

文章编号:0253-4339(2016)01-0001-12

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2016.01.001

# 低碳制冷剂研究及应用最新进展

陈光明<sup>1</sup> 高能<sup>1</sup> 朴春成<sup>2</sup>

(1 浙江大学制冷与低温研究所 杭州 310027; 2 大金美国公司 圣塔克拉拉 CA95054)

**摘要** 制冷剂是制冷系统的血液。自从人类有了合成制冷剂之后,制冷技术得以快速发展,但也导致了诸如臭氧层破坏、全球变暖效应等环境问题的出现,给传统合成制冷剂带来严峻的挑战。本文结合最新出版的联合国环境规划署制冷空调热泵技术选择委员会撰写的“蒙特利尔议定书 2014 评估报告”,2015 年 8 月在日本横滨召开的国际制冷学会第 24 届国际制冷大会的有关学术报告以及 2014 年召开的国际制冷学会第 11 届自然制冷剂大会的学术报告,总结制冷剂研究及应用的最新进展,包括不同类型制冷装置采用不同制冷剂的现状,新型低碳制冷剂的热物性、传热特性、安全性,可燃制冷剂国际标准的最新进展,以及新型低碳制冷剂在使用中应注意的问题,未来制冷剂替代可能的趋势等。

**关键词** 低碳制冷剂;性能;国际标准;现状

**中图分类号**:TB61<sup>+</sup>2;TB64

**文献标识码**:A

## State of the Art of Research and Applications of Low-carbon Refrigerants

Chen Guangming<sup>1</sup> Gao Neng<sup>1</sup> Piao Chuncheng<sup>2</sup>

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China; 2. Daikin U. S. Corporation, Santa Clara, CA95054, USA)

**Abstract** Refrigerant is the blood of refrigeration systems. Since the synthetic refrigerants were developed, refrigeration technology has experienced a rapid development. However, this also brings environment problems, such as ozone depletion and global warming, which turns into the main challenges for traditional synthetic refrigerants. Based on the new version of the Montreal Protocol 2014 Assessment Report written by UNEP RTOC, the proceedings of the 25th International Congress of Refrigeration 2015 and the 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants 2014, a review of the latest research and development of refrigerants was presented in this work. Different aspects were discussed including current situation of refrigerants in different types of refrigeration units, properties of novel low-carbon refrigerants, latest development of international standard for flammable refrigerants, issues that need concerning in the application of novel low-carbon refrigerants and the possible trends for alternative refrigerants.

**Keywords** low-carbon refrigerants; performance; international standard; current situation

制冷剂是制冷系统的血液。自从人类有了合成制冷剂之后,制冷技术得以快速发展。根据制冷剂不同时期发展的特点,制冷剂的发展历程已经进入到了第四阶段,这几个阶段分别为<sup>[1]</sup>:

第一阶段 1830s—1930s 能用即可:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  等;

第二阶段 1931—1990s 安全耐用: CFCs, HCF-Cs,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (主要是吸收式系统);

第三阶段 1990s—2010s 保护臭氧层: HCFC (过渡阶段使用), HFCs,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , HCs,  $\text{CO}_2$ ;

第四阶段 2012—? 缓解全球变暖: 待定, 制冷剂应具备极低 ( $< 10^{-3}$ ) 或零 ODP, 低 GWP 以及高效率。目前大致包括: 烯烃类 HFCs (也称 HFOs),

$\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , HCs 和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

制冷剂的发展过程,实际上也是人类深入了解制冷剂性质并积极避免环境问题的一个过程,这里的环境问题主要指臭氧层破坏和温室效应加剧。在蒙特利尔协议签订 40 年后的 2014 年,由 UNEP 和 WMO (世界气象组织) 的科学家共同发表的《臭氧消耗的科学评估 2014》指出,臭氧层正在逐渐恢复并将在本世纪中期恢复到上世纪 80 年代初的水平<sup>[2]</sup>。

温室效应方面,在 2014 年 IPCC (政府间气候变化专门委员会) 发布的最新的评估报告中指出,自 1901 年至 2012 年,地表的平均温度上升了  $0.89\text{ }^\circ\text{C}$ , 而预计在 2016—2035 年间,地表温度会继续上升  $0.3\sim 0.7\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>。这一气候变化将从经济发展和食品

安全等多方面影响人类社会的可持续发展。进入21世纪以来,随着人们愈发重视全球变暖问题,世界各国尤其是发达国家和地区纷纷开始采取措施限制高GWP的HFCs制冷剂在不同制冷装置中的应用。2006年,欧盟通过了F-gas法规(EC 842/2006),规定从2011年开始在欧盟成员国上市的新车汽车空调制冷剂的GWP值不得超过150<sup>[4]</sup>。2010年以来,北美、墨西哥、印度以及密克罗尼西亚纷纷提出了关于蒙特利尔协议修正案的提议,旨在建立一个HFCs的淘汰时间表。尽管这些修正案目前并没有通过,但是仍然促使人们加强了对HFCs温室效应影响的认识。2014年,在2006年法规的基础上,欧盟又通过了新的F-gas法规(EU 517/2014)并于2015年1月1日生效,这一法规被认为是当前关于含氟气体控制最具雄心的规定,涉及到整个制冷产业的各个部门<sup>[5]</sup>。该法规提出一个含氟气体的淘汰时间表,加强了对高GWP系统的泄漏控制,并且给出明确的市场禁令。除此之外,美国和日本也于近年各自提出了高GWP HFCs的淘汰方案(EPA 2014/2<sup>[6]</sup>, METI 2013<sup>[7]</sup>)。其他国家如丹麦、奥地利、瑞典和瑞士也已经禁止HFCs在许多不同场合中的应用。

制冷剂的选择需要综合考虑环境、效率、经济性以及安全性等多方面的因素。理想的制冷剂应具有零ODP、低GWP(直接和间接TEWL/LCCP)、良好的性能(制冷量和效率)、安全(无毒不可燃)、合理的部件成本和销售价格等等。

尽管臭氧层的问题得到解决,但是地球温室效应问题仍然是一个需要解决的难题。对新一代制冷剂的研究开发也是由保护臭氧层变为降低温室效应。但众所周知,适合于制冷剂的物质也非常有限,考虑到各种物理化学特性、安全以及其他特性,适用于合成制冷剂的原子也仅限于碳、氢、氟、氮以及溴几种原子。

国际制冷剂权威专家、美国国家标准局的McLinden M O博士2014年发表一篇关于下一代制冷剂的论文<sup>[8]</sup>。他从美国国家标准局的数据库里挑选了56000种有可能适用于空调的温室效应比较低的物质,用它们组合了1200种候补制冷剂库。采用由他领导研发的制冷剂和空调循环计算软件Refprop和Cycle-D,对这些制冷剂进行了评价,图1所示为最主要的结论。McLinden M O博士把蒸发温度设为10℃、冷凝温度设为40℃,对最基本的空调热力循环进行计算,横轴为效率的倒数,数字越小效率越高;纵轴为单位容积制冷量的倒数,数字越小单位容积制冷量越大,机器可以越小,从而降低成本。即越接近原点越好,左下方的X符号是热力学理论上可以达到的极限。

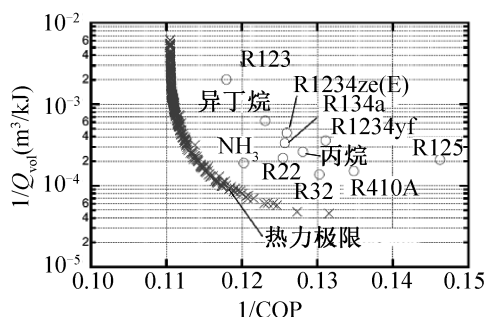


图1 典型制冷剂的理论循环性能

Fig. 1 Theoretical cycle performance of typical refrigerants

通过McLinden M O博士的研究可知,氨是非常好的制冷剂,但是存在毒性的问题。HFC-32、HCFC-22以及HCFC-123仅次于氨,但是由于含氯原子,HCFC-22和HCFC-123将被淘汰掉。丙烷和异丁烷也很好,但是由于可燃性,使用受到一定限制。烯烃族的性能和HFC-134a相当,HFC-125的性能较差。

自RTOC 2010以来,21种制冷剂获得标准命名和安全分级,其中四分之一用于替代HCFC-22的混合物,12种是高GWP的HFCs和低GWP烯烃类HFCs的混合物,其中7种的可燃性级别为2L<sup>[9]</sup>。此外,还包括一种不饱和HCFC(也称HCFO)制冷剂:HCFO-1233zd(E),它被认为可以用来替代HCFC-123。自上一次RTOC 2010报告后被提出的新制冷剂,主要是考虑到两点因素:一是对气候的影响,它们的GWP大大低于大部分现在使用的制冷剂;另一个是臭氧层保护,用于替代ODS的制冷剂需具有零ODP。

综上所述,近几年来全球制冷剂的研究正转向低碳化,即低GWP制冷剂的研究。

## 1 不同类型制冷装置使用制冷剂现状

下面结合联合国环境规划署最新一期的报告<sup>[10]</sup>,介绍目前不同类型制冷装置使用制冷剂现状。

### 1.1 家用电器

家用冰箱中,2008年全球范围内新冰箱中ODS的替代已基本完成。新生产的家用冰箱中主要使用HC-600a和HFC-134a,预计到2020年,HC-600a将占新冰箱的75%,其它为HFC-134a和一部分HFO-1234yf。HFO-1234yf在家用冰箱中的应用仍在测试阶段,考虑到价格和可燃性,它并不是优先选择对象。

近几年在欧盟国家,使用HFC-134a的热泵式干衣机(HPCD)销售量正在迅速的增长。部分干衣机亦有使用R407C和HC-290,其它制冷剂方案也正在

开发中,如 R717、HC-290 和低 GWP 的 HFCs。

## 1.2 商业制冷(独立系统、冷凝单元、集中分布系统)

在全球范围内,HCFC-22 仍在各不同温度位的商业制冷系统中被大量使用,而同样在各不同温度位的应用中,最为广泛使用的 HFCs 制冷剂为 R404A。近十年,低充注量系统中 HCs 制冷剂以及超市系统中 R744 已占据了显著的市场份额,尤其是在欧洲。

商业制冷可以分为三类:独立单元系统,冷凝单元系统和集中系统。在商用独立单元系统中,HCs (主要是 HC-290) 和 R744 正在逐步替代 HFC-134a 和 R404A,已在欧洲和日本占据大量的市场份额。

冷凝单元系统主要安装在小型商店和饭店中,制冷量为 5 ~ 20 kW,制冷剂充注量 1 ~ 5 kg。在所有 A5 国家中,HCFC-22 依旧是使用最多的制冷剂。在新系统中,R404A 是优先选择方案,R407A 或 R407F 被视为 R404A 的过渡阶段替代物。R404A 的低 GWP HFCs 混合制冷剂替代物正在测试中,大多包括 HFO-1234yf/HFO-1234ze(E),温度滑移 4 ~ 7 K,性能与 HCFC-22, R404A 相近。考虑安全性,很少使用 NH<sub>3</sub>,但可以 CO<sub>2</sub> 一起用于复叠式系统中。CO<sub>2</sub> 主要用于北欧和日本,市场份额小但在增长,在环境温度高的地区需要使用两级系统,价格远比 HFCs 系统高,是其应用的主要障碍。另外,已有厂商开始提供使用 HCs 制冷剂的小容量冷凝单元,价格比 HFCs 系统高 15 %。

超市系统的规模按超市的大小可以从 20 kW 到 1 MW,制冷剂充注量为 40 ~ 3000 kg。在 A5 国家,制冷剂主要为 HCFC-22。在发达国家,新系统主要充注 R404A。随着能量效率的提高,在欧洲 R744 系统(作为单质用于升压系统,与 HFCs 一起用于复叠系统)的市场份额也正在不断增长,在中等环境温度下效率与 HFCs 系统相当。目前该项技术正在推广到其他地区,针对高温环境的技术研究也在进行中。其他自然工质(NH<sub>3</sub>, HCs)的应用有限,主要在欧洲,采用二次循环。R404A 的低 GWP 替代物,如 R448A、R449A 正在测试。

## 1.3 工业制冷

绝大多数的大型工业系统使用 R717 为制冷剂,其他制冷剂并没有明显的市场。禁止 R717 在直接系统中应用的国家,制冷剂的方案包括间接系统中的 R744 和醇类以及直接系统中的 HCFCs 和 HFCs。在未使用过 R717 的国家,考虑到安全性和经济性,R717 作为 HCFC-22 的低 GWP 替代物并未得到广泛接受。尽管 HFCs 在技术上可用于大型工业系统,但

由于所需制冷剂量大,这一市场对价格非常敏感,价格高的制冷剂并不受欢迎。

小型的工业系统往往采用空冷式冷凝器,偏向于使用氟代烃类制冷剂。如果允许使用 ODS 制冷剂(如一些 A5 国家),HCFC-22 是主要制冷剂;如果不允许使用 ODS 制冷剂,则在低温系统中使用 R404A 和 R507A,在高温系统中使用 HFC-134a。目前小型工业系统中 HCFC-22 的替代物主要使用 HFCs 制冷剂。在 A5 国家,考虑 HFCs 的替代要求和价格上涨,有可能直接完成 HCFC-22 到 R717 的转换。从很多方面来说,这种直接转换要比先转换为 HFCs 然后 R717 要简单得多,而实现这种转换需要对相关人员的技术培训并对系统进行低充注量的设计。

## 1.4 冷藏运输

冷藏运输系统中采用的候选制冷剂主要包括 R744、HCs 以及低 GWP 的 HFCs 混合物。但是这些制冷剂距离广泛使用还面临许多挑战,如:HCs 制冷剂尽管有很高的能量效率,但在运输系统中其可燃性带来的安全隐患会更加显著。目前其在集装箱中的应用处于研究前沿,已有系统使用 R744,但只有当其效率与 HFCs 相当时才会推广使用。

CFC 和 HCFC 在旧系统中仍有使用,但所有新系统中以 HFC-134a 和 R404A 居多。考虑对高 GWP 制冷剂的禁令,低 GWP 的 HFCs 混合物将在 R404A 和 HFC-134a 的替代中发挥重要作用;其具有显著更低的 GWP 和相近的性能,如 R448A、R449A、R452A 等。

## 1.5 空调热泵

目前,在许多 A5 国家,HCFC-22 依然被广泛用于现有以及部分新系统中。在非 A5 国家的一些现有系统中也有一定程度的应用。

新系统中 HCFC-22 的替代物主要是 R410A,其他也有使用 R407C、HFC-134a、HC-290 和 HFC-32。研究单位和企业正对数量不断增加的具有中低 GWP 的替代制冷剂进行研究和评估,这也意味着未来替代物的选择存在不确定性。

HFC-32 系统已在日本、欧洲、印度和澳大利亚上市;HC-290 已在低充注量的小型分体、窗式、便携式空调中商业化使用;HFO-1234yf 不太可能单独商业化使用,但在混合制冷剂中可发挥重要作用。其他在测试中的制冷剂有:烃类的 HC-1270 以及低 GWP 的 HFCs 混合物 R446A、R447A、R444B 等。

## 1.6 热泵热水器

商业化的热泵热水器中,大部分系统采用 R410A、HFC-134a、R407C、HC-290、HC-600a、R717 或 R744。新系统中主要使用 R410A。

部分 A5 国家仍使用 HCFC-22。在新系统中使用非 ODS 制冷剂替代 HCFC-22 并没有技术壁垒,而在选择 HCFC-22 替代物时主要考虑:效率、成本、经济效益、安全性和便利性。

HFC-32 和其他中低 GWP 的 HFCs 混合物正在商业化过程中。R744 系统主要在日本生产和销售,推广该技术至其他国家主要受限于其昂贵的价格。R717 也被用于吸收式热泵和少量的可逆热泵中。

### 1.7 冷水机组

除部分 A5 国家外,HCFC-22 冷水机已经在发达国家被淘汰。目前主要使用的制冷剂是 HFC-134a、R410A 和 HCFC-123。HC-290、R717 和 R744 也有少量应用。

目前,提出大量可用于冷水机组的低 GWP 替代制冷剂方案,比如 HFC-134a 的替代物 HFO-1234ze(E)/R513A, HCFC-123 的替代物 HCFO-1233zd(E), R410A 的替代物 HFC-32/低 GWP 的 HFCs 混合物等。制冷剂生产厂商和相关科研机构正对替代物进行评估,哪种制冷剂会最终商业化仍不明朗,需要权衡 GWP、能量效率、安全性和成本等因素。

冷水机组对气候的主要影响因素为能源消耗。所以,选择冷水机制冷剂的最终目标是在满足生产商、法律法规以及用户要求的前提下获得最高的能量效率。

### 1.8 汽车空调

接下来的几年中,将有不只一种制冷剂会被用于新的汽车和轻型卡车的空调系统中。HFC-134a 仍将在世界范围内大量使用,而在最近几年,HFO-1234yf 在新车中的应用将持续增长。R744 预计将在 2017 年开始被德国 OEM 厂商使用。

新的制冷剂方案(HFO-1234yf 和 R744)均具有极低的 GWP,可以满足美国温室气体相关法规和欧盟 F-gas 法规的要求。随着硬件和控制系统的开发,两者都可以达到与目前使用的 HFC-134a 相当的燃料效率。

全世界范围内这两种制冷剂的推广将取决于:安全、成本、法规、系统可靠性、热泵能力(尤其是电驱动汽车)和服务。

目前,无法判断是否新旧制冷剂将在市场上同时存在很长一段时间。同样也不清楚是否公共汽车和火车上的应用也会有同样的发展趋势。考虑到安全性,烃类或烃类混合物尚未得到汽车生产厂商的支持。

## 2 若干具有替代潜力的 HFCs 制冷剂

高 GWP 制冷剂的替代有两个思路:1)采用自然

工质,如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、HCs、 $\text{H}_2\text{O}$  等;2)采用低 GWP 的 HFCs 制冷剂,尤其是近几年广受关注的烯烃类 HFCs 制冷剂。这类制冷剂含有碳碳双键,与大气中的羟基发生反应,因而大气寿命极低,GWP 也极低;但另一方面,碳碳双键也会与氧气发生反应,因而这一类制冷剂往往具有一定的可燃性。HFC-32 以及几种重要的不饱和氟代烃制冷剂的基础物性见表 1,不饱和氟代烃大气寿命以天为单位,它们的 100 年  $\text{GWP} \leq 1$ ,而可燃性方面,除了 HCFO-1233zd(E),大都为 A2L。

### 2.1 HFO-1234yf/HFO-1234ze(E)

目前最具代表性的 HFOs 制冷剂是 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)。国内外学者对这两种工质的热物性、传输特性和系统性能等已进行了广泛的研究,获得了丰富的物性实验数据,并建立了高精度状态方程和传输性质模型<sup>[11-20]</sup>。HFO-1234yf 作为纯质制冷剂,目前主要应用在汽车空调里替代 HFC-134a,其他装置如家用冰箱也有相关研究。HFO-1234ze(E)性质与 HFC-134a 相近,价格比 HFO-1234yf 便宜,被认为更适合用于离心式冷水机组中替代现在使用的 HFC-134a。

本次 ICR2015 大会上关于 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)的研究报告相对较少,HFO-1234yf 的研究报告主要是关于强化换热方面。Chien N B 等<sup>[21]</sup>实验测量了 HFC-32, R410A, HFO-1234yf 在内径 1.5 mm 水平不锈钢微通道管内的流动沸腾换热系数,饱和温度为 10 °C,并给出了各自的修正回归方程。实验结果表明换热系数受热流密度的影响大于质量流量的影响。热流密度上升时换热系数上升,换热过程中核态沸腾占主导地位。Mancin S 等<sup>[22]</sup>研究了 HFO-1234yf 在强化表面的流动沸腾换热,研究发现通过对铜表面进行高压冷喷涂处理,HFO-1234yf 的沸腾换热系数可以提高 250%。此外,Zhao L 等<sup>[23]</sup>通过基于有限元概念和  $\epsilon$ -NTU 方法给出使用 HFO-1234yf 作为工作流体的微通道冷凝器模型,并与 HFC-134a 进行比较,结果发现冷凝器工质使用 HFO-1234yf 替代 HFC-134a 时,冷凝器的换热性能降低 7.8% ~ 12%。ICR2015 上 HFO-1234ze(E)的报道主要是关于其传输特性;Diani A 等<sup>[24]</sup>实验测量了 HFO-1234ze(E)在微螺纹管内的流动沸腾过程的换热系数和压降并给出了经验公式。实验结果表明,换热过程取决于两个方面:核态沸腾和两相强制对流。在低热流时,换热系数受干度影响剧烈,两相强制对流起主导作用。而在高热流时,换热系数与质量流量无关并轻微受干度影响,核态沸腾占主导地位。对两相区压降的实验结果表明,干度相同时,质量流量越大,压降越

大;质量流量相同时,干度增大压降增大,到最大值后会轻微降低。Gao L 等<sup>[25]</sup>实验测量了 HFO-1234ze (E)在 0 ~ 70 °C,压力 0.27 ~ 2.02 MPa 范围内的液态声速,实验不确定度为 0.2 %。实验结果表明温度

对声速的影响大于压力的影响,实验结果比 REFPROP 的计算值要低 1.2 %,而 REFPROP 给出的 HFO-1234ze (E)液态声速计算的不确定度为 0.2 %,因此实验结果与 REFPROP 并不一致。

表 1 几种重要低碳制冷剂的基础物性

Tab. 1 Fundamental property information of several low-carbon refrigerants

项目	HFC-32	HFO-1234yf	HFO-1234ze (E)	HFO-1234ze (Z)	HCFO-1233zd (E)
ODP	0	0	0	0	0.00034
GWP <sup>a</sup>	677	<1	<1	<1	1
大气寿命	5.2 年	10.5 d	16.4 d	10.0 d	26.0 d
$T_c$ /K	351.26	367.85	382.51	423.27	439.60
$p_c$ /MPa	5.7820	3.3822	3.6349	3.5330	3.6237
$\rho_c$ /(kg/m <sup>3</sup> )	424.00	475.55	489.24	470.00	476.31
NBP/K	221.50	243.70	254.18	282.90	291.25
$M$ /(g/mol)	52.024	114.040	114.040	114.040	130.500
$\omega$	0.2769	0.2760	0.3130	0.3274	0.3050
可燃性	A2L	A2L	A2L	—	A1

<sup>a</sup> 100 年 GWP,数据来源 IPCC AR 5。

## 2.2 HFO-1234ze (Z)

HFO-1234ze (Z) 是 HFO-1234ze (E) 的同分异构体,其大气寿命 10 d,ODP = 0, GWP 小于 1。因蒸气压曲线,气化潜热与 HFC-245fa 相近,可用于有机郎肯循环和高温热泵上作为 HFC-245fa 的替代物。

目前关于 HFO-1234ze (Z) 的研究主要集中在基础物性的研究和系统性能的计算分析。HFO-1234ze (Z) 基础热力学性质的研究情况见表 2。Brown J S 等<sup>[26]</sup>在仅知道 HFO-1234ze (Z) 的标准沸点和分子结构的基础上,估算了其热力学性质(临界参数、偏心因子、理想气体比热)以及传输性质,并利用立方型方程计算了 HFO-1234ze (Z) 在高温热泵中的工作性能,与 CFC-114 进行比较发现 HFO-1234ze (Z) 系统 COP 为 3.40,略高于 CFC-114 的 COP 3.24,容积制热量为 1645 kW/m<sup>3</sup>,与 CFC-114 相当(1667 kW/m<sup>3</sup>)。Raabe G<sup>[27]</sup>通过 Gibbs Ensemble Monte Carlo 分子模拟的方法给出了 HFO-1234ze (Z) 的蒸气压和蒸发潜热等性质。Kayukawa Y 等<sup>[28]</sup>首次报道了 HFO-1234ze (Z) 的物性实验数据,实验内容包括气液相密度、蒸气压和气相声速。此后,Higashi Y 等<sup>[29]</sup>精确测量了 HFO-1234ze (Z) 的临界参数、蒸气压、气液相密度。同年 Tanaka K 等<sup>[30]</sup>也在 300 ~ 400 K 范围内对蒸气压、饱和液相密度和  $ppT$  性质进行了实验研究。Fedele L

等<sup>[31]</sup>报道了 238.13 ~ 372.61 K 温度范围内的蒸气压实验结果。Akasaka R 等<sup>[32]</sup>则在前人实验数据的基础上,建立了一个基于 Helmholtz 自由能的 HFO-1234ze (Z) 专用状态方程,受实验数据量少的限制,方程计算范围从 273 ~ 430 K,压力最高到 6 MPa。

系统性能方面,Kondou C 等<sup>[33]</sup>分析了 HFO-1234ze (Z) 和其他几种 HFC 类工质在 4 种不同高温热泵循环中的工作性能,分析得出三级回热 HFO-1234ze (Z) 循环具有最高的效率,而使用 HFO-1234ze (Z) 和 HFC-365mfc 的复叠循环与采用其他工质系统相比有较高的 COP。传输性质方面,Longo G A 等<sup>[34]</sup>实验测量了 HFO-1234ze (Z) 在黄铜板式换热器中的换热系数和压降并将结果与其他几种高温热泵中的常见或替代工质进行了比较。比较结果发现,HFO-1234ze (Z) 表现出比其他工质高出许多的换热系数,而摩擦压降与 HC-600a 相近。综合其热力学性质可知,HFO-1234ze (Z) 在高温热泵中替代 CFC-114 具有很大潜力。

在 ICR2015 上,关于 HFO-1234ze (Z) 的报告主要是关于其传输性质的研究。Nagata R 等<sup>[35]</sup>对 19.12 mm 外径水平光管外制冷剂池沸腾换热系数的实验结果显示,HFO-1234ze (E) 的换热系数稍低于 HFC-134a。而 HFO-1234ze (Z), HFC-245fa 和 HCFO-

1233zd(E) 的换热系数则大大低于 HFO-1234ze(E) 和 HFC-134a, 在这三者间, HFO-1234ze(Z) > HFC-245fa > HCFO-1233zd(E)。在 Nagata R 等<sup>[36]</sup>的另一篇文章中介绍了 HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) 和 HCFO-1233zd(E) 在 19.12mm 水平光管外的冷凝换热系数, 实验结果显示: HFO-1234ze(E) 换热系数略小于 HFC-134a, HFO-1234ze(Z) 换热系数略大于 HFC-245fa, 而 HCFO-1233zd(E) 换热系数与 HFC-245fa 相当。此外, Kondou C 等<sup>[37]</sup>对 HFO-1234ze(Z) 和 HCFO-1233zd(E) 的表面张力进行了测量并给出各自的表面张力计算式, 通过比较发现, 表面张力的

大小顺序为 HCFO-1233zd(E) > HFC-245fa > HFO-1234ze(z) > HFC-134a。对这三种制冷剂水平光管外沸腾换热的可视化研究可以发现, 表面张力越大时, 管外气泡直径越大。而气泡形成对换热系数有决定性的影响, 气泡越小, 气核密度越大, 气泡分离越频繁, 换热系数越大。Matsuguchi A 等<sup>[38]</sup>对 HFO-1234ze(Z) 的粘度(剪切粘度)进行了实验研究, 并给出 303 ~ 450 K 范围内 5 条等容线上的 HFO-1234ze(Z) 实验数据。实验结果显示, HFO-1234ze(z) 粘度约为 HFC-134a 的 1.4 倍。

表 2 HFO-1234ze(Z) 重要基础物性

Tab. 2 Thermodynamic property reports for HFO-1234ze(Z)

作者	性质	范围
Kayukawa Y 等 <sup>[28]</sup>	蒸气压	273 ~ 410 K
	饱和液相密度	310 ~ 420 K
	$p\rho T$ 数据	283 ~ 420 K, 气相 0.07 ~ 0.86 MPa, 液相 0.5 ~ 5.0 MPa
	气态声速	293 ~ 318 K
Raabe G <sup>[27]</sup>	蒸气压	283 ~ 373 K, 分子模拟
	饱和液相密度	283 ~ 373 K, 分子模拟
	饱和气相密度	283 ~ 373 K, 分子模拟
Higashi Y 等 <sup>[29]</sup>	蒸气压	310 ~ 420 K
	饱和液相密度	368 ~ 422 K
	饱和气相密度	356 ~ 422 K
	$p\rho T$ 数据	360 ~ 432 K, 气相和液相, 0.94 ~ 6.0 MPa
Tanaka K 等 <sup>[30]</sup>	蒸气压	300 ~ 400 K
	饱和液相密度	310 ~ 410 K
	$p\rho T$ 数据	310 ~ 410, 液相, 0.3 ~ 5.0 MPa
Fedele L 等 <sup>[31]</sup>	蒸气压	238 ~ 372 K

### 2.3 HCFO-1233zd(E)

HCFO-1233zd(E) 是近年提出的一种新型烯烃类 HCFC 制冷剂, 其分子结构为  $CF_3CH=CHCl$ 。其基本性质如表 1 所示, 大气寿命短(26 d), 对臭氧层几乎无影响( $ODP = 0.00034$ ),  $GWP < 1$ , 无二次环境破坏, 低毒性, 不可燃, 在最新的 ASHRAE 34 标准中被分类为 A1。

国内外关于 HCFO-1233zd(E) 的研究报告目前并不多。Hulse R J 等<sup>[39]</sup>最早介绍了 HCFO-1233zd(E) 的一些基础物性的实验研究结果, 包括标准沸点、临界温度、蒸气压、液相密度、液相粘度以及表面张力, 同时基于量子力学理论计算了理想气体的比热。并在实验数据的基础上, 给出了蒸气压、液相密

度、液相粘度的关联方程。Tveit A 等<sup>[40]</sup>对 HCFO-1233zd(E) 的毒性进行了详细研究, 研究表明 HCFO-1233zd(E) 不具有急性毒性并且不大可能具有致癌性。ASHRAE 34 给出的 RCL(制冷剂体积浓度极限)值为  $1.6 \times 10^{-2}$ , OEL(暴露极限)值为  $8 \times 10^{-4}$ <sup>[9]</sup>。Mondejar M E 等<sup>[41]</sup>实验测量了宽范围内 HCFO-1233zd(E) 的密度, 声速和蒸气压性质, 并建立了基于 Helmholtz 自由能的专用状态方程, 方程计算范围覆盖气相、液相和超临界区域, 可在 NIST REFPROP 数据库中调用。Raabe G<sup>[42]</sup>通过分子模拟的方法计算了 HCFO-1233zd(E) 的相平衡数据, 通过调整 Cl 原子的势能参数, 模拟结果与实验的蒸气压、液相数据符合良好, 偏差在 1% 以内。在此基础上, Raabe

G<sup>[42]</sup> 还给出了气化潜热的模拟值并与最新的状态方程进行比较,模拟值略大于状态方程值,但二者计算结果都显示 HCFO-1233zd(E) 具有和 HFC-245fa 相当的气化潜热值。系统性能方面,Moles F 等<sup>[43]</sup> 理论计算了 HCFO-1233zd(E) 在低温有机朗肯循环中的工作性能并与 HFC-245fa 进行比较。在相同工况下,HCFO-1233zd(E) 的泵功要比 HFC-245fa 低 10% ~ 17%,循环效率要比 HFC-245fa 高达 10.6%。

在 ICR2015 上,关于 HCFO-1233zd(E) 的介绍主要是关于传输性质、材料相容性和离心式冷水机中的性能分析。

Kujak S 等<sup>[44]</sup> 的研究报告中,对比了离心式冷水机中 HFC-134a、HFO-1234ze(E)、HFC-245fa、HCFO-1233zd(E)、HCFC-123 五种工质的工作性能,对比结果显示:HFC-134a 与 HFO-1234ze(E) 的 COP 相近,HCFC-123 和 HCFO-1233zd(E) 的 COP 相近且高于 HFC-134a 和 HFO-1234ze(E),最高 COP 和最低值相差约 7%。使用 HCFO-1233zd(E) 替代 HCFC-123 时虽然会有 1% 的效率损失,但仍然是下一代制冷剂中效率最高的。

HCFO-1233zd(E) 的材料相容性测试显示,HCFO-1233zd(E) 对材料性质的影响大于 HFC-245fa,但其影响要小于 HCFC-123。适合 HCFC-123 的材料都可以用于 HCFO-1233zd(E),因此在材料选择上,HCFO-1233zd(E) 比 HCFC-123 更加灵活。化学稳定性实验发现,在大多数条件下,HCFO-1233zd(E) 不会分解。只有在极端条件下,比如 200℃ 下暴露 2 周时,约有低于 1% 质量的制冷剂会分解,分解产物主要是其同分异构体 HCFO-1233zd(Z)。这一稳定性表现远远高于 HCFC-123 和 CFC-11<sup>[44]</sup>。

其它关于 HCFO-1233zd(E) 传输性质的报道在上一小节已有介绍。综合现有研究结果,认为 HCFO-1233zd(E) 可以用于离心式冷水机组中替代 HCFC-123 和 HFC-245fa 的下一代制冷剂。同时,也可以用于离心式冷水机组中替代 HFC-134a,因其具有与 HFC-134a 同样的安全分级,且比 HFC-134a 和其中压替代物 HFO-1234ze(E) 有更高的能效比。安全分级 A1 可使其满足现有的应用标准和建筑规范,因而可以直接使用。低毒性使其无需强制性的机械设备室,从而有更广泛的应用空间。同时,HCFO-1233zd(E) 具有优越的换热性能,可溶于矿物油,稳定性是 HCFC-123 的 10 倍,材料选择比 HCFC-123 灵活。

## 2.4 HFCs 混合物

2011 年 3 月起,美国空调供热制冷协会(AHRI) 主持开展了低 GWP 替代制冷剂评价项目(AREP),

旨在确定现有高 GWP 制冷剂的合适的替代物。该项目对不同制冷剂生产商提供的多种混合制冷剂进行了评估。目前,该项目第一阶段已完成<sup>[45]</sup>,部分新型混合制冷剂于 2015 年 2 月获得了 ASHRAE 标准命名和安全分级,这些制冷剂基本都含有至少一种极低 GWP 的烯烃类 HFCs 制冷剂(HFO-1234yf 或 HFO-1234ze(E))。

### 1) R410A 替代物 R446A/R447A

R446A 组成为 HFC-32/HFO-1234ze(E)/HC-600(68/29/3);安全分类 A2L,GWP 461。R447A 组成为 HFC-32/HFC-125/HFO-1234ze(E)(68/3.5/28.5);安全分类 A2L,GWP = 572。它们的容积制冷量、压力和效率均与 R410A 接近,临界温度高于 R410A,故而在更高的环境温度下具有更高的效率,目前制冷剂价格稍高于 R410A。

### 2) R404A 替代物 R448A/R449A

R448A 组成为 HFC-32/HFC-125/HFO-1234yf/HFC-134a/HFO-1234ze(E)(26/26/20/21/7);安全分级 A1,GWP = 1273。

R449A 组成为 HFC-32/HFC-125/HFC-134a/HFO-1234yf(24.3/24.7/25.7/25.3);安全分级 A1,GWP = 1282。R448A 和 R449A 制冷量、效率、排气温度基本一致<sup>[46]</sup>。将 R449A 用于 R404A 系统直接替代时,其 COP 略高于 R404A,制冷量相当,温度滑移 4.2℃,材料相容性好,系统更改极小,仅需改变膨胀阀开度<sup>[47]</sup>。

表 3 AHRI/AREP 替代制冷剂的 100 年 GWP<sup>[45]</sup>

Tab. 3 100-year GWP of AHRI/AREP alternative refrigerants<sup>[45]</sup>

安全分级	替代物 GWP 范围		
	HFC-134a	HCFC-22, R404A, R407C, R507A	R410A
A1	540 ~ 900	950 ~ 1600	—
A2L	≤110	200 ~ 970	280 ~ 740
A3	14 ~ 20	1.8 ~ 5	—

除了上述制冷剂,新获得标准命名的混合制冷剂还有 R444B,R450A,R451A 等,这些新混合制冷剂的研究测试显示,它们在系统中具有和其替代物相当的容积制冷量和效率,并且可以实现 GWP 的大幅降低。然而,这些新混合制冷剂也存在一些问题,如温度滑移:R404A 和 R410A 都是近共沸制冷剂,它们的替代物大多具有 4 ~ 7 K 的温度滑移;此外,R404A 的替代物排气温度较高,R410A 的替代物均具有一定可燃性。表 3 是 AREP 项目测试的替代制冷剂的

GWP。从表 3 中可以看出,对于这些替代制冷剂,可燃性越低时 GWP 越高,而压力越高时,要实现不可燃,需要的最低 GWP 越高。

### 3 制冷剂的可燃性及其国际标准的最新现状

由于对环境的要求越来越高,制冷剂的选择余地越来越小,人们不得不开始考虑使用微燃性制冷剂,甚至强燃性制冷剂,这使得空调行业面临新的安全问题,可燃性、爆炸性的问题。如上所述,许多具有应用潜力的低 GWP 替代制冷剂都存在可燃性问题,需对其安全性能进行评估。HFO-1234yf 的可燃性已有较多研究,如 SAE 的 CRP 1234 项目<sup>[48]</sup>,杜邦公司的可燃特性研究<sup>[49]</sup>等,现有研究结果都表明将 HFO-1234yf 用于汽车空调制冷剂是相对安全的。

经过十多年的艰苦努力,制冷空调行业终于制定了国际标准(ISO817, ISO5149),文献[50]已经将其过程以及主要内容进行过详细报告,这里只是简单的介绍一下结论。

ISO817 在现有的制冷剂的不燃、弱燃以及微燃等级的弱燃等级里加进新的微燃 2L 子等级,其定义为在满足弱燃等级 2 的前提下,在 23 ℃、一个大气压的干空气的条件下,其燃烧速度不大于等于 10 cm/s。

针对新的微燃 2L 等级,ISO5149 也做了相应的修改,特别是对制冷剂的充注量进行了更加详细的规定。主要内容包括将微燃 2L 等级的充注量上限放宽 1.5 倍。设计充注量上限时的基本思路是,制冷剂泄漏时需要一定时间,根据专家们的评估,把制冷剂完全泄漏所需时间定为 4 min。这里可知 ISO5149 和 ASHRAE 15 有一个根本的区别是,ASHRAE 15 假设制冷剂泄漏是瞬间全部泄漏。对制冷剂的充注量根据房间大小、室内机设置高度以及燃烧下限 LFL 按给出的公式进行计算。另外,根据充注量大小分为 3 个区域,不同的充注量区域对室内和机内防爆措施也进行进一步详细的规定。比如对最小的充注量区域不需要任何防爆措施。详细内容请直接查阅 ISO5149。

在 ISO817、ISO5149 颁布之后,现在以及今后的相关标准最新动向见表 4。

表 4 国际相关标准最新动向

Tab. 4 New trends of related international standards

工作组	目的	具体内容和日程
IEC SC61D WG9	IEC60335-2-40(空调热泵)对 A2L 制冷剂放宽使用限制	对电火花和高温表面进行进一步研究分类,区分 A2L 的引火源利用人工或自然换风以及搅拌,对充注量进一步放宽争取在今年内结束工作,开始投票程序,明年底颁布
IEC SC61D WG16	IEC60335-2-40(空调热泵)对 A2、A3 制冷剂放宽使用限制	不是以绝对充注量,而是以泄漏量来对充注量进行限制利用送风和搅拌放宽充注量争取在 A2L 通过之后尽快通过
IEC 61C WG4	IEC60335-2-89(商用冷冻冷藏)对可燃制冷剂放宽使用限制	针对商用冷冻冷藏,放宽充注量(现在上限为 150 g)
ISO TC86 SC1 WG1	对 ISO5149 进行修改	对容许充注量的内容进行整理 增加机房的换风内容 将 IEC60335-2-40 对 A2L 放宽的内容反映进来 对多联机 A2L 的内容予以放宽 本来预定今年完成工作,为投票做准备,但是实际工作进展缓慢,至少要晚一年以上
ISO TC86 SC8WG5 ISO 817MA	对 ISO817 进行修改	研究测量燃烧速度以及燃烧下限时湿度的影响 探讨降低 A2 和 A2L 的燃烧速度上限的提案 加进已经被 ASHRAE 34 批准的新制冷剂 加进新制冷剂预计需要一年时间,其他内容大概需要更长的时间
ISO TC86 SC8 WG8	研究 4cm/s 以下燃烧速度测量方法	将现在 ISO817 Annex C(垂直圆管法)分成另外的标准 重新制定依据纹影法的实验方法 将现在的 Annex C 分出去需要一年,建立纹影法大概需要两年

与国际标准相反,美国和日本由于历史原因,有

自己独立的制冷空调安全标准。



美国的标准分别为 ASHRAE 34 和 ASHRAE 15。另外,所有制冷剂必须得到美国环保局 SNAP (the significant new alternatives policy, 重要新制冷剂替代政策) 的批准,并列入 SNAP 容许使用制冷剂一览表里。ASHRAE 34 已经通过了所有有关可燃制冷剂的修改,进入了正常的接受新制冷剂申请的状态。

ASHRAE 15 也已经基本完成所有的修改内容。下面简单介绍 ASHRAE 15 的主要修改内容。上面也说过,ASHRAE 15 的基本假设是,一瞬间全部泄漏,这主要是考虑到机房里的大型冷水机组,如果由于某种原因缸体破裂,瞬间泄漏在理论上也是有可能的。

ASHRAE 15 对充注量的规定和 ISO5149 不同,将充注量上限 RCL 规定为可燃下限 LFL 的 25%。对居住区域要强化换风,与泄漏传感器联动或连续每小时 4 次,传感器要设置在低的位置。换风口要实用且设置在低的位置。对有可能超过 RCL 的机房,与泄漏传感器联动或连续每小时换风 30 次。对重于空气的制冷剂,要在足够低的位置设置换风口,相反对轻于空气的制冷剂,要在天棚设置换风口。高温表面温度限制在 427 °C 以下,在室内禁止使用电炉以及明火,所有电器元件必须设置在离地面 50 cm 以上的高度。但是按 ASHRAE 的规定,标准里所有的内容必须有科学依据,需要引用公开发表的论文。由于一些制冷剂的自动着火温度的研究成果论文还没有发表,所以还无法进入公开听证的程序。

相对美国工业界的缓慢进程,美国环保局的工作进展比较快,已经批准了 HFC-32 作为 PTAC (packaged terminal air conditioner, 整体式空调机组) 的制冷剂,HFO 制冷剂也在审批过程中。另外,作为商业上的需要,UL 标准也在修改过程中,这里就不予赘述。

日本的安全标准研究进行的比较全面,并得到了日本政府的大力支持和投入。由东京大学飞原教授为主席,成立的国家项目的攻关小组 (NEDO Project: research committee for the risk assessment of mildly flammable refrigerants), 分别对家用机、商用机以及多联机进行风险评估研究,并在 2015 年 8 月的横滨国际制冷大会 ICR2015 上进行了专题报告,全面报道了研究内容<sup>[51]</sup>。

其基本思路是按 ISO 国际标准,把风险降低到可以接受的程度,但是一旦引燃其结果很有可能是致命的,所以攻关组的工作在探讨引燃机理以及危害的同时,还进一步研究了如何防止引燃、排除引燃的隐患。研究内容包括理论分析、计算机模拟以及实际测试。这里只是简单的介绍一下结论。

家用机、商用机<sup>[52]</sup>: 针对 HFC-32 和 HFC-1234yf

进行了风险评估。使用时的风险为  $1 \times 10^{-9}$ , 维修服务时的风险为  $1 \times 10^{-8}$ 。这完全满足 ISO 安全标准的要求,根据这个研究成果,几乎所有的日本厂家都在日本上市了 A2L 微燃制冷剂家用机。商用机也陆续上市。

多联机<sup>[53]</sup>: 多联机的充注量比较大,系统也比较复杂,其风险因素自然比较大,攻关组对多联机市场进行实际调查,整理了多联机的设置形态。结果发现 94% 的多联机设置在室外地面上,但是也有极少数多联机设置在机房内 (0.6%) 或者是低洼的地面 (0.01%)。多联机的主要风险来源于这些特殊情况。对所有的设置模式进行评估的结果发现,没有采用安全措施的多联机在某些使用条件下无法满足安全要求,需要采取相应的安全措施,以提高一个数量级的安全要求。

大型冷水机<sup>[54]</sup>: 大型冷水机组的工作比较顺利,虽然充注量大,但是制冷剂都在机器里,管理相对容易,攻关组的结论为: 通过换风,可以把风险压低到  $3.9 \times 10^{-12}$ , 这个几率小于每 100 年一次。但是对换风要求比较高,要求设置两套独立的机械换风系统。

## 4 总结

至今为止,国际上对于下一代制冷剂的选择并没有一个定论,但可以确定的是: 目前为止,并没有一种可以广泛使用的理想制冷剂 (价格低廉、效率高、无毒、不可燃、环境性能好), 而且将来也很可能并不会出现,不同场合的应用应根据各自的条件和要求进行适当的选择; 替代制冷剂必须不破坏臭氧层,具有较低温室效应 (低 GWP, TEWI/LCCP) 和较高的效率; 现有的高 GWP 的 HFCs 制冷剂要逐步消减使用,低 GWP 的不饱和 HFCs 制冷剂及混合物将占据重要地位,但它们大多具有一定的可燃性; 对于可燃性制冷剂的应用需建立完善相应的法规,并加强相关人员的培训教育; 不管采用什么制冷剂,减少制冷剂的充灌量是一个永恒的主题; 此外,还要研发有效的制冷剂回收技术。

### 参考文献

- [1] Calm J M. Refrigerant Transitions. Again. Moving Towards Sustainability [C] // Proceedings of the ASHRAE/NIST Conference, American Society of Heating Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers ASHRAE. Atlanta, GA, USA, 2012.
- [2] Carpenter L J, Reimann S, Burkholder J B, et al. Ozone-depleting substances (ODSs) and other gases of interest to the montreal protocol, chapter 1 in scientific assessment of

- ozone depletion; 2014, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55 [R]. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2014.
- [3] IPCC. Climate Change 2014; Synthesis Report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [R]. Geneva, Switzerland, 2014.
- [4] The European Parliament and the Council of the European Union. Regulation (EC) No 842/2006 of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 on certain fluorinated greenhouse gases [R]. 2006.
- [5] The European Parliament and the Council of the European Union. 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 [R]. 2014.
- [6] SNAP. Regulations-proposal to prohibit certain high-GWP HFC alternatives [EB/OL]. [2015-11-25] <http://www.epa.gov/ozone/snap/Regulations.html>.
- [7] METI. Cabinet decision on the bill for the act for partial revision of the act on ensuring the implementation of recovery and destruction of fluorocarbons concerning designated products [EB/OL]. [2015-11-25] [http://www.meti.go.jp/english/press/2013/0419\\_01.html](http://www.meti.go.jp/english/press/2013/0419_01.html)
- [8] McLinden M O, Kazakov A F, Brown J S, et al. A thermodynamic analysis of refrigerants: possibilities and tradeoffs for low-GWP refrigerants [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 38(2): 80-92.
- [9] ANSI/ASHRAE. Addenda to ANSI/ASHRAE Standard 34-2013, designation and safety classification of refrigerants, 2015 Supplement [R]. 2015.
- [10] UNEP. 2014 Report of the refrigeration, air conditioning and heat pumps technical options committee, 2014 Assessment [R]. Kenya, 2015.
- [11] Richter M, McLinden M O, Lemmon E W. Thermodynamic properties of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): vapor pressure and p-rho-T measurements and an equation of state [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(7): 3254-3264.
- [12] Tanaka K, Higashi Y. Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene) [J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(3): 474-479.
- [13] Qiu G, Meng X, Wu J. Density measurements for 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 60(5): 150-158.
- [14] 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]. International Journal of Thermophysics, 2010, 31(11/12): 2051-2058.
- [15] Di Nicola G, Polonara F, Santori G. Saturated pressure measurements of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(1): 201-204.
- [16] Tanaka K, Takahashi G, Higashi Y. Measurements of the vapor pressures and p rho T properties for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E)) [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(6): 2169-2172.
- [17] 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]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(4): 1594-1597.
- [18] Tanaka K, Takahashi G, Higashi Y. Measurements of the isobaric specific heat capacities for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E)) in the liquid phase [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(6): 2267-2270.
- [19] Lago S, Albo P A G, Brignolo S. Speed of sound results in 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234yf) and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1234ze(E)) in the temperature range of (260 to 360) K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56(1): 161-163.
- [20] McLinden M O, Thol M, Lemmon E W. Thermodynamic properties of trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene [R1234ze(E)]: measurements of density and vapor pressure and a comprehensive equation of state [C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, 2010.
- [21] Chien N B, Vu P Q, Choi K I, et al. Heat transfer characteristics of R32, R410A and R1234yf during evaporation inside horizontal minichannel [C]// International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015: 282.
- [22] Mancin S, Diani D, Vezzu S, et al. Flow boiling heat transfer of R1234yf on a microparticle coated copper surface [C]//International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015: 564.
- [23] Zhao L, Liu W, Yang Z. Development of a micro-channel condenser model using R1234yf as working fluid and compared with R134a [C]//International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015: 880.
- [24] Diani A, Mancin S, Cavallini A, et al. R1234ze(E) flow boiling heat transfer and pressure drop inside a 2.4 mm microfin tube [C]// International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015: 549.
- [25] Gao L, Asou H, Honda T. Speed of sound measurements of HFO-1234ze(E) in the liquid phase [C]// International

- Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015: 627.
- [26] Brown J S, Zilio C, Cavallini A. The fluorinated olefin R-1234ze(Z) as a high-temperature heat pumping refrigerant [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2009, 32(6): 1412-1422.
- [27] Raabe G. Molecular modeling of fluoropropene refrigerants [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(19): 5744-5751.
- [28] Kayukawa Y, Tanaka K, Kano Y, et al. Experimental evaluation of the fundamental properties of low-GWP refrigerant R-1234ze(Z) [C]// *International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology*. Kobe, Japan, 2012.
- [29] Higashi Y, Hayasaka S, Ogiya S. Measurements of PVT properties, vapor pressures, and critical parameters for low GWP refrigerant R-1234ze(Z) [C]// *Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants*. Delft, Netherlands, 2013: TP-018.
- [30] Tanaka K, Maruko K, Fujimoto Y, et al. PVT properties of R1234ze(Z) [C]// *Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants*. Delft, Netherlands, 2013: TP-072.
- [31] Fedele L, Brown J S, Di Nicola G, et al. Measurements and correlations of cis-1, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234ze(Z)) subcooled liquid density and vapor-phase PvT [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2014, 35(8): 1415-1434.
- [32] Akasaka R, Higashi Y, Miyara A, et al. A fundamental equation of state for cis-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R-1234ze(Z)) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 44(16): 168-176.
- [33] Kondou C, Koyama S. Thermodynamic assessment of high-temperature heat pumps using low-GWP HFO refrigerants for heat recovery [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015, 53: 126-141.
- [34] Longo G A, Zilio C, Righetti G, et al. Experimental assessment of the low GWP refrigerant HFO-1234ze(Z) for high temperature heat pumps [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014, 57(3): 293-300.
- [35] Nagata R, Nii N, Kondou C, et al. Pool boiling heat transfer of Low GWP refrigerants R1234ze(E), R1234ze(Z) and R1233zd(E) on a horizontal plain tube [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 112.
- [36] Nagata R, Kondou C, Koyama S. Condensation heat transfer of low GWP refrigerants R1234ze(E), R1234ze(Z) and R1233zd(E) on a horizontal plain tube [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 165.
- [37] Kondou C, Nagata R, Nii N, et al. Surface tension of low GWP refrigerants R1234ze(Z) and R1233zd(E) [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 111.
- [38] Matsuguchi A, Kagawa N. Viscosity measurements of R32, R134a and R1234ze(Z) [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 476.
- [39] Hulse R J, Basu R S, Singh R R, et al. Physical properties of HCFO-1233zd(E) [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, 57(12): 3581-3586.
- [40] Tveit A, Rusch G M, Muijser H, et al. The acute, genetic, developmental and inhalation toxicology of trans-1-chloro, 3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233zd(E)) [J]. *Drug and Chemical Toxicology*, 2014, 37(1): 83-92.
- [41] Mondejar M E, McLinden M O, Lemmon E W. Thermodynamic properties of trans-1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene (R1233zd(E)): vapor pressure, (p, rho, T) behavior, and speed of sound measurements, and equation of state [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60: 2477-2489.
- [42] 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 and Engineering Data*, 2015, 60(8): 2412-2419.
- [43] Moles F, Navarro-Esbrí J, Penis 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.
- [44] Kujak S, Schultz K, Majurin J. Comprehensive assessment of centrifugal chillers using next generation refrigerant R1233zd(E) [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 86.
- [45] AHRI. Participants' handbook; AHRI low-GWP alternative refrigerants evaluation program (low-GWP AREP) [R]. Arlington, 2015.
- [46] Makhnatch P, Khodabandeh R. Evaluation on cycle performance of R448A and R449A as R404A replacements in supermarket refrigeration systems [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 563.
- [47] Minor B, Gerstel J, Roberts N. Evaluation of R-449A in field retrofits of R-404A supermarket systems [C]// *International Congress of Refrigeration*. Yokohama, Japan, 2015: 204.
- [48] SAE. Summary of SAE CRP1234 refrigerant evaluation and risk assessment [EB/OL]. [2015-11-25] <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2010/T8.pdf>.
- [49] Minor B H, Herrmann D, Gravell R. Flammability characteristics of HFO-1234yf [J]. *Process Safety Progress*, 2010, 29(2): 150-154.

[9] Mark A C, Christopher R Y, Kim C N. Pool boiling heat transfer of water on finned surfaces at near vacuum pressures[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2010, 132(3): 1-6.

[10] Giraud F, Rullière R, Toubanc C, et al. Experimental evidence of a new regime for boiling of water at sub-atmospheric pressure[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2015, 60:45-53.

[11] Schnabel L, Scherr C, Weber C. Water as refrigerant experimental evaluation of boiling characteristics at low temperatures and pressures[C]//VII Minsk International Seminar "Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources", Minsk, Belarus;2008.

[12] Rabenl A, Beaubouef R T, Commerford G E. A study of heat transfer in nucleate pool boiling of water at low pressure[J]. *Chemical Engineering Progresses Symposium Series*, 1965, 61(57):249-257.

[13] Mitrovic J. Intensification of heat transfer during evaporation in free flow[C]. VDI-Verlag, 1984.

[14] McGillis W R, Carey V P, Fitch J S, et al. Pool boiling enhancement techniques for water at low pressure [C]//Proceeding of 7th IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, 1991:64-72.

[15] Hetsroni G, Gurevich M, Mosyak A, et al. Boiling enhancement with environmentally acceptable surfactant[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2004, 25(5):841-848.

[16] Choon N K, Chakraborty A, Aye S M, et al. New pool boiling data for water with copper-foam metal at sub-atmospheric pressure: experiment and correlation[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26(11/12): 1286-1290.

[17] VDI Gesellschaft. VID-Wärmeatlas [C] // Springer-Ver-

lag, 2006.

[18] Gorenflo D. Heat transfer in blasensieden, filmsieden and einphasiger free convection in a wide pressure range [C] // Müller-Verlag, 1977.

[19] Zhang Dingcai, Wang Kai, He Yaling, et al. Boiling heat transfer of R134a outside horizontal doubly-enhanced tubes [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(11):2710-2714.

[20] Tian Hua, Liu Zhongyan, Ma Yitai. Experimental research on falling film evaporating characteristic outside the horizontal enhanced tube[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(11):1924-1928.

[21] Chen Tailian. Water-heated pool boiling of different refrigerants on the outside surface of a horizontal smooth tube [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2011, 134(2):155-172.

[22] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 4版. 北京:高等教育出版社, 2006: 32.

[23] Cooper M G. Heat flow rates in saturated nucleate pool boiling-a wide ranging examination using reduced properties [J]. *Advances in Heat Transfer*, 1984, 16: 157-239.

**通信作者简介**

俞丽华,女,博士在读,北京工业大学环境与能源工程学院, (010)67391613, E-mail: ylh05016@ emails. bjut. edu. cn. 研究方向:空调与制冷的节能与环保技术。

**About the corresponding author**

Yu Lihua, female, doctor candidate, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, + 86 10-67391613, E-mail: ylh05016@ emails. bjut. edu. cn. Research fields: energy saving and environmental protection technology in refrigeration and air-conditioning.

(上接第11页)

[50] 朴春成,片冈修身, Phillip Johnson, 等. 制冷剂国际安全标准[J]. *制冷与空调*, 2013, 13(1): 43-47. (PIAO Chuncheng, Kataoka O, Johnson P, et al. International safety standards for refrigerant [J]. *Refrigeration and Air-conditioning*, 2013, 13(1): 43-47. )

[51] Fujimoto S. Basic procedure of risk assessment in JRAIA [C]// International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015.

[52] Takaichi K, Ueno M, Taira S, et al. Overview of the risk assessment for residential air-conditioners [C]// International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015.

[53] Yajima R, Kiguchi Y, Sekine T, et al. Overview of the risk assesment for VRF system [C]// International Congress of Refrigeration. Yokohama, Japan, 2015.

[54] Ueda K, Ito M, Tashimo T, et al. Overview of the risk assessment for chiller [C]// International Congress of Refrig-

eration. Yokohama, Japan, 2015.

**通信作者简介**

陈光明,男,教授,浙江大学制冷与低温研究所, (0571) 87951680, E-mail: gmchen@ zju. edu. cn. 研究方向: 制冷基础热力学理论, 节能与低品位能源利用, 制冷空调热泵技术, 吸收制冷, 新型制冷剂, 低温生物中的热物理技术。

**About the corresponding author**

Chen Guangming, male, professor, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, + 86 571-87951680, E-mail: gmchen@ zju. edu. cn. Research fields: fundamental thermodynamics of refrigeration, low grade energy utilization and energy conservation, refrigeration air-conditioning and heat pump technology, absorption refrigeration, new refrigerants, thermophysical technology in cryobiology.