

【编者按】制冷剂是制冷空调系统中的“血液”，是系统能量转换的载体。促进高效和环保制冷剂的研发与应用对提升制冷系统的运输效率、提高系统能源利用效率和实现“双碳”目标具有重要意义。基于此背景，本刊组织了低GWP制冷剂在汽车、家用空调、商用冰箱、热泵和热管等重点应用领域的研究成果投稿。从政策角度分析了国内外制冷剂发展现状和替代路径，从环保性、安全性、经济性以及使用性能等角度开展了替代制冷剂的应用特性研究。本专栏现收录研究性论文6篇，综述性论文2篇，相关论文可为制冷剂替代的基础理论研究 and 新型制冷剂设计研究提供技术支撑和思路借鉴，并积极推动和助力“双碳”目标的实现。

刘剑
东南大学

文章编号:0253-4339(2024)04-0001-13
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2024.04.001

制冷剂替代技术专栏

新PFASs限制法案提案下汽车空调替代制冷剂的对比与展望

任兆龙 管燕 殷翔 宋昱龙 曹锋

(西安交通大学能源与动力工程学院 西安 710049)

摘要 随着基加利修正案在中国的通过实施,在我国汽车空调领域逐渐减少或淘汰R134a制冷剂已变成不可避免的事实,而目前国际上最主要的汽车空调替代制冷剂为R1234yf、CO₂和R290,目前我国在3种替代制冷剂的选用方面还没有明确方向。德国等5国也在近日提出了对PFASs的限制法案建议,R1234yf也被纳入了受限名单,使用前景不容乐观。在此背景下,从环保性、安全性、经济性以及系统性能等方面对R1234yf、CO₂和R290进行对比,总结了相关的研究成果和结论,并对最新的PFAS物质限制法案提案中涉及汽车空调的内容进行整理和分析,为我国汽车空调领域替代制冷剂的研究提供方向,并以此为基础对未来汽车空调替代制冷剂的选择进行展望。

关键词 汽车空调;替代制冷剂;CO₂;R1234yf;R290

中图分类号:TB61⁺2;U463.85⁺1

文献标识码:A

Comparison and Prospect of Alternative Refrigerants for MAC Based on New PFASs Restriction Regulation Proposal

Ren Zhaolong Guan Yan Yin Xiang Song Yulong Cao Feng

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract With the adoption and implementation of the Kigali Amendment in China, the R134a refrigerant has gradually reduced and could be eliminated in China's mobile air conditioning (MAC). Currently, the most important alternative refrigerants for MAC are R1234yf, CO₂, and R290; however, China has no criteria for the selection of these three refrigerants. Recently, Germany and five other countries have proposed regulations to restrict PFASs, and R1234yf has also been included in the restricted list; therefore, the prospect of R1234yf is not optimistic. In this context, this study compares R1234yf, CO₂, and R290 in terms of environmental protection, safety, economy, and system performance. Relevant research results and conclusions are summarized, and the latest PFAS substance restriction proposal involving MAC was organized and analyzed. These efforts provide direction for the research of alternative refrigerants in the field of MAC in China, which may be used as a basis for the selection of alternative refrigerants for MAC in the future.

Keywords automotive air conditioning; alternative refrigerants; CO₂; R1234yf; R290

R134a是中国目前最普遍采用的汽车空调制冷剂,但在2016年10月通过的《<蒙特利尔议定书>基

加利修正案》中,明确提出了:加强对 HFCs 等非 CO₂ 等温室气体的限制,该法案在 2021 年已在国内正式实施。R134a 具有很高的 GWP(全球变暖潜值,Global Warming Potential),这是其被限制使用的主要原因。欧盟与美国分别于 2017 年与 2020 年起禁止使用 R134a 制冷剂的车辆销售,特别地,欧盟规定未来使用的制冷剂的 GWP 必须小于 150。因此在汽车空调领域寻找 R134a 的替代物成为研究的重点和热点。

由美国霍尼韦尔和杜邦两家公司合作开发的新型制冷剂 R1234yf 被认为是较为理想的替代制冷剂之一^[1]。R1234yf 具有较低的 GWP(GWP≈4),且具有与 R134a 相似的热物理性质,从而为当前的汽车空调提供了即用型的解决方案^[2]。

另一种已经在商业上投入使用的 R134a 的替代制冷剂是 CO₂,CO₂ 作为一种自然制冷剂,其有极低的 GWP(GWP=1)和优秀的低温制冷能力。随着挪威的 G. Lorentzen 等^[3]论述了 CO₂ 作为制冷工质应用的可行性并提出跨临界 CO₂ 循环,解决了 CO₂ 高温制冷性能不足的问题。20 世纪 90 年代以来,欧洲大力推进 CO₂ 汽车空调的相关研究,德国于 2015 年陆续发布了以 CO₂ 为制冷剂的汽车空调系统的行业规范^[4]。随着热泵技术在汽车空调领域的不断应用,CO₂ 在国内被广泛认为可以代替 R134a 作为汽车空调的理想制冷剂。

R290 是一种碳氢化合物制冷剂,可以直接从液化气中获得,ODP(臭氧损耗潜值, ozone depletion potential)为 0,GWP 较低^[5],因此也被认为是一种理想的 R134a 替代制冷剂。

欧盟于 2023 年 2 月 7 日公开了由包括德国和荷兰在内的 5 国提交的针对全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)限制提案的详细资料。PFASs 具有极其稳定的化学结构和独特的化学性质,在汽车、能源等行业应用广泛。然而近几十年来的研究发现,PFASs 物质与癌症、激素功能紊乱以及环境破坏等风险存在高度关联。欧盟此次提案旨在全面禁止包括 R134a、R1234yf 在内的多达 10 000 种 PFASs 物质。提案一旦通过,将对汽车空调领域中替代制冷剂的研究和选择产生重大影响。

本文基于欧盟最新提出的 PFASs 限制提案,对目前市场上主要存在的 3 种替代制冷剂 R1234yf、CO₂ 和 R290 进行对比,并从环保、安全、经济以及性能等方面进行分析讨论,分析其作为汽车空调制冷剂的优劣,在新政策、新政策的背景下为汽车空

调领域制冷剂替代提供研究方向以及参考。

1 环保性对比

汽车空调系统的制冷剂必须具备的优秀的环保指标,同时保证在制冷剂的生产和生命周期中尽可能减少其对环境的破坏以及人类健康的影响。下面主要通过全球变暖潜值和制冷剂生命周期中的环保问题来对 R1234yf、CO₂ 和 R290 进行对比分析。

1.1 GWP 对比

GWP 表示气体在不同时间内在大气中保持综合影响及其吸收外逸热红外辐射的相对作用。GWP 是在 100 年的时间框架内,各种温室气体的温室效应对应于相同效应的 CO₂ 的质量。欧盟于 2006 年颁布的 EU Directive 2006/40/EC 法规规定,从 2017 年 1 月 1 日起,所有新出厂的车型必须使用 GWP 小于 150 的制冷剂。基于这一规定,GWP 高达 1 430 的 R134a 正在逐步被市场淘汰,而 CO₂、R1234yf 和 R290 均满足要求。

1.2 制冷剂生产及使用过程的环保问题

可供工业使用的富 CO₂ 气源有两大类,即天然 CO₂ 气源和工业副产气源。天然 CO₂ 多产于天然气田,利用井口压力经除尘干燥,脱除重烃和硫化物后就可分装使用^[6]。同时,在氨气和氢气等气体的制取、酒精发酵和石灰生产等一系列工业生产过程中会产生大量副产物 CO₂,在生产过程中对副产物进行分离和提纯可以得到大量 CO₂^[7]。工业上使用的 CO₂ 并非专门生产,而是通过对其他工业生产时产生的副产物进行处理而得到。即 CO₂ 的生产过程中不但不会对环境产生负面影响,甚至可以减少 CO₂ 的排放量,更加绿色环保。

R1234yf 是由杜邦公司与霍尼韦尔公司于 2000 年共同推出的替代 R134a 的制冷剂。目前国际上生产 R1234yf 的公司主要有美国霍尼韦尔国际公司、美国杜邦公司以及日本大金空调公司等^[8],这些公司分别采用不同的原材料和工艺来生产 R1234yf。原材料主要包括:四氟乙烯(CF₂CF₂)、HFO-1225ye、HCFC-225ca 等^[9-11]。可以看出,制备 R1234yf 所需原材料大部分均为氟化气体,同时,大部分原材料包括 R1234yf 本身都被列入欧盟于近日颁布的限制 PFASs 物质在欧洲生产排放法案提案的限制名单中。所有的 PFASs 物质要么本身具有化学持久性,要么降解为其他持久性 PFASs 物质,难以从环境中清除。以 R1234yf 为代表的短链卤代烯烃在大气中会以 TFA(三氟乙酸, trifluoroace-

tic acid)为持久性降解产物^[12],因此HFO-1234yf(CF₃CF=CH₂)等物质被认为是TFA的前体物质,一旦释放至环境中就很难清除,会对人体健康和环境带来严重危害。M. Dudita等^[13]总结了HFO制冷剂及其替代品对环境的影响,包括其降解产物,并得出结论:替代制冷剂应不含卤素,从而避免在大气中形成TFA和HF(氟化氢,hydrogen fluoride)。A. Baral等^[14]研究了制冷剂对全球变暖的间接贡献,通过对制造过程的调查和分析得出结论:相比于人造制冷剂,天然制冷剂(氨、CO₂和碳氢化合物)在制造过程中的CO₂排放量大幅降低。

R290的主要来源是从液化石油气中提取,是一种相对容易获得的天然制冷剂^[15]。虽然从液化石油气中提取出R290无需复杂的工艺流程,但在石油精炼过程中排出的有毒气体的负面影响也不容忽视^[16],在石油精炼过程中会导致CO、SO₂和NO₂等标准空气污染物或温室气体的排放,会对空气质量造成严重损害^[17-18],甚至对人类健康构成巨大威胁^[19]。

1.3 汽车空调替代制冷剂LCCP评估

目前国内对于汽车空调制冷剂的环保性评估仍主要停留在制冷剂的环境友好性评估,最常用的就是GWP指数。但GWP仅考虑了制冷剂本身的环保特性,对整个制冷剂系统缺少关注^[20]。因此,有学者提出一种对制冷剂乃至制冷系统整个运行生命周期的温室效应影响进行综合评价的指标——生命周期气候性能指标(life cycle climate performance, LCCP)^[21]。LCCP不仅考虑制冷剂本身的环保性,同时考虑了制冷剂以及制冷系统在生产、使用和回收过程中产生的温室效应。对LCCP指数的计算分为直接排放和间接排放。直接排放由制冷剂泄漏至大气引起,间接排放则是来源于汽车空调的制造、使用和回收过程^[20]。

俞彬彬等^[22]基于7个城市的气候数据、当地供电特性、真实世界驾驶循环、乘员舱冷热负荷与舒适性、热泵系统台架测试等,新开发了适用于电动汽车热泵的完整LCCP模型,并对CO₂和R134a等制冷剂在电动汽车热泵中的全生命周期环境影响进行了评估。结果表明:直接排放主要与制冷剂的GWP相关,几乎不受气候影响。间接排放主要受气候、制冷剂类型以及发电碳强度的影响。CO₂热泵系统的直接排放可忽略,在如哈尔滨、法戈这样的寒冷地区,其间接排放相比R134a减少7%,总能耗相比R134a系统减少6%~27%且在不同地区CO₂热泵系统的总排放相比R134a减少6%~27%。

Yang Huaiyu等^[23]开发了GREEN-EVTM-LCCP模型来计算汽车空调系统的生命周期温室气体排放,考虑了电池、电机和电控装置的热管理过程。结果表明,中国城市气候对热管理系统温室气体排放的影响最大,为54.80%,其次是制冷剂类型、能效和行驶条件。当使用R1234yf作为制冷剂时,系统LCCP相比于R134a系统降低了6.3%。使用更环保的制冷剂和提高系统循环效率是目前减少温室气体排放的有效措施。

Yuan Zhiyi等^[24]使用了一种系统的方法来评估在MAC(移动空调, mobile air conditioning)系统中使用R134a、R152a、R1234yf和R744作为制冷剂时的CO₂当量排放量,结果表明,如果在MAC系统中仍以R134a制冷剂为主,CO₂当量排放量将迅速增加,2030年和2050年分别达到4 658万t和5 284万t,比2020年分别增长66.43%和88.81%。如果在MAC系统中分别使用R1234yf和R744,则CO₂当量排放量仅占基本情景的0.28%和0.07%。

综上所述,可以认为在R1234yf的生产、使用过程中,既存在原材料对环境破坏的可能性,也存在其降解产物对大气环境造成污染的风险。虽然R290本身是一种环境友好型制冷剂,但在其生产过程中同样存在较多的大气污染物以及温室气体的排放。而CO₂的生产及使用过程不会对环境产生太大的影响,甚至可以说使用CO₂作为制冷剂一定程度上减少了CO₂气体的排放,有利于环境保护。而从汽车空调LCCP的角度对比,R1234yf和CO₂的直接CO₂当量排放均远低于R134a,以CO₂为制冷剂的汽车空调系统的直接排放当量甚至可以忽略,而间接排放当量主要取决于环境温度情况,在寒冷地区,CO₂的间接排放当量具有更明显的优势。通过对比,基本可以认为在环保角度上CO₂相比R1234yf和R290更适合作为汽车空调的替代制冷剂。

2 安全性分析

汽车空调系统中的制冷剂必须要有足够的安全性才能大规模投入使用。下面从可燃性及毒性两方面对R1234yf、CO₂和R290进行对比分析。

2.1 可燃性评估

根据中国国家标准GB/T 7778—2017,R1234yf的可燃性等级被评定为A2L^[25],具有弱可燃性。在汽车空调系统中,必须要考虑发动机与乘客车厢等部位发生火灾的风险。必须考虑制冷剂在发动机附近泄漏且达到一定浓度后被发动机的高温部位点燃或制冷剂泄漏至车厢后被乘客使用明火点燃等制冷剂

燃烧的情况。虽然霍尼韦尔等公司设计了车厢内明火点燃等实验试图证明在汽车空调系统中 R1234yf 被点燃的概率非常低^[26-27],但戴姆勒公司公开质疑其结论,并公布了测试中发生的 R1234yf 燃烧的具体细节^[28]。因此,由于 R1234yf 轻微可燃性,在发生剧烈碰撞等极端情况下发生燃烧的意外客观存在;目前仍需要更多研究和具体措施来保证使用 R1234yf 的汽车空调系统的安全性。

根据中国国家标准 GB/T 7778—2017, R290 的可燃性等级被评定为 A3^[25],因此 R290 是一种易燃易爆的制冷剂,会带来额外的火灾和爆炸风险。Zhang Wang 等^[29]进行了家用空调系统中 R290 制冷剂的燃烧实验,实验结果表明:若在泄漏期间 R290 被点燃,则空调室内或室外机将被烧毁。葛昕等^[30]研究了制冷剂 R290 在电动汽车热泵空调系统潜在泄漏过程中的燃烧特性,实验表明:R290 气体的体积流量越大,火焰燃烧区域越大,火焰高度越低,热辐射通量越大。R290 气体温度越高,其火焰燃烧强度越大。因此,由于 R290 易燃易爆的性质,将 R290 作为汽车空调的替代制冷剂存在严重的安全隐患,在出现车祸等极端情况下很有可能发生爆炸和燃烧,对乘客的安全造成巨大的威胁。汽车空调的运行工况较为复杂,存在极端情况出现的可能,而现有的技术并不能防止燃烧和爆炸问题的出现,因此从安全性的角度来看,将 R290 用于汽车空调系统存在较大的安全隐患。

CO₂ 是不可燃物质,更是一种理想的灭火物质。因此使用 CO₂ 作为制冷剂的汽车空调系统即使在发生碰撞等极端情况下,也不会发生因制冷剂泄漏而导致的燃烧。因此从可燃性角度分析,CO₂ 相比于 R1234yf 和 R290 更适合作为汽车空调的替代制冷剂。

2.2 制冷剂毒性对比

CO₂、R1234yf 和 R290 本身均无毒性或毒性较低^[31]。由于跨临界 CO₂ 汽车热泵空调系统运行压力较高,CO₂ 可能通过 HVAC 系统泄漏到乘员舱中,导致乘员舱内 CO₂ 气体浓度过高影响乘员舱舒适性,若 CO₂ 浓度超过人体可接受的阈值,则会产生威胁到人体健康的后果^[32]。黄龙飞^[33]使用三维仿真软件搭建乘员舱制冷剂泄漏仿真模型,仿真分析了不同泄漏速率和泄漏圆孔孔径下乘员舱乘客面部测点 CO₂ 摩尔分数的动态变化情况,结果显示在高 CO₂ 泄漏速率下只需通过切换送风模式提供更多新风即可降低乘员舱内 CO₂ 摩尔分数至安全范围,在低 CO₂ 泄漏速率下泄漏完成时面部 CO₂ 摩尔分数不超过

3%,处于呼吸安全区范围。

R1234yf 和 R290 也同样存在的泄漏风险,同时因为 R1234yf 和 R290 的轻微毒性:吸入时可引起嗜睡和注意力不集中,头晕眼花,眼睛、皮肤和呼吸道系统不适等症状,严重时还会抑制呼吸。且 R1234yf 在燃烧时会产生有毒气体 HF,对人体造成巨大损害。因此相比于 CO₂ 系统,R290 系统和 R1234yf 系统均存在更大的安全隐患以及后果。

3 经济性分析

R1234yf 目前的成本明显高于 R134a 和 CO₂, R1234yf 的制造成本为 13~39 美元/公斤,远高于其他制冷剂的批发或消费成本。同时由于受到霍尼韦尔专利的保护,批发和零售价格进一步增长^[34-35]。由表 1 可知,汽车制造商为 R1234yf 支付的成本为 75~80 美元/公斤。除了较高的制冷剂成本外,由于必须增加内部热交换器以弥补 R1234yf 系统较低的冷却能力,R1234yf 系统的硬件成本比 R134a 系统硬件成本更高。

跨临界 CO₂ 系统的工作压力远远超过亚临界循环,循环蒸发压力约为 3~4 MPa,高压侧压力高达 9~10 MPa^[36]。因此对系统管路的机械设计及密封性带来了考验,也提高了系统的成本。但 CO₂ 的单位容积制冷量远大于常规制冷剂且具有良好的流动物性和传热物性^[37],因此 CO₂ 制冷系统的容积流量可显著减小,使压缩机的尺寸、阀门与管道的流通面积远小于一般制冷系统,相应的也降低了 CO₂ 系统的成本。但是由于 CO₂ 较高的系统运行压力,CO₂ 系统的部件更换成本会高于 R1234yf 系统。

由 ICCT (国际清洁交通委员会, International Council on Clean Transportation) 在 2019 年 3 月发表的关于汽车空调改用替代制冷剂的生命周期成本和温室气体效益报告中估算了汽车空调系统改用 CO₂ 和 R1234yf 所需硬件成本、维护成本等并给出了使用不同制冷剂的汽车空调系统的成本估算并得出结论:与未改进的 R134a 系统相比,使用 R1234yf 的系统寿命成本降低了 50%。此外,若 R1234yf 的成本骤降至 13 美元/公斤(专利到期后可能出现该情况)R1234yf 的寿命成本可下降 37~219 美元,降幅小于 10%。这将使在温带条件下,R1234yf 的总成本将略低于 R744,但就消耗的燃料而言,R744 与所有制冷剂相比仍具有优势。而 CO₂ 系统与 R1234yf 系统的总成本基本相同,与未改进的 R134a 系统相比具有很高的成本效益^[38]。

表 1 每公斤制冷剂成本(美元)^[38]

Tab.1 Cost per kg of refrigerant (USD)^[38]

制冷剂	生产成本	汽车制造商成本	消费者成本
R1234yf	13~39	75~80	143~192
R134a	2~4	8	15
CO ₂	<1	1	1

目前,R290 作为汽车空调的替代制冷剂仍处于研究阶段,缺少有关使用 R290 替代 R134a 后的整体成本分析。R290 主要从液化石油气中分离提纯得到,其生产成本应该介于 CO₂ 与 R1234yf 之间,同时由于其易燃易爆性,必须对系统进行优化设计来保证其安全运行,如采用使用 R290 专用压缩机的小型系统(满足安全认证标准),R290 汽车空调系统中涉及各种电气元件,由于电气元件自身的原理构造,其在开关或使用过程中会发生电火花以及发热等现象。汽车空调系统在运行过程中,制冷剂可能会发生泄漏,积聚在电气元件附近,一旦泄漏制冷剂的浓度高于可燃值,电气元件作为点火源将引燃可燃性制冷剂,发生安全事故,因此系统必须采用由国家质量监督部门防爆检验合格的无火花型电气设备^[15]。同时为了保证 R290 汽车空调系统安全运行,必须使用浓度检测仪来测量环境实验室 R290 制冷剂的质量分数,并在 R290 管道的重要节点前后安装阀门。相比于使用 CO₂ 和 R1234yf 的汽车空调系统,R290 系统更需要进行定期的维护和检查,以保证系统的可靠性和安全性,这些必须的安全措施均会使系统成本提升。因此,可以认为 R290 系统的成本相比 R1234yf 和 CO₂ 系统无显著优势。

4 热物性与性能对比

对汽车空调而言,其性能应包括制冷性能和制热性能,特别是在新能源汽车不断发展普及的今天,制热性能的优劣逐渐成为选择制冷剂的重要标准。而制冷剂的热物理性质很大程度上决定了空调系统的性能。因此,对 CO₂、R1234yf 和 R290 的热物理性质、制冷性能以及制热性能进行对比。由于现有研究缺乏对 CO₂ 系统、R1234yf 系统和 R290 系统的直接对比,因此通过 R134a 作为基准来对三者进行对比。

4.1 制冷剂热物理性质对比

制冷剂是空调系统中完成能量转化的媒介物质,制冷剂的热物理性质直接决定了其应用领域及系统性能。

表 2 所示为 CO₂、R134a 与 R1234yf 的主要热物理性质,由表 2 可知,CO₂ 具有最低的沸点,相比之下,R134a 与 R1234yf 沸点较高,因此在较低的环境温度下,以 R134a 或 R1234yf 为制冷剂的汽车空调系统难以从外界吸热,导致制冷剂气化率降低,制热效率下降,在低温下制热量不能满足要求且能耗较高,无法满足汽车空调在低环境温度下的制热要求^[39]。而使用 CO₂ 制冷剂的热泵系统可以在低环境温度下拥有较高的制热能力^[40]。

表 2 R134a、R1234yf 与 R744 主要热物理性质对比^[37,41]

Tab.2 Comparison of the main thermophysical properties of R134a, R1234yf and R744^[37,41]

制冷剂	沸点/℃	临界压力/MPa	临界温度/℃
R134a	-26.0	4.07	101.6
R1234yf	-29.0	3.38	94.7
CO ₂	-78.5	7.38	31.1
R290	-42.1	4.25	96.7

R290 的标准沸点和临界温度分别为-42.1 ℃和 96.7 ℃^[41],因此 R290 的工作条件范围广,制热性能较好,汽化潜热较高,每千瓦制热量(制冷量)所需的充注量较低。R290 的低温制热能力强于 R134a 和 R1234yf。同时 R290 的临界压力与 R134a 相差较小,因此 R290 系统与 R134a 系统可在相似的压力范围内运行。

图 1 所示为典型跨临界 CO₂ 循环的 *p-h* 图,在跨临界 CO₂ 汽车空调系统中,蒸发器中的 CO₂ 以两相形式存在,与空气的换热为潜热交换,气体冷却器中的 CO₂ 处于超临界态,与空气进行显热交换,不存在相变过程。在运行时,系统高压侧运行压力大于 CO₂ 临界压力 7.38 MPa,远高于 R1234yf 系统与 R134a

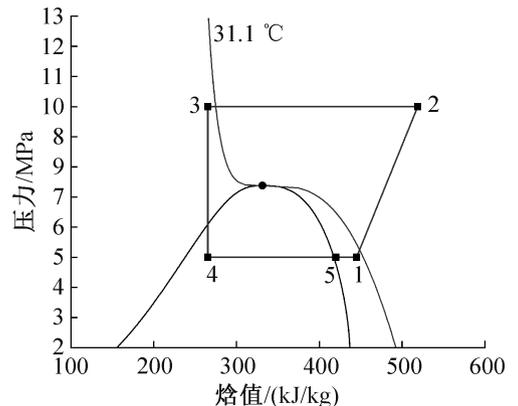


图 1 典型跨临界 CO₂ 循环的 *p-h* 图

Fig.1 *p-h* diagram of a typical transcritical CO₂ cycle

系统的运行压力。在传统的亚临界循环中,冷凝器出口的焓值只是温度(或压力)的函数,即只要蒸发温度和冷凝温度确定,该循环的性能就可以基本确定。然而,在 CO₂ 跨临界循环的超临界区域,温度和压力是两个独立的变量^[42]。当气体冷却器的出口温度恒定时,系统的高压也会影响流体的焓。随着高压的升高,等温线变得越来越陡。因此,制冷量的增加随着高压的增加而减少。相应地,等温线几乎是一条直线,这导致压缩机的功率随着高压的增加而线性增加。因此,当其他参数不变时,随着系统高压的变化,循环系统的 COP 一定存在最大点,相应的压力被称为最优压力^[43]。

R1234yf 与 R134a 的对数 $p-h$ 图如图 2 所示^[44],由图 2 可知,R1234yf 系统和 R134a 系统均运行在亚临界区,运行压力远低于 CO₂ 系统。同时 R1234yf 的潜热值低于 R134a,且随着温度的升高 2 种制冷剂的潜热值均下降,但在高温区,R1234yf 潜热值的降幅小于 R134a。对于图 3 所示的两种制冷剂的热力学性质差异^[45],R1234yf 和 R134a 的两相比热和蒸气压差异均在 10%之内。R134a 和 R1234yf 的蒸气压力非常相似,表明制冷循环可在类似的条件下运行。然而,R1234yf 的液体密度比 R134a 低约 10%,而 R1234yf 的蒸气密度比 R134a 高 15%~20%。R1234yf 的蒸气密度较高,意味着压缩机提供的质量流速较大,也意味着两种系统具有相似的性能。

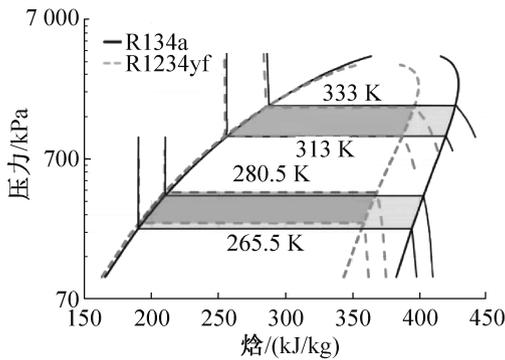
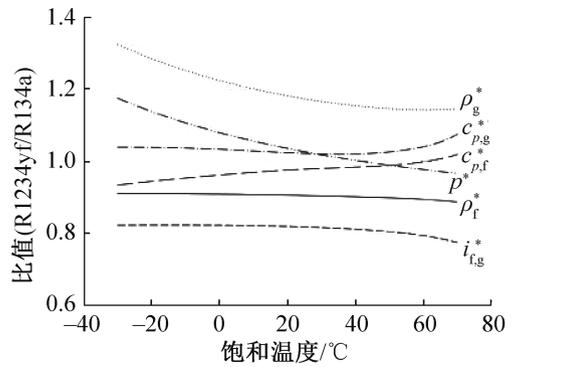


图 2 典型 R1234yf 与 R134a 循环的 $p-h$ 图^[44]
Fig.2 $p-h$ diagram of R1234yf and R134a^[44]

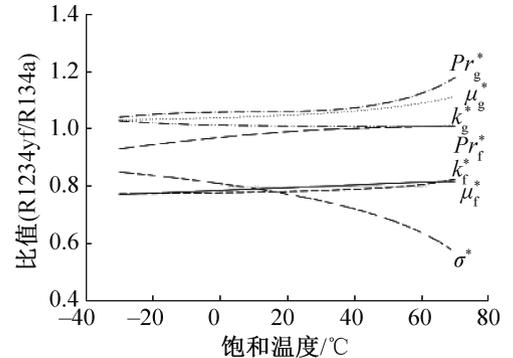
4.2 制冷性能对比

R1234yf 与 R134a 具有相似的热物理性质,因此可在 R134a 系统中不做更改直接使用 R1234yf 作为替代。学界也已经对使用 R1234yf 直接替代 R134a 的系统进行了许多研究。2008 年,B. Minor 等^[46]使用小型汽车的 MAC 组件测量了实验室规模设备的制冷量和 COP,数据显示,在不改变系统的情况下,



ρ_g^* 气相密度比(R1234yf/R134a); ρ_l^* 液相密度比; $c_{p,g}^*$ 气相比定压热容比; $c_{p,l}^*$ 液相比定压热容比; p^* 饱和压力比; $i_{f,g}^*$ 汽化潜热比。

(a) 热力学特性



Pr_g^* 气体普朗特数比(R1234yf/R134a); Pr_l^* 液体普朗特数比; μ_g^* 气体黏度比; μ_l^* 液体黏度比; k_g^* 气体导热系数比; k_l^* 液体导热系数比; σ^* 表面张力比。

(b) 输运特性

图 3 R134a 与 R1234yf 的热力学特性和输运特性对比^[45]

Fig.3 Comparison of thermodynamic and transport properties of R134a and R1234yf^[45]

R1234yf 系统的制冷量和 COP 与 R134a 系统的差距在 4%~8%。2009 年,C. Zilio 等^[47]进行了 R1234yf 直接应用在典型 R134a 汽车空调系统中的性能仿真,仿真结果显示,在直接替代的条件下,R1234yf 的冷却能力和 COP 比 HFC134a 系统低 2%~4%。另一方面,R1234yf 系统的压缩机排气温度比 HFC134a 系统低 4.9~7.6 °C。Zhao Yu 等^[48]在低、中、高热负荷条件下对在 R134a 移动汽车空调系统中使用 R1234yf 直接替换进行了测试,结果表明,R1234yf 的最佳制冷剂充注量约为 R134a 充注量的 90%。Y. Lee 等^[49]搭建了配备 MAC 开放式压缩机的台架,在不同环境条件下使用 R1234yf 直接对 R134a 进行替换测试,发现 R1234yf 系统的 COP 比 R134a 低 0.8%~2.7%,制冷量低 4.0%。R1234yf 系统的制冷剂充注量比 R134a 系统低 10%~11%。S. Daviran 等^[44]将 R1234yf 作为 R134a 的直接替代品对汽车空调系统进行编程模拟计算,得到了更具体的结果。在

相同的条件下,R1234yf系统的制冷剂侧总传热系数比R134a在微通道换热器中的传热系数低18%~21%,R1234yf系统的压缩机排气温度和压比均低于R134a系统,这可以增加压缩机的耐用性。在相同的制冷量下,R1234yf的质量流率比R134a高27%,R1234yf系统的COP比R134a低1.3%~5%。

根据上述文献可知,R1234yf与R134a性质相似,在R134a汽车空调系统中直接替换使用R1234yf是基本可行的,但系统的制冷量和COP会出现约5%的降低。为了解决使用R1234yf代替R134a后系统制冷量降低,性能下降的问题,很多学者提出了不同的方案。H. Cho等^[50]为了提高R1234yf的冷却性能,在MAC系统中使用了回热器,并研究其与传统R134a系统相比的性能改进水平。发现与未使用IHX(internal heat exchanger,回热器)的R134a系统相比,未使用IHX的R1234yf系统的制冷量和COP分别下降7%和4.5%,但使用IHX的R1234yf系统则只下降1.8%和2.9%,性能衰减幅度较小。特别在高压压缩机转速下,带有IHX的R1234yf系统COP比R134a系统提高了0.9%,回热器大幅增强了R1234yf制冷系统的可靠性。进一步地,2016年,H. Cho等^[51]研究了压缩机转速对带有IHX的R1234yf MAC系统的影响,发现在压缩机转速为800~1800 r/min时,带有IHX的R1234yf系统的COP比R134a系统低0.3%~2.9%,而在压缩机转速为2500 r/min时,R1234yf系统的COP提升了0.9%。在一项类似的研究中,J. Navarro-Esbrí等^[52]报告了关于R134a系统和使用IHX的R1234yf系统性能对比的更多细节,得到的结论是,R1234yf系统引入IHX后,制冷量和COP均有所提高,且显示出与原始R134a系统相当的性能。利用IHX可以减少2%~6%的制冷量和COP的下降,几乎可以补偿使用R1234yf作为R134a的直接替代品所造成的系统性能的下降。Qi Zhogang^[53]在3种典型的车辆运行条件下对R1234yf系统与R134a系统进行热力学分析,主要关注和讨论了过热、过冷和压缩机性能对系统性能的改进潜力,并得出结论:增加一个回热器和提高压缩机效率将是未来R1234yf MAC系统制冷性能改进的良好选择。

综合上述文献和研究可知,直接更换R1234yf带来的系统性能降低可以通过在系统中增加回热器、提升压缩机效率、优化换热器结构等方式进行优化。优化后的R1234yf系统制冷性能可基本与R134a系统的制冷性能持平。

G. Lorentzen早在1991年提出了针对汽车空调系统的CO₂跨临界循环运行模式^[54],在制冷性能方

面,D. E. Boewe等^[55-57]对比了CO₂与R134a的制冷性能,发现R134a系统的COP优于简单的跨临界CO₂系统,COP的差异取决于压缩机速度和环境温度。随着环境温度的升高,CO₂系统与R134a系统的COP差距逐渐增大。分析表明,性能衰减主要是由于气体冷却器中较大的不可逆损失导致。虽然制冷性能(特别是COP)略低,但R. Mager等^[58]的研究表明,CO₂系统可以提供更低的车厢温度和更快的冷却时间。D. L. Antonijević^[59]的研究也表明,CO₂系统的蒸发器送风温度比R134a系统低6℃。

目前,针对CO₂在高环境温度下制冷性能不足的问题,学者们提出了不同的优化方式。在新型CO₂跨临界循环的研究中,回热器(IHX)引起了很多学者的关注。IHX将气体冷却器的出口蒸气与蒸发器的出口蒸气进行热交换,提高压缩机的吸气过热度。Tao Y. B.等^[60]搭建了一个带有回热器的跨临界CO₂空调系统并研究了不同工况下系统COP的变化,发现IHX可以减少跨临界循环的节流损失,提高系统性能。Fang Jianmin等^[61]提出了回热率的概念,建立了一个可调节IHX效果的实验装置并进行测试,在不同的室外温度和压缩机转速下,研究了回热率对系统制冷量和COP的影响,结果表明:IHX的使用可有效改善跨临界CO₂移动空调系统的制冷性能。与常规制冷剂蒸气压缩系统相比,CO₂系统中的气体冷却器的换热位于超临界区,属于显热交换,放热过程会产生较大的温度滑移。且CO₂系统的COP对气体冷却器出口温度和压力较敏感^[62]。因此,气体冷却器的设计对CO₂热泵空调系统性能有重要影响。吴金星等^[63]指出跨临界CO₂循环中换热器必须向紧凑型微通道方向发展,并尽量采用细小管径,增加管径数目以及增加管程数。除了对回热器以及气体冷却器的优化外,学界对跨临界CO₂系统各部件优化包括系统优化均有较多研究成果。

学界对于R290直接应用于R134a系统也进行了一些研究,D. Sánchez等^[64]在相同的条件下测试了包括R290在内的5种低GWP新制冷剂的性能参数,并与R134a进行对比,结果显示,相比于R134a系统,R290系统的功耗大幅增加(高达44.8%),R290并不适合作为R134a的直接替代品,仍需对系统进行改动和优化。Huang Yue等^[65]使用R290作为电动汽车热泵空调系统的工作介质,通过搭建性能测试平台,测试了系统的制冷性能。实验结果表明,该系统在高温(55℃)下的制冷量比CO₂系统高5.77%。

总体而言,R1234yf可以直接在现有汽车空调系

统中替代 R134a, 不需要对系统进行大的改动, 但会造成一定的制冷性能衰减。而改进后的跨临界 CO₂ 系统在中温环境工况下的制冷性能可以超过 R134a 系统, 且提供了更低的送风温度和更快的打冷速度。而 R290 系统不适合直接替代 R134a, 需对系统进行优化, 且由于 R290 易燃易爆的性质, 必须采取二次回路系统, 使 R290 汽车空调系统性能降低。

4.3 制热性能对比

目前, 汽车行业正朝着电动汽车等新能源汽车的方向发展, 传统燃油汽车的空调系统通常只用于夏季乘员舱的制冷, 而冬季主要利用发动机的余热进行乘员舱加热。而电动汽车缺少余热, 在冬季还需额外消耗大量电能用于 PTC (positive temperature coefficient, 正温度系数) 加热以提供热量, 导致寒冷气候条件下的续航里程减少 50%^[66]。因此, 从整个行业趋势来看, 汽车空调的替代制冷剂需要有良好的制热性能, 满足汽车在冬季等低温环境下的制热需求。

R134a 在传统燃油汽车中主要用于夏季提供制冷效果^[67], 但 R134a 的冬季低温制热性能差, 环境温度低于 -10 °C 时 R134a 汽车空调的制热能力已严重不足, 因此冬季的制热主要通过发动机余热来实现。然而, 由于电动汽车等新能源汽车缺乏余热, 冬季的加热效果只能由能量利用效率接近 0.9 的 PTC 电加热器覆盖, 这无疑造成了里程焦虑问题, R1234yf 与 R134a 性质相似, 性能接近, 使用 R1234yf 作为汽车空调制冷剂也面临着制热能力不足的问题。Zou Huiming 等^[68]对 R1234yf 热泵系统的制热性能进行了实验研究, 测试系统的制热量随着环境温度的升高而显著下降, 从 (0 °C, 20 °C) 到 (-10 °C, 20 °C) 的条件下制热量下降约 37.2%。由于在低环境温度和高压压缩机转速下, R1234yf 系统的 COP 会大幅下降, 所以非常有必要使用 PTC 电加热器来保证足够的制热量。Li Wanyong 等^[69]测试并对比了 R134a 和 R1234yf 在寒冷气候下电动汽车热泵系统中的制热性能, 发现当室外温度从 7 °C 降至 -20 °C 时, 2 个系统的制热能力均下降了 50% 以上, 这 2 种制冷剂制热能力的差距也从 12.3% 降至仅 4.1%, 总体而言, 二者的制热能力相差较小, 在低环境温度下的制热能力均不能达到行业标准, 难以在除传统燃油汽车外的新能源汽车中投入使用。

CO₂ 是行业公认的适合用于热泵制热的制冷剂, Wang Yibiao 等^[70]实验对比了 R134a 和 CO₂ 的制热性能, 发现在 -5、-10、-15 °C 这 3 种典型制热工况下, CO₂ 系统的制热性能远高于 R134a 系统, 可在不使用 PTC 加热情况下满足冬季乘员舱的制热需求。

Wang Dandong 等^[40]研究了寒冷气候下电动汽车的 CO₂ 热泵系统的制热性能。实验结果显示, 当室内和室外温度均为 -20 °C 时, 系统 COP 为 3.1, 制热量达到 3.6 kW。Dong Junqi 等^[71]实验对比了 R134a 和 CO₂ 的制热能力, 得到了相似的结论: CO₂ 系统在环境温度为 -10 °C 时的制热量比 R134a 热泵系统提高了 83%, 在极端寒冷的环境温度 (-20 °C 和 -25 °C) 下, CO₂ 系统的 COP 分别为 2.74 和 1.96, 仍具有良好的性能。

R290 的制热能力介于 R134a 和 CO₂ 之间^[72], Liu Cichong 等^[73]实验研究了寒冷气候下 R290 热泵空调系统在不同条件下的加热性能, 并对比了不同的热泵技术方案。结果显示: R290 系统在室外环境温度高于 -10 °C 时是有力的竞争者, 而随着环境温度继续降低时, CO₂ 系统有更大的制热量和 COP。总体而言, R1234yf 系统的制热能力与 R134a 系统相差较小, 因此在冬季仍存在制热量不足的问题, 必须辅以 PTC 加热。这也导致 R1234yf 难以在缺少余热的电动汽车等新能源汽车中应用。R290 的制热能力介于 R1234yf 与 CO₂ 之间, 在环境温度高于 -10 °C 时较为理想, 随着环境温度继续降低, 其性能与 CO₂ 系统的差距不断增大。而大量文献研究均表明, CO₂ 的制热能力, 尤其在较低环境温度工况下, 远优于 R134a 和 R1234yf, 无需 PTC 加热即可满足汽车在冬季的制热需求。在电动汽车成为行业趋势的情况下, CO₂ 的低温制热能力决定了其作为车用热管理系统工质的合理性。而在制热性能方面, CO₂ 相比 R1234yf 和 R290 更具有优势。

5 基于 PFASs 限制法案提案的替代制冷剂展望

目前在欧盟生效的有关于 MAC 系统中含氟气体的有关法规主要包括 F-gas 法规和 2006/40/EC 禁令。其中 F-gas 法规主要目的是限制一些含氟气体在欧盟的生产和进口; 禁止在许多新类型的设备中使用含氟气体; 防止现有设备中含氟气体的排放。然而, F-gas 法规仅关注含氟气体的 GWP 及其对全球变暖的贡献, 而未考虑其他后果, 因此有其他值得关注的影响未被考虑在内。例如, 以 R1234yf 为代表的 GWP 较低的满足 F-gas 法规的含氟气体会在大气中降解为 TFA 等物质, 并对环境和人类健康产生影响。基于现有法规对氟化气体限制的不足, 德国等 5 国提出了新的 PFASs 物质限制法案的提案, 旨在减少这类排放后难以从环境中清除的 PFASs 物质在环境中的排放。该提案对包括移动汽车空调系统在内的几

乎所有涉及使用 PFASs 物质的行业进行了分析,介绍了在各行业中 PFASs 物质使用现状,调研了 PFASs 物质替代物质的研究现状和可行性分析,并以此为基础提出了具体的限制措施。下面对该提案中有关汽车空调替代制冷剂的内容进行整理和分析。

根据报告,HFOs 在移动空调(MAC)的制冷剂选择方面占有相当大的比例。据估计,2018 年 MAC 中氟化气体的总排放量为 14 560 t/a(11 648 t/a HFC+2 912 t/a HFO),而随着 R1234yf 作为 R134a 的替代品被引入,HFO/HFC 的比例正在逐渐增加。研究表明,TFA 是通过一些氢氟碳化物(HFCs)、氢氯氟碳化物(HCFCs)和氢氟烯烃(HFOs)在大气中被氧化而形成,因此从安全性和环保性出发,将 R134a 和 R1234yf 这两种可能或已经用于汽车空调领域的制冷剂列入限制清单。考虑到 R290 易燃易爆的特性以及 R1234yf 和 R134a 被限制的情况下,报告认为 CO₂ 是理想的汽车空调替代制冷剂。CO₂ 广泛存在于自然界,价格便宜,GWP 较低,且在使用和报废时更容易处理,同时使用 CO₂ 的解决方案甚至可能比使用 PFASs 更节能。目前对 CO₂ 系统的顾虑主要体现在成本方面,然而报告认为现有的成本数据很有可能被夸大了,因为它们仅仅来自一家公司,在该例子中,CO₂ 系统只是一个额外选项。由此所给出的价格并不能反映 CO₂ 系统作为标准配置的价格,而随着生产规模的扩大,CO₂ 系统的成本将降至可接受范围。报告认为对于电动汽车和混合动力汽车而言,从氟化气体过渡至 CO₂ 系统并非一个问题,但对于内燃机汽车而言,需要一些额外的时间。若提案通过,对包括 R1234yf 在内的 PFASs 物质的限制将于 2025 年正式生效,并允许有 18 个月的过渡期。

虽然目前该法案仅是一个提案,但仍可从中看出汽车空调系统的制冷剂选择趋向于自然工质、环保工质和安全工质,且必须兼顾制冷性能与制热性能。因此可以认为,在 PFASs 物质可能被限制,R1234yf 存在被限制的风险,R290 因其安全性仍然存在广泛顾虑的情况下,CO₂ 工质随着产业链的逐渐完善,有望成为汽车空调系统较为理想的替代制冷剂之一。

6 结论

本文对汽车空调系统的 3 种潜在替代制冷剂 R1234yf、CO₂ 和 R290 进行了对比,从环保性、安全性、经济性和系统性能等方面进行总结,并对欧盟最新提出的 PFASs 物质限制法案提案的内容进行归纳分析,得到结论如下:

1) CO₂、R1234yf 和 R290 均具有较低 GWP,但

R1234yf 及其降解产物在环境中具有高度持久性,污染地下水和土壤,被列入 PFASs 物质限制清单,未来存在被限制使用的风险。

2) 随着 PFASs 限制法案提案的进一步明确,为满足 GWP 限制及改善低温性能,以 R474A、R457D 等为代表的混合工质也成为了汽车空调替代制冷剂的潜在选择。

3) 以 CO₂ 和 R1234yf 为工质的两种汽车空调系统发生安全事故的概率均较小,但均应在系统设计上采取相应的预防措施。而 R290 的可燃性评级为 A3,将其应用在汽车空调系统中存在一定的安全隐患。

4) 从成本角度来看,R1234yf 制冷剂价格远高于 CO₂,而 CO₂ 系统的部件成本高于 R1234yf 系统,随着生产规模的扩大,CO₂ 系统的成本将降至可接受范围。

5) 优化后的 R290 系统相比之下有最优的制冷性能,而优化后的跨临界 CO₂ 热泵空调系统可与 R1234yf 空调系统的综合制冷性能基本持平,与 R290 系统的制冷性能差距较小。而在低环境温度制热性能上 CO₂ 对比 R1234yf 和 R290 均具有较大优势。

6) 以 R1234yf 为代表的大部分候选的汽车空调替代制冷剂均被列入 PFASs 物质限制提案,CO₂ 有望成为较理想的汽车空调替代制冷剂之一。

因此,在欧盟提出 PFASs 物质限制法案提案的背景下,R1234yf 等人工合成的低 GWP 的汽车空调替代制冷剂将会逐渐退出市场,R290 等碳氢化合物由于自身的易燃易爆性存在较大安全隐患,能否将其应用在汽车空调系统中仍有较大争议。CO₂ 作为一种自然工质,从安全性、环保性、经济性、性能等综合因素考虑下很可能成为未来汽车空调系统的替代制冷剂。但目前 CO₂ 作为汽车空调制冷剂仍存在一些技术瓶颈,仍需在高温工况制冷、管路等系统部件耐压和密封以及跨临界 CO₂ 汽车热泵空调系统的控制和集成等问题上进一步探索。

参考文献

- [1] 曹霞. HFO-1234yf——新一代汽车空调制冷剂[J]. 制冷与空调(北京), 2008, 8(6): 55-61. (CAO Xia. HFO-1234yf—new generation refrigerant for automobile air conditioner[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2008, 8(6): 55-61.)
- [2] 李骏, 张晓艳, 付磊, 等. 汽车低碳化与动力总成技术创新[J]. 汽车技术, 2017(4): 1-5. (LI Jun, ZHANG Xiaoyan, FU Lei, et al. Low carbon automotive and powertrain technology innovation [J]. Automobile

- Technology, 2017(4): 1-5.)
- [3] LORENTZEN G, PETERSEN J. A new, efficient and environmentally benign system for car air-conditioning[J]. International Journal of Refrigeration, 1993, 16: 4-12.
- [4] 吴靖, 王明玉. 浅谈二氧化碳作为我国汽车空调制冷剂的应用前景[J]. 内燃机与配件, 2022(21): 104-107. (WU Jing, WANG Mingyu. Discussion on the application prospects of CO₂ as automotive air conditioning refrigerant in China[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2022(21): 104-107.)
- [5] 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(1): 129-132. (QIN Chuang, ZHANG Chao, CUI Siqi, et al. Comparative study on selection of low GWP refrigerants R32 and R290[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(1): 129-132.)
- [6] 吕姜莹. 气田CO₂回收利用技术浅析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(1): 181-183. (LYU Jiangying. Analysis on recovery and utilization technology of CO₂ in gas field[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2023, 43(1): 181-183.)
- [7] 韩美. 二氧化碳的生产、应用及市场分析[J]. 低温与特气, 2004, 22(3): 3-5. (HAN Mei. The production, application and market analysis of the carbon dioxide[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2004, 22(3): 3-5.)
- [8] 邹兴, 李征涛, 路坤, 等. HFO-1234yf和HFO-1234ze(E)的合成方法与研究现状[J]. 广州化学, 2019, 44(6): 66-73. (ZOU Xing, LI Zhengtao, LU Kun, et al. Synthesis methods and research status of HFO-1234yf and HFO-1234ze(E)[J]. Guangzhou Chemistry, 2019, 44(6): 66-73.)
- [9] 张学良, 丁芹, 陈科峰. 2, 3, 3, 3-四氟丙烯的概况及制备方法[J]. 化工生产与技术, 2010, 17(1): 5-8. (ZHANG Xueliang, DING Qin, CHEN Kefeng. Automotive air-conditioner refrigerant alternative 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropane [J]. Chemical Production and Technology, 2010, 17(1): 5-8.)
- [10] MUKHOPADHYAY S, BORTZ C L, LIGHT B A, et al. Process for synthesis of fluorinated olefins: US9079818 [P]. 2015-07-14.
- [11] JOHNSON R C, TUNG H S, MERKEL D C. Method for producing fluorinated organic compounds: US20130253235 A1 [P]. 2009-01-29.
- [12] WALLINGTON T J, SULBAEK ANDERSEN M P, NIELSEN O J. Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs) [J]. Chemosphere, 2015, 129: 135-141.
- [13] DUDITA M, KAUFFELD M. Environmental impact of HFO refrigerants & alternatives for the future [J/OL]. (2021-06-11) [2022-12-05]. <https://www.openaccessgovernment.org/hforefrigerants/112698/>.
- [14] BARAL A, MINJARES R, URBAN R A. Upstream climate impacts from production of R-134a and R-1234yf refrigerants used in mobile air conditioning systems [R]. Washington, DC: International Council on Clean Transportation, 2013.
- [15] 王真真, 李康, 方奕栋, 等. R290汽车空调系统安全要求分析[J]. 实验室科学, 2020, 23(1): 25-29. (WANG Zhenzhen, LI Kang, FANG Yidong, et al. Analysis of safety requirements of R290 automotive air conditioning system [J]. Laboratory Science, 2020, 23(1): 25-29.)
- [16] MORALES M, GONZALEZ-GARCÍA S, AROCA G, et al. Life cycle assessment of gasoline production and use in Chile [J]. The Science of the Total Environment, 2015, 505: 833-843.
- [17] JARAMILLO P, MULLER N Z. Air pollution emissions and damages from energy production in the U. S. : 2002-2011 [J]. Energy Policy, 2016, 90: 202-211.
- [18] RAGOTHAMAN A, ANDERSON W A. Air quality impacts of petroleum refining and petrochemical industries [J]. Environments, 2017, 4(3): 66.
- [19] HADIDI L A, ALDOSARY A S, AL-MATAR A K, et al. An optimization model to improve gas emission mitigation in oil refineries [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 118: 29-36.
- [20] 王子伟, 梁媛媛, 赵宇, 等. 汽车空调技术的生命周期气候性能评估[J]. 制冷技术, 2014, 34(4): 1-7. (WANG Ziwei, LIANG Yuanyuan, ZHAO Yu, et al. Life-cycle climate performance assessment of mobile air conditioning technology [J]. Chinese Journal of Refrigeration Technology, 2014, 34(4): 1-7.)
- [21] 史琳, 朱明善. LCCP, 一种全球气候变暖影响的评价指标[J]. 暖通空调, 2004, 34(10): 33-38. (SHI Lin, ZHU Mingshan. LCCP—an index evaluating global warming impact [J]. Journal of HV&AC, 2004, 34(10): 33-38.)
- [22] 俞彬彬, 龙俊安, 王丹东, 等. 电动汽车热泵全生命周期气候性能评估模型与环保制冷剂减排分析[J]. 科学通报, 2023, 68(7): 841-852. (YU Binbin, LONG Jun'an, WANG Dandong, et al. Life cycle climate performance(LCCP) evaluation model for electric vehicle heat pumps and emission reduction analysis of low-GWP refrigerants [J]. Chinese Science Bulletin, 2023, 68(7): 841-852.)

- [23] YANG Huaiyu, WU Jianghong, CHEN Fucheng, et al. Life cycle climate performance evaluation of electric vehicle thermal management system under Chinese climate and driving condition [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 228: 120460.
- [24] YUAN Zhiyi, PENG Tianduo, OU Xunmin, et al. Scenario analysis on CO₂ - equivalent emissions from alternative mobile air conditioning refrigerants in China [J]. *Energy Procedia*, 2017, 142: 2617-2623.
- [25] 制冷剂编号方法和安全性分类: GB/T 7778—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. (Number designation and safety classification of refrigerants; GB/T 7778—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.)
- [26] RINNE F, FLUOROPRODUCTS D P. HFO - 1234yf technology update-part I [C]//VDA Winter Meeting. Saarfelden, 2009.
- [27] MINOR B H, HERRMANN D, GRAVEN R. Flammability characteristics of HFO-1234yf [J]. *Process Safety Progress*, 2010, 29(2): 150-154.
- [28] 孙西峰, 韩杨. 汽车空调替代制冷剂的比较[J]. *制冷与空调(北京)*, 2015, 15(5): 60-67. (SUN Xifeng, HAN Yang. Comparison of automotive air conditioning alternative refrigerants [J]. *Refrigeration and Air-conditioning*, 2015, 15(5): 60-67.)
- [29] ZHANG Wang, YANG Zhao, ZHANG Xin, et al. Experimental research on the explosion characteristics in the indoor and outdoor units of a split air conditioner using the R290 refrigerant [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 67: 408-417.
- [30] 葛昕, 韩南奎, 胡莎莎, 等. 电动汽车热泵系统中易燃制冷剂 R290 的燃烧特性[J]. *广州化学*, 2020, 45(2): 16-21. (GE Xin, HAN Nankui, HU Shasha, et al. Combustion characteristics of flammable refrigerant R290 in electric vehicle heat pump system [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2020, 45(2): 16-21.)
- [31] SPATZ M, MINOR B. HFO - 1234yf—a low GWP refrigerant for MAC [C]//SAE World Congress. Detroit, 2008.
- [32] CHAKRABARTI M, MONTIEL A P, CORRILO I, et al. CO₂ concentration in the cabin in the event of a leak; CFD simulation and testing[R]. SAE Technical Paper, 2017-01-1444.
- [33] 黄龙飞. 基于1D-3D联合仿真的跨临界CO₂汽车热泵空调系统动态特效及舒适性研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2022. (HUANG Longfei. Study on dynamic characteristics and comfort of trans-critical CO₂ vehicle heat pump air conditioning system based on 1D - 3D Co-simulation[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2022.)
- [34] SHERRY D, NOLAN M, SEIDEL S, et al. HFO-1234yf: an examination of projected long-term costs of production [R]. The Center for Climate and Energy Solutions, 2017.
- [35] SEIDEL S, ETHRIDGE C. Status of legal challenges: patents related to the use of HFO - 1234yf in auto air conditioning [R]. The Center for Climate and Energy Solutions, 2016.
- [36] 陈江平, 穆景阳, 陈芝久. 二氧化碳汽车空调系统应用研究进展[J]. *低温与特气*, 2001, 19(2): 1-5. (CHEN Jiangping, MU Jingyang, CHEN Zhijiu. Research progress on application of carbon dioxide automobile air conditioning system [J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2001, 19(2): 1-5.)
- [37] 宋明浩, 张铁臣, 汪琳琳. 制冷剂 R1234yf 物性及应用发展研究[J]. *汽车实用技术*, 2021, 46(12): 178-181. (SONG Minghao, ZHANG Tiechen, WANG Linlin. Research on the physical properties and application development of refrigerant R1234yf [J]. *Automobile Applied Technology*, 2021, 46(12): 178-181.)
- [38] BLUMBERG K, ISENSTADT A, TADDONIO K N, et al. Mobile air conditioning: the life-cycle costs and greenhouse-gas benefits of switching to alternative refrigerants and improving system efficiencies [R]. International Council on Clean Transportation, 2019.
- [39] 李万勇, 刘雨声, 施骏业, 等. 电动汽车热泵空调系统低温制热性能及优化[J]. *制冷学报*, 2020, 41(6): 31-39. (LI Wanyong, LIU Yusheng, SHI Junye, et al. Low-temperature heating performance and optimization of electric vehicle heat pump air-conditioning system [J]. *Journal of Refrigeration*, 2020, 41(6): 31-39.)
- [40] WANG Dandong, YU Binbin, HU Jichao, et al. Heating performance characteristics of CO₂ heat pump system for electrical vehicle in a cold climate [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2017, 85: 27-41.
- [41] YANG Zhao, FENG Biao, MA Haiyun, et al. Analysis of lower GWP and flammable alternative refrigerants [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 126: 12-22.
- [42] 武孟. 二氧化碳跨临界循环特性及系统控制研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009. (WU Meng. Study on characteristics and system control of carbon dioxide transcritical cycle [D]. Changsha: Central South University, 2009.)
- [43] 宋昱龙, 唐学平, 王守国, 等. 空气源跨临界CO₂热泵最优排气压力的理论和实验[J]. *西安交通大学学报*, 2014, 48(9): 81-87. (SONG Yulong, TANG Xueping, WANG Shouguo, et al. Theoretical and experimental investigation for optimal discharge pressure of air-source trans-critical CO₂ heat pump [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2014, 48(9): 81-87.)
- [44] DAVIRAN S, KASAEIAN A, GOLZARI S, et al. A

- comparative study on the performance of HFO-1234yf and HFC-134a as an alternative in automotive air conditioning systems[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 1091-1100.
- [45] WANG C C. System performance of R-1234yf refrigerant in air-conditioning and heat pump system - an overview of current status[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73(2): 1412-1420.
- [46] MINOR B, SPATZ M. HFO-1234yf low GWP refrigerant update [C]//*International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. 2008.
- [47] ZILIO C, BROWN J S, CAVALLINI A. Simulation of R-1234yf performance in a typical automotive system[C]//*Proceedings of the 3rd Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigeration*. Boulder, 2009, 128.
- [48] ZHAO Yu, CHEN Jiangping, XU Baixing, et al. Performance of R-1234yf in mobile air conditioning system under different heat load conditions [J]. *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration*, 2012, 20(3): 1250016.
- [49] LEE Y, JUNG D. A brief performance comparison of R1234yf and R134a in a bench tester for automobile applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 35: 240-242.
- [50] CHO H, LEE H, PARK C. Performance characteristics of an automobile air conditioning system with internal heat exchanger using refrigerant R1234yf[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 61(2): 563-569.
- [51] CHO H, PARK C. Experimental investigation of performance and exergy analysis of automotive air conditioning systems using refrigerant R1234yf at various compressor speeds [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 101: 30-37.
- [52] NAVARRO-ESBRÍ J, MOLÉS F, BARRAGÁN-CERVERA Á. Experimental analysis of the internal heat exchanger influence on a vapor compression system performance working with R1234yf as a drop-in replacement for R134a [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 59(1/2): 153-161.
- [53] QI Zhaogang. Performance improvement potentials of R1234yf mobile air conditioning system [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015, 58: 35-40.
- [54] LORENTZEN G. Transcritical vapour compression cycle device; EP0424474A1 [P]. 1991-05-02.
- [55] BOEWE D E, MCENANEY R P, PARK Y C, et al. Comparative experimental study of subcritical R134a and transcritical R744 refrigeration systems for mobile applications [R]. *Air Conditioning and Refrigeration Center*, 1999.
- [56] PREISSNER M, CUTLER B, SINGANAMALLA S, et al. Comparison of automotive air-conditioning systems operating with CO₂ and R134a [C]//*Proceedings of 4th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids at Purdue*. West Lafayette, Indiana, 2000: 185-192.
- [57] BROWN J S, YANA-MOTTA S F, DOMANSKI P A. Comparative analysis of an automotive air conditioning systems operating with CO₂ and R134a [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25(1): 19-32.
- [58] MAGER R, HAMMER H, WERTENBACH J. Comparative study on AC- and HP-systems using the refrigerants R134a and R744 [C]//*VDA Alternate Refrigerant Winter Meeting*. 2002.
- [59] ANTONIJEVIĆ D L. Carbon dioxide as the replacement for synthetic refrigerants in mobile air conditioning [J]. *Thermal Science*, 2008, 12(3): 55-64.
- [60] TAO Y B, HE Y L, TAO W Q, et al. Experimental study on the performance of CO₂ residential air-conditioning system with an internal heat exchanger [J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(1): 64-70.
- [61] FANG Jianmin, YIN Xiang, WANG Anci, et al. Cooling performance enhancement for the automobile transcritical CO₂ air conditioning system with various internal heat exchanger effectiveness [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 196: 117274.
- [62] 刘宇轩, 任佳航, 殷翔, 等. 电动汽车 CO₂ 热泵空调应用与优化综述 [J]. *制冷与空调(北京)*, 2022, 22(9): 56-69. (LIU Yuxuan, REN Jiahang, YIN Xiang, et al. Review of application and optimization of CO₂ heat pump air conditioning for electric vehicles [J]. *Refrigeration and Air-conditioning*, 2022, 22(9): 56-69.)
- [63] 吴金星, 李泽, 王任远, 等. 跨临界 CO₂ 汽车空调换热器的研究进展 [J]. *节能*, 2009, 28(6): 16-19. (WU Jinxing, LI Ze, WANG Renyuan, et al. Research development of trans-critical CO₂ mobile air-conditioning heat exchangers [J]. *Energy Conservation*, 2009, 28(6): 16-19.)
- [64] SÁNCHEZ D, CABELLO R, LLOPIS R, et al. Energy performance evaluation of R1234yf, R1234ze(E), R600a, R290 and R152a as low-GWP R134a alternatives [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 74: 269-282.
- [65] HUANG Yue, WU Xiuchun, JING Jiahao. Research on the electric vehicle heat pump air conditioning system based on R290 refrigerant [J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 447-455.
- [66] HIGUCHI Y, KOBAYASHI H, SHAN Z, et al. Efficient heat pump system for PHEV/BEV [C]//*WCX™ 17: SAE World Congress Experience*. 2017.

- [67] VAGHELA J K. Comparative evaluation of an automobile air-conditioning system using R134a and its alternative refrigerants[J]. *Energy Procedia*, 2017, 109: 153–160.
- [68] ZOU Huiming, HUANG Guangyan, SHAO Shuangquan, et al. Experimental study on heating performance of an R1234yf heat pump system for electric cars [J]. *Energy Procedia*, 2017, 142:1015–1021.
- [69] LI Wanyong, LIU Rui, LIU Yusheng, et al. Performance evaluation of R1234yf heat pump system for an electric vehicle in cold climate [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 115: 117–125.
- [70] WANG Yibiao, DONG Junqi, JIA Shiwei, et al. Experimental comparison of R744 and R134a heat pump systems for electric vehicle application [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 121: 10–22.
- [71] DONG Junqi, WANG Yibiao, JIA Shiwei, et al. Experimental study of R744 heat pump system for electric vehicle application [J]. *Applied Thermal Engineering*,

2021, 183: 116191.

- [72] YANG Dazhang, HUO Yilin, ZHANG Qing, et al. Recent advances on air heating system of cabin for pure electric vehicles: a review[J]. *Heliyon*, 2022, 8(10): e11032.
- [73] LIU Cichong, ZHANG Yun, GAO Tianyuan, et al. Performance evaluation of propane heat pump system for electric vehicle in cold climate [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 95: 51–60.

通信作者简介

曹锋,男,教授,博士生导师,西安交通大学能源与动力工程学院,029-82663583, E-mail: fcao@mail.xjtu.edu.cn. 研究方向:跨临界CO₂制冷制热技术。

About the corresponding author

Cao Feng, male, professor, Ph. D. supervisor, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, 86-29-82663583, E-mail: fcao@mail.xjtu.edu.cn. Research fields: transcritical CO₂ cooling and heating technology.