0.322	0.000 12	<1	A1
R1243zf	CF ₃ CH=CH ₂	-25.45	103.78	3.52	413.02	0.260	0	0.8	A2
R1141	CHF=CH ₂	-63.44	54.05	5.16	—	0.168	—	<1	易燃
R1132(Z)	CHF=CHF(cis)	-13.35	132.62	5.22	—	0.217	—	1.0	—
R1132(E)	CHF=CHF(trans)	-35.66	97.36	5.09	—	0.209	—	1.0	—
R1234ye(E)	CHF=CF—CHF ₂ (trans)	-20.76	109.51	3.73	473.00	0.282	0	2.3	A2L
R1225ye(Z)	CHF=CF—CF ₃ (cis)	-17.71	110.82	3.41	517.00	0.273	0	2.9	B1
R1225ye(E)	CHF=CF—CF ₃ (trans)	-13.26	117.68	3.42	517.00	0.275	0	2.9	B1
R1225zc	CF ₂ =CH—CF ₃	-21.80	103.45	3.31	517.00	0.303	0	4.3	B1
R1225yc	CF ₂ =CF—CHF ₂	—	84.45	3.74	—	—	—	6.8	B1

在表 2 所示的 HFOs 制冷剂中,R1234yf 的饱和蒸气压曲线与 R134a 十分接近,传热系数也与 R134a 相近^[15-17];R1234ze(E)的热力学性质与 R134a 相似,饱和蒸气压略低于 R134a,但换热系数小于 R134a^[18-19];R1225ye(Z)的饱和蒸气压曲线与 R1234ze(E)相近^[20-21];R1243zf 的饱和蒸

气压曲线与 R134a 接近,临界温度相对较低,与 R134a 接近^[11,22-23];R1233zd(E)的饱和蒸气压曲线与 R123 接近,且换热性能优越^[24];R1123 的饱和蒸气压曲线与 R410A 接近^[11,25-26];R1132(E)和 R1132(Z)的临界温度和临界压力较高,在制冷循环中具有良好的循环效率^[14]。其余几种制冷剂

中, R1234ze(Z) 的饱和蒸气压曲线、汽化潜热与 R245fa 相近, 传热性能略高于 R245fa, 可作为 R245fa 的替代物用于有机朗肯循环和高温热泵^[27-30]。R1233zd(E) 比 R245fa 具有更高的循环热效率, 可作为 R245fa 的替代物用于有机朗肯循环和高温热泵^[28-29, 31-32]。R1336mzz(Z) 具有良好的热力学性能, 热稳定性高达 250 °C, 且临界温度和标准沸点均较高, 因此可应用于高温制冷系统、高温热泵以及朗肯循环^[10, 32-34]; R1336mzz(E) 是 R1336mzz(Z) 的同分异构体, 其饱和蒸气压曲线与 R245fa 接近, 热力学性能良好, 可以代替 R245fa 作为有机朗肯循环系统中的工作流体^[10, 28, 35-36]。R1224yd(Z) 的饱和蒸气压曲线与 R245fa 接近, 临界温度与 R245fa 几乎相同, 具有较好的换热性能, 可作为 R245fa 的替代制冷剂用于有机朗肯循环^[30, 32, 37-39]。根据上述分析, 不同的 HFOs 制冷剂在不同工况下的可能替代情况如表 4 所示。

表 4 不同工况下可能的 HFOs 替代制冷剂

工况	可能的 HFOs 替代制冷剂
制冷空调	R1234yf, R1234ze(E), R1233zd(E), R1123, R1243zf, R1141, R1132(E), R1225ye(Z)
高温热泵	R1234ze(Z), R1233zd(E), R1336mzz(Z)
有机朗肯循环	R1234ze(Z), R1233zd(E), R1336mzz(Z), R1336mzz(E), R1224yd(Z)

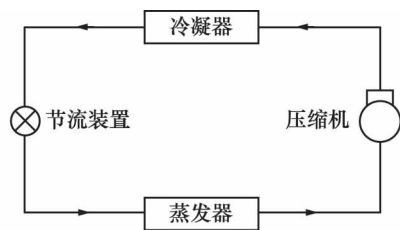
笔者重点从制冷及热泵方面考虑 HFOs 制冷剂的性能。由表 4 可得, R1234yf, R1234ze(E), R1233zd(E), R1123, R1243zf, R1141, R1132(E) 和 R1225ye(Z) 这几种 HFOs 可作为制冷空调系统候选替代制冷剂; R1234ze(Z), R1233zd(E) 和 R1336mzz(Z) 可作为高温热泵候选替代制冷剂。因此, 笔者基于理想单级蒸汽压缩循环对以上制冷剂从制冷循环性能和热泵循环性能 2 个方面进行计算, 循环过程如图 2 所示, 模拟过程中存在以下假设:

1) 压缩过程为等熵过程, 即在压缩过程中不存在任何不可逆损失。

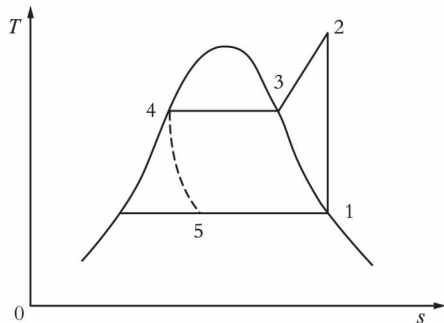
2) 在冷凝器和蒸发器中, 制冷剂的冷凝温度等于冷却介质的温度, 蒸发温度等于被冷却介质的温度, 且冷凝温度和蒸发温度都为定值。

3) 离开蒸发器和进入压缩机的制冷剂蒸气为蒸发压力下的饱和蒸气, 离开冷凝器和进入膨胀阀的液体为冷凝压力下的饱和液体。

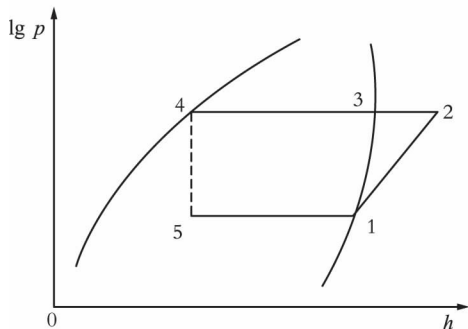
4) 制冷剂在管道内流动时没有流动阻力损失, 忽略动能变化, 制冷剂只在蒸发器和冷凝器内换热。



(a) 系统图



(b) T-s图



(c) lg p-h图

图 2 理想单级蒸汽压缩循环示意图^[40]

5) 制冷剂在流过节流装置时, 流速变化很小, 可以忽略不计, 且与外界环境没有热交换。

在压缩过程(1—2)中的单位理论功可以表示为

$$w_0 = h_2 - h_1 \quad (1)$$

蒸发过程(5—1)中的单位制冷量为

$$q_0 = h_1 - h_5 \quad (2)$$

制冷循环的单位容积制冷量为

$$q_v = \frac{q_0}{v_1} \quad (3)$$

制冷性能系数 COP 为

$$COP = \frac{q_0}{w_0} \quad (4)$$

热泵循环的单位制热量为

$$q_h = q_0 + w_0 \quad (5)$$

热泵性能系数 COP_h 为

$$COP_h = \frac{q_h}{w_0} = \frac{q_0 + w_0}{w_0} = COP + 1 \quad (6)$$

式中: h_1 , h_2 和 h_5 分别为制冷剂在状态点 1, 2 和 5

的比焓值(kJ/kg); v_1 为制冷剂在状态点 1 的比体积(m^3/kg)。

1.1 制冷循环中 HFOs 制冷剂与被替代制冷剂的理论对比分析

在计算中考虑具有代表性的空调工况^[41], 模拟蒸发温度 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 冷凝温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 计算过程中不考虑制冷剂的充注量, 计算候选制冷剂的制冷性能系数与单位容积制冷量^[42], 并与目前常用的制冷剂 R22, R134a 和 R410A 进行比较^[26], 计算结果如图 3 所示。

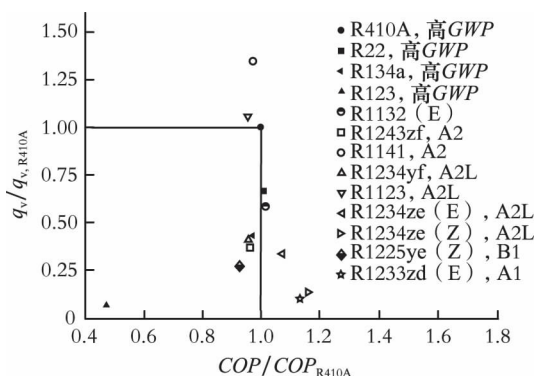


图 3 制冷工况下 HFOs 的制冷性能系数与单位容积制冷量

以图 3 中 R410A 的基线为参考, 候选 HFOs 制冷剂的 COP 相对值在 $-7.80\% \sim +15.87\%$ 的范围内变化, 总体与 R410A 相差不大; 但大多数候选制冷剂的单位容积制冷量远小于 R410A, 在制冷量需求相同的前提下需要更大的制冷剂体积流量, 即所需的压缩机尺寸更大。综合 COP 和单位容积制冷量考虑, R1141 和 R1123 具有较好的循环性能, 两者的 COP 与 R410A 相差不大(分别为 -3.20% 和 -4.40%), 单位容积制冷量大于 R410A(分别为 34.60% 和 5.40%), 在制冷量需求相同的前提下所需的压缩机尺寸较小, 但由表 3 可知, 两者的临界温度较低, 不适合在高环境温度下运行^[26], 且 R1141 和 R1123 均具有一定的可燃性, 这在应用中是需要注意的问题。

同样地, 以 R22 的 COP 和单位容积制冷量为基线, 候选 HFOs 制冷剂的 COP 相对值在 $-8.44\% \sim +15.06\%$ 的范围内变化, 总体与 R22 相差不大; 但大多数候选制冷剂的单位容积制冷量远小于 R22, 在制冷量需求相同的前提下需要更大的制冷剂体积流量, 所需的压缩机尺寸更大。综合 COP 和单位容积制冷量考虑, R1132(E) 的 COP 和单位容积制冷量都与 R22 相近(分别为 0.89% 和 -11.26%), 且临界温度和临界压力较高, 但现有

的研究中未对其可燃性及毒性作出说明, 其安全性尚不明确。R1141 和 R1123 的 COP 与 R22 相近(分别为 -5.06% 和 -3.87%), 容积制冷量远大于 R22(分别为 58.25% 和 102.10%), 但如前文所述, 两者不适合在高环境温度下运行, 且其可燃性是应用中需要注意的问题。

以 R134a 的 COP 和单位容积制冷量为基线, 候选 HFOs 制冷剂的 COP 相对值在 $-4.75\% \sim +0.70\%$ 的范围内变化, 总体与 R134a 相差不大。R1141, R1123 和 R1132(E) 的单位容积制冷量大于 R134a(分别为 210.85% , 143.418% 和 36.49%), 但 R1141 和 R1123 不适合在高环境温度下运行且具有一定的可燃性, R1132(E) 的安全性尚不明确; R1234yf, R1243zf, R1234ze(E) 和 R1225ye(Z) 的单位容积制冷量稍小于 R134a(分别为 -4.39% , -14.09% , -21.07% 和 -36.95%)。R1234yf 与 R1243zf 的 COP 与 R134a 相近(分别为 -1.45% 和 -0.41%), 单位容积制冷量略小于 R134a, 两者的系统循环特性与 R134a 几乎相同, 可作为 R134a 的替代制冷剂应用于汽车空调、冰箱、冷柜等制冷设备中^[43-44], R1234yf 还可作为小型冷冻冷藏系统中 R134a 的替代制冷剂^[45]。但 R1234yf 和 R1243zf 在 ASHRAE 标准中的安全性分别为 A2L 与 A2(见表 3), 两者的可燃性是应用中需要关注的问题。R1234ze(E) 的 COP 略大于 R134a (10.95%), 单位容积制冷量小于 R134a, 且排气温度较低, 可作为 R134a 的替代制冷剂用于离心式冷水机组以及高温热泵系统^[45-46]。但 R1234ze(E) 的弱可燃性在应用中也需要注意, 可以考虑在 R1234ze(E) 中添加 R32 等制冷剂形成混合制冷剂以改善性能^[18]。R1225ye(Z) 的 COP 与 R134a 接近(-4.75%), 单位容积制冷量稍小于 R134a, 但其在 ASHRAE 标准中安全性为 B1(见表 3), 具有一定毒性, 在应用中需要注意。

另外, R1233zd(E) 的 COP 和单位容积制冷量均远大于 R123(分别为 139.11% 和 67.09%), 且无毒性、不可燃, 在实际应用中可作为 R123 的替代制冷剂用于离心式冷水机组^[24,47]。

1.2 热泵循环中 HFOs 制冷剂与被替代制冷剂的理论对比分析

高温热泵是指冷凝温度高于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的热泵系统^[48], 目前尚无标准规定代表性的高温热泵工况, 本文中高温热泵循环的计算工况为: 蒸发温度

60 ℃, 冷凝温度 120 ℃^[49]。计算候选制冷剂的热泵性能系数与单位制热量, 并与 R245fa 进行比较, 计算结果如图 4 所示。

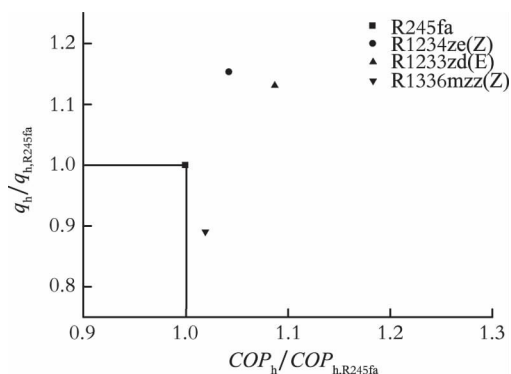


图 4 热泵工况下 HFOs 的热泵性能系数与单位制热量

以图 4 中 R245fa 的基线为参考, R1234ze(Z) 和 R1233zd(E) 的热泵性能系数大于 R245fa (分别为 4.24% 和 8.68%), 单位制热量也大于 R245fa (分别为 15.29% 和 12.88%), 可作为 R245fa 的替代物用于高温热泵^[27,32], 但 R1234ze(Z) 的安全性为 A2L, 其弱可燃性在应用中需要注意; R1336mzz(Z) 的热泵性能系数与 R245fa 接近, 单位制热量略小于 R245fa (为 -10.99%), 可作为 R245fa 的替代物用于高温热泵, 也可与其他制冷剂组成混合制冷剂以改善性能^[10,33]。

由以上分析可以看出, 在制冷性能方面, 大部分 HFOs 制冷剂的容积制冷量较小, 且在制冷系统中效率较 HFCs 低; 部分 HFOs 存在一定的可燃性(弱可燃性)以及毒性, 在应用中需要注意。另外, HFOs 与润滑油、材料相容性在应用中需要考虑。润滑油在制冷系统中对压缩机及各个部件起

润滑与冷却作用, 制冷剂与润滑油的互溶性好, 则润滑油能随制冷剂渗透到压缩机及各个部件中, 对系统起到良好的润滑作用, 且在换热器内表面不易形成油膜, 增强换热效果, 同时有利于压缩机回油^[50]; 制冷剂与材料的相容性关系到制冷系统是否能长期、稳定运行。在目前已有的研究中, R1234yf 与常见的 POE 和 PAG 等润滑油具有良好的互溶性; 对制冷设备中常用金属材料(碳钢、不锈钢、铜、黄铜等)不具有活性和腐蚀性, 与塑料、橡胶等弹性体也具有良好的相容性^[51-52]。R1234ze 与矿物油、烷基苯、聚烯醇油、改性聚烯醇油、乙烯醚油、PAG 和 POE 等常见润滑油都具有良好的互溶性; 对制冷设备中铜、钢、冷冻油、垫片和电机绝缘层等具有良好的相容性, 与大多数塑料、橡胶等弹性体不发生化学反应、溶解、变形^[53]。R1233zd(E) 与常见的矿物油、POE 等润滑油具有良好的互溶性, 与制冷系统中常用的金属、塑料、弹性体具有良好的相容性^[32]。R1336mzz(Z) 与 POE 等润滑油具有良好的互溶性, 与铜、钢等材料以及塑料、弹性体具有良好的相容性^[32]。

2 HFOs 混合制冷剂

改善 HFOs 类制冷剂性能的途径之一是与其它制冷剂进行混合, 如在 HFOs 中混配 R32 以改善热物性, 混配 R134a 以降低可燃性等。HFOs 混合制冷剂是兼顾了环保和制冷性能 2 个方面而开发的新型制冷剂, 目前研究较为广泛的 HFOs 混合制冷剂组成、物性参数及环境、安全性能如表 5 所示。

表 5 HFOs 混合制冷剂的物性参数^[9,54-59]

制冷剂	组成(质量比)	临界 温度/℃	临界 压力/MPa	标准 沸点/℃	温度 滑移/K	ODP	GWP	安全性
R444B	R32/R152a/R1234ze(E) (41.5/10.0/48.5)	90.56	5.07	-36.70	7.600	0	295	A2L
R448A	R32/R125/R1234yf/R134a/R1234ze(E) (26.0/26.0/20.0/21.0/7.0)	84.62	4.47	-38.50	5.200	0	1 387	A1
R449A	R32/R125/R1234yf/R134a (24.3/24.7/25.3/25.7)	83.87	4.39	-39.98	3.000	0	1 396	A1
R450A	R134a/R1234ze(E) (42.0/58.0)	100.20	3.74	-25.60	0.100	0	601	A1
R452A	R32/R125/R1234yf (11.0/59.0/30.0)	95.49	3.46	-43.15	3.800	0	1 945	A1
R452B	R32/R125/R1234yf (67.0/7.0/26.0)	79.68	5.09	-50.50	1.200	0	676	A2L
R454A	R32/R1234yf (35.0/65.0)	81.72	4.63	-48.40	5.960	0	238	A2L
R454B	R32/R1234yf (68.9/31.1)	80.94	5.04	-49.49	1.100	0	466	A2L
R454C	R32/R1234yf (21.5/78.5)	88.47	4.55	-45.56	7.800	0	148	A2L
R455A	R744/R32/R1234yf (3.0/21.5/75.5)	87.53	4.82	-52.02	12.600	0	148	A2L
R513A	R1234yf/R134a (56.0/44.0)	97.51	3.67	-27.90	0.015	0	601	A1
R514A	R1336mzz(Z)/R1130(E) (74.7/25.3)	178.10	3.52	29.10	0	0	2	B1

在淘汰 R22 的进程中, R134a, R404A, R407C 和 R410A 是目前比较成熟且应用广泛的替代制冷剂, 它们的基本物性参数及环境、安全性能如表 6

所示。这 4 种制冷剂对臭氧层无破坏作用, 但存在较大的温室效应, 是下一阶段要逐步限控的 HFCs 制冷剂。因此, 笔者从上述 HFOs 混合制冷剂中挑

表 6 R134a, R404A, R407C 和 R410A 的物性参数^[8,9,56]

制冷剂	组成(质量比)	临界温度/℃	临界压力/MPa	标准沸点/℃	温度滑移/K	ODP	GWP	安全性
R134a	—	101.06	4.06	-26.07	—	0	1 430	A1
R404A	R125/R134a/R143a(44.0/4.0/52.0)	72.04	3.73	-46.22	0.75	0	3 922	A1
R407C	R32/R125/R134a(24.0/26.0/50.0)	85.77	4.60	-43.60	4.30	0	1 700	A1
R410A	R32/R125(50.0/50.0)	71.34	4.90	-51.40	0.10	0	1 975	A1

选这 4 种制冷剂的潜在替代制冷剂,并分别对其循环性能进行计算分析。

2.1 替代 R134a 的 HFOs 制冷剂

选择替代制冷剂的重要原则之一是其饱和和蒸汽压曲线(对于混合物则为泡点曲线,即对应温度下的泡点压力)与原制冷剂接近,从而保证一致的热力性能,在替代中不需要对原系统进行大的改动,节约替代成本^[60]。在上述 HFOs 混合制冷剂中,利用 REFPROP^[42] 计算发现, R450A 和 R513A 的泡点曲线与 R134a 的饱和和蒸汽压曲线十分接近(见图 5),且由表 5 和表 6 可知它们的标准沸点、临界温度也与 R134a 相近,有望成为 R134a 的替代制冷剂。

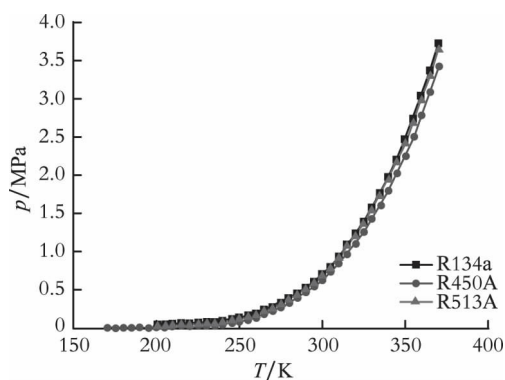


图 5 R134a 及替代制冷剂的饱和和蒸汽压曲线(泡点曲线)

对上述替代制冷剂的循环性能进行计算,如图 6 所示,对非共沸制冷剂实际循环的计算采用简化后的单级机械压缩制冷循环^[40]。

与理想循环相似,在压缩过程(1—2)中的单位理论功可以表示为

$$w_0 = h_{2s} - h_1 \quad (7)$$

蒸发过程(5—1)中的单位制冷量采用式(2)计算。

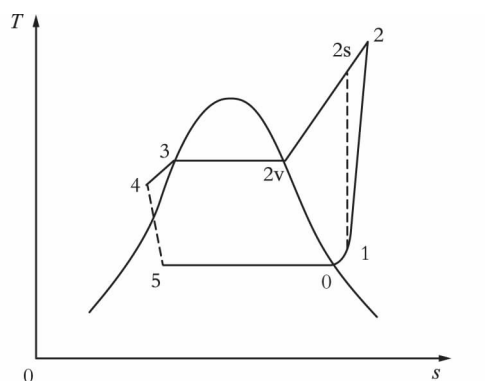
排气温度和排气压力为压缩机出口点 2 的温度与压力。状态点 2 的比焓值计算式为

$$h_2 = \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_i} + h_1 \quad (8)$$

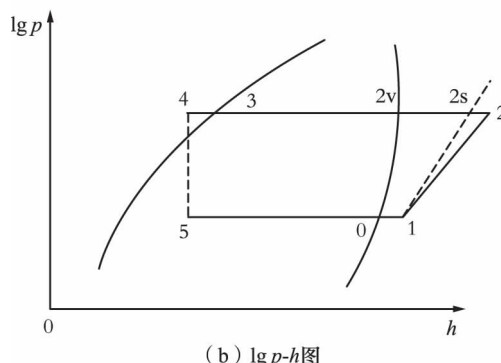
单位容积制冷量采用式(3)计算。

制冷系数为

$$COP = \frac{q_0}{w_0 / (\eta_i \eta_m)} \quad (9)$$



(a) T-s图



(b) lg p-h图

图 6 简化后的单级蒸汽压缩制冷循环示意图^[40]

式中: h_{2s} 为制冷剂在状态点 2s 的比焓值(kJ/kg); η_i 为压缩机指示效率,取 0.75; η_m 为压缩机机械效率,取 0.92。

计算过程中非共沸制冷剂的冷凝温度、蒸发温度参考泡点法和露点法^[61-62],即定义冷凝温度为冷凝压力下混合制冷剂的泡点,蒸发温度为蒸发压力下混合制冷剂的露点。根据王建栓等^[63]建立的数学模型对制冷剂充注量进行计算,计算过程中假设热流密度沿换热器均匀分布,蒸发器和冷凝器的内容积均为 1 000 cm³。R134a 为中低温制冷剂,计算工况选用 GB/T 10079—2018《活塞式单级制冷剂压缩机(组)》^[64]中的压缩机低温制冷工况,如表 7 所示。计算结果如表 8 所示。

表 7 有机制冷剂压缩机(组)的名义工况^[64]

应用	吸气饱和(蒸发)温度/℃	排气饱和(冷凝)温度/℃	吸气温度/℃	过冷度/℃
高温制冷	10.0	46.0	21.0	8.5
低温制冷	-31.5	40.5	4.5	0

表 8 简化单级蒸气压缩制冷循环中 R134a 及替代制冷剂的性能参数

制冷剂	温度滑移/K	$\frac{COP}{COP_{R134a}}$	$\frac{q_v}{q_{v,R134a}}$	排气温度/K	排气压力/kPa	充注量/kg	GWP	安全性
R134a	0	1	1	381.8	1 030	0.278 6	1 430	A1
R450A	0.1	0.982	0.895	374.1	961	0.273 2	601	A1
R513A	0.015	0.984	1.016	369.6	1 032	0.277 6	601	A1

由表 8 可知, R450A 的温度滑移为 0.1 K, 属于近共沸制冷剂。R450A 的密度、比热容和液体黏度略低于 R134a, 而气体黏度略高于 R134a, 其液体导热系数低于 R134a, 两者的蒸气导热系数几乎相同^[65]。R450A 的 COP 与 R134a 十分接近(-1.8%), 但单位容积制冷量小于 R134a(-10.5%), 在制冷量需求相同的前提下需要较大的制冷剂体积流量, 其系统充注量小于 R134a, 排气温度、排气压力低于 R134a, 因此, R450A 可作为 R134a 的替代制冷剂应用于工业制冷、冷水机组、冷库、冷藏运输、零售食品冷藏等中低温制冷设备^[66]。R513A 是共沸混合制冷剂, 在整个循环的冷凝、蒸发过程中不会出现因分馏而引起制冷剂成分的改变, 也不会因泄漏造成制冷剂成分的变化; R513A 的黏度低于 R134a, 摩擦损失小^[67]; R513A 的 COP 和单位容积制冷量都与 R134a 十分接近(分别为-1.6%和1.6%), 系统充注量稍低于 R134a, 排气温度略低于 R134a, 排气压力基本相同, 因此, R513A 可作为 R134a 的替代制冷剂应用于工业制冷、冷水机组、冷库、冷藏运输等制冷设备^[59,68-70]。

2.2 替代 R404A 的 HFOs 制冷剂

如图 7 所示, R448A, R449A, R452A, R454A, R454C 和 R455A 的泡点曲线与 R404A 接近一致, 由表 5 和表 6 可知, R452A, R454A 和 R454C 的标准沸点与 R404A 相近, 它们都有望成为 R404A 的替代制冷剂。R404A 为中低温制冷剂, 选用表 7 中的压缩机低温制冷工况作为计算工况, 对上述替代制冷剂的循环性能进行计算, 计算结果如表 9 所示。

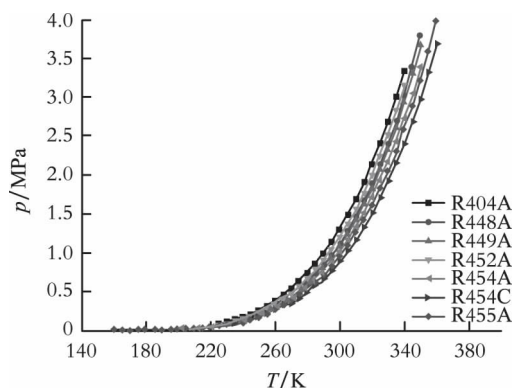


图 7 R404A 及替代制冷剂的泡点曲线

表 9 简化单级蒸气压缩制冷循环中 R404A 及替代制冷剂的性能参数

制冷剂	温度滑移/K	$\frac{COP}{COP_{R404A}}$	$\frac{q_v}{q_{v,R404A}}$	排气温度/K	排气压力/kPa	充注量/kg	GWP	安全性
R404A	0.75	1	1	373.5	1 852	0.312 6	3 922	A1
R448A	5.20	0.972	0.855	401.1	1 821	0.296 3	1 387	A1
R449A	3.00	0.978	0.832	399.7	1 767	0.295 5	1 396	A1
R452A	3.80	0.963	0.892	378.6	1 854	0.331 1	1 945	A1
R454A	5.96	1.005	0.824	402.3	1 651	0.272 5	238	A2L
R454C	7.80	1.028	0.716	386.7	1 422	0.275 4	148	A2L
R455A	12.60	0.942	0.746	397.5	1 732	0.285 7	148	A2L

由表 9 可知, 几种替代制冷剂的 COP 与 R404A 十分接近(在-5.8%~2.8%内变化), 单位容积制冷量小于 R404A, 而 R454C 和 R455A 相差较大(分别为-28.4%和-25.4%), 在制冷量需求相同的前提下需要更大的制冷剂体积流量, 所需的压缩机尺寸更大; 大部分替代制冷剂的系统充注量小于 R404A, 几种弱可燃制冷剂的充注量相对更小, 一定程度上降低了可燃性的风险。

R448A 的排气温度高于 R404A 但处于合适的范围内, 排气压力略低于 R404A。R448A 在较

高冷凝温度下的制冷能力优于 R404A, 可用于气候比较温暖的区域, 就其制冷性能而言适合作为中温制冷剂, 而不适用于低温应用^[71]。R448A 可作为 R404A 的替代制冷剂应用于商业制冷、工业制冷、空气处理机组、冷库、冷藏运输等制冷设备, 但其 GWP 较高, 只能作为短暂的过渡制冷剂使用^[72]。R449A 的排气温度高于 R404A 但处于合适的范围内, 排气压力与 R404A 相当。R449A 可作为 R404A 的替代制冷剂应用于商业制冷、工业制冷、冰箱/冷柜、空气处理机组、冷库、冷藏运输

等制冷设备,但其 GWP 较高,只能作为短暂的过渡制冷剂使用^[73-74]。R452A 的排气温度和排气压力稍高于 R404A。因此,R452A 可作为 R404A 的替代制冷剂应用于冷藏运输等中低温制冷设备,但其 GWP 较高,只能作为短暂的过渡制冷剂使用^[75-77]。R454A 的排气温度高于 R404A 但处于合适的范围内,排气压力低于 R404A。R454A 可作为 R404A 的替代制冷剂用于冷冻、冷藏等中低温制冷应用,但在使用过程中要注意其弱可燃性^[78]。R454C 和 R455A 具有与 R404A 相当的输运性质,传热性能与 R404A 相差不大,它们的临界温度高于 R404A,在较高的环境温度下性能会更好^[56];R454C 和 R455A 的排气温度高于 R404A 但处于合适的范围内,排气压力低于 R404A;R454C 和 R455A 可作为 R404A 的替代制冷剂应用于空气处理机组等制冷设备中,但在使用过程中要注意其弱可燃性^[56]。以上几种 HFOs 混合制冷剂的温度滑移均大于 R404A,在替代使用时应注意系统密封性。

表 10 简化单级蒸气压缩制冷循环中 R407C 及替代制冷剂的性能参数

制冷剂	温度滑移/K	$\frac{COP}{COP_{R407C}}$	$\frac{q_v}{q_{v,R407C}}$	排气温度/K	排气压力/kPa	充注量/kg	GWP	安全性
R407C	4.3	1	1	353.7	2 020	0.520 2	1 700	A1
R444B	7.6	0.932	0.963	363.0	2 074	0.450 1	295	A2L
R449A	3.0	1.004	0.997	351.4	2 013	0.516 6	1 396	A1
R454C	7.8	1.059	0.842	345.5	1 622	0.482 5	148	A2L

由表 10 可知,替代制冷剂的 COP 相对于 R407C 在 $-6.8\% \sim 5.9\%$ 之间变化;R444B 和 R449A 的单位容积制冷量与 R407C 十分接近,但 R454C 偏低(-15.8%),在制冷量需求相同的前提下需要更大的制冷剂体积流量,所需的压缩机尺寸更大;几种替代制冷剂的系统充注量均小于 R407C,弱可燃制冷剂的充注量相对更小,一定程度上降低了可燃性的风险。R444B 的排气温度和排气压力略高于 R407C。温度滑移大于 R407C,在使用时应注意系统密封性。R444B 的临界温度高于 R407C,在高温环境下具有更好的应用特性^[79]。R444B 可作为 R407C 的替代制冷剂应用于家用空调、空气处理机组等制冷设备,但在使用过程中要注意其弱可燃性^[79-81]。R449A 的温度滑移小于 R407C,排气温度和排气压力略低于 R407C。R449A 可作为 R407C 的替代制冷剂应用于商业制冷、空气处理机组等制冷设备,但其 GWP 较高,只能作为过渡制冷剂使用^[73]。R454C

2.3 替代 R407C 的 HFOs 制冷剂

图 8 所示为 R444B, R449A, R454C 与 R407C 的泡点曲线,由表 5 和表 6 可知它们的标准沸点、临界温度与 R407C 相近,有望成为 R407C 的替代制冷剂。R407C 为中高温制冷剂,选用表 7 中的压缩机高温制冷工况作为计算工况,对上述替代制冷剂的循环性能进行计算,计算结果如表 10 所示。

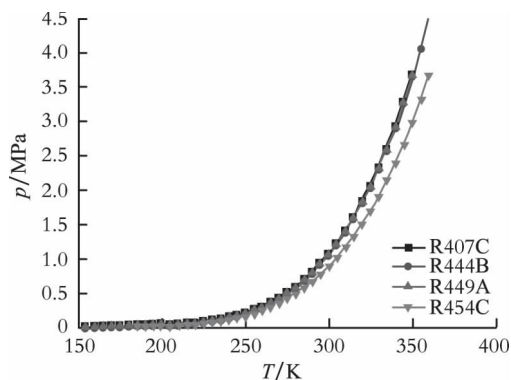


图 8 R407C 及替代制冷剂的泡点曲线

的排气温度和排气压力均低于 R407C,温度滑移大于 R407C,在使用时应注意系统密封性;R454C 可作为 R407C 的替代制冷剂,但在使用过程中要注意其弱可燃性。

2.4 替代 R410A 的 HFOs 制冷剂

图 9 所示为 R452B 和 R454B 与 R410A 的泡点曲线,由表 5 和表 6 可知它们的标准沸点与 R410A

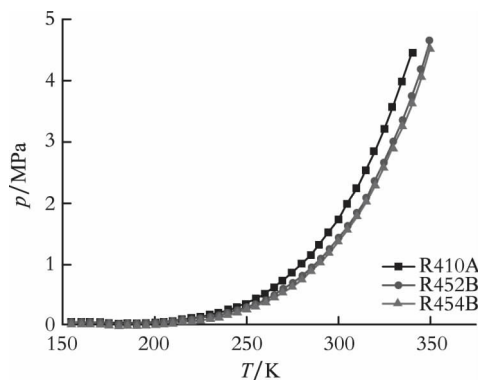


图 9 R410A 及替代制冷剂的泡点曲线

相近,有望成为 R410A 的替代制冷剂。R410A 为中高温制冷剂,选用表 7 中的压缩机高温制冷工况

作为计算工况,对上述替代制冷剂的循环性能进行计算,计算结果如表 11 所示。

表 11 简化蒸气压缩循环中 R410A 及替代制冷剂的性能参数

制冷剂	温度滑移/K	$\frac{COP}{COP_{R410A}}$	$\frac{q_v}{q_{v,R410A}}$	排气温度/K	排气压力/kPa	充注量/kg	GWP	安全性
R410A	0.1	1	1	352.4	2 799	0.557 2	1 975	A1
R452B	1.2	0.914	0.836	364.1	2 510	0.474 6	676	A2L
R454B	1.1	0.908	0.812	365.3	2 450	0.464 3	466	A2L

由表 11 可知,2 种替代制冷剂的 COP 与 R410A 接近,但单位容积制冷量均偏低(分别为-17.4%和-18.8%),在制冷量需求相同的前提下需要更大的制冷剂体积流量,所需的压缩机尺寸更大;2 种弱可燃替代制冷剂的系统充注量均小于 R410A,一定程度上降低了可燃性的风险。R452B 的排气温度高于 R410A 但处于合适的范围内,排气压力低于 R410A。R452B 的冷凝压力稍低于 R410A,冷凝压力与临界压力之比略小于 R410A,比 R410A 更适用于高温环境^[55,82]; R452B 可作为 R410A 的替代制冷剂用于空调冷冻机组、热泵空调等制冷设备^[82]。R454B 的排气温度高于 R410A 但仍处于合适的范围内,排气压力低于 R410A。R454B 可作为 R410A 的替代制冷剂应用于家用空调器、热泵热水机、冷水机组等制冷设

备^[83]。这 2 种混合制冷剂的温度滑移均大于 R410A,在使用时应注意系统密封性,还要注意其弱可燃性。

3 基于理想单级蒸气压缩循环理论的 HFOs 替代制冷剂

根据上述制冷剂热物性与理想单级蒸气压缩循环理论计算分析,笔者归纳目前潜在的 HFOs 制冷剂(见表 12)。需要说明的是,R1243zf 具有可燃性(A2),R1225ye(Z)具有一定毒性(B1),R448A,R449A 和 R452A 的 GWP 值较高,最有可能只是作为短暂的过渡制冷剂使用。另外表中所涉及的替代制冷剂均为 HFOs,仅表明 HFOs 制冷剂的替代潜力,其他类型的制冷剂(HCs 等)也具有替代潜力,但不是笔者论述重点,所以不在表 12 中列出。

表 12 基于理想单级蒸气压缩循环理论的 HFOs 替代制冷剂方案

设备	被替代制冷剂	候选 HFOs 替代制冷剂	应用场合
小型家用	R134a	R1243zf,R1225ye(Z)(短期)	中低温制冷空调设备
		R1234yf,R1234ze(E),R450A,R513A	
	R404A	R454A,R454C,R455A	中低温制冷空调设备
	R407C	R444B,R454C	中高温制冷空调设备
	R410A	R452B,R454B	中高温制冷空调设备
商用	R245fa	R1234ze(Z),R1233zd(E),R1336mzz(Z)	高温热泵制冷空调设备
	R134a	R1234ze(E),R450A,R513A	中低温制冷空调设备
		R448A(短期)	中温制冷空调设备
	R404A	R449A,R452A(短期)	中低温制冷空调设备
		R454A,R454C,R455A	中高温制冷空调设备(中小型)
	R407C	R449A(短期)	中高温制冷空调设备(中小型)
		R454C	高温热泵
	R410A	R452B,R454B	
	R245fa	R1234ze(Z),R1233zd(E),R1336mzz(Z)	

4 结束语

在气候变化和一系列政策法规的推动下,新型替代制冷剂的研发工作正如火如荼地开展。笔者以制冷剂的物性分析为基础,结合理想单级蒸气压缩循环的模拟计算,介绍了 HFOs 制冷剂的基本物性以及目前和未来可能的应用情况,并结合国内外研究进展总结了不同应用场合 HFOs 制

冷剂可能的替代方案。从本文的分析看,还没有发现一种同时符合环境性能优良、安全性高、制冷性能好且价格低的 HFOs 制冷剂。因此,在选择 HFOs 制冷剂作为未来的替代制冷剂时,必须在满足零 ODP 值、低 GWP 值和效率较高的前提下,根据不同应用场合的条件和要求,综合考虑 HFOs 制冷剂本身的性质、制冷系统的性能以及环境、经

济、安全等因素做出选择。

参考文献

- [1] 邓震乾. 混合制冷剂 pVT_x 性质的理论与实验研究[D]. 杭州:浙江大学,2018.
- [2] EU. Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006 Text with EEA relevance[Z]. 2014.
- [3] 邹冠星,苏阳. 第5章制冷剂产品市场分析[J]. 制冷技术,2018,38(S1):36-47.
- [4] SNAP. Transitioning to Low-GWP Alternatives in Domestic Refrigeration[R]. 2016.
- [5] 联合国环境规划署. 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书修正[R]. 2017.
- [6] 张朝晖,陈敬良,高钰,等.《蒙特利尔议定书》基加利修正案对制冷空调行业的影响分析[J]. 制冷与空调,2017,17(1):1-7.
- [7] EFCTC. EFCTC COMMENT on the increasing use of HFOs and HCFOs[EB/OL]. (2019-01-31)[2019-05-15]. <https://www.fluorocarbons.org/mediaroom/efctc-comment-on-the-increasing-use-of-hfos-and-hcfos/>.
- [8] AP1700 物性参数在线计算与查询平台[EB/OL]. <http://www.ap1700.com/Refrigerant.htm>.
- [9] United States Environmental Protection Agency. Significant New Alternatives Policy (SNAP) Program [EB/OL]. [2019-05-15]. <https://www.epa.gov/snap>.
- [10] TANAKA K, ISHIKAWA J, KONTOMARIS K K. Thermodynamic properties of HFO-1336mzz (E) (trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene) at saturation conditions[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 82: 283-287.
- [11] HIGASHI Y, SAKODA N, ISLAM M A, et al. Measurements of saturation pressures for trifluoroethene(R1123) and 3,3,3-Trifluoropropene(R1243zf)[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(2): 417-421.
- [12] BOBBO S, NICOLA G D, ZILIO C, et al. Low GWP halocarbon refrigerants; A review of thermophysical properties[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 90: 181-201.
- [13] BROWN J S, ZILIO C, CAVALLINI A. Thermodynamic properties of eight fluorinated olefins[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(2): 235-241.
- [14] MCLINDEN M O, KAZAKOV A F, STEVEN B J, et al. A thermodynamic analysis of refrigerants; Possibilities and tradeoffs for low-GWP refrigerants[J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 38: 80-92.
- [15] TANAKA K, HIGASHI Y. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene)[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(3): 474-479.
- [16] YANG C, NALBANDIAN H. Condensation heat transfer and pressure drop of refrigerants HFO-1234yf and HFC-134a in small circular tube[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 127: 218-227.
- [17] YANG C, NALBANDIAN H, LIN F. Flow boiling heat transfer and pressure drop of refrigerants HFO-1234yf and HFC-134a in small circular tube[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 121: 726-735.
- [18] 邱金友,张华,祁影霞,等. 新型制冷剂 R1234ze(E)及其混合工质研究进展[J]. 制冷学报,2015,36(3):9-16.
- [19] WEN J, GU X, WANG S, et al. The comparison of condensation heat transfer and frictional pressure drop of R1234ze(E), propane and R134a in a horizontal mini-channel[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 92: 208-224.
- [20] FEDELE L, NICOLA G D, BROWN J S, et al. Saturated pressure measurements of cis-pentafluoroprop-1-ene(R1225ye(Z))[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 69: 243-250.
- [21] BROWN J S, FEDELE L, DI NICOLA G, et al. Compressed liquid density and vapor phase PvT measurements of cis-1,2,3,3,3-Pentafluoroprop-1-ene (R1225ye(Z)) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(11): 3333-3340.
- [22] DI NICOLA G, STEVEN BROWN J, FEDELE L, et al. Subcooled liquid density measurements and PvT measurements in the vapor phase for 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1243zf) [J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(8): 2209-2215.
- [23] BROWN J S, DI NICOLA G, FEDELE L, et al. Saturated pressure measurements of 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R1243zf) for reduced temperatures ranging from 0.62 to 0.98[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 351: 48-52.
- [24] 王林忠,苏秀平. 制冷剂 R1233zd(E)在冷水机组中的应用分析[J]. 制冷与空调,2018,18(10):43-48.
- [25] HIGASHI Y, AKASAKA R. Measurements of Thermodynamic Properties for R1123 and R1123 + R32 Mixture[C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue University, 2016.
- [26] MCLINDEN M O, BROWN J S, BRIGNOLI R, et al. Limited options for low-global-warming-potential refrigerants[J]. Nature Communications, 2017(8): 14476.
- [27] FUKUDA S, KONDOU C, TAKATA N, et al. Low GWP refrigerants R1234ze(E) and R1234ze(Z) for high temperature heat pumps [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 40: 161-173.
- [28] YANG J, YE Z, YU B, et al. Simultaneous experimental comparison of low-GWP refrigerants as drop-in re-

- placements to R245fa for Organic Rankine cycle application; R1234ze(Z), R1233zd(E), and R1336mzz(E)[J]. *Energy*, 2019, 173: 721-731.
- [29] NAGATA R, KONDOU C, KOYAMA S. Comparative assessment of condensation and pool boiling heat transfer on horizontal plain single tubes for R1234ze(E), R1234ze(Z), and R1233zd(E)[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 63: 157-170.
- [30] GIUFFRIDA A. A theoretical study on the performance of a scroll expander in an Organic Rankine cycle with hydrofluoroolefins (HFOs) in place of R245fa [J]. *Energy*, 2018, 161: 1172-1180.
- [31] YANG J, SUN Z, YU B, et al. Experimental comparison and optimization guidance of R1233zd(E) as a drop-in replacement to R245fa for Organic Rankine cycle application[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 141: 10-19.
- [32] MATEU-ROYO C, NAVARRO-ESBRÍ J, MOTA-BABILONI A, et al. Thermodynamic analysis of low GWP alternatives to HFC-245fa in high-temperature heat pumps; HCFO-1224yd(Z), HCFO-1233zd(E) and HFO-1336mzz(Z)[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 152: 762-777.
- [33] 倪航, 郭智恺, 王学会, 等. 新型环保制冷剂 HFO-1336mzz(Z)制备方法和应用[J]. *有机氟工业*, 2016(1): 32-37.
- [34] MOLÉS F, NAVARRO-ESBRÍ J, PERIS B, et al. Low GWP alternatives to HFC-245fa in Organic Rankine cycles for low temperature heat recovery; HCFO-1233zd-E and HFO-1336mzz-Z[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 71(1): 204-212.
- [35] TANAKA K, AKASAKA R, SAKAUE E. PVT properties and vapor pressures of HFO-1336mzz(E)[C]// 3rd International Seminar on ORC Power Systems. Brussels, Belgium, 2015.
- [36] RAABE G. Molecular simulation studies on the vapor-liquid equilibria of the cis-and trans-HCFO-1233zd and the cis-and trans-HFO-1336mzz[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(8): 2412-2419.
- [37] EYERER S, DAWO F, KAINDL J, et al. Experimental investigation of modern ORC working fluids R1224yd(Z) and R1233zd(E) as replacements for R245fa[J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 946-963.
- [38] FRATE G F, FERRARI L, DESIDERI U. Analysis of suitability ranges of high temperature heat pump working fluids[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 150: 628-640.
- [39] BAMIGBETAN O, EIKEVIK T M, NEKSÅ P, et al. Theoretical analysis of suitable fluids for high temperature heat pumps up to 125 °C heat delivery[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 92: 185-195.
- [40] 陈光明, 陈国邦, 沈永年, 等. 制冷与低温原理[M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [41] Performance rating of unitary air-conditioning & air-source heat pump equipment; ANSI/AHRI Standard 210/240-2017[S].
- [42] NIST. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 9.1: NIST Standard reference database 23[S].
- [43] 赵宇. R1234yf 汽车空调系统性能研究[D]. 上海交通大学, 2013.
- [44] LAI N A. Thermodynamic properties of HFO-1243zf and their application in study on a refrigeration cycle[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 70(1): 1-6.
- [45] 牛永明, 刘军, 周永, 等. R1234yf 及 R1234ze(E) 研究进展概述[J]. *制冷与空调*, 2015, 15(11): 82-91.
- [46] MOTA-BABILONI A, NAVARRO-ESBRÍ J, BARRAGÁN Á, et al. Drop-in energy performance evaluation of R1234yf and R1234ze(E) in a vapor compression system as R134a replacements[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 71(1): 259-265.
- [47] 杨婧烨, 陆冰清, 陈江平. 新型 R1233zd 制冷剂的高效节能环保性能分析[J]. *汽车工程*, 2018, 40(8): 892-896.
- [48] 赵军, 戴传山. 地源热泵技术与建筑节能应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007.
- [49] 刘炳伸, 龚宇烈, 陆振能, 等. 用于高温热泵蒸汽系统的几种工质的循环性能[J]. *可再生能源*, 2015, 33(12): 1755-1761.
- [50] 李涛, 李强, 阚杰, 等. 润滑油对制冷系统的影响[J]. *制冷与空调*, 2005, 5(4): 75-78.
- [51] 刘圣春, 饶志明, 杨旭凯, 等. 新型制冷剂 R1234yf 的性能分析[J]. *制冷技术*, 2013, 33(1): 56-59.
- [52] 金听祥, 徐冉, 李改莲, 等. HFO-1234yf 在家用空调中替代 R22 的理论分析[J]. *低温与超导*, 2014, 42(8): 55-58.
- [53] 王博, 张伟, 吕剑. 新型制冷剂 HFO-1234ze[J]. *化工新型材料*, 2008(2): 10-12.
- [54] CHEN X, YANG J, LIU C, et al. Heating performance comparison of R410A and its substitutions in air-to-water heat pumps with vapor injection[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 96: 78-87.
- [55] SHEN B, ABDELAZIZ O, SHRESTHA S, et al. Model-based optimizations of packaged rooftop air conditioners using low global warming potential refrigerants[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 87: 106-117.
- [56] MOTA-BABILONI A, HARO-ORTUÑO J, NAVARRO-ESBRÍ J, et al. Experimental drop-in replacement of R404A for warm countries using the low

- GWP mixtures R454C and R455A[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 91: 136-145.
- [57] DEVECIOĞLU A G, ORUÇ V. Characteristics of some new generation refrigerants with low GWP[J]. Energy Procedia, 2015, 75: 1452-1457.
- [58] LLOPIS R, SÁNCHEZ D, CABELLO R, et al. R-407H as drop-in of R-404A Experimental analysis in a low temperature direct expansion commercial refrigeration system[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 80: 11-23.
- [59] YANG M, ZHANG H, MENG Z, et al. Experimental study on R1234yf/R134a mixture (R513A) as R134a replacement in a domestic refrigerator [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 146: 540-547.
- [60] 周彦红, 郇中杰, 何绍书. 低温工况下碳氢化合物替代 R22 的制冷循环分析[J]. 制冷与空调, 2001, 1(6): 26-28.
- [61] AHRI. Performance rating of positive displacement refrigerant compressors and compressor units; ANSI/AHRI Standard 540-2004[S].
- [62] 余鹏飞, 张小松, 张君, 等. R236fa/R32 制冷系统冷凝温度和蒸发温度的确定方法[J]. 制冷与空调, 2016, 16(11): 38-42.
- [63] 王建栓, 张于峰, 张志红. 天然制冷剂充注量的计算与试验[J]. 流体机械, 2003(1): 44-47.
- [64] 活塞式单级制冷剂压缩机(组): GB/T 10079—2018[S].
- [65] MOTA-BABILONI A, NAVARRO-ESBRÍ J, BARRAGÁN-CERVERA Á, et al. Experimental study of an R1234ze(E)/R134a mixture (R450A) as R134a replacement[J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 51: 52-58.
- [66] MOTA-BABILONI A, NAVARRO-ESBRÍ J, BARRAGÁN-CERVERA Á, et al. Drop-in analysis of an internal heat exchanger in a vapour compression system using R1234ze(E) and R450A as alternatives for R134a[J]. Energy, 2015, 90: 1636-1644.
- [67] 杨梦, 张华, 秦延斌, 等. 混合制冷剂 R134a/R1234yf (R513A) 与 R134a 热力学性能对比及实验[J]. 化工进展, 2019(3): 1182-1189.
- [68] 张治平, 李宏波, 周宇, 等. 混合工质 R513A 替代 R134a 应用于离心式冷水机组的理论分析及试验研究[J]. 制冷与空调, 2018, 18(6): 85-89.
- [69] MOTA-BABILONI A, MAKHNATCH P, KHODABANDEH R, et al. Experimental assessment of R134a and its lower GWP alternative R513A[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 74: 682-688.
- [70] MAKHNATCH P, MOTA-BABILONI A, LÓPEZ-BELCHÍ A, et al. R450A and R513A as lower GWP mixtures for high ambient temperature countries; Experimental comparison with R134a[J]. Energy, 2019, 166: 223-235.
- [71] MOTA-BABILONI A, NAVARRO-ESBRÍ J, PERIS B, et al. Experimental evaluation of R448A as R404A lower-GWP alternative in refrigeration systems[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 105: 756-762.
- [72] MENDOZA-MIRANDA J M, MOTA-BABILONI A, NAVARRO-ESBRÍ J. Evaluation of R448A and R450A as low-GWP alternatives for R404A and R134a using a micro-fin tube evaporator model[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 98: 330-339.
- [73] 张晓丹, 刘忠赏, 高飞. R449A 制冷剂应用于涡旋压缩机的性能测试与分析[J]. 制冷与空调, 2018, 18(9): 64-67.
- [74] MAKHNATCH P, MOTA-BABILONI A, ROGSTAM J, et al. Retrofit of lower GWP alternative R449A into an existing R404A indirect supermarket refrigeration system[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 76: 184-192.
- [75] LILLO G, MASTRULLO R, MAURO A W, et al. Flow boiling data of R452A[J]. Energy Procedia, 2018, 148: 1034-1041.
- [76] GÓRNY K, STACHOWIAK A, TYCZEWSKI P, et al. Lubricity of selected oils in mixtures with the refrigerants R452A, R404A, and R600a[J]. Tribology International, 2019, 134: 50-59.
- [77] LI G. Comprehensive investigation of transport refrigeration life cycle climate performance[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2017, 21: 33-49.
- [78] CARDOSO B J, LAMAS F B, GASPAR A R, et al. Refrigerants used in the Portuguese food industry: Current status[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 83: 60-74.
- [79] 林恩新, 牛永明, 霍宏祥, 等. 替代高温气候区域分体式家用空调 R22 的低 GWP 制冷剂 R444B 实验研究[J]. 制冷技术, 2015, 35(5): 7-13.
- [80] 杨滨滨, 李景鹏, 郭庆盛, 等. T3 工况下窗式空调新型制冷剂 R444B 替代 R22 的实验研究[J]. 家用电器, 2018(7): 88-92.
- [81] SETHI A, VERA BECERRA E, YANA MOTTA S F, et al. Low GWP R22 replacement for air conditioning in high ambient conditions[J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 57: 26-34.
- [82] 刘卫东. R410A 的低 GWP 替代制冷剂 R452B 在屋顶式空调机组上的性能评估[J]. 制冷与空调, 2018, 18(7): 34-38.
- [83] DEVECIOĞLU A G. Seasonal performance assessment of refrigerants with low GWP as substitutes for R410A in heat pump air conditioning devices[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 125: 401-411.