

低 GWP 氟化工制冷剂的技术发展路径与研究进展

孙明刚（乳源东阳光电化厂，广东 韶关 512700）

摘要：随着全球变暖和碳中和目标的提出，传统高全球变暖潜能值（Global Warming Potential, GWP）制冷剂的逐步淘汰已成为国际共识。低 GWP 氟化工制冷剂因兼具较低温室效应潜能与良好热物理性能，成为绿色制冷领域的重要发展方向。本文系统梳理了低 GWP 制冷剂的研发背景与性能评价指标，重点分析了 HFO 类、HFC/HFO 混配工质、新型氟化工分子以及与天然工质协同应用的研究进展。在此基础上，探讨了分子结构设计与绿色合成工艺、热物性数据库与模型建立、制冷系统适配与优化、安全性控制等关键技术路径，以期为氟化工制冷剂低碳转型提供技术参考。

关键词：低 GWP 制冷剂；氟化工；HFO；制冷系统；绿色低碳；研究进展

中图分类号：TQ021.4；TB64 文献标识码：A 文章编号：1674-5167(2025)031-0013-03

Technical Development Pathways and Research Progress of Low-GWP Fluorochemical Refrigerants

Sun Minggang (Ruyuan Dongyangguang Chemical Plant, Shaoguan Guangdong 512700, China)

Abstract: With the global focus on climate change mitigation and carbon neutrality, the gradual phase-out of traditional high Global Warming Potential (GWP) refrigerants has become an international consensus. Low-GWP fluorochemical refrigerants, which combine reduced greenhouse gas potential with favorable thermophysical properties, have emerged as a key development direction in the field of green refrigeration. This paper systematically reviews the research background and performance evaluation criteria of low-GWP refrigerants, with a focus on HFOs, HFC/HFO blends, novel fluorochemical molecules, and their synergistic applications with natural refrigerants. On this basis, critical technical pathways are discussed, including molecular structure design and green synthesis processes, thermophysical property databases and modeling, system adaptation and optimization, and safety management, aiming to provide technical references for the low-carbon transition of fluorochemical refrigerants.

Keywords: Low-GWP refrigerants; Fluorochemicals; HFO; Refrigeration systems; Green and low-carbon; Research progress

制冷剂是制冷空调工质，制冷剂的性质决定了制冷空调的效率和对环境的影响。从第一代的 CFCs 到第二代的 HCFCs 和第三代的 HFCs 的发展可以看出，虽然制冷剂对于制冷空调工业的发展功不可没，但其高 ODP（臭氧耗竭潜能值）和高 GWP 值已经严重影响地球气候和环境，根据《蒙特利尔议定书》《基加利修正案》的要求，高 GWP 的制冷剂被禁止使用，而低 GWP 值的替代工质的研究和应用成为必然选择，低 GWP 值氟化工制冷剂从其分子构型的合理性、热物性优化到工质的系统适应性都具有较高的潜力，成为近几年学术研究和产业应用的研究热点。从研究进展来看，当前低 GWP 制冷剂已从单一工质研发转向“工质-系统-安全”一体化设计，部分企业已实现 HFO 类制冷剂与现有空调系统的无改装适配。本文旨在系统梳理低 GWP 氟化工制冷剂的研发背景、技术发展路径与实际应用成效，以期为制冷剂产业的绿色转型和碳中和目标实现提供参考。

1 低 GWP 制冷剂的研发背景与性能要求

1.1 高 GWP 制冷剂的环境影响与淘汰进程

高 GWP 氟化工制冷剂以 HFCs 类为代表，其在大

气中停留时间长达数十年至百年，GWP 值普遍超过 1000，是加剧全球气候变暖的关键温室气体之一。据 IPCC 数据，此类制冷剂的温室效应贡献量已占全球人为温室气体排放总量的 7%。国际层面，《蒙特利尔议定书》基加利修正案确立全球 HFCs 逐步削减框架，要求 2040 年前实现 80%–85% 的减排目标；我国于 2021 年启动 HFCs 削减计划，明确 2024 年冻结基线生产量，2029 年实现削减 5% 削减，HFCs 进入削减阶段。

1.2 低 GWP 制冷剂性能评价指标

低 GWP 的制冷剂应综合考虑多种性能的限制条件，主要为 GWP 小于 150，较严格的条件下低于 10；在热力性能方面，冷凝温度为 30–50℃ 时比超高效制冷剂的 COP 等于或略好，蒸发压力保持在 0.1–0.5MPa，方便目前现有制冷系统的改装使用；安全性方面必须满足 ASHRAE34 的安全分类标准，至少为 A2L 以上，爆炸下限超过 6% vol，毒性限度 TLV-TWA 大于 400ppm；在化学方面，–40–150℃ 的分解程度微小，与压缩机用油、密封件等材料有良好的互溶性^[1]。

2 低 GWP 氟化工制冷剂的主要类型与特性分析

2.1 HFO 类制冷剂

HFO 类制冷剂因含不饱和碳碳双键，大气降解速率快，GWP 值普遍低于 150，部分单体如 R1234yf、R1234ze(E) 已实现规模化应用。其热工性能与传统HFCs 接近，R1234yf 的 COP 在标准工况下较 R134a 仅低 3%~5%，单位容积制冷量相当，可适配现有汽车空调系统。但该类制冷剂存在一定燃烧性，安全等级为 A2L，部分单体如 R1233zd(E) 化学稳定性较差，在高温下易与 POE 润滑油发生降解反应，需通过添加剂改性提升相容性^[2]。例如，通过在 POE 润滑油中添加磷系抗氧剂与氟代酯类稳定剂，可使 R1233zd (E) 的高温降解率降低，相容性达到商用要求。

2.2 HFC/HFO 混配制冷剂

HFC/HFO 混配制冷剂通过多元组分复配实现性能平衡，典型代表如 R454B、R455A，GWP 值分别为 466、146。混配后可降低纯 HFO 的燃烧风险，R454B 燃烧下限提升至 8.5% vol，安全等级为 A2L。热工性能呈现协同优势，R454B 在冷凝温度 40℃ 时 COP 较 R410A 提升 2%，排气温度降低 5~8℃，适配家用空调的现有压缩机与换热器^[3]。但存在温度滑移现象，R455A 的温度滑移约 2℃，需优化系统节流部件设计。

2.3 与天然工质的协同应用

低 GWP 氟化工制冷剂与天然工质的协同应用主要采用复配与混合工质两种模式。复配体系如 R290/R1234yf，GWP 值降至 3，燃烧下限提升至 7.2% vol，COP 较纯 R290 提升 3%，适配小型商用冷链^[4]。混合工质则通过氟化工制冷剂改善天然工质的缺陷，CO₂/R1234yf 混合工质可降低 CO₂ 跨临界循环的排气压力，在冷凝温度 35℃ 时系统压力从 11MPa 降至 8.5MPa，同时维持 COP 不低于 2.8。该类协同体系需解决组分泄漏导致的性能衰减问题，通常采用恒沸或近恒沸配比设计^[5]。近期研究进展通过开发“氟化工制冷剂 - 天然工质”共沸体系预测模型，可精准筛选出泄漏后性能衰减率低于 5% 的配比。

3 技术发展路径与关键突破

3.1 制冷剂分子设计与合成工艺优化

通过密度泛函理论计算分子键能与大气降解路径，优先选择含碳碳双键或醚键结构，以缩短分子在大气中的停留时间；基于基团贡献法预测临界温度、饱和蒸气压等关键参数，确保与目标应用场景匹配，

具体工艺流程如图 1 所示。

在合成工艺上，通常以氯代烯烃或全氟烷烃为起始原料，经催化氟化反应引入氟原子调整分子结构，通过选择性催化剂（如三氟化铝、离子液体催化体系）控制加成反应区域选择性，避免副产物生成；对于醚类制冷剂，则采用氟代醇与氟代烯烃的亲核取代或缩合反应，在温和条件下生成目标产物。随后通过精馏分离、低温萃取和膜分离等步骤实现高纯度工质制备。为提高绿色性，反应过程强调原子经济性和能效利用，尽量减少有机溶剂和强腐蚀性副产物，部分工艺引入连续流微反应器实现反应过程强化与规模化生产^[6]。整体流程实现了从分子计算设计到工艺优化验证的闭环，确保制冷剂具备低 GWP、高热效能及可持续性。

3.2 热物性数据库与模型建立

热物性数据建立宽温度区间、宽压力范围的热物理量测体系，静态量测饱和蒸气压，动态热线量测导热系数，差示扫描量热计量测相变热，利用精密激光干涉法量测密度，开发并建立了包括临界值、PVT、比热容等在内的 20 多个参数基础数据库，其中的每一项均经过误差（误差为 ±0.1%）分析。建立基于 Peng–Robinson 方程改进型的状态方程模型，温度依赖型交互作用参数修正技术，使得改进型方程较常规方程对极性与非极性混合工质有更好的适用度，所建立的 R454B 的 PVT 模型的预测误差小于 0.3%。研发热物性计算模块，嵌入在制冷系统仿真模型中，用于不同工况下制冷剂循环性能的快速计算，及变工况下的参数实时预测，支持对系统设计的数据支撑^[7]。最新研究进展通过在模型中引入机器学习算法，可将 R454B 的 PVT 参数预测误差降低，大幅提升系统仿真精度。

3.3 与制冷系统匹配优化

压缩机匹配优化聚焦容积效率与可靠性提升，针对 HFO 类制冷剂的低黏性特征，设计新的涡旋齿型线，缩小泄漏三角区面积，容积效率达到 92%；优化电机绕组绝缘等级，采用耐氟材料，适应排气温度变化。换热器匹配优化采用数值仿真分析结合试验的方法，针对制冷剂的流动换热特性，基于 CFD 数值仿真，分析 HFO 类工质流动与换热规律，通过微通道换热器扁管间距的参数优化与翅片结构设计优化，使得 R1234ze (E) 系统换热系数提高 15%。节流部件匹配优化针对混配制冷剂的温度滑移，开发电子膨胀阀自

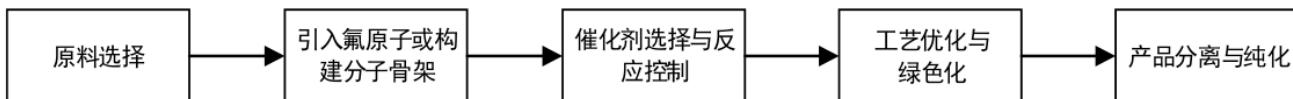


图 1 制冷剂合成工艺

适应控制算法，根据制冷剂出口的过热度实时调整开度，响应速度达 0.5s^[8]。系统的控制策略优化，引入模糊 PID 控制策略，匹配制冷剂的流量与工质的冷凝负荷，在变工况下 COP 变化小于 $\pm 2\%$ ，以实现制冷剂和系统的强匹配。

4 低 GWP 氟化工制冷剂的应用实践

4.1 案例概况

某家电企业 2022–2023 年实施的家用空调低 GWP 制冷剂替代项目，覆盖 1.5 匹壁挂式空调与 3 匹柜式空调两大主流机型，累计改造生产线 4 条，量产替代产品 50 万台，应用区域涵盖我国华东、华南多气候带地区。项目目标为替换传统 R410A 制冷剂（GWP ≈ 2088），在保障空调性能与安全性的前提下，实现制冷剂 GWP 值降低 90% 以上，同时满足 GB21455–2019 能效标准要求。

4.2 低 GWP 氟化工制冷剂的应用方案

根据机型配置以及使用特点，确定替代型制冷剂为 R454B (R32/R1234yf, 68.9/31.1, GWP ≈ 466)。系统匹配上，压缩机为新型涡旋压缩机，优化设计涡旋齿型线，将容积效率提高至 92%，更换电机用耐氟 E 级绝缘线，换热器用微通道扁管，扁管间距由 12mm 缩短为 10mm，翅片采用波纹翅片，换热面积提高 8%；节流装置采用电子膨胀阀，配置自适应算法控制过热度变开度，响应时间 0.5s；制冷剂充注量比 R410A 系统下降 25%，充注方法为真空负压加注，控制精度 $\pm 2\text{g}$ 。安全上，配置半导体式泄漏探测器，探测阈值 100mmol/L，泄漏报警 3s 后触发，且控制单台空调最大充注量不超过 1.2kg，低于燃爆下限。

4.3 应用效果分析

在 R410A 系统与 R454B 替代系统的对比实验中，R454B 表现出明显的综合优势，具体如表 1 所示。

表 1 应用效果

| 指标 | 传统 R410A 系统 | R454B 替代系统 | 改善幅度 |
|------------|-------------|------------|----------|
| 制冷剂 GWP 值 | 2088 | 466 | 降低 77.7% |
| 额定制冷 COP | 4.7 | 4.79 | 提升 1.9% |
| 额定制热 COP | 5.2 | 5.35 | 提升 2.9% |
| 满负荷运行噪音 | 42dB(A) | 40dB(A) | 降低 4.8% |
| 连续运行能耗 (年) | 680kWh | 655kWh | 降低 3.7% |
| 系统泄漏率 | 0.8%/ 年 | 0.5%/ 年 | 降低 37.5% |
| 压缩机排气温度 | 95°C | 89°C | 降低 6.3% |
| 产品故障率 | 0.012 | 0.009 | 降低 25.0% |

环保性能方面，其制冷剂 GWP 值由 2088 降低至 466，降低 77.7%，对环境更加友好。能效性，通过新型替代工质制冷剂 R454B，额定制冷 COP、制热 COP 分别提高 1.9% 和 2.9%，提高能效比。此外，系统一

年运行满负荷的能耗由 680kWh 变为 655kWh，减小 3.7%。可靠性，通过新型替代工质制冷剂 R454B，系统满负荷噪声降低 4.8%，压缩机排气温度降低 6.3%，说明系统的运行更加平稳与安全，系统泄漏量由 0.8%/ 年降低至 0.5%/ 年，泄漏率减小 37.5%，相应能有效减小制冷剂的漏失和维护费用，并且通过综合故障率减少 25%，在可靠性、耐久性方面得到提升。可知 R454B 的系统替代后，不仅具备更低的 GWP 指标，而且具备更高的能效性和更好的运行可靠性及长寿命性，使得新型替代工质制冷剂 R454B 对传统的工质 R410A 具有良好升级性能。

5 结语

本文综合梳理了氟化工制冷剂技术发展的路线和研究进展，从 HFO 类制冷剂、HFC/HFO 共混类和新型氟化工制冷剂的物性特点入手，从分子设计、合成工艺控制和热物性数据库建立、系统优化匹配以及安全控制等关键技术进行了总结讨论，低 GWP 制冷剂在节能效率、制冷系统性能提升和环境友好三方面的优势明显。未来，结合先进的分子模拟、系统优化与安全控制技术，将进一步推动低 GWP 氟化工制冷剂在商用与民用制冷系统中的广泛应用，实现制冷行业的绿色可持续发展。

参考文献：

- [1] 朱腾飞, 刘晔. 低 GWP 制冷剂在新能源汽车空调应用性能分析 [J]. 化工学报, 2025, 76(S1):343-350.
- [2] 张迪, 郭智恺, 于万金, 等. 新型低 GWP 制冷剂在 -100 ~ 200 °C 的应用研究进展 [J]. 制冷学报, 2024, 45(03):23-37.
- [3] 秦闯, 张超, 崔四齐, 等. 低 GWP 制冷剂 R32 和 R290 的选择对比研究 [J]. 当代化工, 2023, 52(01):129-132.
- [4] 张建君, 郑冬芳, 郭智恺. 中国低 GWP 合成制冷剂研发进展 [J]. 制冷与空调, 2022, 22(09):1-4.
- [5] 卢朋, 张迪, 刘瑶瑶, 等. 低 GWP 制冷剂 HFO-1132 的制备及应用研究概述 [J]. 浙江化工, 2022, 53(03):1-6.
- [6] 贾秀璇, 路程, 王晓坡, 等. 低 GWP 制冷剂 / [P6,6,6,14] C1] 工质对的压缩辅助吸收式制冷循环性能分析 [J]. 制冷学报, 2023, 44(01):35-42.
- [7] 刘腾庆. 基于替代 R410A 的新型低 GWP 混合制冷剂的性能研究 [J]. 制冷与空调, 2023, 23(08):34-39.
- [8] 王晓东, 马麟, 姚文虎, 等. 替代 R410A 低 GWP 制冷剂 R454B 和 R452B 的特性研究 [J]. 制冷与空调, 2020, 20(09):85-89.

作者简介：

孙明刚 (1988-)，男，汉族，四川泸州人，本科，工程师，研究方向：含氟催化剂研究，半导体材料研究。