**能源基金项目——**

**中国氟化工行业氢氟烃（HFCs）**

**逐步削减趋势研究**

浙江省化工研究院有限公司

2016-06

**目 录**

[**摘要** 1](#_Toc466472931)

[1中国氟化工行业HFCs生产现状 2](#_Toc466472932)

[1.1 中国氟化工行业HFCs生产现状 3](#_Toc466472933)

[1.1.1中国已成为世界HFCs大国 4](#_Toc466472934)

[1.1.2　行业生产技术持续提升 7](#_Toc466472935)

[1.1.3 新一代产品研发方有所突破 8](#_Toc466472936)

[1.1.4 与跨国公司合作力度加大 8](#_Toc466472937)

[1.2 HFCs生产行业面临的主要问题 9](#_Toc466472938)

[2 中国HFCs发展及替代趋势分析 10](#_Toc466472939)

[2.1 HFCs发展前景分析 11](#_Toc466472940)

[2.1.1国内外HFCs政策发展现状与趋势 11](#_Toc466472941)

[2.1.2标准修订趋势 19](#_Toc466472942)

[2.2国外HFCs替代技术发展趋势 23](#_Toc466472943)

[2.2.1低GWP值HFCs的新应用受重视 24](#_Toc466472944)

[2.2.2 HFOs已经开始大规模产业化及应用 25](#_Toc466472945)

[2.2.3混合工质成为研发热点 28](#_Toc466472946)

[2.3　国内HFCs替代技术发展 30](#_Toc466472947)

[2.3.1 HFC-32作为家用空调、热泵、冷冻机的应用研究 32](#_Toc466472948)

[2.3.2 HFC-161作为家用空调制冷剂的应用研究 33](#_Toc466472949)

[2.3.3 R290作为家用空调、热泵、商用制冷应用研究 34](#_Toc466472950)

[2.3.4 其它替代产品与技术 35](#_Toc466472951)

[2.4 HFC-23绿色转化技术发展趋势 37](#_Toc466472952)

[2.4.1 消解技术 38](#_Toc466472953)

[2.4.2 绿色转化技术 39](#_Toc466472954)

[3 中国含氟低GWP替代品的开发知识产权现状分析 41](#_Toc466472955)

[3.1中国含氟低GWP替代品的开发现状 41](#_Toc466472956)

[3.2中国含氟低GWP替代品的知识产权现状分析 45](#_Toc466472957)

[3.2.1 HFOs中国专利公开趋势 45](#_Toc466472958)

[3.2.2 HFOs中国专利的技术垄断性分析 45](#_Toc466472959)

[3.2.3 重点专利技术分析 47](#_Toc466472960)

[3.2.4 HFOs中国专利到期分析 55](#_Toc466472961)

[4 中国氟化工行业HFCs削减潜力预测 61](#_Toc466472962)

[4.1 2015-2050年HFCs产量预测 61](#_Toc466472963)

[4.2 中国的HFCs削减情景预测 64](#_Toc466472964)

[4.2.1 基准情景（BAU Business As Usua）下的削减趋势 65](#_Toc466472965)

[4.2.2 北美提案情景下的中国HFCs削减趋势 67](#_Toc466472966)

[4.2.3 欧盟提案的情况下的中国HFCs削减趋势 68](#_Toc466472967)

[4.2.4 印度提案的情况下的中国HFCs削减趋势 69](#_Toc466472968)

[4.3中国HFCs的削减趋势建议 70](#_Toc466472969)

[总结 72](#_Toc466472970)

[参考文献 74](#_Toc466472971)

**缩写词：**

ASHRAE 美国采暖、制冷与空调工程师学会

CDM 清洁发展机制

CFC 氯氟烃

GHG 温室气体

GWP 全球变暖潜能值

HCFC 氢氯氟烃

HFC 氢氟烃

HPMP HCFC 淘汰管理计划

IPCC 政府间气候变化专门委员会

ODP 臭氧消耗潜值

ODS 消耗臭氧层物质

**摘 要**

随着中国经济快速发展和发达国家的产能转移，中国已经发展成为全球最大的HFCs生产国和消费国，基本实现了所有HFCs的规模化生产，从事生产的企业有二十余家，为中国的经济持续快速发展发挥了重要作用。与发达国家不同，中国社会进入HCFCs的大规模应用没多长时间即开展了加速淘汰，在全球还没有十分成熟的替代品背景下，HFCs一方面要弥补HCFCs的造成的缺口，同时也要限制发展。如何使HFCs的削减与经济发展相匹配，即要尊重历史发展的客观规律和中国的经济发展需求，又要履行中国政府对国际社会做出的减非承诺。

国际社会已经形成了削减HFCs的共识，北美三国集团、欧盟、印度和小岛屿国家集团也纷纷提出了在《蒙特利尔议定书》框架下削减HFCs的修订案。中国政府也与美国在未来就包括HFCs在内的温室气体的控制，同意就全球削减氢氟碳化物这种强效温室气体携手合作，并表示“中国将继续支持并加快削减氢氟碳化物行动，包括到2020年有效控制三氟甲烷（HFC-23）排放”。因此，HFCs的削减成为中国氟化工行业面临的重要问题，HFC-23的循环再利用和资源化转化成为行业面临的重大研发课题。

本项目调研了解了中国生产行业现状和存在的主要问题，在国内外HFCs相关的政策、标准修订和替代品和技术发展的环境下，重点分析了中国HFCs替代品的开发情况和替代趋势。项目还对中国低GWP替代品知识产权现状进行了初步分析，以了解对我国氟化工行业HFCs替代品发展进程的影响。结合以上国内外的影响因素，最后对中国的氟化工行业HFCs削减潜力进行了预测。

在2005-2015年的数据基础上，采用线性回归的方式，设定合适的影响因素得出线性回归方程，模拟2015-2050年的发展趋势。对基准发展情景、北美集团提案、欧盟提案和印度提案四种情景进行了对比分析，综合中国HFCs的发展和行业企业的意见提出了适合中国的HFCs削减建议，即印度提案的基线标准和北美国提案的削减进程相结合。根据本项目建议的中国HFCs削减方案估算，从2027冻结产量开始到2050年，累计减排等二氧化碳当量约137.0亿吨。若将HFC-23的减排量包括在内，2015年到2050年减排累计等二氧化碳当量共约33.23亿吨，两者合计可实现约170亿吨等二氧化碳当量减排。

# 1中国氟化工行业HFCs生产现状

1987年《蒙特利尔议定书》中提出要逐步淘汰氯氟烃（CFCs）和其他耗臭氧物质（ODS）的使用，从而导致了卤代烃的替代进程，它们广泛应用于制冷、清洗、发泡和灭火剂等用途。随后人们开发了氢氯氟烃（HCFCs）和氢氟烃（HFCs）逐步替代CFCs，目前，除了议定书中规定的豁免应用领域，全球已经基本完全实现了CFCs的替代。由于HCFCs仍属于ODS，它只是CFCs的过渡性替代品，2007年9月《蒙特利尔议定书》第19次订约方大会关于加速淘汰HCFCs的修正案，发达国家和发展中国家分别提前10年，在2020年和2030年实现HCFCs的淘汰。

做为HCFCs的替代品HFCs随着HCFCs的加速淘汰，近二十年开始被大量生产和应用。但是， HFCs虽然不含有破坏地球臭氧层的氯或溴原子，却是一种极强的温室气体（GHG）。早在1997年《京都议定书》中将氢氟碳化物列为温室气体，人们也在不断寻找新的低温室效应潜能值（GWP）的替代品以取代HFCs。

HFCs的主要用途包括以制冷剂、发泡剂、清洗剂和灭火剂等：

1. 制冷剂：做为工质应用于家用空调、商业制冷设备、移动制冷设备和工业制冷设备中，通过压缩机压缩气化时吸收大量内能，令附近环境温度下降；
2. 发泡剂：在制造聚氨酯或聚苯乙烯等发泡胶的过程中，氢氟碳化合物被混合于塑胶中，成为发泡胶的气泡，属于物理发泡过程；
3. 清洗剂：氢氟碳化合物能够溶解油脂而不破坏电子器件，故被用作电子零件及金属用品的清洁剂；
4. 灭火剂：氢氟碳化合物在高温下受热分解，产生含氟的自由基， 与燃烧反应过程中产生链反应的H，OH等活性自由基发生气相作用，实现断链化学灭火，因此氢氟碳可做为洁净气体灭火剂用于电器、图书馆或文物的灭火；
5. 喷射剂：液态氟碳化合物通常被加进喷漆及杀虫剂等压缩喷雾的容器中，当使用者使用压缩喷雾时，容器内的压力会降低，导致液态氯氟碳化合物气化而喷射出来。

## 1.1 中国氟化工行业HFCs生产现状

随着中国经济的发展，氟化工行业也经过近十几年的快速发展，已经成为全球最大的HCFCs和HFCs生产与消费国。除了ODS替代品下游需求增长带动外，需要以HCFCs和HFCs为原料的非ODS用途，如高分子材料的快速发展，也带动了它们的产能和产量的扩展。同时，中国也已经开始执行含氢氯氟烃淘汰计划（HPMP）并且已经第二阶段，随着部分HCFCs装置的关停和产能缩小，短时间内在没有完全成熟的HFCs替代品情况下，HFCs仍保持较快的发展速度。

在关注HFCs的同时，还需要重点考虑HFC-23，它是生产HCFCs-22过程中的副产物。由于我国是世界上最大的HCFCs-22生产和消费国，自然也成为最大HFC-23副产国。由于它目前没有多大的应用价值，且具有非常高的GWP值，往往被焚烧处理。随着国内氟资源的稀缺化发展，HFC-23的循环利用和绿色绿色转化技术的开发越显重要。

### 1.1.1中国已成为世界HFCs大国

目前，我国完成了氯氟烃（CFCs）的淘汰，仅剩特殊用途和原料用途的生产。2013年开启了氢氯氟烃（HCFCs）加速淘汰进程，蒙特利尔议定书多边基金执委会第69次会议批准了我国HCFCs生产行业第一阶段淘汰管理计划（2013年-2015年），ODS用途的配额生产和应用量也开始逐步削减。因此，随着HCFCs的加速淘汰实施和经济的持续发展，中国的HFCs的生产呈现快速增长的势头，发展成为世界大的生产、消费和出口国。

2015年中国的HFCs主要HFCs的产量占比世界70%左右（见表1.1）。目前，我国从事HFCs生产的企业有20余家（表1.2），产品几乎涉及所有类型的HFCs。由于产能相对过剩，装置的产能利用率仍然不高。

表1.1 我国主要HFCs的产量国际占比

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **主要产品** | **产能****（万吨）** | **产量****（万吨）** | **全球产量****（万吨）** | **国际占比****%** | **产能利用率****%** |
| **HFC-134a** | 20.3 | 13.9 | 24.8 | 56% | 68% |
| **HFC-32** | 16.9 | 8.7 | 11.6 | 74% | 51% |
| **HFC-125** | 13.7 | 8.8 | 11.0 | 80% | 64% |

数据来源：氟化工十三五规划

2005年至2015年中国主要HFCs的产能由22.3万吨/年增长至71.4万吨/年，产量由6.1万吨/年增长至39.7万吨/年，出口由3.5万吨/年增长至约23.4万吨/年，表观消费量由2.3万吨/年增长至约14.5万吨/年，年均复合增长率分别为12.3%、20.6%、20.9%和20.2%，增长趋势见图1.1-1.3。

近十年，HFCs的产能快速发展除了国内经济发展支撑外，还有发达国家产能逐渐向中国转移有关。其中，HFC-134a、HFC-125和HFC-32是主要的品种，占总量的70%左右，得益于汽车和家用变频空调的迅猛发展。HFC-152a虽然产量占比大，但大部分用作出口和原料用途，其中出口量中原料用途也占主要。

表1.2 我国HFCs主要生产企业及其产品

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 企业名称 | 产品 |
| 1 | 上海三爱富 | HFC-152a、HFC-227ea、HFC-125、HFC-32、HFC-143a、 HFC-134a |
| 2 | 江苏梅兰化工有限公司 | HFC-32、HFC-152a |
| 3 | 江苏蓝色星球 | HFC-134a、HFC-125 |
| 4 | 浙江巨化集团 | HFC-134a、HFC-32 、HFC-125、HFC-236fa |
| 5 | 浙江临海利明 | HFC-32  |
| 6 | 中化蓝天 | HFC-134a、HFC-32、HFC-227ea、HFC-23、HFC-125、HFC-143a、HFC-236fa、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-161 |
| 7 | 浙江三环化 | HFC-143a |
| 8 | 浙江三美 | HFC-134a、HFC-125 |
| 9 | 山东华安新材料 | HFC-125 |
| 10 | 山东飞源化工 | HFC-32 |
| 11 | 山东滨化 | HFC-125 |
| 12 | 山东鲁西化工 | HFC-32 |
| 13 | 山东新龙化工 | HFC-32 |
| 14 | 烟台中瑞化工 | HFC-143a |
| 15 | 山东奥宏化工 | HFC-245fa |
| 16 | 山东东岳 | HFC-32、 HFC-152a、HFC-227ea、 HFC-134a |
| 17 | 浙江埃克盛 | HFC-152a  |
| 18 | 上海汇友 | HFC-227 |
| 19 | 浙江百炼化工有限公司 | HFC-125、HFC-245fa |
| 20 | 浙江永和化工有限公司 | HFC-32、HFC-125 |
| 21 | 广东东阳光 | HFC-32、HFC-125 |

图1.1 中国2005-2015年HFCs产能变化趋势

\*不包括国外企业在中国的产能

数据来源：氟硅协会统计、中化蓝天企业统计等

中国的HFCs产能从2005年开始进入快速发展时期，2010年前主要是传统的氟化工企业生产为主，2010年以后由于HFCs高利润的吸引，除了传统企业扩产外，也吸引了上游氯碱企业甚至其它行业的投资者介入，造成了产能过剩严重。

图1.2 中国2005-2015年HFCs产量变化趋势

\*HFC-152a除去原料用途和出口

数据来源：氟硅协会统计、中化蓝天企业统计等

随着HFCs产能的扩张，产量也迅速增长。一方面是制冷、清洗、发泡和灭火等下游应用直接拉动，另一方面还有HFC-152a原料用于氟材料生产的需求量也在快速增加。

图1.3 中国2005-2015年HFCs出口量变化趋势

数据来源：氟硅协会统计、中化蓝天企业统计等

HFCs的出口主要指以化合物产品形式的出口，随设备出口的算国内消费，呈现稳步增长的势态。

图1.4 中国2005-2015年HFCs表观消费量变化趋势

中国的HFCs的表观消费量受经济影响相对比较明显，特别是国家投资拉动的影响。

根据中国HCFC-22的产量估算出中国2005-2015年HFC-23副产量变化趋势，其副产率按我国行业2007-2012年的副产率2.72-2.40%计[1]。其中，HCFC-22的产量由2005年的31.1万吨达到2015年的53.5万吨，副产HFC-23的量由0.902万吨到1.234万吨。

图1.5 中国2005-2015年HFC-22产量及副产HFC-23的变化趋势

### 1.1.2　行业生产技术持续提升

近十年也是中国氟化工产业结构调整期，基本抑制了基础氟化工产品产能的过快增长，完善技术创新体系，增强自主创新能力。在ODS替代品行业快速发展的同时，技术也不断升级。除了产品的升级换代外， ODS用途的用量逐渐减少，原料用途和高端逐渐增加。氟碳行业的生产力要素向优势企业集中，产业集中度提高，整个行业的安全生产、职业卫生和环境保护的意识大大提升。生产装置规模的不断扩大（见表1.2），单耗等重要生产成本指标趋向合理，整体生产技术水平与发达国家差距减少。

表1.3“十二五”期间主要氟碳产品的单套装置规模变化

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **产品装置规模（吨/年）** | **“十二五”初** | **“十二五”末** |
| HCFC-22 | 10000 | 25000 |
| HFC-134a | 10000 | 15000 |
| HFC-125 | 5000 | 10000 |
| HFC-152a | 10000 | 15000 |

 　　数据来源：氟化工十三五规划

### 1.1.3 新一代产品研发方有所突破

国内的先进企业已经开展了HFCs的替代品开发和应用研究的替代研发工作，并取得了一定的进展。如中化蓝天建立了含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室，建立了国内首套GWP值测试装置，弥补了我国GWP值测试能力的空白。在新工质的研发方面，国内对主要的第四代替代品已经完成了中试，见表1.4。国内的应用研究机构和空调企业，也对低GWP值的HFC-32、HFC-161和HFC-152a也做了大量的应用研究工作。

表1.4　国内HFOs开发情况

|  |  |
| --- | --- |
| **HFCs替代品的合成** | **开发阶段** |
| HFO-1234yf | 产业化 |
| 全氟酮 | 中试 |
| HFO-1234ze | 中试 |
| HFO-1336mzz | 中试 |
| HCFO-1233zd | 中试 |

### 1.1.4 与跨国公司合作力度加大

随着国内HFCs消费量的增加和国外产能的消减，跨国公司也加快了向中国转移的步伐，国内企业纷纷通过技术引进或合资建立生产装置。同时，中国也在第四低低GWP值替代品也实现了技术引进，大大缩短了我国的第四低新产品的产业化周期，主要合作的生产装置见表1.3。这些技术引进和生产装置的建立，提升了我国的设备装置、生产工艺和管理水平，也将使我国成为世界重要的第四代氟碳化学品的生产基地。

表1.5　跨国公司与中国企业的合作

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **中国公司** | **国外公司** | **合作产品** |
| **中化蓝天** | 霍尼韦尔 | HFC-245 |
| **巨化** | 霍尼韦尔 | HFC-125 |
| HFO-1234yf |
| **三爱富** | 杜邦 | HFO-1234yf |
| 杜邦 | HFO-1336mz |
| **山东滨化** | 文氏公司 | HFC-125 |

## 1.2 HFCs生产行业面临的主要问题

虽然我国的取得了良好的发展，但与跨国公司相比，无论是在原始创新能力、生产装置和管理能力、应用研究能力等仍存在较大的差距，主要表现在：

**1）产能过剩，行业竞争剧烈，产品价格长期低迷**

由于2010年HFCs产品价格严重虚高，造成国内各企业纷纷扩产和引入新的投资者建新装置，产能一路攀升。特别是有萤石资源的地方政府开展招商引资，造成国内氟碳化学品大量的重复投资和重复建设，产能严重过剩。导致它们的价格也从2010年左右的高峰10多万一吨持续低迷在2.0-3.0万元/吨，见图1.4，使得企业长期处于微利状态下运行；

数据来源：中化蓝天统计

**2）行业内部技术协作少，上下游合作研究不紧密**

没有形成行业技术联盟，缺乏对前瞻性、行业关键共性技术和应用研究的协作开发。上游产业与下游行业没有形成利益共同体，缺乏对下游行业战略合作的推动，导致对下游行业的不了解，对下游需求反应迟缓，对其发展和技术方案的现则影响力不足。如HFC-152a汽车空调制冷剂的研究开发，HFC-152a可以满足作为新一代汽车空调制冷剂的性能条件，也是行业应对HFO-1234yf挑战的武器；

**３）环保技术和副产的综合利用技术缺乏，环保成本高**

HFCs生产过程中往往产生多种的副产物，包括含氟盐酸、氯化氢和含氯氟烃、氢氟烃类的气体，这些都是宝贵的资源。由于未进行深入的应用开发，含氟盐酸、氯化氢一般被做成低价值的氯化钙，而其它副产气体则焚烧或排掉处理。如典型的HFC-23的问题，作为高GWP值的HFCs，如何实现HFC-23的有效控制和利用。现在厂家仍以焚烧处理为主，造成了氟资源的浪费。国外已经有研究将其转化为TFE、HFP或VDF单体，以及三氟甲基化试剂的研究，在2019年发必委焚烧补助结束之后，如何实现HFC-23资源化利用技术应当是国内企业共同面临的迫切需求；

**４）原始创新能力不足，知识产权制约严重**

与发达国家相比，中国由于科技投入、历史积累等原因原始创新能力落后，在国家层面上没有形成创新和评价体系。没有基础数据支撑，更没有良好的新产品开发流程、健全的分析检测能力和上下游的合作评价体系，造成了核心专利均为国外公司掌握，已对我国下一代制冷剂的开发和应用带来严重的制约；

**５）行业影响力不足，缺乏国际话语权**

绝大部分的HFCs及其新的替代品的生产和应用技术几乎都被国外垄断和掌控，在行业推广应用中也受到政策、环保等绿色壁垒，中国虽然成为全球最大的HFCs生产和应用国家，但行业影响力相对较弱。这与中国已经形成的巨大的市场和生产国地位不匹配，在新一代替代品的选择上缺乏国际话语权，也进一步影响了中国本土企业的经济利益。

# 2 中国HFCs发展及替代趋势分析

HFCs属于温室气体的一种，中国作为全球最大的温室气体排放国，除了履行联合国气候变化框架公约的义务，积极参与国际减排合作，还在加快社会转变发展方式，努力控制温室气体排放，建设资源节约型和环境友好型社会方面努力开展工作。

2014年11月中美达成了温室气体减排协议，其中双方同意就全球削减氢氟碳化物这种强效温室气体等内容开展合作。2016年中国的HPMP计划开始第二阶段的工作，到2020年我国HCFCs淘汰量要达到35%，其中生产约10万吨、消费约7万吨，总计17万吨。因此，虽然中国已经开始就HFCs的削减和控制采取相应的措施，但在短时期内，由于HCFCs的加速淘汰、替代技术的不成熟和中国经济发展需求，HFCs还会持续保持发展势态。但这个过程仍然受多方面因素的影响，还包括国际上对HFCs的削减政策的发展和技术、标准等发展的影响。

## 2.1 HFCs发展前景分析

### 2.1.1国内外HFCs政策发展现状与趋势

1）国际公约：针对含氟烷烃类的物质国际公约主要有《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》。

《蒙特利尔议定书》最初由联合国为了避免工业产品中的氟氯碳化物对地球臭氧层继续造成恶化及损害，承续1985年保护臭氧层维也纳公约的大原则，于1987年9月16日邀请所属26个会员国在加拿大蒙特利尔所签署的环境保护公约－《蒙特利尔议定书》（全名为“蒙特利尔破坏臭氧层物质管制议定书。该公约自1989年1月1日起生效。该国际协议自签订以来已经进行了多次调整和修定。

2015年11月1~5日于迪拜举行第27届臭氧层耗尽物质之蒙特娄议定书缔约方大会（MOP27），197个缔约国克服了开发国家与发展中国家之间在议定书，及逐步减排项目的不信任，最终同意研拟蒙特娄议定书之氢氟碳化物(HFCs)修改决议，迪拜路径 (Dubai Pathway)，以修改现有规则并逐步降低HFCs排放。旨在2016年通过一系列的会议完成对HFC议题的修改，并记录会员国讨论减少排放HFCs所遭遇的挑战，包含管理HFCs所需的额外资金、发展中国家的特殊需求、HFCs使用的监管机制、以及协助服务业、製造业与生产性商业寻找HFCs的替代物及技术转让等议题。迪拜路径还包括对环境温度较高的国家给予免责权，以便与巴基斯坦这样的国家达成共识。一直以来，巴基斯坦都宣称现有HFCs替代物并不能适当地解决热带气候国家所面临的挑战，但近年来技术性研究发现，绝大多数的HFCs已有许多替代物质，可在高温下维持製冷效率以解决此课题。

《京都议定书》的目标是“将大气中的温室气体含量稳定在一个适当的水平，进而防止剧烈的气候改变对人类造成伤害”。1997年12月，该条约在日本京都通过，条约于2005年2月16日开始强制生效。根据《公约》中“共同但是有区别”的原则，把参与国家的责任分为两类：发达国家需要承担定量减排任务，发展中国家根据自身情况采取积极行动，但没有硬性指标。

但从《京都议定书》生效伊始，发达国家尤其是美国就一直没有放弃将发展中国家也纳入到这个强制减排体系中来的企图。与此同时，日本、俄罗斯、加拿大等在内的发达国家退出《京都议定书》。在《京都议定书》第二承诺期。发达国家政治意愿不足、各国互信缺乏等气候谈判根深蒂固的矛盾，成为终结《京都议定书》的主要推手。2012年12月8日，在卡塔尔召开的第18届联合国气候变化大会上，本应于2012年到期的京都议定书被同意延长至2020年。由于《京都议定书》没有第三期，因此多哈会议实际终结了《京都议定书》

《蒙特利尔议定书》的成功和《京都议定书》的艰难形成了鲜明的对比，促使众多国家开始考虑将HFCs纳入蒙特利尔议定书框架下进行消减。以美国为首的北美三国集团在2009年开始已经连续7年提出《蒙特利尔议定书》框架下的HFCs消减修订案。欧盟、印度也提出了相应的修正案。目前，全球范围内基本达成了一致意见将HFCs消减纳入《蒙特利尔议定书》管辖。尽管迪拜路径在许多需要解决的关键性议题上实现了总体共识，但是草案决议中缺乏细节。目前现有四种HFC的修正案都以某种方式提出了削减方案，但是由于立场不一，这四个修正案在开始取缔HFC的年份、发达国家和发展中国家之间的意愿、以及实施方案的资金安排等问题上差别很大。比如，较为受气候影响的岛国们呼吁最快的取缔，其次是欧盟的计划，然后是北美联盟的建议。印度的方案并不要求发展中国家在2050年之前履行HFC的削减义务。目前，《蒙特利尔议定书》关于HFCs减排的修正得到近200个国家的支持。

2）美国重大新替代品政策计划(Significant New Alternatives Program，SNAP)

美国也是世界上主要的含氟烃的生产和消费国，早期为保护臭氧层，美国政府采取了一系列立法以及控制措施，包括1988年颁布的《平流层臭氧保护条例》和1990年国会通过的《清洁空气法》修订等，用以规范ODS生产者和消费者的行为。美国《清洁空气法案》(CAA)规定，制造商在销售ODS的替代品时，应至少提前90天通知美国环保署(EPA)。同时，其他人也可向EPA提交计划使用的替代品。EPA有责任公布可接受和不可接受的ODS的替代品列表。1994年，EPA依据《清洁空气法案》发布的重大新替代品政策计划(Significant New Alternatives Program，SNAP)，是一项对臭氧层消耗物质替代品/替代技术进行评估、鉴定和公开发布的计划，见表2.1。

SNAP计划的管理体系是一个相对开放的平台，旨在从国家管理部门的角度出发，通过对替代品较为全面的评估，筛选人类健康风险和环境风险较低的替代品，并规定替代品的应用领域，最终实现ODS的安全平稳转换。此管理机制既可以很好地引导相关行业的ODS替代，又可以通过市场规律决定最终替代品的推广与应用，并兼顾了环境效益和经济效益的协调发展。用以实现ODS的替代品/替代技术的规范与管理。

作为管理机构，EPA为使SNAP更趋严谨和完善，进一步减小替代品及替代技术对人类健康和环境的危害，在各类用途的替代品及替代技术不断研发及可供选择的新产品不断上市的情况下，EPA也在不断更新SNAP替代品/替代技术评估列表。EPA在此过程中重点关注“审批”环节，对于前端化学品研发和后端的市场情况则不是十分关注。EPA会根据评估分析的结果来制定公告(Notice)或规定(Rule)并公布。其中，公告通常以发布可不受限制的被接受使用替代品的评估结果，一般情况下不需要公众征求意见，一经联邦公报发布即生效;规定则要求进行公众征求意见，并由EPA编制“规则建议公告”，列出替代品评估的基本信息，在结论中给出“特定条件下可以接受的物质”、“限定条件下可以接受的物质”和“不可接受物质”的建议列表。从联邦公报发布“最终规则制定”起的30天为公众评议期，最终规则经联邦公报发布后，一经联邦公报发布即生效，在美国使用被SNAP计划列为不可接受的替代品将属于违法行为。

表2.1 SNAP的规定

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 规定 | 要求 |
| 1 | 发布公告 | EPA需就使用被SNAP列为不可接受替代品的行为属非法行为发布公告 |
| 2 | 公开列表 | 对评估为可接受或不可接受的替代品，以列表方式公之于众，并发布在联邦公报上 |
| 3 | 公开评议 | 联邦公报发布SNAP列表后，任何不同意其结论的个人或环保组织，均可以书面形式向EPA提交评议，要求增加或是删除某新替代品； |
| 4 | 开放申请 | 任何人均可向EPA就任一列表提交增添替代品的申请，收到完整申请后90天内，EPA将就该申请作出批准或拒绝的决定； |
| 5 | 大力推广 | EPA必须尽力推动新替代品在主要用途上的应用 |

对于申请方提交的完整资料，EPA需完成对替代品特定用途申请的调研分析，包括总体风险分析（人类健康和环境）。一般而言，资料需包括如下信息：1)固有特性（如物理和化学信息）；2)臭氧损耗潜能值(ODP值)；3)全球温室效应潜能值(GWP值)；4)毒性；5)易燃性；6)特定用途数据资料（如替代品应用、程序说明、环境释放数据、环境寿命和传输）。另外，还需考虑使用替代品的成本，包括：1)化学置换数据；2)化学成本数据；3)使用替代品所需的新增设备费（新的或改造的）；4)使用替代品导致的能耗变更成本。

2014年美国环境部于2014年7月及8月公告两份替代品使用细则提议，将特定HCFCs与HFCs改列为不可接受替代品，并针对特定HFCs限制其用途，其规范的产业部门包括喷雾罐、发泡、商用製冷及车用空调等，因各用途皆已有其他健康及环境风险较低的替代物质可使用。该法规所涉及的HFCs和HFC混合物广泛用于气溶喷雾剂、发泡、汽车空调、食品零售冷藏和自动售货机等产品领域。它将引领行业逐步利用更安全和环保的替代产品，减少和替代HFCs的使用。

3）加拿大对HFCs的管制

加拿大环保部于2014年12月6日报宣布一份HFCs管制意向公告，将HFCs拟定在监管措施所涵盖的范围，显示加拿大政府已开始采取行动，推进HFCs管制措施的制定。尽管加拿大目前已有防止HFCs气体排放的措施，但并无控管其消费量（制造与进口）。为抑制HFCs的消费量，加拿大环境部以环境保护法（Canadian Environmental Protection Act, CEPA 1999）为依据，着手制订管制措施，提议规范商业製冷系统、发泡剂、车辆空调机组，以及包含特定HFCs之喷雾剂的生产和进口。该管制公告的内容见表2.2。

表2.2　加拿大HFCs管制意向公告

|  |  |
| --- | --- |
| **应用领域** | **建议措施** |
| 喷雾剂（不包含医疗和特定技术用途喷雾） | 禁止制造与进口特定HFCs（134a、227ea和125）用于非必要喷雾用途，并将逐步淘汰其使用 |
| 泡沫发泡剂（不包括喷涂发泡） | 禁止制造与进口特定HFCs（245fa、365mfc、134a、143a）用于大多数发泡终端用途（foam end uses），并将逐步淘汰其使用 |
| 商用製冷冷凝机组和超市系统独立式机组* 贩卖机
 | 禁止製造与进口特定HFCs（134a及具有更高GWP值者，如507系列和404a），并将逐步淘汰其使用 |
| 车辆空调 | 禁止进口与使用HFC-134a于车辆空调系统 |

加拿大环保部的此份HFCs管制意向公告为其管制HFCs制造、进口与使用的第一步，环境部将会启动法规制订程序，与各省、地方政府、产业、非政府组织和其他利益相关者协商，广纳资讯并在拟议法规的发展过程中加以考量。同时也将继续与美国政府密切合作，参考美国措施来调整并补充其法规，并会持续要取国际行动，与全球各界合作，逐步削减HFCs。

4）欧盟、日本法规

欧盟对于含氟气体的F-Gas法规是针对使用特定含氟温室气体的固定式设备的管理法规，包括污染防治、回收、产品上市限制、标识制度、泄漏检查规定以及人员培训认证等内容，该法规已经于2006年7月4日正式生效。最新的F-gas法规修改案517/2014于2015年1月1日正式实施，逐步淘汰高GWP值HFC。欧盟汽车空调（MAC）指令（2006/40/EC）。MAC指令主要是规定汽车空调系统中的含氟气体的排放，规定2007年1月1日起不批准使用GWP超过150的含氟气体汽车空调新车型，2017年1月1日起，所有车辆不得充注GWP超过150的含氟气体，但可以再充注原来已充注GWP超过150的含氟气体的空调系统，设计使用GWP超过150的含氟气体的空调系统不得改装用于任何车辆。

日本修订《碳氟化合物回收和销毁法》并更名为《碳氟化合物合理使用和妥善管理法》，自2015年4月1日起生效，逐步淘汰高GWP值HFCs，新法规的目的是透过检视与碳氟化合物相关的整个生命週期，从生产到处置措施，以及设备利用的整个过程中，採取措施以减少HFCs的排放。此外，法律要求製造和进口产品的企业实体在一定年限内完成过渡至非含氟气体或低GWP的空调製冷机组。见表2.3。

表2.3欧盟F-gas法规与日本《碳氟化合物合理使用和妥善管理法》削减进程

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **区域** | **涉及领域** | **GWP值** | **淘汰期限** |
| 欧盟 | 家用冰箱、冰柜 | 150 | 2015 |
| 商用冰箱、冰柜（密封系统） | 2500 | 2020 |
| 150 | 2022 |
| 固定制冷设备（除设备温度低于-50℃） | 2500 | 2020 |
| 商业集中式制冷系统且容量≥40kW（除级联回路制冷系统可使用GWP≤1500的HFCs） | 150 | 2022 |
| 移动房间空调用HFCs | 150 | 2020 |
| 独立分体空调系统，HFCs用量≤3kg | 750 | 2025 |
| 泡沫行业用 | 挤出聚苯乙烯 | 150 | 2020 |
| 其他 | 2023 |
| 气雾剂技术 | 150 | 2018 |
| 日本 | 家用空调（落地式机型除外） | 750 | 2018 |
| 商业或办公室用空调（落地式机型除外） | 750 | 2020 |
| 机动车辆空调（仅为十座或以下乘用车辆） | 150 | 2023 |
| 冷凝和冷冻机组（带有额定输出1.5kW或以下压缩机的机型除外） | 1500 | 2025 |
| 离心式冷水机组（仅为运送到容量为5万m3或以上新建冷库的产品） | 100 | 2019 |
| 聚氨酯泡沫塑料（仅为房屋建筑材料） | 100 | 2020 |
| 吹气拂尘器（要求非易燃品使用的产品除外） | 10 | 2019 |

5）中国情况

我国作为HFCs生产和使用量最大的国家，面临国际社会巨大的政治和舆论压力。2013年6月，习近平主席访美期间与奥巴马总统发表共同声明，将逐步削减HFCs的生产和消费作为两国共同应对气候变化的一个行动方案，并且同意共同努力，利用《蒙特利尔议定书》解决HFCs的问题。2014年11月习奥会发布《中美气候变化联合声明》，首次明确了2020年后中美的减排目标和时间表；2015年习奥会《中美气候变化联合声明》则明确了中方在HFCs方面的减排计划，同时中美在“共同但有区别”的理念上达成一致。因此中美两国未来实施低碳发展的国家战略高度契合，同时可对其它国家产生强大的示范效应。

2014年5月，国务院发布的《2014-2015年节能减排低碳发展行动方案》中也包括了加强对HFCs排放管理和加快HFCs销毁和替代的内容。2015年，中国向联合国气候变化框架公约（以下简称公约）秘书处提交了应对气候变化国家自主贡献文件《强化应对气候变化行动—中国国家自主贡献》。文件指出，制定重点行业碳排放控制目标和行动方案，研究制定重点行业温室气体排放标准。通过节能提高能效，有效控制电力、钢铁、有色、建材、化工等重点行业排放，加强新建项目碳排放管理，积极控制工业生产过程温室气体排放。构建循环型工业体系，推动产业园区循环化改造。加大再生资源回收利用，提高资源产出率。逐渐减少二氟一氯甲烷受控用途的生产和使用，到2020年在基准线水平（2010年产量）上产量减少35%、2025年减少67.5%，三氟甲烷排放到2020年得到有效控制。

因此，随着HFCs的减排措施逐步开展，无论是美国、日本、欧盟等主要发达国家，还是印度等发展中国家都在持续推动全球HFCs的减排。

### 2.1.2标准修订趋势

由于部分有着良好性能的HFCs替代品逐步得到行业的认可，但具有一定的可燃性，应用行业也在通过各种措施，包括充装量的限制、安全标识等，以保障可燃制冷剂安全使用。在ASHRAE Standard中，可燃和弱可燃的制冷剂占比越来越多，见图2.1。

图2.1　ASHRAE Standard中可燃制冷剂各类

美国空调、供暖和制冷协会（AHRI​​）研究和技术（R＆T）委员会在2015年初成立了可燃制冷剂小组委员会，寻求制定使用2L制冷剂的一套应用程序，以帮助业界了解2L制冷剂与目前常用的制冷剂的风险差异。该小组将评估现有可燃性制冷剂的研究空白，确定合作伙伴，并针对需要进行的必要研究来制定路线图和时间表。美国已经开始逐渐把碳氢工质列入SNAP计划可接受替代品名单，为保证可燃制冷剂的安全使用，对充注量最行了限制，见表2.4。

表2.4美国SNAP计划可接受碳氢替代品名单

|  |  |
| --- | --- |
| **时间** | **涉及产品及应用领域** |
| SNAP（215年4月批准） | 乙烷 | 超低温制冷和非机械传热 |
| 异丁烷 | 零售食品冷藏（独立商用冰箱和冰柜）和自动售货机 |
| 丙烷 | 家用冰箱、冰柜，或组合冰箱和冰柜，自动售货机，和室内空调机组 |
| 碳氢混合工质 R-441A | 零售食品冷藏（独立商用冰箱和冰柜），自动售货机，和室内空调机组 |
| SNAP（216年3月建议规则） | 丙烷 | 商业制冰机、冷水机、超低温制冷设备 |

另外，世界各国对可燃、弱可燃工质的生产、应用、包装、运输、设备维修和工质回收等阶段的标准的修订也在积极推进中，见表2.5。

表2.5 各国相关标准修订现状

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 中国  | 日本  | 美国  | 欧洲  | 国际  |
| 制冷剂生产及相关设备  | ·GB 50274-2010 ·GB/T 26205-2010 ·GB/T7778-2008 ●QB/T2912-2007 ·GB/T 5773-2004 ·GB9237-2001  | ○高压气体保安法（一般规则、冷冻规则）  | ○SNAP ●ASHRAE　34-2010 ○ASHRAE　15-2010 ○UL 250、471、399、541、484 ○UL 60335-2-24  | ●EN 817 ·ATEX防爆指令·压力容器指令（PED）  | ISO/DI817-2012 ISO 5149-2012 ○IEC 60335-2-40 -2002  |
| 制冷剂剂储、运输及相关设备  | ●QB/T2912-2007 ·GB12268-2005 ·GB 50274-2010  | ·道路交通法·危险品船舶运输储藏规则·GHS ○高压气体保安法（一般规则）·消防法  | ·美国运输部 DOT 173.115  | ·GHS ·ADI（陆运）·IMDG（水运）·RID（铁路·Seveso指令（危险品储藏规则） | ·GHS ·IATA（空运）·IMDG（水运）  |
| 制冷系统、维修与服务  | ●GB 4706.32-2012 ·GB 50274-2010 ·GB 9237-2001 ·AQ 7004-2007 ·建筑、消防法·《制冷空调设备维修保养技术规范》  | ○高压气体保安法（冷冻规则） ·《氯氟烃回收与销毁法》  | ·CAA 608大气清洁法案○ASHRAE　15-2010 ○UL 250、471、399、541、484 ○UL 60335-2-24  | ·EN 378 ·F-gas法规·MAC指令·各国建筑、消防法·EN 60335 -2-2004 ·EN 378 ·ATEX  | ○IEC 60335-2-40 -2002 ○ISO/FDIS 5149-2012  |
| 终止使用  | ·GB/T 26205-2010  | ·家电再利用法·汽车再利用法·氯氟烃回收与销毁法  | ·CAA 608大气清洁法案  | ·F-gas法规  |    |

说明：●已经将微燃2L等级纳入，修订完毕；○已经将弱可2L等级纳入，正在修订中

## 2.2国外HFCs替代技术发展趋势

目前，已经应用或者正在开发的HFCs低GWP值替代技术主要有两类，分为含氟替代品和不含氟的天然化合物替代品，呈现多元化的发展趋势，见表2.6。两种替代品各有优缺点，前者在能效、应用性能方面占优，后者具有较好的环境效益，但在安全、毒性等方面具有劣势，因此目前没有完全兼顾各种要求的替代品。

1）低GWP值的HFCs、HFOs或氢氟醚（HFEs）等

2）低或零GWP值的天然化合物，如水、丙烷、二氧化碳等

表2.6 低GWP值替代品

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **领域** | **高GWP值HFCs** | **低GWP值替代品** |
| **含氟替代品** | **不含氟替代品** |
| 空调和制冷 | 制冷设备：HFC-134a、R404A、R407A、R407C、R410A、R507A | HFO-1234yf等 | 氨、氨/ CO2、氨/水吸收、碳氢化合物、二氧化碳、超临界CO2、水、太阳能制冷、N2/CO2低温深冷、空气循环、水蒸汽压缩等 |
| 建筑空调系统：HFC-134a、R404A、R407C、R410A | HFO-1234yf、HFO-1234ze、HFC-161及其混合物等R32 | 氨、氨/二甲醚、碳氢化合物、CO2、水、水/溴化锂吸收、沸石/水吸收等 |
| 车辆空调系统：HFC-134a、R407C | HFO-1234yf及其混合物等 | R744、碳氢化合物等 |
| 发泡 | HFC-134a、152a、227ea、245fa、365mfc | HFO-1336mzz, HFO-1234ze, HCFO-1233zd等 | 液态CO2、CO2/水、CO2/乙醇、CO2/碳氢化合物、碳氢化合物、二甲醚、甲酸甲酯、甲酸、甲缩醛、惰性气体、玻璃纤维、岩棉、硅酸盐、纤维素等 |
| 药用气雾剂 | HFC-134a、227ea | HFO-1234ze等 | 干粉吸入剂、无推进剂的水性药物吸入器、CO2推进剂等 |
| 灭火 | HFC-23、122、227ea、236fa | 全氟酮等 | 水、水喷雾、干粉、泡沫、二氧化碳、氮气、氩气等 |
| 溶剂 | HFC-43-10mee、c447ef |  | 水系统、半水混合物、碳氢化合物、醇类等 |

### 2.2.1低GWP值HFCs的新应用受重视

低GWP值HFCs，如HFC-32、HFC-152a、HFC-161是为数不多的GWP值低于1000的HFCs。尤其是HFC-32，其热物理性质与HCFC-22和R410A非常接近，但其GWP值仅是R-410A的三分之一。而且低GWP值HFCs的生产技术比较成熟，不存在知识产权纠纷。

HFC-32不足之处是具有微可燃性，安全分类为A2L。但通常情况下HFC-32是很难被点燃的，即使在极少数情况下点燃，HFC-32的燃烧速度也仅有6.7cm/s，甚至低于步行速度，比丙烷的燃烧速度46cm/s要小得多。大金公司是HFC-32的积极推广者，同时也得到了日本政府的大力支持，在2015年4月实施的《碳氟化合物合理使用和妥善管理法》，将家用空调制冷剂GWP的淘汰目标值设定为750。2012年大金成为全球第一个推出商业化HFC-32空调的企业，并在日本市场的首推。从2013年开始，大金R32空调在全球范围发售。近年来，大金不仅扩大了HFC-32空调销售渠道和产品范围，还通过在印度、泰国等新兴市场开展技术援助、推进标准制定和提供技术培训等措施，为HFC-32的全球使用奠定了基础。如在印度经济、贸易和工业部（METI）的支持下，大金在印度12个城市开展了76个培训班，大约3600人次参加了培训。

大金同时还促进了印度变频空调系统国家标准的修改与制定，凭借在高效能HFC-32空调在全球的推广从而促进节约能源所做的工作，大金荣获由日本经济贸易工业部（Ministry of Economy, Trade and Industry）颁发的主席奖。目前，除大金外，三菱电机、东芝、日立、松下、海尔、美的、奥克斯、海信等都已开发并销售R32空调产品。截至2015年底，全球已有47个国家使用了HFC-32空调，销售量达到了550多万台。2015年9，大金将向世界各地的公司免费提供93项专利，鼓励全球的制造商开发和商业化使用HFC-32作为单一制冷剂的空调、制冷和热泵设备。

美国德尔福汽车 、通用汽车等公司开发了Ｒ152a在汽车移动空调应用研究，成功开发了R152a的汽车空调系统。根据其研究和试验结果 ,汽车空调系统使用 R152a作制冷剂除了增加两个电磁切断阀，基本无需更改现有系统的管路部件及生产线。与R134a系统相比 ,可提供相当甚至更优的制冷效果 ，且性能系数更高。2003年 , 美国亚利桑那州凤凰城举行的美国汽车工程师协会新型制冷剂研讨会上 ,使用 R152a的测试车受好评。2008年Ｒ152a被美国SNAP列入汽车移动空调制冷剂替代名录。

### 2.2.2 HFOs已经开始大规模产业化及应用

HFOs由于具有优异的环境性能和应用性能，已成为当前低GWP值替代品开发的热点。发达国家中最早由美国的科研机构、大学和企业联合开发HFOs，后来日本政府也主持低GWP替代品的开发项目，已经成功的筛选出几种候选化合物。

2011年至2014年，由美国能源局（DOE）下属的建筑技术办公室（BTO）牵头实施了低GWP值制冷剂（Low Global Warming Potential Refrigerants）项目。该项目由美国国家标准与技术研究院（NIST）主持，美国乔治·梅森大学、天主教大学参与，由于知识产权问题，未有制冷剂制造商参与。采用计算机虚拟筛选的方式对现有的化合物数据库中约1亿个化合物中开展筛选，按照指标的重要性和成本高低进行逐步寻找合适的化合物。第一阶段基于分子结构和热力学性质，采用筛选化合物分子、GWP值、急性毒性、临界温度、可燃性和化学稳定性6个指标，得到1234个候选化合物[2-4]（表2.7）。

表2.7 虚拟筛选阶段Ⅰ的指标

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **步骤** | **筛选指标** | **标准** | **筛选结果** | **方法或工具、数据库** |
| 0 | 原子个数 | ＜15 | 56203 | 元素：C,H,F,CI,Br,O,N,S |
| 1 | GWP100 | ＜200 | 52565 | NIST改进的GWP算法 |
| 2 | 急性毒性 | ASHRAE Standard 15-2010 | 30315 | FAF-Drugs2数据库 |
| 3 | 临界温度 | 300K ＜Tc＜ 550K | 20277 | NIST ThermoData Engine Version |
| 4 | 可燃性 | LFL＞0.1Kg·m-3 | 1728 | NIST改进的燃烧热算法 |
| 5 | 化学稳定性 | See text | 1234 | 键离解能(BDE） |

第二步通过容积能力、能效的虚拟计算，从第一阶段中的1234个化合物中进一步筛选，得到了62个可能性比较大的候选化合物，其中有39个是HFOs。然后进一步通过蒸发焓和液相热容的筛选得到10-20个最适合的候选化合物，见表2.8。

表2.8 虚拟筛选阶段Ⅱ的指标

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 步骤 | 热力学筛选 | 筛选结果 | 方法或工具、数据库 |
| 6 | 容积能力（Volumetric capacity）能效（Coefficient of Performance,COP） | 62 | Modify NIST CYCLE\_D model |
| 7 | 蒸发焓（Enthalpy of vaporization）液相热容（Liquid-phase heat capacity） | 10~20 | 未公开 |

经过十余年的开发和应用研究，已经列入SNAP替代名录的HFOs见表2.9：

表2.9　主要HFOs及其用途

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **名称** | **分子式** | **GWP** | **主要推出企业** | **主要应用** |
| **HFO-1234yf** | CF3CF=CH2 | 1 | ChemoursHoneywell | 制冷剂 |
| **HFO-1234ze(E)** | Trans- CF3CH=CFH | 1 | Honeywell | 制冷剂、发泡剂、精密清洗溶剂、气雾剂 |
| **HCFO-1233zd(E)** | Trans-CHCl=CHCF3 | 1 | Honeywell | 制冷剂、发泡剂、精密清洗溶剂 |
| **HFO-1336mzz(Z)** | Cis-CF3CH=CHCF3 | 2 | Chemours | 制冷剂、发泡剂 |
| **全氟酮** | CF3CF2C(O)CF(CF3)2 | 1 | 3M | 灭火剂 |

HFO-1234yf在汽车空调系统上的应用亦已得到全球的认可，其大规模生产已经启动，各大跨国公司均有新建或扩产的计划。HFO-1234ze(E)主要由霍尼韦尔公司开发和推广，位于美国路易斯安那州巴吞鲁日的工厂开始扩产，产能扩大为原来的三倍。HFO-1233zd(E)也主要由霍尼韦尔公司开发，于2012年8月列入SNAP。2014年8月，特灵全球首台1233zd新制冷剂离心机欧洲上市，2015年11月HFO-1233zd(E)获得了美国化学理会评选的2015年聚氨酯创新奖和日本产业省颁发的冷水机组替代HCFC-123的环保奖。HFO-1336mzz(Z)由科慕公司开发用作发泡剂和制冷用途，研究表面它在高温热泵中应用也具有独特的优势。全氟酮由3M开发和生产，主要用作灭火剂，替代哈龙1301。

以Chemours和Honeywell为首的跨国公司力推HFOs的产业化进程，通过扩产或与其它企业合资建立生产装置。目前全前已建成或即将建成的HFOs装置有15套，见表2.10。

表2.10　已建及在建HFOs生产装置

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  **替代品**  | **生产商**  | **生产地点**  | **投产时间**  |
| HFO-1234yf  | Chemours、三爱富中昊 | 中国 | 投产，2016年扩产  |
| Chemours  | 日本  | 投产  |
| 美国  | 2016年1月申请许可证  |
| Honeywell  | 美国  | 预计2016年投产  |
| Honeywell、巨化 | 中国 | 预计2016年底投产 |
| Honeywell 、AGC | 日本 | 2015年投产  |
| Honeywell 、Navin | 印度  | 预计2016年年底投产 |
| Arkema  | 中国  | 预计2016年年底投产 |
| SRF  | 印度  | 2016-03-31宣布投建 |
| HFO-1234ze  | Honeywell  | 美国  | 已投产  |
| HCFO-1233zd  | Honeywell  | 美国  | 已投产  |
| Honeywell 、CGC | 日本 | 已投产  |
| Arkema  | 待定  | 待定  |
| HFO-1336mzz  | Chemours、三爱富 | 中国  | 预计2017年投产  |
| 全氟酮 | 3M  | 美国  | 已投产 |

### 2.2.3混合工质成为研发热点

在HFCs的使用中，除单组分使用外，为了弥补HFCs在特定领域的性能缺陷，尤其是在应用最广泛的制冷用途上，通常会采取混入其它产品以改善性能。如常见的R410A、R407C、R507A等。

HFOs的使用也类似。为了弥补HFOs制冷剂的容积制冷量和性能系数上的缺陷，在保证GWP有限增大的基础上，通常混入一定容积制冷量较大的工质制备成HFO混合制冷剂。同时，HFOs还有弱的可燃性，使其使用受到一定的限制，通过混入不可燃的工质，也有利于降低组合物的可燃性。HFOs的混合工质的开发发展迅速且多元化，包括氢氟烃/氢氟烃类（如R125/R134a）、氢氟烃/烷烃类、氢氟烃/醚烃类、氢氟烃/醚烃/烷烃类为主，组份种类包括二元、三元甚至四元、五元组份混合。近年主要以HFO基的混合工质居多，近十年非共沸混合工质数量已经达到90多种，见图2.2。

图2.2　ASHRAE Standard中混合制冷剂种类

目前，至少80种在测制冷剂中，有69种混配工质（55种已公开组分），部分还未取得ASHRAE编号。其中，新公开15种工质[5]（表2.11）。

表2.11 新开发的混合工质

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 制冷剂编号 | 被替代物 | 组份 | 安全等级 | GWP100（IPCC） |
| HCC-1130（E） | HCFC-123 | Trans-dichloro-ethene | B2 | ＜1 |
| Ｒ-514Ａ | HCFC-123 | Ｒ-1336mzz（z）/1130（E）(74,7/25,3) | B1 | 1,7 |
| Ｒ-515Ａ | HFC-134a | Ｒ-1234ze（E）/227ea(88/12) | A1 | 400 |
| Ｒ-513B | HFC-134a | Ｒ-1234yf/134a(58,5/41,5) | A1 | 540 |
| Ｒ-456A | HFC-134a | Ｒ-32/134a/1234ze（E）(6/45/49) | A1 | 630 |
| Ｒ-407G | HFC-13C4a | Ｒ-32/125/134a(2,5/2,5/95,0) | A1 | 1300 |
| Ｒ-449C | HFC-22,R-407C | Ｒ-32/125/1234yf/134a(20/20/31/29) | A1 | 1100 |
| Ｒ-453A | HFC-22,R-407C | Ｒ-32/125/227ea/600/601a(20,0/20,0/53,8/5,0/0,6/0,6) | A1 | 1600 |
| Ｒ-407H | HFC-22,R-407C | Ｒ-32/125/134a(32,5/15,0/52,5) | A1 | 1400 |
| Ｒ-452C | R-404A | Ｒ-32/125/1234yf(12,5/20/61,0/26,5) | A1 | 2000 |
| Ｒ-454C | R-404A | Ｒ-32/1234yf(78,5/21,5) | A2L | 150 |
| Ｒ-457A | R-404A | Ｒ-32/1234yf/152a(18/70/12) | A2L | 140 |
| Ｒ-455A | R-404A | Ｒ-32/1234yf/744(21,5/75,5/3) | A2L | 150 |
| Ｒ-452B | R-410A | Ｒ-32/1234yf/125(67/26/7) | A2L | 680 |
| Ｒ-447B | R-410A | Ｒ-32/125/1234ze(68,0/8,0/24,0) | A2L | 710 |

## 2.3　国内HFCs替代技术发展

中国的制冷、发泡、清洗和灭火等领域现用的仍然以HCFCs和HFCs为主，见表2.12，目前正处于加速淘汰HCFCs的时期。2013年4月蒙特利尔议定书多边基金执委会第69次会议批准了我国HCFCs生产行业第一阶段淘汰管理计划（2013年-2015年）批准赠款资金9500万美元，用以支持淘汰47,256吨HCFCs的生产。至2015年关闭了五条HCFCs生产线，总计淘汰了HCFCs产能5.8万吨，消费行业共计淘汰了4.5万吨。目前，已经结束了第一阶段工作，开始执行第二阶段。预计到2020年我国HCFCs淘汰量要达到35%，其中生产约10万吨、消费约7万吨，总计17万吨。由于还没有非常成熟的替代产品和技术，HFCs还处于应用上升期，但从长远角度，仍要积极准备开发HFCs替代品，应对HFCs削减的发展趋势。目前主要开展的工作有低GWP值替代品HFC-161、HFC-32、HFC-152a的应用研究，HFOs的开发和应用研究，以及新型灭火剂全氟酮的开发。大部分已经完成了小试和中试，个别已经处于产业化阶段。

表2.12 中国目前主要应用的产品及在研替代品或技术

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **应用领域** | **目前主要应用的产品** | **在开发的替代品或技术** |
| **HCFCs** | **HFCs** | **其它** |
| **制冷** | 房间空调器 | HCFC-22 | R410A |  | R290、R32、R161 |
| 单元/多联式空调机 | HCFC-22 | R410A、R407C |  | R32 |
| 冷水机组/热泵 | HCFC-22 | R410A、R407C、HFC-134A |  | R32、R290 |
| 热泵热水机 | HCFC-22 | R134A、R410A、R407C、R417A、R404A |  | R290、CO2 |
| 工业/商业制冷 | HCFC-22 | HFC-134A、R404A、R507A、 | NH3、CO2 | R600a、R290 |
| 运输空调 | HCFC-22 | HFC-134A、R410A、R407C |  | HFO1234yf、CO2、R152a |
| 运输制冷 | HCFC-22 | HFC-134A、R404A、R407C |  | CO2 |
| **泡沫** | 聚氨酯（PU）泡沫 | HCFC-141b | HFC-245fa、HFC-365mfc | 环戊烷、正戊烷、异戊烷、甲酸甲酯、甲缩醛及其混合物、二甲醚、水 | HCFO-1233zd、HFO-1336mzz、HFO-1234ze |
| 挤塑聚苯乙烯泡沫 | HCFC-22、HCFC-142b | HFC-152a、HFC-134a |  | CO2组合发泡技术、HFO-1261zf、HFO-1234ze、HFO-1243zf |
| **灭火** | 电器、图书档案等 |  | HFC-227ea、HFC-23、PFCs |  | C6/7 全氟酮、2-BTP |
| **溶剂** | 清洗等 | HCFC-141b | HFC-4310mee、HFC-365mfc、HFC-245fa | 氯代烃类、醇类、醚类、酮类 | 免清洗和水基清洗技术、碳氢溶剂、HFEs、HCFO-1233zd |

### 2.3.1 HFC-32作为家用空调、热泵、冷冻机的应用研究

HFC-32作为R410Ａ的一个组分，以其低GWP值与R410A 相近的热力学性质及价格便宜等优点受到广泛关注，是替代R410A的热门制冷剂之一。

无论是高校、科研机构还是空调企业都从各个角度开展了大量的应用研究。格力空调公司的研究结果表明，HFC-32具备替代R410A的基本条件，而且能够提升空调系统的制冷量、制热量以及制冷时的能效比[6]，在各工况能力相当的情况下，HFC-32系统的的制冷季节能效比、制热季节能效比和全年能效比分别提高8.6%,10.7%和9.6%。HFC-32系统的排气温度在制冷和超低温制热工况下比R410A系统高1~10℃,而在其他制热工况下比R410A系统低1~10℃[7]。上海理工大学以一台变转速热泵空调器为研究对象，测试其在冬季用HFC-32做制冷剂时机组的能效及换热器的传热性，以研究制热工况下空调系统中用HFC-32作为替代制冷剂的可行性。通过结构匹配的室内、外侧两换热器在系统运行中同步测示，结果表明冬季名义制热工况下，HFC-32空调系统的制热能力比用R410A高出约3.0%，蒸发器、冷凝器的传热系数也有所提高，其中蒸发器的传热性能提高约6.0% ，冷凝器传热性能提高约6.7%，而压降对比则变化不大[8]。松下压缩机的研究表明在冷冻机应用方面，相对于HCFC-22，HFC-32的制冷量提高30~40%，能效比降低11~16%，排气压力提高68%~82%。相对于R404A,R32的制冷量提高10~20%，能效比降低13~22% 排气压力提高41%~50%。通过系统的优化设计可提高R32系统能效比，认为R32替代R22和R404A应用于冷冻机具备技术可行性[9]。合肥通用机械研究院压缩机技术国家重点实验室开展了HFC-32 制冷剂与冷冻机油的相溶性测定，提出了针对石化行业标准SH/T 0699 －2000 的修订建议[10] 。

### 2.3.2 HFC-161作为家用空调制冷剂的应用研究

HFC-161具有与HC-290相近的环境性能，其GWP值与HC-290接近，但燃烧下限高于HC-290近一倍，具有比R290更高的安全性能。同时HFC-161的能效比和制冷量均较HC-290有明显提高，尤其是制热能力较HC-290更接近HCFC-22。以HFC-161为主体的低GWP值制冷剂能弥补HFC-161单工质在冷量方面的缺陷，使其更接近于HCFC-22，替代效果将更理想。

过去几年，国内外科研人员对其应用进行了研究。如印度的Padalkar A.S开展了HFC-161作为家用空调HCFC-22替代制冷剂的研究[11]， 浙江大学对HFC-161进行了PVT参数测试、溶油性测试等物性研究，并将其做为混合工质的组份作为Ｒ407和Ｒ502的替代品，为实际应用提供一定物性参数[12-14]。格力等空调器生产企业也对HFC-161替代HCFC-22进行了初步测试和研究，并尝试在HC-290无法满足充注量的大冷量空调中使用 [15]。中化蓝天公司也对HFC-161的物性和应用性能等进行研究[16-17]，还与海尔空调、日立电器联合开展了“HFC-161在大冷量家用空调中替代HCFC-22应用技术开发”研究项目。上海日立开发了HFC-161压缩机，，青岛海尔开发了使用HFC-161的1.5P～3P的房间空调器。测试结果表明，在实际空调系统中，HFC-161比HCFC-22能效比提高约10%，充注量约减少50%。与R290的对比发现，HFC-161无论在制冷量和制热量，还是能效比均高于R290。

上述研究结果表明，HFC-161作为低碳HCFC-22替代品用于家用空调具有巨大的开发应用潜力。但由于缺乏慢性毒性研究， HFC-161的进一步应用仍受限制，需要进一步完善慢性毒性数据

### 2.3.3 R290作为家用空调、热泵、商用制冷应用研究

除了属于可燃物质外，R290作为一种兼顾环保、节能的制冷剂，与R22的标准沸点、凝固点、临界点等基本物理性质非常接近，具备替代R22的基本条件，已经成为近几年替代品的研究热点。人们在各种制冷中的性能研究已经到了非常深入细致的层面，对R290空调器的各种表现也有了较为全面的认识。科龙空调公司与北京工业大学联合为探究R290家用房间空调器的性能特点，分别制作了采用定频压缩机与变频压缩机的空调器样机数台，在分别灌注R290及R22制冷剂后进行运行特性对比分析。结果表明：R290空调器样机在制冷性能表现方面与R22相近。但定频样机在制热运行时制热量明显不足，仅为R22的90.8%。更换大管径换热器后制热量稍有提升，为R22的93.2%。采用变频压缩机及提升灌注量后制热量有明显提升，为R22的98.9%。指出R290样机制热量不足的主要原因之一为较低的制冷剂质量流量，变频技术、补气增焓技术可有效改善R290空调器制热量不足的问题[18]。志高空调公司在商用冷柜中对比R290和R134a这两种制冷系统的性能的差异，发现R290的制冷深度降低一级，同时能源消耗量降低10%左右，同时提出了R290 系统的设计建议[19]。伊莱克斯公司通过对比分析R290,R134a和R404A这3种制冷剂的热力学性能，并通过试验验证R290制冷剂在商用制冰机上替代R404A制冷剂的性能差异和安全性。试验研究表明,R290制冷剂的充注量仅为R404A制冷剂的50%左右，24 h产冰量提高9%,能效提高近6%[20]。美的空调与中山大学以直流变频热泵空调为测试样机充注R290制冷剂,通过调整换热器的翅片宽度和内螺纹铜管管径大小，研究制热量的变化。研究发现改变换热器的翅片宽度影响较小，但将蒸发器的内螺纹铜管的管径从7mm减小到5mm，制热量可提升约3%[21]。华中科技大学能源与动力工程学院开展了R290分体式空调器中制冷剂分布与安全性研究，对不同充灌量条件下的1P和1.5P R290分体式空调器各个部件的制冷剂分布规律进行研究[22]。

### 2.3.4 其它替代产品与技术

1）HFC-152a在汽车空调上的应用研究：目前国内只有中化蓝天与上海交大合作开展过HFC-152a混合工质在汽定空调上的应用研究、安全性、润滑油相容性和系统材料相容性方面的研究；

2）全氟酮开发现状：全氟酮做为哈龙和HFC-227灭火剂的环保型替代品近年来应用量越来越大，国内目前已经有多家企业在研，其中中化蓝天完成了100吨/年规模的中试，预计2017年其2000吨/年的工业化生产装置投入生产；

3）氢氟醚（HFEs）开发现状：HFEs可用于制冷剂、发泡剂、喷射剂、工业清洗剂和化学品溶剂等领域，国内已经实现HFE-254、HFE-347、HFE-374、HFE-458等十几种结构产品的产业化。主要生产企业有浙江巨化、上海三爱富、辽宁天合化工、山东中氟等企业；

4）CO2在热泵、商用制冷应用研究：我国二氧化碳热泵热水器还处于研究阶段，已有多家压缩机生产企业已成功研制出二氧化碳跨临界循环热泵系统专用压缩机。如上海日立、西安庆安、广东美芝和广东万和等。我国二氧化碳热泵热水器的核心配件标准——GB/T26181-2010《家用和类似用途 CO2 制冷剂热泵热水器用全封闭型电动机-压缩机》已经发布，随着此标准的实施，二氧化碳热泵压缩机的研究将成为一个热点，各种压缩机，包括活塞式、螺杆式、涡旋式、滚动活塞式及滑片式等多种机型虽然已经开发出来，但许多技术性问题将需要不断的提高和完善；

5）发泡领域的替代研究：在聚氨酯泡沫方面，发达国家已经在聚氨酯喷涂泡沫领域正在尝试使用HFOs作为发泡剂，其他聚氨酯硬泡领域一般可以选择碳氢和水作为替代品。在我国，在替代路线选择方面综合考虑各种替代品的技术经济可行性、环境效益等因素，冰箱、冰柜、冷藏集装箱、电热水器等产品中碳氢技术正在普及，包括规模较小的企业，也在尝试使用预混的环戊烷发泡组合聚醚。在保温板材应用领域，根据泡沫产品对保温绝热性能的要求，目前已经开展HCFC-141b淘汰的聚氨酯泡沫板材企业普遍选择碳氢发泡技术。在保温管材、太阳能热水器等领域，碳氢或者水都是可行的替代技术。在挤出发泡（挤出聚苯乙烯和聚乙烯）方面，美国以HFC-134a和HFC-152a混合发泡技术为主，欧洲以二氧化碳技术为主，日本则主要采用碳氢技术。我国自HCFC淘汰早期，引进了德国的二氧化碳技术，通过近几年替代转换工作的不断开展，使用二氧化碳混合发泡技术生产的XPS泡沫产品已经在一些大企业逐步实现商业化，该技术成为XPS泡沫行业目前主要的替代选择。

6）清洗域的替代研究：一般将我国清洗/溶剂行业细分为一次性医疗器械、金属清洗、电子清洗及溶剂配置四个子行业，不同的行业面临的替代品也尽不相同。目前已经商业化的HFCs替代技术有免清洗、水基清洗、半水基清洗、碳氢清洗、氯代烃、HFEs、和HFO清洗技术。水基和半水基清洗剂清洗已应用于各个清洗子行业中，以金属清洗子行业使用最为广泛，但水基清洗技术无论是从技术角度还是实践操作角度，都存在一些其自身难以克服的短板，后面的替代技术在不同的领域各有应用。中国在HCFCs第一阶段的淘汰中主要选择碳氢清洗剂作为替代技术，其中KC-6（碳氢溶剂和有机硅类）在医疗器械行业得到了认可和推广。目前，美国、日本和中国的一些企业也在研发推广HFEs、HFOs类的替代清洗技术，用在电子和金属等用途。

## 2.4 HFC-23绿色转化技术发展趋势

根据国内外不同的技术水平，HCFC-22副产三氟甲烷的产率约为1.5-3%。虽然通过工艺条件的优化可以使HFC-23的副产量率，但是由于热力学原因，其产生仍然不可避免。众所周知，三氟甲烷具有非常高的温室效应潜值且非常稳定，因此对其无害化处理或资源化利用是当前研究的热点。因此利用它进行转化，合成环境友好、附加值高的含氟化合物则是更加经济的选择。目前，对三氟甲烷的减排技术主要通过三种途径：

1. 消解处理：通过高温下与氧焚烧分解处理仍然是国内外企业处理HFC-23的主流无害化方法，但这种方法即不经济，也不能够充分利用氟资源。焚烧方法主要是热氧分解和等离子体消解等，使其转变为HF，然后用碱吸收成为稳定的无机氟化物；
2. 调整HCFC-22生产工艺条件，从源头上降低副产率：发达国家的生产企业普遍已经工艺改进，以减少三氟甲烷的产生量，这些企业的三氟甲烷副产率约为1.5-3%，平均会控制在2%以内。但国内企业由于工艺、设备或者管理相对落后等因素，三氟甲烷副产率基本仍处于2-3%左右的水平；
3. 资源化转化利用：除了直接当作产品应用，如灭火剂、超低温制冷剂和电子特气等用途，还可通过反应将其转化为具有经济价值的含氟中间体、含氟单体等，进一步用于药物合成、新材料等方面，实现氟资源的循环利用。但在这方面，国际上还没有成熟的技术将其用作原料转化，大部分仍处于前沿研发阶段。

目前,国外已经开展资源化转化方面的研究和工作，而国内在此方面的研究仍处于起步阶段。

### 2.4.1 消解技术

根据获取高温的方法不同，高温分解技术又可以细分为燃气热分解技术、等离子体高温分解技术和过热蒸汽分解技术。

1. **燃气热分解技术**：是相对成熟的三氟甲烷处理技术，已获得联合国清洁发展机制（CDM）技术认证。在直燃式焚烧炉中将液化石油气、燃烧气体和HFC-23经过混合转化后燃料燃料，主要产物有CO2、H2O、HF、HCl等。对产生的尾气进行淬火冷却收集HF（30%-40%）可以再利用。然后再将反应生成的CO2等气体经过碱液中和塔后排空；
2. **等离子体分解技术**：要用氩气等离子弧对三氟甲烷进行分解，反应气进入分段设计的等离子体喷灯后，立即与等离子体在3000℃高温下进行反应，被阴极和阳极之间的氩气等离子体分解，热气沿着管道、水冷却反应腔继续进行热解，温度降到1000℃左右。管道底部混合的热气经冷碱性洗涤液迅速冷和中和后排空；
3. **过热蒸汽分解技术**：过热蒸汽分解装置可将三氟甲烷分解为HF和CO2。与焚烧技术相同的是反应器温度达800-1000℃，经过复杂的反应过程被降解为HF、CO2 HF、HCl等。酸经碱中和，然后送至废水和废气处理设备；
4. **催化水解消除技术：**采用Al2O3为催化剂可以将CHF3催化水解，生成HF及CO和少量CO2 。

### 2.4.2 绿色转化技术

**１）作为三氟甲基化原料：**三氟甲基化反应是制药及其他有机化合物中间体合成的重要反应过程之一。通常，三氟甲基化的原料包括CF3I，CF3Br，CF3SiR3（R指有机烷基基团），CF3COOX，CF3SO2Cl等，成本均较高。三氟甲烷是较有吸引力的三氟甲基化试剂。其作为原料具有易得，价廉，反应具有原子经济性，无毒及不破坏臭氧层等特点。研究者们期望直接利用三氟甲烷作为三氟甲基化试剂，虽做了很多尝试但很少获得成功。然而利用多步法将CHF3转化为其他化合物，从而间接的合成CuCF3却有不少报道。例如，在2-叔丁醇钾作用下，CuCl能和CHF3在常温常压下形成CuCF3。利用特定的稳定剂，得到的CuCF3可以和PhB(OH)2类化合物反应得到一系列的三氟甲基化芳烃[23] 。

**2）气相裂解制备含氟单体：**三氟甲烷在高温条件下可以分解生成CF2自由基，两分子CF2自由基聚合形成四氟乙烯和六氟丙烯。实验结果显示，三氟甲烷在700℃开始分解，主要的产物为四氟乙烯（TFE）和六氟丙烯（HFP）。随着温度的升高，三氟甲烷的转化率和HFP逐渐增加，而TFE的生成速率在860℃达到最高值，TFE和HFP的选择性分别为31%和16%。当三氟甲烷和TFE一起通入反应管进行共裂解时，HFP 的产率可以更高。与无催化剂的情况相比，在金属氟化物催化下，在800℃，TFE和HFP的总收率接近35%。CHF3的转化率提高了近4倍，TFE和HFP的收率提高了近2倍和10倍[24]。

**3）合成三氟碘/溴甲烷：**三氟碘甲烷（CF3I）的灭火性能与哈龙1301基本类似，且同为气体灭火剂，灭火后不留痕迹，其单位质量灭火效率高，存储体积小，是一种理想的哈龙类产品的替代品。Nagasaki等首先发现K负载的活性炭催化剂能够催化CHF3、O2和I2的气相反应，合成CF3I，可实现其连续化生产；

**4）醇解技术：** Grushin教授将三氟甲烷和醇钠或醇钾进行液相反应得到甲酸三乙酯和NaF。研究发现，三氟甲烷能与醇钠或醇钾在80-120℃进行充分反应，甲酸三乙酯的收率高达55-90%。其他产物包括NaF，HCOONa等。而三氟甲烷与NaOH及KOH在140℃水解反应的产物主要为NaF或KF及甲酸钠或甲酸钾。

**5）甲烷共裂解制备偏氟乙烯（VDF）：**三氟甲烷可以与甲烷分别裂解为二氟卡宾和甲基耦合而形成VDF[25]。利用三氟甲烷和H2高温裂解，可将三氟甲烷转化为CH2F2, CHF2CHF2, CF3CH2F及甲烷等产物。CHF3和CH4的转化率随反应温度升高而逐渐提高，CH4的转化率远低于CHF3。在低温下，TFE和VDF的生成速率较为接近，但在高温条件下（温度高于840℃），VDF逐步变为决定性的产物。VDF随着反应温度的升高，生成速率显著增加。添加自由基引发剂（如CBrF3、CH3OH等），可以显著提高VDF的收率。

# 3 中国含氟低GWP替代品的开发知识产权现状分析

目前，国内氟化工企业正通过自主开发或与跨国公司合资合作，积极布局新一代低GWP产品研发和生产，这些产品主要集中在HFOs领域，以HFO-1234yf、HFO-1234ze、HCFO-1233zd和HFO-1336mzz为主。本章主要总结国内在HFOs的研发、产业化和知识产权情况，以此来预测它们对国内HFCs替代趋势的影响。

## 3.1中国含氟低GWP替代品的开发现状

面对跨国公司在中国的知识产权壁垒，在新一代低GWP值替代品HFOs的研发方面，国内具备实力的企业如中化蓝天、浙江巨化等也开始做些原创性的的研发工作，近五年的专利申请数据也呈现增长趋势，见图3.1和图3. 2。可见近几年随着HFOs的应用前景的越趋明朗化，企业的开发积极性和费用投入越来越大，中国企业申请和公开的中国专利数量占比也逐渐升高。

图 3.1　国内企业和中国专利的HFOs专利申请趋势

图 3.2　国内企业和中国专利的HFOs专利公开趋势

在HFOs新产品的合成研究方面，国内企业及高校均开展了合成工艺、催化剂和机理等方面的研究。穆润敏等进行了HFO-1234yf生产原料1,1,2,3-四氯丙烯的制备方法的研究，以1,1,1,3,3-五氯丙烷经过脱氯化氢反、两步异构化反，然后精馏得到纯度99.5%的1,1,2,3-四氯丙烯[26]。李宏峰等发明了以偏氟乙烯和三氟乙酸为原料合成四氟丙烯HFO-1234yf的方法，在含有三氟乙酸的反应器中通入偏氟乙烯单体，反应温度300-600℃，反应压力为1～5Mpa，三氟乙酸与偏氟乙烯的摩尔比1-8:1，粗产物经过分离、碱洗、精馏等得到HFO-1234yf[27]。杨刚等发明了一种联产制备HFO-1234ze和HFC-245fa的工艺，该工艺以1,1,1,3,3-五氯丙烷为原料，经两级气相氟化反应可同时制备HFO-1234ze和HFC-245fa[28]。国内的高校则以研究反应机理和催化剂为主，罗建伟等进行了HFC-245fa催化裂解合成HFO-1234ze和HFO-1234yf的热力学研究，实验表明HFC-245fa脱HF生成HFO-1234ze的反应为吸热反应,标准摩尔吉布斯自由能变随着温度的升高而减小;当反应温度更高时,E构型的HFO-1234ze能异构化反应合成HFO-1234yf;高温有利于HFO-1234yf的生成[29]。张伟等进行了2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱氯化氢合成2,3,3,3-四氟丙烯的热力学分析，采用密度泛函理论方法估算了2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷气相脱氯化氢合成HFO-1234yf反应体系中部分物质的标准生成焓、标准生成吉布斯自由能和等压热容，计算了不同温度下各独立反应的反应热、吉布斯自由能变和平衡常数，考察了温度、压力和原料摩尔比对反应化学平衡的影响[30]。谢遵运等开展了HFOs合成催化剂研究，以三氟一氯丙烯为原料通过气相氟化合成HFO-1234yf，使用多种表征手段对催化剂的物相结构、表面酸性质、积碳与失活等方面进行研究。采用沉淀法制备了Cr2O3催化剂,考察了焙烧温度对Cr2O3催化剂性能的影响[31]。

同时，国内企业也积极争取政府的资助，开展研发项目，推动HFOs产品的产业化进程，部分含氟低GWP替代品的项目已经完成小试或中试，个别已经进入产业化前期，见表3.1。

表3.1　中国的低ＧＷＰ值替代品主要研究企业及项目

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **领域** | **承担企业** | **项目名称** | **阶段** | **项目资助** |
| **制冷剂** | 中化蓝天 | HFO-1234ze中试技术开发及应用技术研究 | 中试 | 环保部 |
| 纯电动汽车制冷剂研究开发 | 小试 | “千人计划”项目 |
| **发泡剂** | 中化蓝天 | 低GWP值聚氨酯发泡剂的开发及应用研究  | 中试 | 环保部 |
| 巨化 | HFO-1336mzz 制备技术开发  | 中试 |
| **灭火剂** | 中化蓝天 | 新一代灭火剂全氟酮中试技术开发及应用技术研究  | 中试与应用研究 | 环保部 |

在对外合作方面，国内企业也积极与跨国公司合作，加快国内的第四代替代品HFOs发产业化进程。如上海三爱富、浙江巨化分别通过与杜邦和霍尼韦尔合作引进技术。2010年，在常熟三爱富中昊化工新材料有限公司投资建设年产6000吨HFO-1234yf项目，2013年一期项目年产3000吨装置投产，二期项目年产3000吨装置2015年建成投产。另外，三爱富还与杜邦合作生产HFO-1336mzz，巨化与霍尼韦尔合作的HFO-1234yf装置也在建设中，见表3.2。

表3.2　中国的低ＧＷＰ值替代品主要研究企业及项目

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **中国公司** | **国外公司** | **合作产品** | **装置规模****（**吨/年**）** | **进度** |
| **浙江巨化** | 霍尼韦尔 | HFO-1234yf | 0.3 | 在建 |
| **三爱富** | 杜邦 | HFO-1234yf | 1.2 | 建成 |
| 杜邦 | HFO-1336mz | 0.5 | 在建 |

预计，随着巴黎协议在全球范围内的逐步签署和HFCs削减的实施，全球对HFOs的需求量越来越大，国内自主知识产权的产品及其产业化进程也会加快。根据国内具有自主知识产权的HFOs 开发现状及产业化进程预测，国内的HFOs的产业化时间集中在2020-2025年，见表3.3。

表3.3　中国的低ＧＷＰ值替代品产业化预测

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **替代品** | **企业** | **开发进度** | **产业化时间预测** |
| HFO-1234yf | 中化蓝天 | 中试项目 | 2025年 |
| HFO-1234ze | 中化蓝天 | 环保部中试项目 | 2022年 |
| 巨化 | 中试项目 | 2025年 |
| HCFO-1233zd | 中化蓝天 | 环保部研发项目 | 2020年 |
| 巨化 | 完成小试研究 | 2025年 |
| HFO-1336mzz | 中化蓝天 | 环保部研发项目 | 2020年 |
| 巨化 | 环保部研发项目 | 2020年 |
| 全氟酮 | 巨化 | 小试 | － |
| 三爱富 | 中试 | － |
| 中化蓝天 | 中试项目 | 2017年\* |

\*工信部“工业转型升级强基工程项目”（2000吨/年）

## 3.2中国含氟低GWP替代品的知识产权现状分析

除与跨国公司合作外，国内企业若想尽早实现产业化生产，首要需要突破国外公司在中国知识产权的限制，本节通过检索德温特专利数据库，对HFO-1234yf、HFO-1234ze、HFO-1336mzz和HCFO-1233zd四个HFOs产品在中国的知识产权情况进行分析。

### 3.2.1 HFOs中国专利公开趋势

从HFOs中国专利公开趋势看，近几年的专利公开数量增长迅速，从2008年的总计19件到2015年的224件（合并同族专利后）。其中，HFO-1234yf和HFO-1234ze占总专利的50%以上。

图 3.2　中国专利的HFOs专利公开趋势

### 3.2.2 HFOs中国专利的技术垄断性分析

由表3.4可以看出，HFO-1234yf中国专利前十名申请人中，前三名申请人阿科玛、杜邦（科幕）和霍尼韦尔的专利申请占申请总量的65.3%。因此，该领域的专利申请非常集中，技术垄断度很高，这对于后进入该领域的竞争者来说难度较大。

表3.4　HFO-1234yf中国专利的专利权人排序

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 专利申请人 | 专利数/组 | 占比 |
| 1  | 阿科玛 | 88 | 27.1% |
| 2  | 杜邦 | 72 | 22.2% |
| 3  | 霍尼韦尔  | 52 | 16.0% |
| 4  | 大金 | 25 | 7.7% |
| 5  | 旭硝子 | 23 | 7.1% |
| 6  | 巨化集团 | 18 | 5.5% |
| 7  | 墨西哥化学阿玛科股份有限公司 | 15 | 4.6% |
| 8  | 西安近代化学研究所  | 12 | 3.7% |
| 9  | 中化蓝天集团有限公司 | 10 | 3.1% |
| 10  | 山东东岳 | 10 | 3.1% |
| 合计 |  | 233 | 100.0% |

由表3.5可以看出，HFO-1234ze中国专利前十名申请人中，前三名申请人霍尼韦尔、杜邦（科幕）和阿科玛的专利申请占申请总量的72.9%。同样，该领域的技术垄断度相对更高。

表3.5　HFO-1234ze中国专利的专利权人排序

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 专利申请人 | 专利数/组 | 占比 |
| 1  | 霍尼韦尔  | 100 | 42.9% |
| 2  | 杜邦 | 46 | 19.7% |
| 3  | 墨西哥化学阿玛科股份有限公司 | 24 | 10.3% |
| 4  | 阿科玛 | 19 | 8.2% |
| 5  | 埃克森美孚化学专利公司 | 15 | 6.4% |
| 6  | 三菱电机株式会社 | 9 | 3.9% |
| 7  | 西安近代化学研究所  | 5 | 2.1% |
| 8  | 陶氏环球技术有限责任公司 | 5 | 2.1% |
| 9  | 大金工业株式会社 | 5 | 2.1% |
| 10  | 中化蓝天集团有限公司 | 5 | 2.1% |
| 合计 |  | 233 | 100.0% |

由表3.6可以看出，HFO-233zd中国中国专利前十名申请人中，前三名申请人霍尼韦尔、杜邦（科幕）和北美埃尔夫爱托化学股份有限公司的专利申请占申请总量的82.6%。同样，该领域的技术垄断度也非常高。

表3.6　 HFO-1233zd中国专利的专利权人排序

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 专利申请人 | 专利数/组 | 占比 |
| 1  | 霍尼韦尔 | 33 | 41.3% |
| 2  | 阿科玛 | 28 | 35.0% |
| 3  | 北美埃尔夫爱托化学股份有限公司 | 5 | 6.3% |
| 4  | 西安近代化学研究所 | 3 | 3.8% |
| 5  | 中化蓝天集团有限公司 | 3 | 3.8% |
| 6  | 杜邦 | 2 | 2.5% |
| 7  | 大金工业株式会社 | 2 | 2.5% |
| 8  | 杭州芳环科技有限公司 | 2 | 2.5% |
| 9  | 常熟三爱富中昊化工新材料有限公司 | 1 | 1.3% |
| 10  | 北京宇极科技发展有限公司 | 1 | 1.3% |
| 合计 |  | 233 | 100.0% |

由表3.７得知，HFO-1336mzz中国专利前十名申请人中，前三名申请人杜邦（科幕）、霍尼韦尔和埃克森美孚化学专利公司的专利申请占申请总量的80.5%。同样，该领域的技术垄断度相对更高。

表3.７　HFO-1336mzz中国专利的专利权人排序

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 专利申请人 | 专利数/组 | 占比 |
| 1  | 杜邦 | 66 | 58.4% |
| 2  | 霍尼韦尔 | 13 | 11.5% |
| 3  | 埃克森美孚化学专利公司 | 12 | 10.6% |
| 4  | 阿科玛 | 8 | 7.1% |
| 5  | 巨化集团 | 4 | 3.5% |
| 6  | 中化蓝天集团有限公司 | 4 | 3.5% |
| 7  | 特灵国际有限公司 | 2 | 1.8% |
| 8  | 苏威氟有限公司 | 2 | 1.8% |
| 9  | 西安近代化学研究所 | 1 | 0.9% |
| 10  | 杭州芳环科技有限公司 | 1 | 0.9% |
| 合计 |  | 113 | 100.0% |

### 3.2.3 重点专利技术分析

对四种HFOs选取跨国公司的重点专利的工艺技术路线和应用专利进行分析：

1. HFO-1234yf以六氟丙烯、四氯丙烯和五氯丙烷原料路线为主，见图3.3，其中六氟丙烯路线为早期的生产工艺，最早由杜邦公司于1958年申请专利，当时主要用做共聚含氟单体，目前在中国大规模商业化的生产工艺也正是六氟丙烯路线。另外两条重要的技术路线为1230xa/240db两步法和三步法合成路线，但这些基础制备专利牢牢掌握在霍尼韦尔手中，但也面临着来自阿科玛、大金已经中国公司的专利侵权或无效的起诉。同样，在应用专利方面，霍尼韦尔国际公司拥有HFO-1234yf用于汽车空调的核心应用专利；
2. HFO-1234ze最早申请中国制备专利的是北美埃尔夫爱托化学股份有限公司，其于1998年申请的以1,1,3,3-四氯丙烯为原料的工艺路线。从制备路线统计，共有13种，其中1,1,1,3,3-五氯丙烷,1,1,3,3-五氟丙烷，1,1,2,3-四氯丙烯，四氯化碳和氯乙烯，1,1,3,3-四氯丙烯，1-氯-3,3,3-三氟丙烯的制备路线居前列，见图3.4。以霍尼韦尔为代表的跨国公司在制备与专利上重点布局HCC-240fa工艺。HFO-1234ze制冷应用与专利布局从制冷剂（包括组合物）和制冷系统两个层面进行，非常严密，霍尼韦尔和杜邦拥有基础制冷应用专利。以中化蓝天和西安近代研究所为代表的国内企业，仅在中国也有一定量的制备与利布局，缺少核心应用与利布局；
3. HCFO-1233zd最早申请中国制备专利的是北美埃尔夫爱托化学股份有限公司，其于1997年申请的用1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)气相氟化工艺，目前该专利已经无效。从制备路线统计，共有7条合成路线，其中1,1,1,3,3-五氯丙烷, 1,1,3,3-四氯丙烯，1,3,3,3-四氯丙烯的制备路线居前列，见图3. 5。霍尼韦尔就其中的4条原料路线申请了10件与利，阿科玛就其中的2条路线申请了3件与利，国内重点开发的是 HCC-240fa路线。HCFO-1233zd的应用专利主要为组合物专利，其次为发泡剂，泡沫等用途；
4. HFO-1336mzz的反应路线虽然共有8种，但以四氯化碳和2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷的制备路线为主，见图3.6。杜邦制备与利重点布局HCFC-123工艺，霍尼韦尔制备与利重点布局CFC-113a工艺。制冷应用与利布局从组合物、制冷组合物、制冷系统和制冷设备四个方面进行，极其严密。除阿科玛和中央硝子各申请1件制冷组合物与利外，其余22件制冷应用与利均由杜邦申请。

总之，从专利申请量的统计，在全球范围内，HFO-1234yf霍尼韦尔最多，杜邦次之，但中国专利，阿科玛申请量最多；HFO-1234ze霍尼韦尔最多，杜邦次之；HCFO-1233zd霍尼韦尔最多，阿科玛次之；HFO-1336mzz杜邦最多，霍尼韦尔次之。四个产品的中国专利均被高度垄断，国内企业的专利数占比很低，且仅有西安近代化学研究所一家企业在上述四个产品的中国专利数量均挤进前十。从专利的工艺技术路线和应用专利来看，也基本被杜邦、霍尼韦尔、阿科玛等跨国公司所覆盖，从而处于绝对领先地位，重点技术路线均被申请，（见表3.8-3.11）而国内企业在应用专利方面的申请比例更低，因此面临着激励的竞争壁垒，这让国内企业发展低GWP值替代品的道路更加艰难。

表3.8　HFO-1234yf重点专利技术路线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **专利权人** | **阿科玛** | **霍尼韦尔** |
| **专利** | **CN102216245B（2009）** | **CN101671229A（2009）** | **CN101213162B2006）** | **CN101772480B（2008）** |
| **工艺路线** | 1. 从1-氯-3,3,3三氟-丙烯（1233zd）异构化成2-氯-3,3,3-三氟丙烯 （1233xf）
2. 异构化是在液相中在一种均相催化剂 的存在下或在气相中在一种非均相催化剂的存在下进行的
3. 1233xf直接地和/或通过一 种共产物被氟化成1234yf
 | 1. 使六氟丙烯氢化以产生1,1,1,2,3,3-六氟丙烷；
2. 使用水和氢氧化钾的混合物使1,1,1,2,3,3-六氟丙烷脱氟化氢以产生1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯
3. 使1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯氢化以产生1,1,1,2,3-五氟丙烷
4. 使用水和氢氧化钾的混合物使1,1,1,2,3-五氟丙烷脱氟化氢以产生1234yf
 | 1. 将氟代甲烷与至少一种具有以下结构的氟化烯烃反应，其中R为F、Cl、C1‑C2氟化烷基或2个碳原子的氟化烯基
2. 反应完全 在气相中和在浸渍在活性炭上的路易斯酸催化剂存在下进行
 | 1. 在稳定的去矿化的活性碳催化剂存在下使氢氟氯烷烃脱氯化氢
2. 氢氟氯烷烃选自1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷、 1,1,1,3-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,3-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3- 五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟-2-氯丙烷和1,1,1,2,3,3-六氟-3-氯丙烷
 |
| **其他** | 1. 非均相催化剂选自：SbV、TiIV、SnIV、MoVI、Nbv和Tav的可 溶性路易斯酸，锑的卤化物类，酸性分子筛类，Cr以及沸石类
2. 均相催化剂选自：铝、钛、钽、钼、硼、锡、锑和 它们的盐类以及布朗斯台德酸
 | 1. 在110～180℃的温度下
2. 在水和氢氧 化钾的混合物中，氢氧化钾占所述混合物的58～86重量％
 | 1. 氟化烯烃选自四氟乙烯、三氟氯乙烯及其组
2. 反应在基本不含溶剂化剂下进行
 | 1. 去矿化的活性碳选自由硝酸、过氧化氢、和O2组成的组中的至少一种氧化剂存在下被进一步氧化
 |

表3.9　HFO-1234ze重点专利技术路线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **专利权人** | **霍尼韦尔** | **杜邦** | **大金** |
| **专利** | **CN103189338A（2011）** | **CN104159878A（2013）** | **CN101213162B(2006）** | **CN104105681A（2013）** |
| **工艺路线** | 1. 在第一反应器中，HCC 240fa氟化产生1233zd(E)
2. 在第二反应器中，1233zd(E)的氟化产生245fa
3. 在第三反应器中，进行245fa的脱氟化氢以产生1234ze(E)
 | 1. 使四氯化碳和氟乙烯进行反应，得到HCFC-241fb
2. 将HCFC-241fb用HF氟化得到HCFC-244fa
3. HCFC-244fa脱氯化氢，以产生HFO-1234ze
 | 1. 在无催化剂的情况下，在反应容器的气相中热解式CF3CXYCX2Y的氢氟氯丙烷，其中每个X为F或H，至少一个X为H，并且至少一个X为F，并且一个Y为Cl，而另一个Y为H;
2. 反应容器保持足够高的温度
 | 1. 在至少一种催化剂的存在下，在蒸汽相中，使氟化剂与至少一种含氯化合物反应
2. 催化剂选自含有5族元素的氧化铬和含有5族 元素的氟化氧化铬
3. 含氯化合物选自HCO-1230zd和 HCFO-1233zd中的至少一者
 |
| **其他** |  | 反应在磷酸三乙酯和选自负载或非负载的铁粉末，铁纳米粉末和 铁纳米颗粒的铁材料的存在下进行 | 1. 氢氟氯丙烷为1，1，1，2-四氟-2-氯丙烷
2. 四氟丙烯的选择性在连续操作约4小时后为至少80％
 | 氟化剂是无水氟化氢 |

表3.10　HFO-1233zd重点专利技术路线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **专利权人** | **霍尼韦尔** | **阿科** |
| **专利** | **CN103189338A（2011）** | **CN103534227B（2012）** | **CN102216247A（2009）** |
| **工艺路线** | 1. 240fa的氟化反应（以连续或半间歇方式）并同时取出副产物HCl和产物1233zd(E)
2. 将未反应的240fa和HF与欠氟化副产物一起循环返回（1）
3. 分离提纯副产物HCl；
4. 将过量的HF分离并返回（1）
5. 提纯1233zd(E)；
6. 将1233zd(Z)异构化为1233zd(E)
 | 1. 243fa催化脱氯化氢生成反式/顺式-1233zd
2. HCl回收
3. 顺式-1233zd催化异构化生成反式-1233zd
4. 反式-1233zd的分离
 | 1. 将1230za和/或240fa氟化成一种包括顺式1233zd和反式1233zd的混合物；
2. 分离出顺式1233zd
3. 将顺式1233zd异构化成反式1233zd
4. 异构化是在液相中在一种均相催化剂的存下或在气相中在一种非均相催化剂的存在下进行
 |
| **其他** |  | 异构化借助催化剂在气相中进行，催化剂选自卤化的金属氧化物、金属卤化物和负载型金属催化 | 1. 非均相催化剂选自：SbV、TiIV、SnIV、MoVI、NbV和TaV的可溶性路易斯酸，锑的卤化物类，酸性分子筛类，Cr以及沸石类；
2. 均相催化剂是选自：铝、钛、钽、钼、硼、锡、锑和它们的盐类以及路易斯酸
 |

表3.11　HFO-1336mzz重点专利技术路线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **专利权人** | **霍尼韦尔** | **杜邦** |
| **专利** | **CN102892739B（2011）** | **CN101213162B(2006）** |
| **工艺路线** | 1. 使CCl4与式CF3CX=CXH的化合物反应，形成式CF3CXClCXHCCl3的化合物
2. 使步骤(a)中形成的化合物氟化以形成式CF3CXHCXHCF3的化合物
3. 通过选自脱卤化氢反应、脱卤反应和两者均有的反应使步骤(b)中形成的化合物转化以形成式CF3C≡CCF3的化合物
4. 用氢使步骤(c)中形成的化合物催化还原形成式顺式-CF3CH=CHCF3的化合物
 | 1. 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷与铜在酰胺溶剂和2，2’-联吡啶的存在下反应
2. 在20℃至150℃的温度下进行
3. 酰胺溶剂选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮
 |
| **其他** | 任何步骤均可以连续的方式进行 | 也可在在酰胺溶剂、2，2’-联吡啶和Cu(I) 盐的存在下反应，Cu(I)盐选自CuCl、CuBr、CuI 和乙酸铜(I) |

### 3.2.4 HFOs中国专利到期分析

截止到专利检索日期，HFO-1234yf中国制备专利最早到期时间为2026年5月，最晚为2034年8月； HFO-1234ze最早到期时间为2018年5月，最晚为2033年12月；HFO-1233zd最早到期时间为2027年4月，最晚为2033年12月；HFO-1336mzz最早到期时间为2028年6月，最晚为2035年1月。可见，专利的到期时期普遍在2025-2035年期间，对中国的HFOs生产限制期还有10-20年的时间，但在专利期限以后，预计中国的HFOs会迎来快速发展时期。各HFOs的到期详细分析：

1. HFO-1234yf专利到期最早的是霍尼韦尔公司三氟氯乙烯与卤甲烷路线的专利CN101213162B于2026年5月到期，最迟是杜邦公司申请的2-氯-3,3,3-三氟丙烯路线的专利CN104507895A，于2033年6月到期，采用最多的技术路线1,1,2,3‑四氯丙烯最早在2028年到期；
2. HFO-1234ze专利到期最早是北美埃尔夫爱托公司1,1,3,3-四氯-2-丙烯路线的专利CN1136173C，于2018年5月到期，最迟是霍尼韦尔公司申请的1,1,3,3-四氯丙烯路线的专利CN104185616A，于2033年3月到期，采用最多的技术路线1,1,1,3,3-五氯丙烷和1,1,3,3-四氯丙烯最早分别在2026年和2032年到期；
3. HCFO-1233zd专利到期最早是阿科玛公司1，1，3，3-四氟丙烯(1230za)和/或1，1，1，3，3-五氯丙烷(240fa)路线的专利CN102216247A，于2029年11月到期，最迟是霍尼韦尔公司申请的1,1,1-三氟-3,3-二氯丙烷(HCFC-243fa)路线的专利CN103534227B，于2032年4月到期，采用最多的技术路线1,1,1,3,3-五氯丙烷路线专利CN103189338A最早在2031年8月到期；
4. HFO- 1336mzz专利到期最早是杜邦公司1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-二氯-2-丁烯路线的专利CN103524297A，于2028年6月到期，最迟是霍尼韦尔公司申请的四氯化碳与3,3,3‑三氟丙烯路线的专利CN102892739B，于2031年5月到期，采用最多的技术路线2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷路线专利CN102015592B最早在2029年3月到期，详见表3.12-3.15。

表3.12　HFO-1234yf主要中国专利的到期时间及工艺路线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **到期时间** | **专利权人** | **制备路线** |
| **专利号** | **最早** | **专利号** | **最晚** |
| 1 | CN101980994A | 2029-03 | CN101962313B | 2030-07 | 阿科玛 | 六氟丙烯HFP（四步法） |
| 2 | CN102076643B | 2029-06 | CN104093685A | 2033-01 | 1,1,2,3-四氯丙烯（1230xa） |
| 3 | CN102686542A | 2029-12 | CN104010999A | 2032-11 | 2-氯-3,3,3-三氟丙烯（HCFC-1233xf） |
| 4 | CN102282113A | 2030-01 | CN101962312A | 2030-07 | 1,1,1,2,3‑五氟丙烷（HFC‑245eb） |
| 5 | CN103180275A | 2030-10 | CN104093685A | 2033-01 | 1,1,1,2,3‑五氯丙烷(HCC240db)和/或1,1,2,2,3‑五 氯丙烷(HCC240aa) |
| 6 | CN103328421A | 2031-01 | CN104093685A | 2033-01 | 2,3‑二氯‑1,1,1‑三氟丙烷 |
| 7 | CN101213162B | 2026-05 | CN101550062B | 2029-04 | 霍尼韦尔 | 三氟氯乙烯与卤甲烷 |
| 8 | CN101772480B | 2028-08 | CN104781219A | 2033-02 | 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷 |
| 9 | CN103992205A | 2028-10 | CN103249701A | 2031-10 | 1,1,1,2,3‑五氟丙烷（HFC‑245eb） |
| 10 | CN103992205A | 2028-10 | CN104284874A | 2032-11 | 1,1,2,3-四氯丙烯（1230xa） |
| 11 | CN101684060B | 2029-05 | CN104136404A | 2033-02 |  | 2-氯-3,3,3-三氟丙烯（HCFC-1233xf） |
| 12 | CN102603462B | 2026-11 | CN101535227B | 2027-09 | 杜邦 | 1,1,1,2,2-五氟丙烷 |
| 13 | CN101415664B | 2027-03 | CN102448921B | 2030-06 | 1,1,1,2,3‑五氟丙烷（HFC‑245eb） |
| 14 | CN102958880B | 2031-07 | — | — | 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb) |
| 15 | CN104507895A | 2033-06 | — | — | 2-氯-3,3,3-三氟丙烯（HCFC-1233xf） |

表3.13　HFO-1234ze主要中国专利的到期时间及工艺路线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **到期时间** | **专利权人** | **制备路线** |
| **专利号** | **最早** | **专利号** | **最晚** |
| 1 | CN1852880B | 2024-07 | — | — | 霍尼韦尔 | HCFC-1233zd |
| 2 | CN103274895A | 2026-11 | CN101351427A | 2026-11 | 1,1,1,3-四氟-2-氯丙烷 |
| 3 | CN101495431A | 2026-11 | CN101687732A | 2028-07 |  HFC-245fa |
| 4 | CN101495431A | 2026-11 | CN101260021B | 2027-10 | HCFC-244fa |
| 5 | CN102282114B | 2030-01 | — | — | 1,1,3,3-四氟丙烯(1234zc) |
| 6 | CN101495431A | 2026-11 | CN103476736A | 2032-04 | 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa) |
| 7 | CN103476736A | 2032-04 | CN104185616A | 2033-03 | 1,1,3,3-四氯丙烯、1,3,3,3-四氯丙烯或其混合物 |
| 8 | CN104159877A | 2033-02 | CN104159878A | 2033-02 | 四氯化碳(CCl4)与1,2-二氯乙烯 |
| 9 | CN104105681A | 2033-01 | CN104428273A | 2033-07 | 大金 | HCO-1230zd或HCFO-1233zd |
| 10 | CN104271235A | 2033-05 | — | — | 墨西哥化学 | HFC-245fa |
| 11 | CN1136173C | 2018-05 | — | — | 北美埃尔夫爱托 | 1,1,3,3-四氯-2-丙烯 |

表3.14　HFO-1234ze主要中国专利的到期时间及工艺路线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **到期时间** | **专利权人** | **制备路线** |
| **专利号** | **最早** | **专利号** | **最晚** |
| 1 | CN103189338A | 2031-08 | CN104105682A | 2033-02 | 霍尼韦尔 | 1,1,1,3,3-五氯丙烷（HCC-240fa） |
| 2 | CN103189339A | 2031-08 | CN104185616A | 2033-03 | 1,1,3,3-四氯丙烯、1,3,3,3-四氯丙烯或其混合物 |
| 3 | CN103534227B | 2032-04 | — | — | 1,1,1-三氟-3,3-二氯丙烷(HCFC-243fa) |
| 4 | CN102216247A | 2029-11 | — | — | 阿科玛 | 1，1，3，3-四氟丙烯(1230za)和/或1，1，1，3，3-五氯丙烷(240fa) |
| 5 | CN102361842B | 2030-03 | — | — | HFO-1233zd与HF的共沸混合物 |

表3.15　HFO- 1336mzz主要中国专利的到期时间及工艺路线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **到期时间** | **专利权人** | **制备路线** |
| **专利号** | **最早** | **专利号** | **最晚** |
| 1 | CN102892738B | 2031-05 | — | — | 霍尼韦尔 | 卤代烷化合物与六氟丙烯 |
| 2 | CN102884030A | 2031-03 | CN102892739B | 2031-05 | 四氯化碳与3,3,3‑三氟丙烯 |
| 3 | CN102892736B | 2031-03 | — | — | 四氯化碳与乙烯 |
| 4 | CN103524297A | 2028-06 | — | — | 杜邦 | 1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-二氯-2-丁烯 |
| 5 | CN102015592B | 2029-03 | CN103626627A | 2029-03 | 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 |

# 4 中国氟化工行业HFCs削减潜力预测

工业品的消费量增长主要与一个国家或地区的人口总数、城镇化程度、GDP增长率和国家的第二产业投资力度相关。因此，在历年消费发展的数据基础上，确定人口总数、城镇化率、GDP增长率和工业投资增长率4个影响因素。采用相关性分析和线性回归预测的方法来预测，用得到的回归方程来预测未来区间中国HFCs的消费量增长趋势。

## 4.1 2015-2050年HFCs产量预测

在中国2005-2015年HFCs产量数据基础上，根据现有的替代品发展政策下，不考虑未来采取的HFCs的政策、技术进步因素基础上，按目前社会经济、人口发展趋势来预测2015-2050年HFCs的消费量。中国2005-2015年的人口总数、城镇化率、GDP增长率和工来投资增长率见表4.1。

表4.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **人口总数（亿）** | **城镇化率（%）** | **GDP增长率（%）** | **工业投资增长率（%）** |
| **2005** | 13.08 | 42.99 | 11.30 | 52.58 |
| **2006** | 13.14 | 44.34 | 12.70 | 25.83 |
| **2007** | 13.21 | 45.89 | 14.20 | 28.32 |
| **2008** | 13.28 | 46.99 | 9.60 | 27.47 |
| **2009** | 13.35 | 48.34 | 9.20 | 26.51 |
| **2010** | 13.41 | 49.95 | 10.40 | 22.81 |
| **2011** | 13.47 | 51.27 | 9.30 | 30.89 |
| **2012** | 13.54 | 52.57 | 7.70 | 19.97 |
| **2013** | 13.61 | 53.73 | 7.70 | 16.47 |
| **2014** | 13.68 | 54.55 | 7.40 | 12.61 |
| **2015** | 13.76 | 55.90 | 6.90 | 11.66 |

　　用2015-2050年HFCs产量做因变量，人口总数、城镇化率、GDP增长率和工业投资增长率作为变量，两两分析得到相关性，相关系数｜r｜分别为0.984，0.997，0.842和0.762，见图3.1，选0.8以上具有高度相关的因素，只有人口总数、城镇化率、GDP增长率这三个因素。

图4.1 相关性分析



生产量与人口总数相关性分析



生产量与城镇化率相关性分析



生产量与GDP增长率相关性分析



生产量与工业投资增长率相关性分析

进行线性回归，得到的模型R值为0.997说明定义的3个变量可以解释99.7%因变量的变化，其中城镇化率是主导因素。方差分析显示，F值为439.07，远大于F表（置信度95%时F值），说明具有显著差异，Sig.＝.000，小于0.05，表明具有统计学意义，见图4.2。





得到的回归方程为：

$$Y\_{产量}=-97.854-0.868\*X\_{总人口}+258.953\*X\_{城镇化率}+9.816\*X\_{GDP增长率}$$

根据线性回归方程，输入2015-2050年中国的人口总数、城镇化率、GDP增长率预测值[32-34]，得到HFCs消费量发展预测，见图4.3和表4.3，由目前的35.8万吨/年持续增长到73.0万吨/年，年均复合增长率约2.1%，见表4.4。

表 4.3 2015-2050年中国的人口总数、城镇化率、GDP增长率预测

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **人口（亿）** | **城镇化率（%）** | **GDP增长率（%）** |
| **2005** | 13.08 | 0.430 | 0.113 |
| **2010** | 13.41 | 0.497 | 0.104 |
| **2015** | 13.76 | 0.551 | 0.069 |
| **2020e** | 13.28 | 0.457 | 0.060 |
| **2025e** | 14.40 | 0.590 | 0.055 |
| **2030e** | 14.20 | 0.650 | 0.050 |
| **2035e** | 13.90 | 0.665 | 0.045 |
| **2040e** | 13.60 | 0.680 | 0.040 |
| **2045e** | 13.00 | 0.690 | 0.035 |
| **2050e** | 12.30 | 0.700 | 0.030 |

图4.3　2015-2050年HFCs生产量预测

说明：HFC-125除去国内外的原料用途，仅ODS用途

表4.4　2015-2050年HFCs产量预测

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **表观消费量（万吨）** | **时间** | **表观消费量（万吨）** |
| 2005 | 3.92 | 2030e | 58.63 |
| 2010 | 19.30 | 2035e | 62.73 |
| 2015 | 35.83 | 2040e | 66.82 |
| 2020e | 43.02 | 2045e | 69.88 |
| 2025e | 53.41 | 2050e | 73.03 |

\*长期的GDP预测是根据高盛公司的预测值[35] ：

同样的方法，得到中国2015-2050年表观消费量的预测趋势，从2015年的14.53万吨，2015-2030年期间的表观消费量增长相对较快至24.47，年均复合增长率约3.5%。2030年到2050年增长缓慢，2050年达到29.58万吨，年均复合增长率约1.0%见图4.4和表4.5。

图4.4　2015-2050年HFCs表观消费量预测

表4.5　2015-2050年HFC表观消费量预测

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **表观消费量（万吨）** | **时间** | **表观消费量（万吨）** |
| 2005 | 2.30 | 2030e | 24.47 |
| 2010 | 10.24 | 2035e | 26.00 |
| 2015 | 14.53 | 2040e | 27.54 |
| 2020e | 18.32 | 2045e | 28.56 |
| 2025e | 22.42 | 2050e | 29.58 |

## 4.2 中国的HFCs削减情景预测

在2015-2050年HFCs生产量预测数据的基础上，分别假设基准情景、北美、欧盟和印度三种提案下的四种情景，对中国的HFCs削减趋势进行预测：

* 情景假设1：基准情景（BAU Business As Usua）下的发展趋势：中国HCFCs加速淘汰下产生的缺口完全由HFCs来弥补，替代用量1:1
* 情景假设2：在北美提案的情况下的中国HFCs削减趋势
* 情景假设3：在欧盟提案的情况下的中国HFCs削减趋势
* 情景假设4：在印度提案的情况下的中国HFCs削减趋势

### 4.2.1 基准情景（BAU Business As Usua）下的削减趋势

由于HCFCs的加速淘汰为既定政策，BAU情景下需要把2030-2040年前HCFCs的淘汰量包含在内。我国作为第五条款国家， 2013年底前我国应将含氢氯氟烃生产冻结到基线年(即2009-2010年)的平均水平。到2015年，在基线年基础上削减10%。到2020年和2025年削减基线水平的35%和67.5%;到2030年完全淘汰，仅保留基线水平2.5%以满足2030年到2040年制冷维修行业的剩余需求。因此，综合HCFCs的加速淘汰后的基准情景见图4. 5和表4.6。

图4.5　2015-2050年HFCs产量BAU情景预测

表4.6　2015-2050年HFCs生产量BAU情景预测

|  |  |
| --- | --- |
| **HCFCs** | **基线水平（吨）** |
| HCFC-22 | 310000 |
| HCFC-141b | 91941 |
| HCFC-142b | 29136 |
| HCFC-123 | 2819 |
| HCFC-124 | 401 |
| **合计** | **434297** |
| 2015削减量 | 43430 |
| 2020削减量 | 152004 |
| 2025削减量 | 293150 |
| 2030-2040削减量 | 423440 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **产量（万吨）** | **时间** | **产量（万吨）** |
| 2005 | 3.92 | 2030e | 100.97 |
| 2010 | 19.30 | 2035e | 105.07 |
| 2015 | 40.17 | 2040e | 109.16 |
| 2020e | 58.22 | 2045e | 112.22 |
| 2025e | 82.73 | 2050e | 115.41 |

在此情景下的等二氧化碳当量排放的BAU情景预测见图4. 6和表4.7。

图4.6　2015-2050年HFCs生产量BAU情景预测（等二氧化碳当量，MtCO2）

表4.7　2015-2050年HFCs生产量BAU情景预测（等二氧化碳当量，MtCO2）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **等CO2当量（百万吨）** | **时间** | **等CO2当量（百万吨）** |
| 2005 | 67.45 | 2030e | 1737.31 |
| 2010 | 332.08 | 2035e | 1807.86 |
| 2015 | 691.17 | 2040e | 1878.23 |
| 2020e | 1001.75 | 2045e | 1930.88 |
| 2025e | 1423.47 | 2050e | 1985.77 |

### 4.2.2 北美提案情景下的中国HFCs削减趋势

北美提案分为非第5条缔约方和第5条缔约方国家。根据其第5条缔约方国家的削减方案（见表4.8），在淘汰基线基础上计算出2015-2050年的削减量（见表4.9和图4.7）。从2021年开始消减，至2046年之后保留15%的量，约8.27万吨/年。

表4.8　2015-2050年HFCs北美削减提案

|  |  |
| --- | --- |
| **项目** | **北美提案** |
| **淘汰基线** | 生产/消费：2011-2013年HFC生产/消费量的平均值+HCFC生产和消费量的50% |
| **淘汰进程** | 2021-开始削减2026–80%2032–40%2046–15% |
| **宽限期** | 2年 |
| **基线值（万吨）** | 生产：69.0 |
| **基线值等CO2当量****（106吨）** | 生产：1187.23 |

表4.9　2015-2050年HFCs北美提案保留量

|  |  |
| --- | --- |
|  **时间** | **保留量（等CO2当量，百万吨）** |
| 2005 | 67.45 |
| 2010 | 332.08 |
| 2015 | 691.17 |
| 2021e | 1187.23 |
| 2026e | 947.78 |
| 2032e | 379.11 |
| 2046e | 178.08 |

图4.7 2015-2050年HFCs生产量北美提案情景预测

****

BAU情景

美国提案情景

### 4.2.3 欧盟提案的情况下的中国HFCs削减趋势

欧盟提案也分为非第5条缔约方和第5条缔约方国家。根据其第5条缔约方国家的削减方案（见表4.10），在淘汰基线基础上计算出2015-2050年的削减量（见表4.11和图4.8）。从2019年开始消减，至2040年之后保留15%的量，约4.71万吨/年。

表4.10　2015-2050年HFCs欧盟削减提案

|  |  |
| --- | --- |
| **项目** | **欧盟提案** |
| **淘汰基线** | 生产：2009-2012年HFC生产量的平均值及HCFC生产量的70%消费：2015-2016年HFC及HCFC 消费量的平均值 |
| **淘汰进程** | 2019-开始削减2045-15%具体计划2020年后制定 |
| **宽限期** | 无 |
| **基线值（万吨）** | 生产：62.78 |
| **基线值等CO2当量****（106吨）** | 生产：1080.21 |

表4.11　2015-2050年HFCs欧盟提案保留量

|  |  |
| --- | --- |
| **时间** | **保留量（等CO2当量，百万吨）** |
| **2005** | 67.45 |
| **2010** | 332.08 |
| **2015** | 691.17 |
| **2019e** | 1080.21 |
| **2020e** | 2020年前确定削减步骤与量 |
| **2025e** |
| **2030e** |
| **2039e** |
| **2040e** | 162.03 |

\*非第5条缔约方有确定的削减方案，非第5条缔约方在2020-2040年没有明确的时间表和方案

图4.8　 2015-2050年HFCs欧盟提案情景预测

****

BAU情景

欧盟提案情景

### 4.2.4 印度提案的情况下的中国HFCs削减趋势

印度提案中5条缔约方国家的削减方案（见表4.12），在淘汰基线基础上计算出2015-2050年的削减量（见表4.13和图4.9）。从2019年开始消减，至2040年之后保留15%的量，约4.71万吨/年。

**假设：生产按2028-2030年HFC消费量的值，2025年开始实施**

表4.11　2015-2050年HFCs印度削减提案

|  |  |
| --- | --- |
| **项目** | **印度提案** |
| 淘汰基线 | 生产/消费：2028-2030年HFC的生产与消费量的平均值+HCFC基线的32.5% |
| 淘汰进程 |  2031-100%  2050 -15%淘汰计划提前5年确定 |
| 宽限期 | 15年 |
| **基线值****（万吨）** | 生产：80.21 |
| 基线值等CO2当量（106吨） | 生产：1380.11 |

表4.13　2015-2050年HFCs生产量印度提案保留量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **保留量（等CO2当量）（百万吨）** | **时间** | **保留量（等CO2当量）（百万吨）** |
| 2005 | 67.45 | 2031e | 1380.11 |
| 2010 | 332.08 | 2032e | 提前5年决定下一个5年期的削减步骤 |
| 2015e | 691.17 | 2040e |
| 2020e | 1001.75 | 2045e |
| 2025e | 1423.47 | 2050e | 207.02 |

图4.9　 2015-2050年HFCs印度提案情景预测

****

印度提案情景

BAU情景

## 4.3中国HFCs的削减趋势建议

参考北美三国、欧盟、印度的HFCs削减提案，结合中国应对气候变化国家自主贡献文件《强化应对气候变化行动—中国国家自主贡献》中的二氧化碳减排承诺（2030年达到二氧化碳排放峰值），以及氟化工行业新一代低GWP产业化和知识产权情况的分析，结合2016年5月底由环保部外经办、氟硅协会主办在北京召开的HFCs管控问题研讨会上氟化工行业企业的讨论意见，提出适合中国的HFCs削减方案。

适合中国的HFCs削减进程建议介与印度提案与北美提案之间，采用印度提案的基线和北美提案的削减进程基本相结合，等二氧化碳当量的保底量见表4.14。假设2027-2029年冻结（基线水平），从2030开始削减，2030-2035年为基线的80%，2035-2045年降到基线值的40%，2045 -2050降到基线值的15%，中国的HFCs削减进程建议与三种现有提案的对比见图4.10。

表4.14　中国的HFCs削减趋势建议

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **时间** | **保留量（等CO2当量，百万吨）** | **时间** | **保留量（等CO2当量，百万吨）** |
| 2005 | 67.45 | 2030e | 1104.09 |
| 2010 | 332.08 | 2035e | 552.04 |
| 2015e | 691.17 | 2040e | 552.04 |
| 2020e | 1001.75 | 2045e | 207.02 |
| 2025e | 1380.11 | 2050e | 207.02 |

图 4.10　中国的HFCs削减趋势建议（黑色线）

****

中国削减建议

印度提案

美国提案

欧盟提案

根据以上建议的中国HFCs削减方案估算，从2027冻结产量开始到2050年，累计减排等二氧化碳当量约137.0亿吨。考虑到HFC-23的减排效应，根据2005-2015年HFC-22的产量（包括ODS用途与原料用途），中国2015-2050年HFC-22的产量预测见表4.15和图4.11。由于替代品用途从2013－2030年逐步淘汰结果，到2030年只保留2.5%做维修用途，主要的增长是由原料用途带来，其中2020-2050年HFC-23的平均副产率按2.0%计。2015年到2050年累计减排28.45万吨，等二氧化碳当量约33.23亿吨。

表4.14　中国的HFC-23副产量趋势

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **年度** | **HCFC-22** | **替代品用** | **原料用** | **HFC-23** |
| **2005** | 31.1 | 24.7 | 6.4 | 0.90 |
| **2006** | 36.3 | 28.5 | 7.8 | 0.99 |
| **2007** | 43.8 | 33.6 | 10.2 | 1.14 |
| **2008** | 45.5 | 34.5 | 11.0 | 1.23 |
| **2009** | 48.4 | 37.5 | 10.9 | 1.28 |
| **2010** | 54.9 | 41.4 | 13.5 | 1.37 |
| **2011** | 59.7 | 44.1 | 15.6 | 1.40 |
| **2012** | 64.5 | 47.4 | 17.1 | 1.55 |
| **2013** | 61.6 | 41.3 | 20.3 | 1.48 |
| **2014** | 56.0 | 33.6 | 22.4 | 1.29 |
| **2015** | 53.5 | 31.2 | 22.3 | 1.23 |
| **2020e** | 51.0 | 25.6 | 25.4 | 1.02 |
| **2025e** | 42.9 | 12.8 | 30.1 | 0.86 |
| **2030e** | 33.5 | 1.0 | 32.5 | 0.67 |
| **2035e** | 35.3 | 1.0 | 34.3 | 0.67 |
| **2040e** | 36.0 | 0 | 36.0 | 0.72 |
| **2045e** | 37.3 | 0 | 37.3 | 0.75 |
| **2050e** | 38.4 | 0 | 38.4 | 0.77 |

图 4.10　中国的HFC-23副产量趋势

# 总结

1）中国氟碳行业经过十多年的快速发展，已成为世界最大的HFCs生产、消费和出口国家。行业生产技术持续提升，单套装置的产能逐渐扩大，企业的安全环保意识增强。在新一代产品研发方有所突破， 主要HFOs基本处于中试阶段。国同企业与跨国公司合作力度加大，HFO-1234yf已经实现了大规模的产业化。但是存在着产能过剩，产品价格长期低迷；行业内外合作研究不紧密；缺乏环保技术和副产的综合利用技术；原始创新能力不足，知识产权制约严重，缺乏国际话语权等问题。

2）全球范围内基本达成了一致意见将HFCs消减纳入《蒙特利尔议定书》框架下削减，已经有北美三国集团、欧盟、印度和小岛国集团提出了修正案提案。HFCs的替代呈现多元化发展趋势，环境友好型低GWP值含氟替代品和自然工质各有优缺点，目前还没有一种相对“完美”的解决方案。而且低ＧＷＰ值的HFCs的新应用也逐步受重视。国内外制冷剂的相关标准也处于集中修订期，其中（弱）可燃工质和混合工质的占比越来越大，为（弱）可燃工质的发展开提供了标准支持。随着HFCs削减压力的增加，其替代技术发展也逐步加速，自然工质、低GWP替代品和HFOs均在不同领域得到相应的新应用。由于中国还是世界上最大的副产HFC-23国家，目前仍然以焚烧处理为主，为了降低优质氟资源的浪费，国内的先进企业和科研机构已经开展HFC-23绿色转化技术的研究，为我国HFCs削减提供新的路径。

3）近几年随着HFOs的应用前景的越趋明朗化，国内氟化工企业也积极开发低GWP含氟替代品，中国企业申请和公开的专利数量占比逐年升高。同时，国内企业也积极争取政府的资助，开展研发项目，推动HFOs产品的产业化进程，部分含氟低GWP替代品的项目已经完成小试或中试，个别已经进入产业化前期。预计，随着巴黎协议在全球范围内的逐步签署和HFCs削减的实施，全球对HFOs的需求量越来越大，国内自主知识产权的产品及其产业化进程也会加快。根据国内具有自主知识产权的HFOs 开发现状及产业化进程预测，国内的HFOs的产业化时间集中在2020-2025年。但从中国公开专利数量看，HFOs产品的专利基本以霍尼韦尔、杜邦（科慕）和阿科玛等跨国公司为主。这些公司的专利的到期时期普遍在2025-2035年，对中国的HFOs生产限制期仍有10-20年的时间。估计在专利期限以后，中国的HFOs会进入快速发展时期。

4） 在2005-2015年中国的HFCs产量数据的基础上，采用回归预测方法方法，确定人口总数、城镇化率、GDP增长率三个影响因素，得到2015-2050年HFCs产量由目前的35.8万吨/年持续增长到73.0万吨/年。2015-2050年表观消费量由2015年的14.53万吨到2050年的29.58万吨。分析对中国基准情景（BAU Business As Usua）、北美提案、欧盟提案和印度提案下的削减趋势进行了预测和分析，结合中国经济发展需求、氟化工行业现状和生产企业的意见、新一代替代品开发和知识产权情况综合影响因素，提出了适合中国的HFCs的削减趋势。从2027冻结产量开始到2050年，累计减排等二氧化碳当量约137.0亿吨。综合HFC-23的减排效应，2015年到2050年累计减排等二氧化碳当量约33.23亿吨，合计约170亿吨。

# 参考文献：

[1] X. Fang, A. Stohl, Y. Yokouchi etc.al.Multiannual Top-Down Estimate of HFC-23 Emissions in East Asia[J]Environ. Sci. Technol. 2015, 49:4345−4353

[2] Andrei Kazakov,\* Mark O. McLinden[J]Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 12537−12548

[3] Piotr A. Domanskia,J. Steven Brown[J]International Journal of Refrigeration,2014, 38:71–79

[4] Mark O. McLindena,Andrei F. Kazakov,International [J]Journal of Refrigeration, 2014,38: 80–92

[5] Lambert Kuijpers,Bella Maranion Roberto Peixoto[R]TEAP Decision XXVII/4 Task Force Report for OEWG-37, UNEP,2016,

[6] 刘畅,尔驰玛,低GWP制冷剂R32在家用空调中替代R410A的实验研究[J]制冷与空调,2012,33（2）：37-44

[7] 黄柏良,郑波,梁祥飞,方金升, ３2和Ｒ４１０Ａ双级压缩系统对比试验研究[J]制冷与空调,2015,15（8）：35-38

[8] 孟照峰,王芳,李堂,屈岩,赵亚乐,冬季工况下R32热泵性能的试验研究[J]流体机械,2015,43（2）：66-69

[9] 刘光华,曲进虹,苏梅,Ｒ32应用于冷冻机的可行性研究[ J]制冷与空调,2015,15（4）：28-31

[10] 王汝金,张秀平,贾磊等,Ｒ32 制冷剂与冷冻机油的相溶性测定[ J]制冷技术,2014,42（8）：60-62

[11] Padalkar A.S., K.V. Mali, S. Devotta ,Prospective of HFC-161 as an alternate to HCFC-22 in air conditioners [C] . 23rd IIR international congress of Refrigeration, 2011.

[12] 2.X.H. Han et al. Cycle performance study on R32/R125/R161 as analternative refrigerant to R407C [J]. Applied Thermal Engineering 2007,27 :2559–25653.

[13] Yongmei Xuan, Guangming Chen. Experimental study on HFC-161 mixture as an alternative refrigerant to R502[J]. International Journal of Refrigeration 2005,3(28):436–4414.

[14]韩晓红； 郭智恺，R161/油与制冷系统常用塑料、橡胶相容性实验研究集[D]杭州：浙江大学能源工程学院, 2012：36-48

[15] Wu, Yingwen; Liang, Xiangfei; Tu, Xiaoping; and Zhuang, Rong, Study of R161 Refrigerant for Residential Air-conditioning[C]. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue,2012

[16] Guo, Z., 2009, The theoretical and experimental study of single refrigerant HFC-161 to replace HCFC-22, The 3rd CAR Academic Congress [C] . Tianjing, China.2012

[17] 谢品赞,郭智恺制冷剂R161燃烧抑制试验研究[J].制冷与空调,2013,3(13) :51-56

[18] 高峥,李红旗,刘忠民, R290房间空调器运行特性实验研究[J]制冷与空调,2016,30（1）：90-94

[19] 叶俊荣, R290制冷剂在商用冷柜中的应用[J]化工管理,2015 ,5：72-74

[20] 魏华锋, 董亚龙, R290在商用制冰机中的应用[C].第七届中国冷冻冷藏新技术、新设备研讨会论文集,商丘，2015：70-73

[21] 刘振,赖想球, 周向阳, R290家用空调制热特性研究[J]液化机械,2013,41(3)：82-84

[22] 钟志锋,唐唯尔,周晓芳Ｒ290 分体式空调器中制冷剂分布与安全性[J]低温工程,2015,(2)：38-43

[23] Anton Lishchynskyi, Maxim A. Novikov, Eddy Martin, et al. Trifluoromethylation of Aryl and Heteroaryl Halides with Fluoroform-Derived CuCF3: Scope, Limitations, and Mechanistic Features[J]. J. Org. Chem., 2013, 78 (22):11126–11146.

[24] Yu H，Kennedy E M，Ong W H，et al. Experimental and kinetic　studies of gas-phase pyrolysis of n-C4F10[J]. Ind. Eng. Chem. Res.，2008，47（8）：2579-2584.

[25]Han W F，Kennedy E M，Kundu S K，et al. Experimental and　chemical kinetic study of the pyrolysis of trifluoroethane and the　reaction of trifluoromethane with methane[J]. Journal of Fluorine　Chemistry，2010，131（7）：751-760.

[26] 穆润敏,唐平,熊显云，一种环保型制冷剂HFO-1234yf生产原料1,1,2,3-四氯丙烯的制备方法[J].有机氟工业, 2015,3：25-27.

[27] 李宏峰,王金明,吴国颖等. 一种偏氟乙烯为原料合成四氟丙烯HFO1234yf的方法[P]. CN105111040A，2015-12-02.

[28] 杨刚,杨会娥,柴华等. 一种联产制备HFO-1234ze和HFC-245fa的工艺[P]. CN103880589A，2014-06-25.

[29] 罗建伟，梁艳，张文霞等，HFC-245fa催化裂解合成HFO-1234ze和HFO-1234yf的热力学研究[J]. 《有机氟工业》, 2015(2):1-6

[30] 张伟,毛伟,郝志军等，2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷脱氯化氢合成2,3,3,3-四氟丙烯的热力学分析化学工程, 2013,41（6）：25-29.

[31] 程永香,谢遵运,彭小波等，气相氟化四氯乙烯的ZnF2/Al2O3催化剂[J].化学进展, 2012, 31(11):2483-2487

[32] 孙明哲,使用六普数据对中国未来人口规模趋势的预测出处[J].《北京社会科学》，2014（5）: 85-92

[33] 高春亮，魏后凯,中国城镇化趋势预测研究[J].当代经济科学，2013,35 （4）:85-90

[34] 张启良,城镇化率：历史与全球视野下的轨迹（下）[J].统计与咨询 2013 ( 4 )：29-31

[35] D Wilson，R PurushothamanDreaming with BRICs: the path to 2050《Chapters》, 2003, 99(3):3-45