



不饱和氟化烯烃及其混合 制冷剂应用研究的最近 进展与成果(续前)

中国建筑科学研究院 汪训昌[☆]

Recent progress and achievement in applied research of HFO and its mixtures (continued)

By Wang XunChang[★]

★ China Academy of Building Research, Beijing, China

①

2.6 DuPont 公司对 HFO 混合制冷剂产品的研发

近年来, DuPont 公司选定了以 HFO-1234yf 为主体的不饱和氟化丙烯同分异构体, 针对量大面广的冷水机组、家用与商用空调和热泵产品, 研发了替代 R134a, R123 与 R410A 的临时代号为 DR 系列和 XP10 的中等 GWP 值与极低 GWP 值的混合制冷剂, 并进行了理论 COP_{theo} 、理论 VCC_{theo} 、

TEWI 的计算、分析和评价。

2.6.1 Kontomaris 的研究

Kontomaris 介绍了用 HFO-1234yf 与 XP10 替代目前中压离心式冷水机组中的 R134a 和用 DR-2 替代低压离心式冷水机组中的 R123 的解决方案^[32] (出于保护商业利益的需要, 文献[32]中尚未说明这些混合替代制冷剂的组分与质量分数比)。表 20 列出了这些制冷剂的基本特性参数。

表 20 在冷水机组中一些制冷剂的基本特性参数

	R134a	HFO-1234yf	XP10	R123	DR-2
分子式	$CH_2=CF_3$	$CF_3CF=CH_2$	共沸混合物	$CHCl_2CF_3$	尚未透露
毒性分级 ¹⁾	A	A	A(预期)	B	TBD
可燃性 ¹⁾	无	2L	无	无	无
ODP	0	0	0	0.020	0
GWP	1 430	4	接近 600	77	大约 10
临界温度 $t_{cr}/^{\circ}C$	101.1	94.7	97.5	183.7	171.3
临界压力 p_{cr}/MPa	4.06	3.38	3.82	3.67	2.90
泡点温度 $t_b/^{\circ}C$	-26.1	-29.5	-29.2	27.85	33.4
滑移温度/ $^{\circ}C$			可忽略		
COP_{theo} ²⁾	5.868	5.724	5.794	6.154	6.043
VCC_{theo} ²⁾ /(kJ/m ³)	2 630.16	2 517.08	2 708.6	410.45	323.14

1) 参照 ASHRAE 34 标准;

2) 蒸发温度 4.44 $^{\circ}C$, 冷凝温度 37.78 $^{\circ}C$, 过冷度 5.55 $^{\circ}C$, 过热度 5.55 $^{\circ}C$, 压缩机效率 80%, 忽略管路压降。

从表 20 不难看出, XP10 的 GWP 值近似为 600, 但它的 COP_{theo} 和 VCC_{theo} 优于 HFO-1234yf, 价格较低, 无须对冷水机组作结构改造, 适合在逐步削减 HFC 生产与消费的初期、在现有中压 R134a 离心式冷水机组中进行直接充注替代。HFO-1234yf 的 $GWP=4$, 在中压冷水机组内的 COP_{theo} 和 VCC_{theo} 值略低于 R134a, 适合对中压离心式冷水机组内的 R134a 进行直接替代, 但在机组结构和润滑油选用上还需作一些优化设计。DR-2 的 $GWP \approx 10$, 虽其 COP_{theo} 值比 R123 略小,

但其 VCC_{theo} 值却比 R123 小了 22%, 若要用 DR-2 替代目前低压离心机组中所使用的 R123 制冷剂, 其冷水机组结构必须重新改造设计。

为了更详细分析这些替代方案对全球变暖的影响, Kontomaris 将冷水机组在其使用寿命期内各种间接的温室气体(GHG)排放分为 6 种来分

①☆ 汪训昌, 男, 1936 年 3 月生, 研究生, 研究员
100013 北京市北三环东路 30 号
(010) 64518055
E-mail: xunchangwang@263.net.cn
收稿日期: 2012-02-01

析。因为在这 6 种 GHG 排放中,运行能耗所带来的 GHG 排放 EM_{NRG} 、寿命期内制冷剂排放 EM_{RFG} 和设备寿命期结束时的制冷剂排放 EM_{EOLrf} 通常是冷水机组用于空调时所造成的变暖影响,对全球气候变暖起着支配作用,故人们把这 3 种排放的全球变暖作用叠加起来作为一种综合指标,称为全球当量变暖影响 $TEWI$ (total equivalent warming impact)。它是一种类似 $LCCP$ 的较容易计算的综合评价指标。

$$TEWI = EM_{\text{NRG}} + EM_{\text{RFG}} + EM_{\text{EOLrf}} \quad (22)$$

其中运行能耗所带来的 GHG 排放 EM_{NRG} 可用下式计算:

$$EM_{\text{NRG}} = CI \cdot E \quad (23)$$

式中 CI 为碳强度(carbon intensity),是一种表征在使用电力时对全球变暖影响的常用指标,随不同区域、季节、时间而变化; E 为冷水机组在其寿命期内的耗电量。从 World Resource Institute 2006 年所编写的手册中可查到不同国家的平均 CI 值,采用(CO_2 当量) $\text{kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 为单位,如冰岛的 CI 值为 0,印度的 CI 值为 $0.9328 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$,博茨瓦纳(Bostwana)的 CI 值为 $1.8426 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 。在文献[32]中 Kontomaris 使用了瑞士的 CI 值($0.0150 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$)和中国的 CI 值($0.8445 \text{ kg}/(\text{kW} \cdot \text{h})$),分别作为低 CI 和高 CI 水平的代表。而冷水机组在其寿命期内的耗电量 E 可用下式来估算:

$$E = P \cdot HRS \cdot N \quad (24)$$

式中 P 为冷水机组的平均电功率; HRS 为每年运行时间; N 为寿命期。根照文献[33], HRS 与 N 分别假设为 2125 h/a 和 30 a 。为便于估算,平均电功率 P 又可分解为两部分:

$$P = P_{\text{ch}} + P_{\text{cd}} \quad (25)$$

式中 P_{ch} 为用于非冷凝器冷却(如工质的压缩、工质的循环等)的功率; P_{cd} 为冷凝器水泵和冷却塔风机的电功率。

冷水机组的能效与电耗随冷却速率而变化,一般地讲,为了以适宜的能效来满足每天和每季的冷负荷需要,冷水机组以变化的制冷速率运行,但在给定制冷剂条件下能效随制冷量与设计参数(如压缩机效率、回收膨胀能的透平循环的变更、换热器的设计、表面积与逼近温度等)而变化。在缺乏冷水机组测量数据的情况下,候选替代制冷剂的实际

COP_s 可通过调整正在使用的(incumbent)制冷剂的实际 $COP_{s,i}$ 值和表 20 中的理论 COP_{theo} 来估算:

$$COP_s = COP_{s,i} \frac{COP_{\text{theo},c}}{COP_{\text{theo},i}} \quad (26)$$

式中 $COP_{\text{theo},c}$ 和 $COP_{\text{theo},i}$ 分别为候选替代制冷剂和正在使用的制冷剂的理论 COP ,可由表 20 查取。

P_{ch} 用下式估算:

$$P_{\text{ch}} = \frac{Q_{\text{evap}}}{COP_s} \quad (27)$$

式中 Q_{evap} 为制冷量, kW , 文献[33]中取 $Q_{\text{evap}} = 3517 \text{ kW}$ (1000 rt)。

P_{cd} 按照 Oak Ridge National Laboratory (1997) 的 AFEAS 研究报告附录 F 中的公式来估算:

$$P_{\text{cd}} = 0.02206 Q_{\text{evap}} \left(1 + \frac{1}{COP_s}\right) \quad (28)$$

冷水机组运行寿命期内制冷剂损失排放的变暖影响 EM_{RFG} 按下式来估算:

$$EM_{\text{RFG}} = M_r \cdot S_{\text{ANN}} \cdot N \cdot GWP \quad (29)$$

式中 M_r 为制冷剂的充灌量, kg ; S_{ANN} 为每年这种充灌量的排放量或补给量的百分比。R134a 与 R123 的代表性充灌量可取文献[33]中对应大容量(3517 kW (1000 rt))离心式冷水机组的数值(分别为 $0.32, 0.35 \text{ kg/kW}$)。在缺乏实际数据的情况下,候选替代制冷剂的充灌量 M_r 可根据表 20 中的 VCC_{theo} 和正在使用的制冷剂的充灌量 $M_{r,i}$ 数值来估算:

$$M_r = M_{r,i} \frac{VCC_{\text{theo},i}}{VCC_{\text{theo},c}} \quad (30)$$

全年排放率(S_{ANN})的一些代表性数值可以在文献[33~35]中查到。最近几十年来通过改进设备与操作方式,这种排放率已经得到显著降低。文献[32]中探讨了低 S_{ANN} ($0.5\%/a$) 和高 S_{ANN} ($5\%/a$) 的情况,但是没有考虑低压制冷剂与中压制冷剂在年排放率上可能存在的差异。

冷水机组在寿命期结束时的制冷剂排放的变暖影响 EM_{EOLrf} 按下式来估算:

$$EM_{\text{EOLrf}} = M_r \cdot S_{\text{EOL}} \cdot GWP \quad (31)$$

式中 S_{EOL} 为所排放制冷剂占充灌量的百分比,一些代表性数值可以在文献[33~35]中查到。文献[32]虽然探讨了 S_{EOL} 对于低的年排放率($0.5\%/a$) 和高的年排放率($5\%/a$) 两种情况的关系,但并没有考虑低压与中压制冷剂在寿命期结束时损失率可能存在的差异。

$TEWI$ 四种情景的计算结果(在图 18~21

中,均以 R134a 离心冷水机组在高用电碳强度和高制冷剂排放下的最大 *TEWI* 值为基准(100%),图中 *RFG* 表示由于制冷剂泄漏所造成的气候影响在 *TEWI* 最大指标中所占的比率,*NRG* 表示由于冷水机组运行耗电所引起的 CO_2 排放对气候的影响在 *TEWI* 最大指标中所占的比率):

1) 在高用电碳强度和高制冷剂排放的条件下(见图 18)

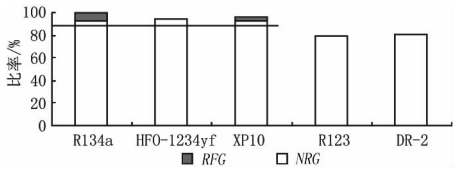


图 18 高用电碳强度、高制冷剂排放时的计算结果

用 XP10 和 HFO-1234yf 替代 R134a 的离心式冷水机组,其 *TEWI* 最多只能降低 2%~5%;用 DR-2 替代 R123 的离心式冷水机组,其 *TEWI* 反而可能升高 1%。

2) 在高用电碳强度和低制冷剂排放的条件下(见图 19)

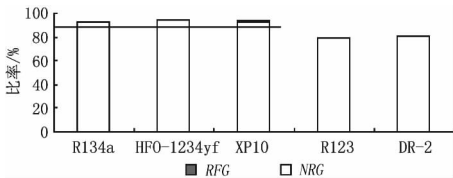


图 19 高用电碳强度、低制冷剂排放时的计算结果

当用 XP10 与 HFO-1234yf 替代中压离心式冷水机组中的 R134a 时,其 *TEWI* 增大 1%~2%;用 DR-2 替代低压离心式冷水机组中的 R123 时,其 *TEWI* 也增大 1%。

3) 在低用电碳强度和高制冷剂排放的条件下(见图 20)

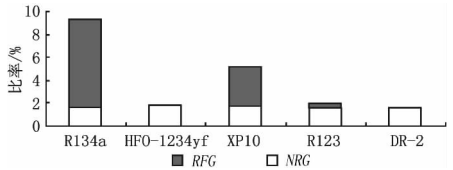


图 20 低用电碳强度、高制冷剂排放时的计算结果

当用 XP10 替代 R134a 时,其 *TEWI* 可降低 4%;用 HFO-1234yf 替代 R134a 时,其 *TEWI* 可降低 7.5%;用 DR-2 替代 R123 时,其 *TEWI* 可降低 0.5%。

4) 在低用电碳强度和低制冷剂排放的条件下(见图 21)

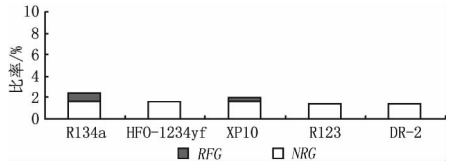


图 21 低用电碳强度、低制冷剂排放时的计算结果

当用 XP10 替代 R134a 时,其 *TEWI* 只降低 0.4%;用 HFO-1234yf 替代 R134a 时,其 *TEWI* 会降低 0.8%;用 DR-2 替代 R123 时,其 *TEWI* 反而增大 0.1%~0.2%。

从上述比较分析不难看出,单纯地追求 *GWP* 值的最小化,不一定会导致替代制冷剂用于冷水机组时有最低的 *TEWI*。

2.6.2 Leck 的研究

Leck 针对住宅与轻型商用空调与热泵产品,用 HFO-1234yf 作为替代主体,以 R410A 为替代基准,比较了四种低 *GWP* 值的混合制冷剂的替代方案^[36]。他首先比较了以 R410A 为基准线的理论模拟(制冷循环计算)性能系数,如表 21 所示。

表 21 对一些候选制冷剂所模拟的(制冷循环计算)性能比较

制冷剂候选物	GWP(按照 AR-4 评估报告数据)	滑移温度/ K	排气温度/ °C	制冷量变化(相对于 R410A)/%	COP 变化(相对于 R410A)/%	可燃性分级
R410A	2 088	约 0.1	81	0	0	1
R32	675	0	102	102	0.3	2L
R134a	1 430	0	64	-55	8.4	1
HFO-1234yf	4	0	55	-57	5.6	2L
DR-11	约 600	0	59	-54	7.0	1
DR-4	约 300	约 5	78	-18	1.3	2L
DR-5	约 500	约 1	89	0	0.8	2L

注:计算工况为蒸发温度 7 °C,冷凝温度 47 °C,过冷度 12 °C,过热度 3 °C,压缩机效率 70%。

表 21 中给出了四种临时牌号为 HFO-1234yf, DR-11, DR-4, DR-5 制冷剂的数据。为了保护公司商业机密,作者没有给出后三种替代制冷剂的组分

与质量分数比,连所给出的 *GWP* 值也是近似的。但从所给出的近似 *GWP* 值来估计,它们都是 HFO-1234yf 与 R32 的混合制冷剂。对于 DR-11,

HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比大概为 10% : 90%;对于 DR-4,质量分数比大概为 55% : 45%;对于 DR-5,质量分数比大概为 25% : 75%。

上述四种候选替代制冷剂正在几家商业制造厂家的各种类型设备中进行测试,其中包括在标定工况下在环境小室中的直接充注试验。作者在文中给出的直接充注试验数据,主要引自东芝开利和 LG 电气的测试结果。

2.6.2.1 对 HFO-1234yf 的直接充注试验和修改后的测试

在 R410A 系统中,在 JRAIA 标准工况下,采用纯 HFO-1234yf 制冷剂进行了三轮试验:1) 在 2.8 kW 额定制冷量和 3.2 kW 额定制热量的商用小型分体式空调/热泵机组中,在环境小室内进行直接充注测试;2) 修改此机组,用一台比原来容量大 211%的压缩机替换后的测试;3) 改用 4 kW 名义制冷量(R410A)的系统的测试。除了采用更大的水泵流量外,该机组有更大的冷凝器和蒸发器,并改进了流动方式。图 22 总结归纳了这三轮试验的结果。

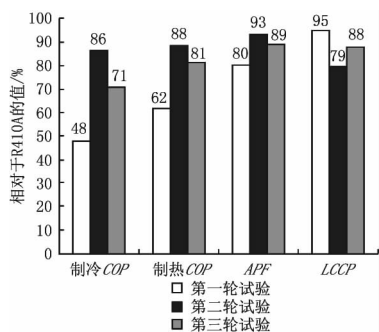


图 22 2.8 kW 和 4 kW 高性能小型分体式空调/热泵型 HFO-1234yf 机组试验的结果

在 2.8 kW 额定制冷量和 3.2 kW 额定制热量的商用小型分体式空调/热泵机组中的直接充注试验表明,HFO-1234yf 的制冷 COP 降低了 52%;制热 COP 降低了 38%;APF 降低了 20%;只有 LCCP 改善了 5%。

在第二轮试验中,制冷 COP、制热 COP、APF 虽有了明显提高,但仍未达到 R410A 的基准线,只有 LCCP 比采用 R410A 时改善了 21%。

在第三轮试验中,制冷 COP、制热 COP、APF 虽比第一轮试验有明显提高,但提高的幅度比不上第二轮试验,并仍未达到 R410A 的基准线;LCCP 的改善只有 12%,比不上第二轮试验的 21%。

因此,他得出结论:“HFO-1234yf 并不是住宅与轻型商用空调与热泵产品中 R410A 的理想或合适的替代制冷剂。”

2.6.2.2 没有对 DR-11 进行对比测试

原因是:DR-11 的 GWP $\approx$ 600,虽然其理论 COP 比 R410A 基准线高了 7%,但其理论容积制冷量却比 R410A 基准线降低了 54%,几乎与纯 HFO-1234yf 的 COP 提高量与容积制冷量的降低量接近。基于上面对纯 HFO-1234yf 的三轮试验结果的分析,决定在这种系统中不再对 DR-11 进行测试,而继续进行一些有较高容积制冷量的候选工质的试验。

2.6.2.3 关于 DR-4 与 DR-5 的对比测试

先对 DR-4 与 DR-5 在类似的 R410A 系统中进行纯粹的直接充注试验,图 23 总结归纳了试验结果,图中给出了制冷 COP、制热 COP、全年性能系数 APF 及 LCCP 相对于 R410A 的百分比。在制冷 COP、制热 COP 与 APF 三个指标上,DR-5 都有 1%~4%的提高;而 DR-4 却降低了 3%~10%;而在 LCCP 指标上,DR-5 比 R410A 改善了 24%,DR-4 只改善了 21%。因此可以认为,虽然 DR-5 的 GWP $\approx$ 500,比 DR-4 的 GWP($\approx$ 300)高了 200,但是从这四项指标的对比结果来看,DR-5 全面优于 DR-4。

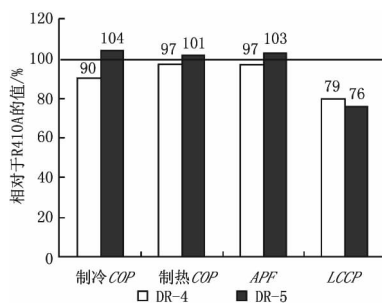


图 23 在 2.8 kW 的空调/热泵机组中 DR-4 与 DR-5 和 R410A 的比较

系统性能测试结果表明,DR-5 在这种系统中可以用直接充注方法进行替代,并且制冷 COP、制热 COP 和 APF 均稍优于 R410A,同时 GWP 比 R410A 减小了 76%。

DR-4 的 GWP 值虽然不到 300,比 R410A 减小了 86%,但其却有接近 5 K 的滑移温度,如果采用逆流换热器或加大换热器传热面积,或许能获得较高性能的系统。当然这种修改设计试验将会花

费更多的时间与金钱。

2.6.2.4 不同设备大小对 DR-5 的直接充注性能的影响

Leck 还给出了在 2.8, 4, 7.1 kW 制冷量的 R410A 空气源热泵系统中所进行的直接充注试验的对比结果, 见图 24 与图 25。

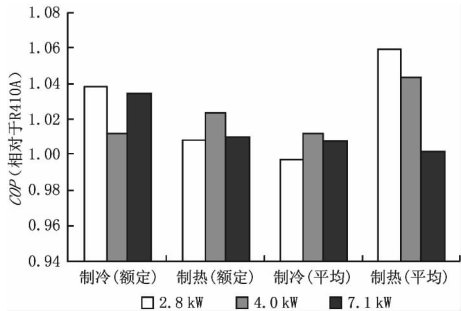


图 24 在不同制冷量的机组中, DR-5 与 R410A 基准线性能系数的比较结果

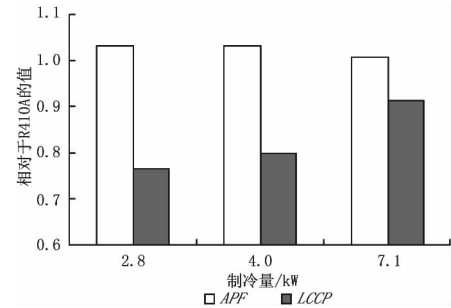


图 25 DR-5 的环境影响(LCCP 与 APF)与所试验设备大小的关系

由图 24 可以看出, 在大多数试验工况下, DR-5 的性能优于 R410A。在某些低负荷条件下, 当系统不一定在其优化设计点运行时, 如在一次试验中, DR-5 的 COP 稍低于 R410A。而在其他工况下, DR-5 的 COP 都比 R410A 高 1%~6%。

由图 25 可以看出, 在三个系统中, DR-5 的 APF 稍好于 R410A; LCCP 都显著优于 R410A, 改善了 9%~24%; 在制冷量最大(7.1 kW)的系统中, 性能改进得最少。

Leck 通过在 R410A 分体式空气源热泵系统

中进行各种直接充注试验, 不但说明了低 GWP 值的 DR-5 混合制冷剂是一种可替代 R410A 的制冷剂, 其系统性能相当或略优于 R410A 系统, 而且还证明了空调热泵系统影响全球变暖的是两项指标, 即既要比较其所用制冷剂的 GWP 值, 还要看采用这种制冷剂后的系统能效, 它是影响 GHG 间接排放的指标, 所以提倡在选择与配置混合制冷剂时走“折中路线”。并告诫人们, 若把 GWP 值作为选择制冷剂的唯一指标, 将会误导人们选择那些总的碳排放影响不是最好的制冷剂, 因此不利于全球气候变化。

2.7 Honeywell 公司对 HFO 混合制冷剂产品的研发

从已发布的信息看, Honeywell 公司目前的低 GWP 值 HFO 替代的特点是: 1) 考虑了以 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze 两种不饱和氟化丙烯同分异构体为主体的混合制冷剂; 2) 目前只报导了该公司在商用大型冷藏与冷冻柜和小型冷藏售货机领域的研发产品。

2.7.1 能让人进入的大型商用冷藏与冷冻柜产品

Yana Motta 与 Spatz 的研究重点在于解决 R404A 的替代, 旨在讨论减少超市制冷应用中的碳足迹, 其研究对象为低温、中温制冷设备, 室外温度变化范围为 13~35.0℃, 箱柜温度变化范围为 -26~10℃^[37]。

他们介绍了 Honeywell 公司针对商业制冷中目前在用的制冷剂 R404A, R22, R134a, R410A 所提出的 N 系列和 L 系列两种替代方案。其中 N 系列替代制冷剂都是 HFO 混合制冷剂, HFO 的质量分数较小, 故其 GWP 值仍在 600~1 300 之间, 安全分级属于 A1 级; L 系列替代制冷剂是 HFO-1234yf, HFO-1234ze 及其混合制冷剂, HFO 的质量分数较大, 其 GWP 值在 4~500 之间, 安全分级属于 A2L 级。表 22 给出了各种替代制冷剂的厂家临时牌号。

表 22 Honeywell 公司制冷剂的替代方案

目前在用制冷剂	N 系列	L 系列
R404A, GWP=3 922	N-40(HFO 混合制冷剂), GWP≈1 300 (用于改造) N-20(HFO 混合制冷剂), GWP≈1 000 (用于新设备)	L-40(HFO 混合制冷剂), GWP≈200~300
R22, GWP=1 810	N-20(HFO 混合制冷剂), GWP≈1 000	L-20(HFO 混合制冷剂), GWP<150
R134a, GWP=1 430	N-13(HFO 混合制冷剂), GWP≈600	L-YF(HFO-1234yf), GWP=4 L-ZE(HFO-1234ze), GWP=6
R410A, GWP=2 088		L-41(HFO 混合制冷剂), GWP<500

文献[37]给出了对比测试的系统组成、试验步骤与运行工况, 将获得的数据输入 REFPROP NIST 数据库^[38]中进行了统一计算分析。表 23 给出了在室外温室为 35 ℃、箱内温度为-26 ℃的情

况下, 四种制冷剂相对于 R404A 的低温试验对比结果。表 24 给出了在室外温室为 35 ℃、箱内温度为-2 ℃的情况下, 四种制冷剂相对于 R404A 的中温试验对比结果。

表 23 一些低温测试(与 R404A 相比)结果

	R407A (A1,GWP=2 107)	R407F (A1,GWP=1 825)	N-40 (A1,GWP≈1 300)	N-20 (A1,GWP<1 000)
制冷量/%	88	98	100	80
效率/%	103	106	109	102
质量流量/%	61	62	72	61
排气温度/℃	126. 8	129. 2	124. 0	109. 6
吸气压力/%	76	84	86	67
等熵效率/%	122	129	114	116
容积效率/%	92	92	97	97
改造意见	需关闭热力膨胀阀 (2. 5 圈)	需关闭热力膨胀阀 (2. 5 圈)	接近于直接充注; 可能需要 把热力膨胀阀关小	需要更换新的热力膨胀阀

表 24 一些中温测试(与 R404A 相比)结果

	R407A (A1,GWP=2 107)	R407F (A1,GWP=1 825)	N-40 (A1,GWP≈1 300)	N-20 (A1,GWP<1 000)
制冷量/%	92	103	102	82
效率/%	99	105	105	99
质量流量/%	70	71	79	65
排气温度/℃	67. 5	90. 8	83. 6	79. 9
吸气压力/%	86	89	93	70
等熵效率/%	110	110	107	116
容积效率/%	96	98	98	100
改造意见	需关闭热力膨胀阀 (3. 75 圈)	在直接充注时维持小的 过热度; 需关闭热力 膨胀阀(2. 5 圈)	在直接充注时维持小的 过热度; 需关闭热力 膨胀阀(1. 6 圈)	需要更换新的热力膨胀阀

从表 23 与表 24 可以看出, R407F 制冷剂的 GWP 比 R404A 小 50%, 比 R407A 小 15%。R407F 的制冷效率高于 R404A 和 R407A(提高了 5%~6%), 工作压力与排气温度均有所降低, 是一种有价值的替代制冷剂, 可减小目前系统总的环境影响。

致(如排气温度低于要求的最高温度(130 ℃)); L-40 系统的等熵效率比 R404A 高, 并且有合理的容积效率。L-40 制冷剂轻微可燃, 被 ASHRAE 34-2010 标准划分为 A2L 级, 可考虑用于允许使用轻微可燃性制冷剂的系统中。

表 25 L-40 (与 R404A 相比)的测试结果

	L-40(A1,GWP<300)	
	低温 (室外 36 ℃, 箱内-26. 1 ℃)	中温 (室外 35 ℃, 箱内 2 ℃)
制冷量/%	97	96
效率/%	106	101
质量流量/%	61	63
排气温度/℃	118. 2	85. 7
吸气压力/%	85	85
等熵效率/%	111	110
容积效率/%	92	97
改造意见	采用新设备, 可燃, 需用较短的连接管线	采用新设备, 可燃, 需用较短的连接管线

2.7.2 小型制冷设备的低 GWP 值的替代物

N-40 和 N-20 制冷剂的 GWP 值分别比 R404A 减小 65%和 75%;对目前的 R404A 设备稍作或不作修改就可以使用 N-40 制冷剂, 在低温与中温工况下其效率相对于 R410A 分别提高了 9%与 5%。N-20 制冷剂在新设备中应用时需要采用新的热力膨胀阀, 在低温与中温工况下其效率相对于 R404A 分别提高了 2%和降低了 1%。试验证明这两种混合制冷剂的直接排放影响(GWP)有重大降低, 间接排放影响(能耗)也略有改善, 只要对设备稍作修改, 就可明显降低对全球环境变暖的影响。

Yana Motta 等人采用一台冷藏售货柜机对 R134a, HFO-1234yf 和 HFO-1234ze 进行了对比试验研究^[39]。原来的 R134a 系统由管肋式换热器、活塞式压缩机和热力膨胀阀组成。当采用 HFO-1234yf 作对比试验时, 为了与 R134a 系统有相同的过热度, 要求使用针阀作膨胀器件。当采用 HFO-1234ze 作对比试验时, 不但要求采用针阀作

采用 GWP 值只有 200~300 的 L-40(HFO 混合制冷剂)来替代 R404A, GWP 可减小 99%。表 25 给出了 L-40 在低温和中温两种运行工况下的一些测试结果。在与 R404A 的制冷能力近似相等的情况下, 采用 L-40 时可使效率提高 6%;工作压力与压缩机排气温度等重要参数与 R404A 系统一

膨胀器件,还要采用排气量增大 75% 的压缩机。故对于 HFO-1234ze 的对比试验,所采用的是在市场上购买的比 R134a 压缩机容量更大的压缩机。

他们在进行装填式系统试验之前先进行了制冷剂/润滑油溶解性试验和箱柜降温试验,采用 ISO 10 POE 油作润滑油,分别与 R-134a, HFO-1234yf 和 HFO-1234ze 配对,在 -25~70 ℃ 的运行温度下,分别在 105, 125, 75 kPa 压力下进行了制冷剂/润滑油的黏性测试。测试结果表明, HFO-1234ze 与这种润滑油的溶解性比 R134a 稍好,而 HFO-1234yf 的溶解性与 R134a 近似相同。从而得出结论:不论使用 HFO-1234yf 还是 HFO-1234ze,这种润滑油的特性不受影响。

在目前的售货机系统设计条件下,对 R134a 制冷剂和直接充注替代的 HFO-1234yf 制冷剂进

行了对比测试,按照 ASHRAE 32.1 标准的要求进行了一个周期为 24 h 的标准周期评价。类似于降温试验,发现 R134a 与 HFO-1234yf 系统的性能没有显著不同。事实上,在这些测量的试验不确定范围内, HFO-1234yf 系统的能耗稍高(高了 1.5%)。具体数据如表 26 所示。可以看出, HFO-1234yf 的性能与 R134a 相当。如果再配置吸气管/液态管换热器,使用较小充灌量的毛细管,就可能获得更好的性能。

表 26 运行 24 h 的周期评价总结			
	24 h 的制冷功耗/ (kW·h)	开机运行的 百分比/%	56 个瓶子的平均 温度/℃
R134a	7.14	68.4	1.4
HFO-1234yf	7.25	67.5	1.3

表 27 给出了装填式系统试验结果的评价总结。

工质/测试		整个系统				换热器				
		与 R134a 之比/%			与 R134a 之比/%		排气温度/ ℃	饱和吸气管 线温升/℃	蒸发器饱和 温升/℃	冷凝器饱和 温降/℃
		制冷量	COP	质量流量	冷凝温度	蒸发温度				
R134a	效率测试	100	100	100	100	100	82	0.3	1.1	0.2
	制冷量测试	100	100	100	100	100	91	0.5	1.1	0.2
HFO-1234yf	效率测试	105	99	127	105	112	95	0.6	1.5	0.3
	制冷量测试	102	98	119	104	106	84	0.6	1.4	0.2
HFO-1234ze	效率测试	113	93	125	104	112	87	0.5	2.7	0.3
	制冷量测试	111	91	123	103	109	97	0.5	2.6	0.3

从表 27 不难看出,从整个系统来看, HFO-1234yf 与 HFO-1234ze 的效率测试所获得的制冷量分别比 R134a 提高了 5% 与 13%, COP 分别比 R134a 降低了 1% 与 7%; 它们的制冷量测试所获得的制冷量分别比 R134a 提高了 2% 与 11%, COP 分别比 R134a 降低了 2% 与 9%。故 HFO-1234yf 被确认为 R134a 的极好替代制冷剂。试验得出的制冷量与效率的偏差都在试验不确定度范围内。由于对 HFO-1234ze 制冷剂采用了较大的压缩机,因此其制冷量平均增大了 12%,而效率平均降低了 8%。如果今后针对 HFO-1234ze 的特性来设计压缩机,预计能解决 HFO-1234ze 效率降低的问题。

从表 27 对换热器的分析来看, HFO-1234yf 与 HFO-1234ze 制冷剂都比 R134a 有稍高的冷凝温度与蒸发温度。冷凝温度较高表明在设计上可能需作某些改进;蒸发温度较高说明需要采用更大的质量流量来改善管内传热。此外,从蒸发器的饱和温降来看,这两种 HFO 制冷剂与 R134a 有明显差异,特别是 HFO-1234ze。这表明需要对蒸发器的设计作某些修改来进一步改进性能。

表 27 评价总结

- 他们的研究得出以下几点结论:
- 1) HFO-1234yf 与 HFO-1234ze 制冷剂和目前 R134a 冷藏售货机中所用的 POE 润滑油有良好的相溶性。
 - 2) 采用目前的售货机系统设计, HFO-1234yf 的性能与 R134a 差别不大,对压缩机稍作设计更改和采用吸气管/液态管(SL/LL)换热器有可能得到更好的效率。这就需要进一步研究 HFO-1234yf 的低排气温度与压缩比,有可能要像家用冰箱那样采用毛细管作膨胀装置和使用吸气管/液态管换热器。
 - 3) HFO-1234ze 的效率比 R134a 和 HFO-1234yf 低,这主要是由于蒸发器的压降损失和压缩机的性能恶化(因为吸气管与电动机是按 R134a 来选定的)。然而, HFO-1234ze 的 COP 为 R134a 的 1.11 倍,该效率高于以前一些研究中所提到的最低效率(R134a 的效率)^[40]。如果针对 HFO-1234ze 正确设计与选择压缩机,并对蒸发器作少量修改,就能弥补这种效率损失。
 - 4) 本次研究表明,采用 HFO 工质能够设计出低

环境影响的售货机系统,达到低 GWP 的直接排放和良好效率的间接排放。对这种应用的进一步研究应该包括其他的性能评价及适当的可燃性风险评估。

2.8 日本大金公司对用于固定空调制冷设备的低 GWP 值制冷剂的研究

Arimoto 等人发表了题为《用于固定空调与制冷设备并对环境友善的低 GWP 值制冷剂》的论文^[41]。他们的研究对象是住宅空调系统、商业制冷系统和商用售货机,所采用的低 GWP 值制冷剂是 HFO-1234yf。为了提高这种制冷剂的蒸汽压力,开发了 HFO-1234yf/R32 二元混合制冷剂;为了使制冷剂不可燃,开发了 HFO-1234yf/R134a 二元混合制冷剂,并确定了三种 GWP 值为 1 000

的三元不可燃混合制冷剂组合:R32/R125/HFO-1234yf, R125/HFO-1234yf/R134a 和 R32/HFO-1234yf/R134a。表 28 给出了系统运行工况。采用 REFPROP 9.0 程序进行了模拟计算^[42],表 29 与表 30 给出了住宅空调系统供冷和供热工况的模拟结果,图 26 给出了其供冷工况下 GWP 值、制冷能力与可燃性的关系。

表 28 系统运行工况

	蒸发温度/℃	冷凝温度/℃	过热温度/℃	过冷温度/℃	压缩机效率
空调的制冷循环	5	45	1	5	0.7
空调的制热循环	0	45	1	5	0.7
制冷的中温制冷循环	-10	40	20	5	0.7
制冷的低温制冷循环	-40	40	20	5	0.7
售货机的制冷运行	-10	70	10	1	0.7

表 29 住宅空调系统制冷循环模拟结果

制冷剂候选物	GWP (100 年时 间间隔)	可燃性	制冷 COP(相对 于 R410A)/ %	制冷量(相对 于 R410A)/ %	排气温度/℃	排气压力/MPa	蒸发压力/MPa	滑移温度/℃
R410A	2 088	1	100	100	72	2.73	0.93	0.1
R407C	1 774	1	104	70	69	1.86	0.59	4.8
R134a	1 430	1	108	44	60	1.16	0.35	
R32	675	2L	103	110	90	2.79	0.95	
HFO-1234yf	4	2L	103	41	50	1.15	0.37	
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 20% : 80%)	138	2L	103	63	63	1.73	0.56	7.2
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	272	2L	103	80	70	2.15	0.72	5.1
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 50% : 50%)	340	2L	102	87	73	2.32	0.79	3.6
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 70% : 30%)	474	2L	103	99	79	2.58	0.88	1.3
R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	574	1	105	44	54	1.21	0.38	0.0
R32/R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 35% : 52% : 13%)	980	1	105	72	74	1.89	0.60	5.0
R32/R125/HFO-1234yf (质量分数比为 15% : 25% : 60%)	979	1	102	65	61	1.82	0.60	5.8

表 30 住宅空调系统制热循环模拟结果

制冷剂候选物	GWP (100 年时 间间隔)	可燃性	制热 COP(相对 于 R410A)/ %	制热量(相对 于 R410A)/ %	排气温度/℃	排气压力/MPa	蒸发压力/MPa	滑移温度/℃
R410A	2 088	1	100	100	69	2.42	0.80	0.1
R407C	1 774	1	103	68	66	1.64	0.50	5.0
R134a	1 430	1	105	42	56	1.02	0.29	
R32	675	2L	102	109	87	2.48	0.81	
HFO-1234yf	4	2L	102	40	46	1.02	0.32	
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 20% : 80%)	138	2L	102	62	59	1.53	0.48	7.4
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	272	2L	102	79	66	1.91	0.62	5.3
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 50% : 50%)	340	2L	101	86	69	2.06	0.67	3.7
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 70% : 30%)	474	2L	102	98	75	2.29	0.76	1.3
R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	574	1	103	43	50	1.06	0.32	0.0
R32/R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 35% : 52% : 13%)	980	1	103	70	70	1.67	0.51	5.2
R32/R125/HFO-1234yf (质量分数比为 15% : 25% : 60%)	979	1	101	64	57	1.61	0.51	6.0

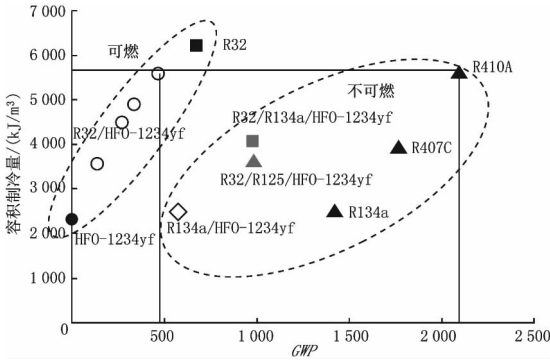


图 26 空调制冷时的性能比较

从表 29 与表 30 可以看出,采用纯 HFO-1234yf 替代 R410A,其制冷能力降低了 60%,排气温度降低了 23℃,排气压力降低了 1.4 MPa,蒸发压力降低了 0.48 MPa。因此必须针对 HFO-1234yf 的特性重新进行系统设计。

从表 29、30 和图 26 来看,只有 R32 与 HFO-1234yf 的质量分数比为 70% : 30% 的混合制冷剂的各项模拟结果较为接近 R410A 系统,这种混合制冷剂的 GWP 为 474,比 R410A 减小了 77%,但需解决其 1.3℃滑移温度的问题。同时还可看出,R32 与 HFO-1234yf 的质量分数比为 40% : 60% 和 50% : 50% 的混合制冷剂的各项模拟计算结果与 R407C 很接近,而 GWP 值可减小 80%~85%。

按照日本的 New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) P/J 的计划,大金空调部采用 R32/HFO-1234yf 二元混合制冷剂,在原来采用 R410A 的空调系统(标准制冷量为 4 kW)中作了对比测试。当改变混合制冷剂中 R32 的质量分数时,测得的制冷量随 R32 质量分数的增加而成比例增加,当 R32 的质量分数达到 30% 时,制冷量与 R410A 几乎相同(见图 27)。但由于换热器中的压力损失和温度梯度,其混合物的 COP 会比单纯使用 HFO-1234yf 更小。当 R32 的质量分数较小、标准制冷系统的流量很大时,COP 的降低幅度会更大。

为了改善 COP,他们尝试通过改进一些连接管和改变其他部件的直径来减小压力损失。依靠这种改进,当 R32 与 HFO-1234yf 的质量分数比提升为 50% : 50%,在供冷工况的中等供冷时,其 COP 可达到 R410A 的 95%。这就意味着,为了获得与 R410A 系统一样的制冷量,必须对系统作一些改进。即使 R32 与 HFO-1234yf 的质量分数比

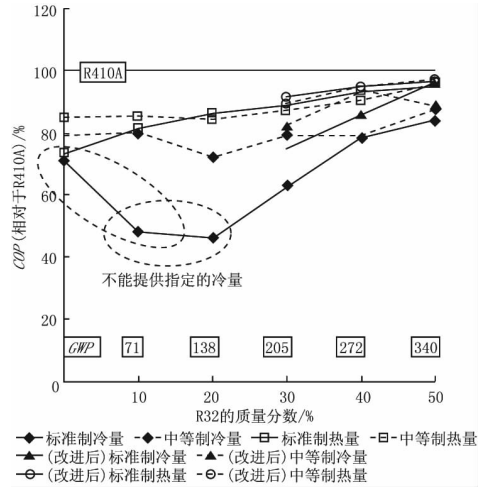


图 27 减小了压降的模型的模拟结果

达到 30% : 70%,也需要提高 COP 来达到标准制冷量。这表明选用略大一点的压缩机就有可能使 COP 与 R410A 系统相同。

此外,预计不只是房间空调器(RA)的性能,一些商用制冷系统的性能也可以用类似的方法通过减少压力损失来改善,因为商用制冷系统的管路比房间空调器更短。

表 31 与表 32 给出了一些商业制冷系统的循环模拟结果,模拟都是按照表 28 的中温与低温运行工况进行的。图 28 给出了一些制冷剂的制冷能力与排气温度的关系。

从表 31 与表 32 可以看出,当采用 R32 与 HFO-1234yf 的质量分数比为 50% : 50% 和 70% : 30% 的组合时,其混合制冷剂的中温与低温 COP 与制冷能力都优于 R404A,GWP 也有了显著降低,但其排气温度却有了很大的提升,滑移温度也增大。在商业制冷系统中若要用 R32/HFO-1234yf 二元混合制冷剂替代 R404A 制冷剂,则需从压缩机与蒸发器的结构设计上解决其排气温度高和滑移温度大的问题。

从图 28 可以看出,除 R32 外,其他制冷剂的低温制冷排气温度均高于中温制冷排气温度。

表 33 给出了商用售货机的循环模拟的一些结果。因为目前在售货机中主要使用 R134a 制冷剂,所以在表 33 中以 R134a 制冷剂作为比较的基准。可以看出,在售货机中用 HFO-1234yf 替代 R134a,其直接的 GHG 排放可减少 99.7%,但其 COP 和制冷能力却降低 10% 左右。如果要求使用不可燃制冷剂,采用质量分数比为 40% : 60% 的

表 31 中温制冷循环

序号	制冷剂候选物	GWP (100 年时 间间隔)	可燃性	制冷 COP(相对 于 R404A)/ %	制冷量(相对 于 R404A)/ %	排气温 度/℃	排气压 力/MPa	蒸发压 力/MPa	滑移温 度/℃
1	R404A	3 922	1	100	100	76	1.82	0.43	0.3
2	R407C	1 774	1	104	94	94	1.64	0.35	5.0
3	R134a	1 430	1	108	58	81	1.02	0.20	
4	R32	675	2L	100	151	129	2.48	0.58	
5	HFO-1234yf	4	2L	104	57	67	1.02	0.22	
6	R32/HFO-1234yf (质量分数比为 20% : 80%)	138	2L	106	87	83	1.53	0.34	7.4
7	R32/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	272	2L	103	111	94	1.91	0.44	5.3
8	R32/HFO-1234yf (质量分数比为 50% : 50%)	340	2L	102	120	99	2.06	0.48	3.7
9	R32/HFO-1234yf (质量分数比为 70% : 30%)	474	2L	101	136	110	2.29	0.54	1.3
10	R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	574	1	106	60	72	1.06	0.22	0.0
11	R32/R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 35% : 52% : 13%)	980	1	105	97	100	1.67	0.36	5.2
12	R32/R125/HFO-1234yf (质量分数比为 15% : 25% : 60%)	979	1	103	90	81	1.61	0.36	6.0

表 32 低温制冷循环

制冷剂候选物	GWP (100 年时 间间隔)	可燃性	制冷 COP(相对 于 R404A)/ %	制冷量(相对 于 R404A)/ %	排气温 度/℃	排气压 力/MPa	蒸发压 力/MPa	滑移温 度/℃
R404A	3 922	1	100	100	93	1.82	0.13	0.3
R407C	1 774	1	108	89	125	1.64	0.09	5.0
R134a	1 430	1	112	51	104	1.02	0.05	
R32	675	2L	106	168	194	2.48	1.18	
HFO-1234yf	4	2L	105	52	78	1.02	0.06	
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 20% : 80%)	138	2L	106	83	105	1.53	0.10	7.4
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	272	2L	107	114	125	1.91	0.13	5.3
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 50% : 50%)	340	2L	107	127	135	2.06	0.14	3.7
R32/HFO-1234yf (质量分数比为 70% : 30%)	474	2L	107	150	156	2.29	0.17	1.3
R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 40% : 60%)	574	1	107	54	88	1.06	0.06	0.0
R32/R134a/HFO-1234yf (质量分数比为 35% : 52% : 13%)	980	1	109	95	137	1.67	0.10	5.2
R32/R125/HFO-1234yf (质量分数比为 15% : 25% : 60%)	979	1	104	87	100	1.61	0.10	6.0

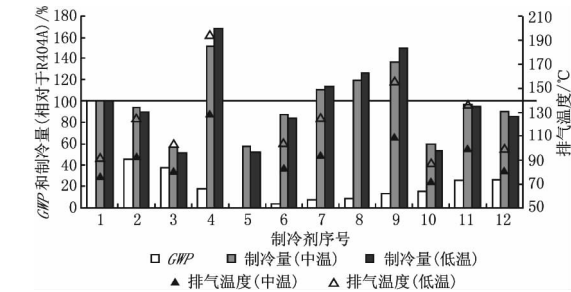


图 28 一些商用制冷系统的制冷循环模拟结果

R134a 与 HFO-1234yf 二元混合制冷剂对原来的 R134a 进行直接充注替代, 则其 GWP 值可从

1 430 降到 574, 但售货机的 COP 也会降低 6%, 制冷能力会降低 3%, 仍旧不太理想。

3 几点总结与认识

3.1 在全球气候变暖影响日益加剧的形势下, 推动不饱和氟化烯烃同分异构体制冷剂(HFO)及其混合制冷剂发展的主要动力是目前常用的氢氟烃(HFC)类制冷剂都有很长的大气寿命和很高的 GWP 值, 而天然工质 CO₂ 与氢烃(HC)的效率低或可燃性极高, 无法应用于人流密度很大、安全性要求又很高的固定式住宅与商用空调、热泵与制冷系统。

表 33 售货机的各种制冷剂的模拟计算结果比较

制冷剂候选物	GWP(100 年时间 间隔)	可燃性	制冷 COP(相对 于 R134a)/ %	制冷量(相对 于 R134a)/ %	排气温 度/℃	排气压 力/MPa	蒸发压 力/MPa	滑移温 度/℃
R134a	1 430	1	100	100	105	2.12	0.20	
R404A	3 922	1	79	144	101	3.57	0.43	0.1
R407C	1 774	1	95	159	124	3.30	0.34	3.3
HFO-1234yf	4	2L	91	89	87	2.05	0.22	
R134a/HFO-1234yf(质量分数比为 40% : 60%)	574	1	94	97	94	2.16	0.22	0.0

3.2 目前国际上已筛选确定能进入商品化生产的不饱和氟化烯烃制冷剂有 HFO-1234yf, HFO-1234ze 和 HFO-1234ze(E)。虽然它们的大气寿命极短,GWP 值均极低,但大量的试验测定表明,其饱和蒸气压力低,容积制冷量低,无法用直接充注方法替代目前固定的空调、热泵与制冷系统中常用的 R410A,R404A 和 R134a。为了准确预测与应用这种 HFO 制冷剂,一些研究者已经测得了它们的大量热物性数据,在此基础上归纳总结出了可靠的、足以准确应用的热力学状态方程。

3.3 通过在上述三种不饱和氟化烯烃中掺混较低 GWP 值的 HFC,开发了二元、三元混合制冷剂。为了使制冷剂不可燃,采用了 HFO 与 R134a 的混合制冷剂;为了使制冷剂不可燃并提高蒸气压力,采用了 HFO,R32 与 R134a 的三元混合制冷剂。

3.4 为了科学合理地配置和选用混合制冷剂,许多学者与研究人员对于各种混合比的制冷剂的 T - p - x 特性关系进行了试验测试和模拟分析,获得了若干种混合比的 HFO-1234yf 与 R32 混合制冷剂的特性参数、饱和密度与临界参数,以及 HFO-1234ze(E)与 R32 混合制冷剂的热力学状态方程与制冷循环性能系数。

3.5 对于现有的 R134a,R410A,R404A 的产品或设备,采用 HFO 混合制冷剂进行直接充注替代,往往不能同时达到原有制冷剂的 COP 与制冷量要求,此时就需要根据具体情况对压缩机、换热器的传热面积与传热方式、连接管、节流装置作适当修改。

3.6 对于按照 R134a,R410A,R404A 设计的系统,应该选用 GWP 值小、理论制冷效率高、容积制冷量高、工作压力与排气温度相近的 HFO 制冷剂来生产新产品或新设备,并要在原有设计基础上根据替代制冷剂的特点进行优化设计,确保其 COP 与制冷量达到或超过原来的设计水平,从而减小对全球环境变暖的影响。

3.7 因为汽车空调行业早已确定采用 HFO-1234yf 替代 R134a,故意大利、美国、日本学者开展了 HFO-1234yf 和商用 PAG 润滑油在特定油循环比值下的可溶性测试,在存在循环油的条件下,开展了 HFO-1234yf 与 R134a 在微通道冷凝器、小型铜制板式蒸发器内的传输特性测试与模拟,以及在 1,2,4 mm 直径圆形微通道内的局部传热系数测试,积累了许多传输特性数据,为进一步优化设计 HFO-1234yf 的汽车空调系统提供了可靠的资料。

3.8 不饱和氟化烯烃的生产制造商 DuPont 与 Hneywell 公司为扩大研发成果,已经把应用研发从汽车空调领域扩大到固定的空调、热泵与制冷领域。他们分别与国际上一些著名的空调与制冷设备制造商合作,针对量大面广的空调制冷产品,如冷水机组、住宅与商用空调热泵产品、超市的商用制冷设备及商用售货机,以目前在用的 R134a,R123,R410A,R404A 的性能为基准,选择与配置了适用的 HFO 制冷剂或其混合制冷剂,进行了模拟计算分析和实验室的直接充注测试与改型试验,获得了对比性能数据,找出了存在的问题,为下一步产品的优化设计奠定了基础。

3.9 DuPont,Honeywell 与大金公司一致认为,不能简单地把采用低 GWP 值的制冷剂作为衡量固定制冷、空调、热泵系统对全球气候变暖影响的唯一指标,还必须考虑系统的泄漏率与能效,以及当地发电的碳强度,主张采用国际上公认的 TEWI 或 LCCP 指标作为一切替代方案对全球气候变暖影响的综合评价指标。

3.10 目前发达国家在固定空调、热泵与制冷领域,正在为每一种产品应用选择适用的低 GWP 值制冷剂,积极开展模拟计算、实验室的直接充注试验与改型测试。按照目前这种进度来推测,预计发达国家的制冷空调行业 and 这些空调制冷垄断企业,为应对逐步削减 HFC 生产与消费的国际政策,有可能在未来的 3~5 年内完成产品更新换代的优化设计。

3.11 如果我国仍坚持“以 R32 替代 R22 的路线”为我国的发展路线, 回避“跳跃式发展”的思路, 让大家“两耳不闻窗外事”, 不去了解和研究国际上低 GWP 值制冷剂的研发与应用的进展与成果, 3~5 年后, 我们即使完成了用 R32 替代 R22, 又会被国外企业指责使用了加速全球气候变暖的落后产品, 不但难于出口发达国家, 而且在国内市场也会逐步失去竞争力, 10 年后, 我国制冷空调行业又将面临制冷剂的第 3 次替换淘汰。

3.12 根据上述国际上对 HFO 及其混合制冷剂应用研究的最后进展与成果, 可以预测, 大约在蒙特利尔议定书通过对 HFC 逐步削减生产量与消费量的修正案之后, 对高、低 GWP 值的 HFC 产品的界限及其淘汰时间表作为明确规定后的 2~3 年时间内, 发达国家的这些跨国垄断就会纷纷针对量大面广的 R22, R134a, R410A, R404A 的固定空调、热泵与制冷产品推出低 GWP 值的替代品, 抢占市场, 尤其是他们所谓的新兴市场。

参考文献:

- [1] 汪训昌. 低 GWP 不饱和氟化烯烃替代 HFC 的前景预测[J]. 暖通空调, 2010, 40(5): 47-56
- [2] 汪训昌. HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 热物性参数测试结果综述[J]. 暖通空调, 2010, 40(7): 29-39
- [3] Calm J M, Hourahan G C. Physical, safety, and environmental data for current and alternative refrigerants [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [4] Brown J S. HFO's: new, low global warming potential refrigerants[J]. ASHRAE J, 2009, 51(8): 22-29
- [5] Leck T. Evaluation of HFO-1234yf as a replacement for R-134a in refrigeration and air conditioning applications [C] // Proc 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigeration. Boulder, CO, USA, 2009
- [6] Grebenkov A J, Hulse R, Pham H, et al. Physical properties and equation of state for trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene [C] // Proc 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigeration. Boulder, CO, USA, 2009
- [7] Akasaka R. Fundamental equations of state with an identical functional form for HFO-1234yf and HFO-1234ze(E) [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [8] Mohr P J, Taylor B N, Newell D B. CODATA recommended values of the fundamental physical

constants; 2006[J]. Rev Mod Phys, 2008, 80(2): 633-730

- [9] Higashi Y, Tanaka K, Ichikawa T. Critical parameters and saturated densities in the critical region for trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E)) [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(4): 1594-1597
- [10] Kano Y, Kayukawa Y, Fujii K, et al. Ideal-gas heat capacity for 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) determined from speed-of-sound measurements [J]. Int J Thermophys, 2010, 31(11/12): 2051-2058
- [11] Kano Y, Kayukawa Y, Fujii K, et al. Speed-of-sound measurement in gaseous phase for novel refrigerants by using a spherical resonator [C] // Proc the 9th Asian Thermophysical Properties Conference. Beijing, China, 2010
- [12] Lemmon E W, Jacobsen R T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1, 1, 1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa [J]. J Phys Chem Ref Data, 2000, 29(4): 521-552
- [13] Kobayashi K, Tanaka K, Higashi Y. Measurements of $P\rho T$ properties for binary HFO-1234yf + HFC-32 mixtures [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [14] Akatsu M, Tanaka K, Higashi Y. Measurements of saturated densities and critical parameters for the binary HFO-1234yf + HFC-32 mixtures [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [15] Tanaka K, Higashi Y, Akasaka R. Thermodynamic-property modeling of HFO-1234ze(E) + HFC-32 mixtures for evaluating cycle performance [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [16] Lemmon E W, Jacobsen R. Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a [J]. J Phys Chem Ref Data, 2004, 33(2): 593-620
- [17] Onaka Y, Miyara A, Tsubaki K, et al. Cycle evaluation of refrigerant mixtures of CO_2 /DME and HFC-32/HFO-1234ze(E) [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [18] Koyama S, Takata N, Fukuda S. Drop-in experiments on heat pump cycle using HFO-1234ze(E) and its mixtures with HFC-32 [C] // Proc 13th Int. Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, 2010

- [19] Zilio C, Brignoli R, Brown J S. Experimental analysis of minichannel air cooled condenser operating with R1234yf[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [20] Longo G A. HFO1234yf vaporisation inside a brazed plate heat exchanger[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [21] Cooper M G. Heat flows rates in saturated pool boiling—a wide ranging examination using reduced properties [M] // Advanced in Heat Transfer. Orlando, Florida: Academic Press, 1984:157–239
- [22] Gorenflo D. Pool boiling [M] // VDI Heat Atlas. Dusseldorf, Germany, 1993
- [23] Bobbo S, Groppo F, Scattolini M. R1234yf as a substitute of R134a in automotive air conditioning solubility measurements in commercial pag[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [24] Spatz M. HFO-1234yf technology update—part II [C] // VDA Winter Meeting. Saalfelden, Austria, 2009
- [25] Del Col D, Bortolin S, Torresin D, et al. Flow boiling of R1234yf in a 1 mm diameter channel[C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [26] Li Minxia, Dang Chaobin, Hihara Eiji. Flow boiling heat transfer of refrigerants mixture HFO1234yf and R32 in a smooth horizontal tube[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [27] Kamiaka T, Arakawa Y, Dang C, et al. Vapor-liquid equilibria of binary refrigerant mixtures containing HFO-1234yf[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [28] Shigeru K, Daisuke B, Hitoshi N. Experimental study on heat transfer and pressure drop characteristics of pure refrigerant R1234ze(E) condensing in a horizontal micro-fin tube[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [29] Koyama S, Yonemoto R. Experimental study on condensation of pure refrigerants in horizontal microfin tube—proposal of correlation for heat transfer and frictional pressure drop [C] // Proc International Refrigeration Conference. Purdue, USA, 2006
- [30] Miyara A, Tsubaki K, Sato N, et al. Thermal conductivity of saturated liquid of HFO-1234ze (E) and HFO-1234ze (E) + HFC-32 mixture [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [31] Yamaya K, Matsuguchi A, Kagawa N. Study on the isochoric specific heat capacity of a R32 + R1234ze (E) mixture in the liquid phase [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [32] Kontomaris K. Global warming impact of low GWP chiller refrigerants [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [33] Little A D. Global comparative analysis of HFC and alternative technologies for refrigeration, air-conditioning, foam, solvent, aerosol propellant, and fire protection applications[R], 2002
- [34] Calm J M. Emissions and environmental impacts from air-conditioning and refrigeration systems[J]. Int J Refrig, 2002, 25(2): 293–305
- [35] Calm J M. Comparative efficiencies and implications for greenhouse gas emissions of chiller refrigerants [J]. Int J Refrig, 2006, 29(5): 833–841
- [36] Leck T. Property and performance measurements of low GWP fluids for AC and heat pump applications [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [37] Yana Motta S, Spatz M. Latest developments in low global warming refrigerants for commercial supermarket refrigeration [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [38] Lemmon E W, McLinden M O, Huber M L. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties—Refprop 7. 0[DB]. NIST Std Database, 2002
- [39] Yana Motta S, Spatz M, Vera Becerra E. Analysis of LGWP alternatives for small refrigeration (plug in) applications [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [40] DeAngelis J M, Hrnjak. Experimental study of system performance improvements in transcritical R744 systems with applications to bottle coolers[R], 2005
- [41] Arimoto H, Yamada Y, Tsuchiya T, et al. Environmentally friendly low GWP refrigerants for stationary AC&R applications [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic, 2011
- [42] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. REFPROP reference fluid thermodynamic and transport properties[DB]. NIST Standard Reference Database 23, Version 9. 0, 2007

(续完)