

# 国外汽车空调替代制冷剂研究状况

李 冰\* 陈江平

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 200240)

**【摘 要】** 汽车空调替代制冷剂的研究已经经历了十多年的历程, 其间出现了一些不同的制冷剂, 包括二氧化碳, R152a, DP-1, AC-1, H 液体和 HFO1234yf。本文就曾经研究和发表的这些替代制冷剂的研究状况做了简要的回顾。

**【关键词】** 替代制冷剂 全球变暖指数 (GWP) 制冷性能

## Current study status of global mobile AC alternative refrigerants

Li Bing Chen Jiangping

(Shanghai Jiaotong University, 200240)

**【Abstract】** The study on global alternative refrigerant has been over a decade among which several refrigerants ever appeared including CO<sub>2</sub>, R152a, DP-1, AC-1, Fluid H and HFO1234yf. This article aims to have a brief review on the studied and published alternative refrigerants.

**【Keywords】** alternative refrigerant GWP performance

### 0 前言

随着《京都议定书》的签订, 全球变暖越来越受到人们的关注。由于汽车空调系统的移动性和易泄漏性, 汽车空调制冷剂对气候的影响也得到了人们的重视。寻找并采用全球变暖指数 (GWP) 更低的制冷剂, 在过去的十年来一直是汽车空调研究的一个重要课题。

2004年欧盟规定: 从 2011年 1月 1日起, 新发布的车型将禁止使用 GWP 值大于 150 的制冷剂; 到 2017年 1月 1日起所有的车型都需要满足制冷剂的 GWP 小于 150 的要求。目前使用的制冷剂 R134a 的 GWP 值在 1300 左右, 因而在 2011 年以后将被禁用。为此, 汽车空调加快了替代制冷剂的研究步伐。从 1998 年开始每年在美国举行的 SAE 汽车空调替代制冷剂的研讨会以及德国汽车工程 (VDA) 学会年会成为交流这一研究进展的世界讲台。

### 1 曾研究的汽车空调替代制冷剂

替代制冷剂, 国际上通称为 GAR (Global

Alternative Refrigerant)。作为 2011 年以后汽车空调的替代制冷剂, 不仅需要满足 GWP 值小于 150 的规定, 还应该具有可靠的安全性, 具有和 R134a 相当的制冷性能, 以及尽可能小的对目前汽车空调系统的成本影响。

在过去的十年中, 汽车制造商和制冷剂供应商致力于寻找一种适合于全球化生产的替代制冷剂, 曾经研究的 GAR 主要有以下几种: 二氧化碳, R152a, DP-1, AC-1, H 液体和 HFO1234yf。

#### 1.1 二氧化碳 (CO<sub>2</sub> 或者 R744) 的研究状况

自从 1992 年挪威工业大学的 Lorentzen 教授提出了二氧化碳跨临界循环理论<sup>[1]</sup>, 制造了第一套二氧化碳空调系统, 并得出了与 R134a 系统相似的系统性能实验结果之后, 二氧化碳又重新受到了人们的关注。由于它的 GWP 值是 1, ODP 值为 0, 作为天然和低成本制冷剂无疑是最好的候选。在前几年的替代制冷剂的 SAE 会议上, 二氧化碳一直是一个热门的话题。它的具体系统结构如图 1 所示。

\* 作者简介: 李冰 (19 一), 女, 工程师, 上海交通大学在职博士生。通讯地址: 上海市浦东龙东大道 3999 号泛亚汽车技术中心空调科, 邮编: 201201。

电子邮箱: bing\_li@patac.com.cn 和 libing@sjtu.edu.cn 电话: 021-28941425

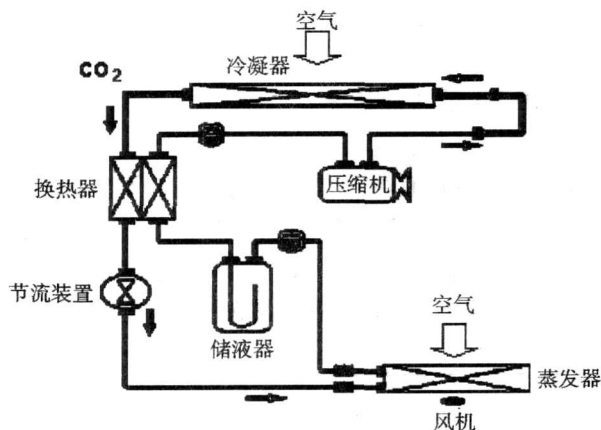
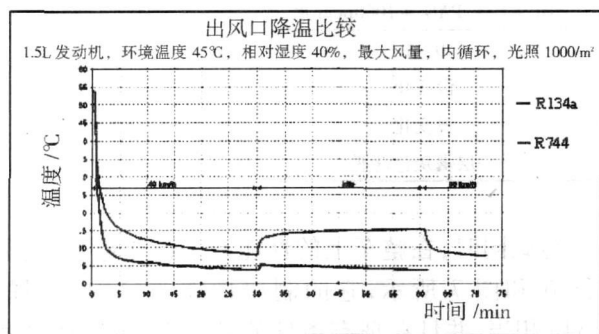
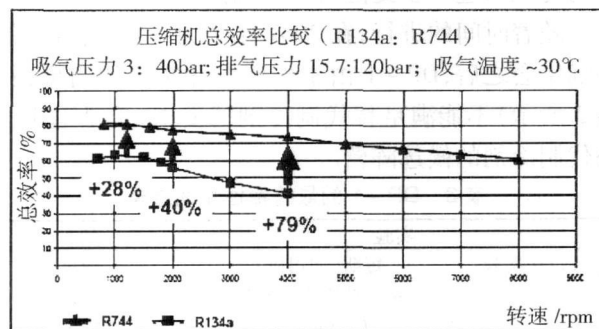


图1 二氧化碳的系统布置图

二氧化碳系统运行在超临界条件下,系统的压力远高于 R134a 系统,如图 2 所示其制冷性能略优于 R134a 系统,并且如图 3 所示系统的效率也得到了提高<sup>[2]</sup>。

图2 CO<sub>2</sub> 和 R134a 的冷却降温性能比较图3 CO<sub>2</sub> 和 R134a 的压缩机效率比较

但是系统的高压力运行对目前汽车空调的各个系统零件都提出了挑战,这使得系统零部件成本的增加非常显著。据保守的估计,整个系统的零部件成本将增加 200 美元~300 美元左右,其中压缩机的成本增加就占总费用增加的一半左右<sup>[3]</sup>。

2007 年 9 月 6 日,德国汽车工程学会宣布所有的德国汽车生产商都将使用二氧化碳作为替代制冷剂;2008 年 7 月,美国环保局发布决议确定二氧化碳是继 R152a 之后的另一种可用替代制冷剂。这无疑

为二氧化碳的发展提供了一个有利的条件,同时也对全球汽车空调供应商在零部件方面的技术发展提出了挑战。

## 1.2 R152a (CH<sub>3</sub>-CHF<sub>2</sub>) 的研究状况

R152a 是目前和 R134a 一样广泛在工业中使用的制冷剂。它和 R134a 一样,都属于 HFC 类,有相似的化学组成和相近的制冷性能,但它们在大气中的表现却是有很大差异的:R134a 在大气中的停留时间是 14.7 年,而 R152a 在大气中的停留时间只有 1.5 年,表现在它的 GWP 值只有 120 左右。

由于 R152a 有轻微的可燃性,2003 年德尔福的研究人员首先提出了二次回路法 (Secondary Loop)<sup>[4]</sup>,通过间接制冷的方式来冷却汽车的乘客舱。其系统布置见图 4。

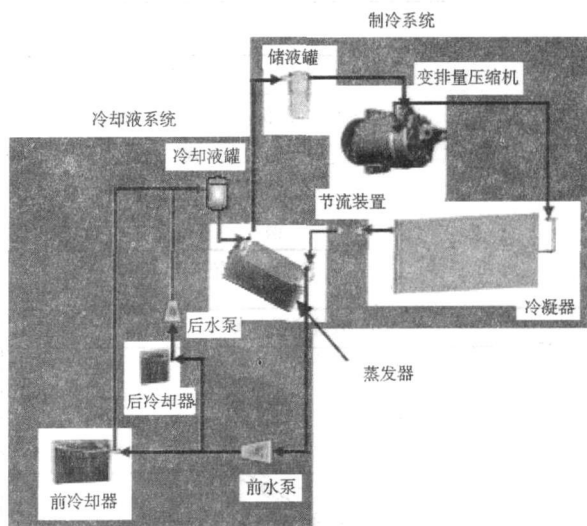


图4 R152a 空调系统布置图

经过在实验车辆上的验证,采用 R152a 的空调系统有着和 R134a 相近的性能表现,见图 5。

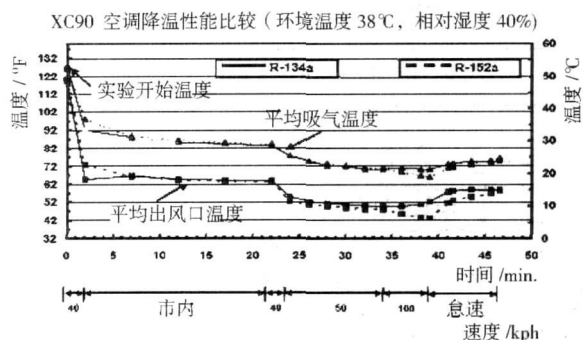


图5 R152a 系统和 R134a 系统降温性能曲线比较

采用二次回路法还有其它一些好处,如与直接制冷系统相比,系统的制冷剂充注量可以减少,基本没有结霜的危险,蒸发器表面的温度没有相变引起的不均匀,并且为发动机停止工作时提供了蓄冷的可能

等。

由于采用了制冷剂对乘客舱的间接制冷方法,所以系统中增加了冷却器(Chiller)这个中间环节来达到冷量传递的目的,这使得系统的成本有所增加。另外,为传递冷量而增加的冷却液壶和水泵,使得系统在发动机舱的布置变得很困难。

但由于 R152a 已经在大规模生产,成本远低于新开发的制冷剂,所以目前仍是替代制冷剂的一个候

选。它也是美国环保局首先批准的一个可用于汽车空调使用的替代制冷剂<sup>[5]</sup>。

1.3 DP-1 的研究状况

2006 年杜邦公司推出了代号为 DP-1 的替代制冷剂,它的 GWP 值在 40 左右。在 2006 年至 2007 年间,杜邦公司针对这一新的制冷剂做了系列的实验,其中包括毒性(见表 1),可燃性,热稳定性(见表 2),与系统的兼容性,对系统零件的耐久性影响等<sup>[6]</sup>。

表 1 DP-1 的初期毒性测试结果

| 实验       | 项目       | DP-1         | R134a                  |
|----------|----------|--------------|------------------------|
| Ames     | 遗传变异     | 通过           | 通过                     |
| Chrom AB | 遗传染色体测试  | 通过           | 通过                     |
| LC-50    | 50%致命浓度  | >760,000 ppm | >359,300 ppm           |
| 心脏反应     | 有影响的浓度下限 | 进行中          | 50,000 ppm             |
| 心脏反应     | 有影响的浓度上限 | 进行中          | 75,000 ppm             |
| 28天      | 慢性反应     | 实验结束,数据分析中   | 90天有影响的浓度下限 49,500 ppm |

表 2 DP-1 的热稳定性测试结果

|    | DP-1 | DO-1 + 干 PAG | DP-1 + PAG + 1000 ppm 水 |
|----|------|--------------|-------------------------|
| 评价 | 0    | 0            | 0-1                     |
| 铝  | 没变化  | 没变化          | 没变化                     |
| 铜  | 没变化  | 没变化          | 没变化                     |
| 钢  | 没变化  | 没变化          | 一层褐灰色薄膜                 |

注:0=没有变化,1=轻微变化

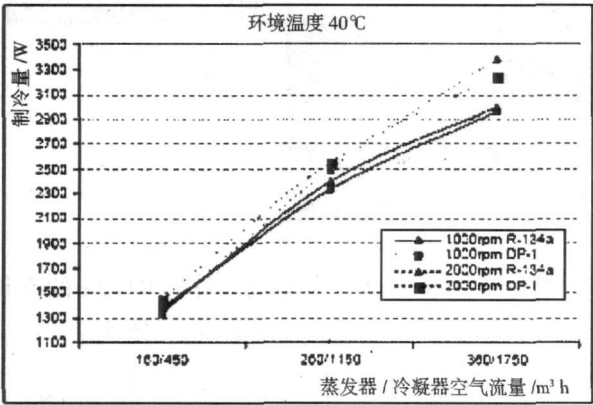


图 6 R134a 和 DP-1 制冷量的比较

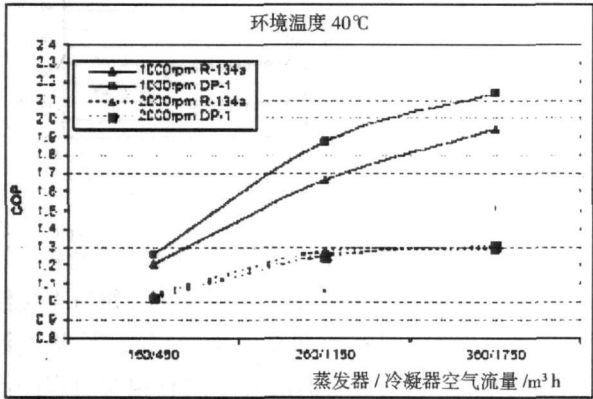


图 7 R134a 和 DP-1 制冷系数 COP 的比较

与此同时,在整车上的性能测试也在进行,结果如图 6 和图 7 所示,它的制冷性能与目前使用的 R134a 相当,并且在现有条件的基础上,可以通过系统的优化来进一步提高 COP 和制冷量。

随着时间的进行,在 2007 年 7 月 SAE 的替代制冷剂年会之后,DP-1 由于长期毒性实验的结果(如表 3 所示)不能满足替代制冷剂的要求,于是退出了替代制冷剂的候选阵营。

表 3 DP-1 的最终毒性测试结果

| 实验           | 状态 |
|--------------|----|
| 急性反应实验       | 绿色 |
| 短期(如司机)      | 绿色 |
| 4小时的致命浓度     | 绿色 |
| Ames         | 绿色 |
| Chrom AB     | 绿色 |
| 遗传染色体测试      | 绿色 |
| 心脏反应         | 绿色 |
| 重复剂量         | 绿色 |
| 长期(如生产、维修人员) | 绿色 |
| 28天人体吸入      | 绿色 |
| 90天人体吸入      | 黄色 |
| 对后代影响        | 黄色 |

注:绿色表示实验结果良好,黄色表示结果有问题。

1.4 AC-1 的研究状况

AC-1 是由英国 Ineos Flour 公司推出的一种替代制冷剂。它的 GWP 值为 130 左右,在大气中的停留时间是 20 天。AC-1 和 DP-1 一样,有很好的系

统兼容性;并且其热力学稳定性和制冷性能与 R134a 相近<sup>[7]</sup>。R134a和 AC-1制冷性能比较的台架试验结果见图 8和图 9。

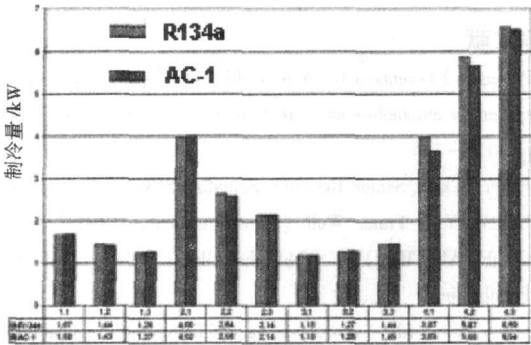


图 8 R134a 和 AC-1 制冷性能的比较

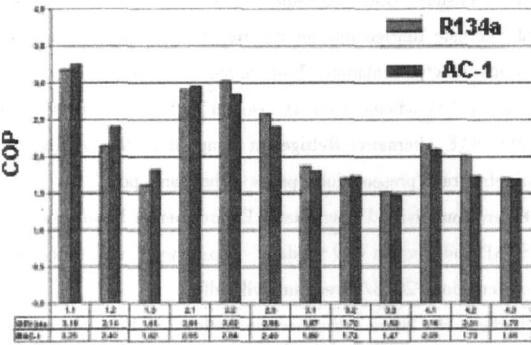


图 9 R134a 和 AC-1 制冷系数 COP 的比较

但它几乎与 DP-1同时被证明具有长期毒性,并在 2007年夏天之后,退出了人们的研究视线。

1.5 H液体 (Fluid)的研究状况

H液体是由霍尼韦尔公司 2006年推出的一种替代制冷剂, GWP值小于 10。它以其优良的制冷性能受到广泛的关注。它在与材料的兼容性,系统中的稳定性方面都表现不错。

但在 2007年 7月,随着制冷剂本身实验结果的进一步公布,人们发现它也有可燃性,并且对臭氧层还有一定的破坏 (ODP>0)。进一步的实验结果还证

明它在系统内有一定的渗透性并且和目前的压缩机油不能完全兼容,因此最终人们放弃了对 H液体的应用。H液体的退出,促成了杜邦公司和霍尼韦尔公司在替代制冷剂研究中的合作,并与 2007年共同推出了 HFO1234yf

1.6 HFO 1234yf (CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>)的研究状况

虽然德国汽车工程学会宣布选择二氧化碳作为未来制冷剂,但 HFO1234yf作为一种新的替代制冷剂还是在 2007年 10月份被提了出来。这是杜邦公司和霍尼韦尔公司在以前 DP-1和 H液体分子结构的基础上联合开发的一种替代制冷剂。它的 GWP值仅为 4,在大气中的停留时间是 12天,并且有着和 R134a相当的制冷性能,这可以从图 10的制冷降温曲线看出。

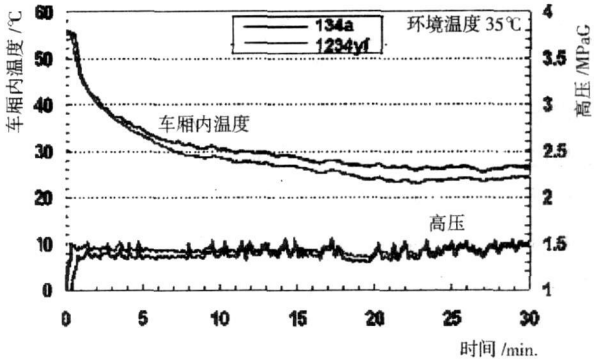


图 10 HFO1234yf和 R134a在整车中的性能比较

虽然 HFO1234yf在制冷性能方面与 R134a相近,但作为一种新的化学制品,要用于汽车空调中还有很长的路要走。在 2008年 4月美国底特律举行的 SAE世界年会和 2008年美国凤凰城举行的 SAE替代制冷剂研讨会上,杜邦公司和霍尼韦尔公司就最新的制冷剂实验结果做了系统的汇报,其中包括毒性,可燃性,与压缩机油的兼容性,在系统中的渗透性等各个方面<sup>[8]</sup>。

表 4 HFO 1234yf的毒性测试结果

| 实验项目        | HFO-1234yf           | R134a                |
|-------------|----------------------|----------------------|
| 急性致死        | 在 400, 000 ppm 下未见死亡 | 在 359, 700 ppm 下未见死亡 |
| 心脏反应        | 有影响的浓度下限             | 120, 000 ppm         |
|             | 有影响的浓度上限             | 50, 000 ppm          |
| 13周吸入实验     | 有影响的浓度下限             | 75, 001 ppm          |
|             | 有影响的浓度上限             | 50, 000 ppm          |
| 对后代影响 (兔子)  | 有影响的浓度下限             | 50, 000 ppm          |
| 遗传变异        | 有影响的浓度上限             | 50, 000 ppm          |
| 13周遗传 (致癌性) | 无                    | 无                    |
| 环境毒性        | 50, 000 ppm 无影响      | 50, 000 ppm 无影响      |
|             | 100 mg/L             | 100 mg/L             |

事实上, HFO1234yf有轻微的可燃性, 但与 R152a相比要小很多。到目前为止, 杜邦公司和霍尼韦尔公司做了一系列和可燃性有关的实验, 其中包括: 极限可燃浓度 (LFL和 UFL), 点燃所需的最低能量, 燃烧速度, 可燃性指数, 静态引燃实验和烟雾扩散点燃实验等。所有的实验结果都是正面的, 尚未有负面的可燃性结果报道, 见表 5。

表 5 HFO 1234yf的可燃性测试结果

|            |           | 热表面     |          |          |
|------------|-----------|---------|----------|----------|
|            |           | 550℃ 微红 | 880℃ 樱桃红 | >900℃ 橙色 |
| HFO 1234yf | 无油喷洒      | 未点燃     | 未点燃      | 未点燃      |
|            | 无油与空气混合   | 未测试     | 未点燃      | 未点燃      |
|            | 与 PAG 油混合 | 未点燃     | 未点燃      | 点燃       |
| R134a      | 无油喷洒      | 未点燃     | 未点燃      | 未点燃      |
|            | 无油与空气混合   | 未测试     | 未点燃      | 未点燃      |
|            | 与 PAG 油混合 | 未点燃     | 未点燃      | 点燃       |

与二氧化碳相比, 它最大的好处是和目前系统零件的兼容性, 这也是汽车制造商和零部件供应商感兴趣的原因。在今年 6 月于美国凤凰城举办的第 11 届 SAE 替代制冷剂研讨会上, 众多的汽车厂商都交流了对 HFO1234yf的研究结果, 包括系列的系统台架实验和整车性能实验。由于它仅需对系统的匹配做少量的调整, 系统变化所带来的成本增加会小于 50 美元。

由于涉及毒性的全部实验将于 2008 年 8 月底全部结束<sup>[9]</sup>, 整车上的耐久性实验也将在今年晚些时间结束, 所以目前还没有相关的结论, 对 HFO1234yf的使用前景还不是十分清晰。

2 后记

全球汽车空调替代制冷剂的研究还在继续, 人们对候选的三种替代制冷剂的看法也褒贬不一。但随着 2011 年的邻近, 几乎所有的汽车制造商都将在今

年的 10 月之前作出选择。不论最后的结果如何, 这都是人类面对共同的困难所采取的一致行动, 也是人类为了环境而作出的共同努力。

参考文献

[1] Pettersen J Lorentzen G. A new efficient and environmentally benign system for automobile air-conditioning [J]. SAE Trans 1993 102 5 pp 135-145

[2] Petter Nekså (Senior Research Scientist SINTEF Energy Research NORWAY), Frank Wolf (Vice President OBRIST Engineering GmbH, AUSTRIA). R744 the Global Solution Advantages & Possibilities [http://www.vda-wintermeeting.de/fileadmin/downloads/2007/9-FrankWolf\\_Dr\\_PetterNeksa.pdf](http://www.vda-wintermeeting.de/fileadmin/downloads/2007/9-FrankWolf_Dr_PetterNeksa.pdf)

[3] Harry Eustice GM. Assessment of Alternative Refrigerants Assessment of Alternative Refrigerants for EU Regulations <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2008/harryeustice.pdf>

[4] Mahmoud Ghodbane (Ph.D. Delphi), Hans Femqvist (Volvo). 2003 SAE Alternative Refrigerant Symposium <http://www.sae.org/altrefrigerant/presentations/pres-ghodbane.pdf>

[5] Karen Thundiyil (United States Environmental Protection Agency). SNAP and Section 609 Update <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2008/karenthundiyil.pdf>

[6] Barbara H. Minor (Engineering Fellow, DuPont Fluoroproducts). DuPont Next Generation Refrigerant MAC Global Industry Solution <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2006-barbarahminor.pdf>

[7] Ineos Fluor Auto AC-1 Development Updates <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007ac1.pdf>

[8] Mark Spatz (Honeywell), Barbara Minor (DuPont). HFO-1234yf: A Low GWP Refrigerant For MAC [http://www.vda-wintermeeting.de/fileadmin/downloads/2008/presentations/Barbara\\_Minor\\_DuPont\\_Mark\\_Spatz\\_Honeywell.pdf](http://www.vda-wintermeeting.de/fileadmin/downloads/2008/presentations/Barbara_Minor_DuPont_Mark_Spatz_Honeywell.pdf)

[9] Mark Spatz (Honeywell), Barbara Minor (DuPont). HFO-1234yf Low GWP Refrigerant - A Global Sustainable Solution For Mobile Air Conditioning <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2008/markspatz.pdf>

上海市冷协成立专家委员会

[本刊讯] 上海市冷冻空调行业协会在中秋佳节前夕借座杏花楼酒家宣布成立专家委员会。专家委员会是在原协会顾问团(智囊团)基础上新增聘 14 位行业资深专家组成。新增专家中包括岳孝方、吴兆琳、谢晶、陈江平、陈怀琴、孙文哲、张华、顾安忠、夏仰

玲、徐文华、童杏生、刘传聚、何广钊、张旭等。当天新老委员齐聚一堂, 共庆佳节。行业协会领导张瑞康, 邵乃宇, 朱勤雄, 刘俊飞等出席并致辞。会上任命董天禄, 卢士勋为本届专家委员会主、副主任委员。