

四代制冷剂：应用、专利与成本几何？

全球法案管控下，四代制冷剂为发展趋势

全球制冷剂的发展趋势为降低其臭氧空洞和温室效应，各缔约国相继签署了《蒙特利尔协议书》、《基加利修正案》履行条例。政策驱动下，全球制冷剂逐步从第一代发展为第四代。发达国家已经完成了对二代制冷剂的削减，正持续削减三代制冷剂。我国属发展中国家，正持续削减二代制冷剂，并于 2024 年正式冻结三代制冷剂生产配额，未来全球发展趋势将是向低 GWP 值的四代制冷剂发展，本篇文章主要针对四代制冷剂（包括氢氟烯烃（HFOs）、以及碳氢类等行业情况进行梳理和展望。

应用领域不同，低 GWP 替代方案不同

四代制冷剂目前主要有三条具有应用价值的新工作介质替代路线：1）开发不饱和氟化烯烃类制冷工质；2）开发混合制冷剂工质；3）采用天然制冷工质。根据家用空调、工商制冷、车用冷链、冰箱、发泡等应用领域的不同，其制冷效果、承受压力和容积体量也会不同，因此制冷剂的选择往往具有差异性。单质 HFOs 制冷剂 R1234yf、R1234ze 等可替代车用制冷剂 R134a 在欧洲美国等地区已经大幅使用，而 R1234yf 和三代制冷工质的混配方案也在被研究以及推广，有望在家用空调、工商制冷中使用。碳氢类制冷剂由于具有高可燃性/压缩机昂贵的特点，成本较高，除了应用于具有较好密封性的冰箱，在其余领域推广较难。

HFOs 具有多项生产和应用专利，限制推广

目前重要的四代制冷剂成熟品种为 R1234yf，其有多种生产路径。国际氟化工巨头公司对四代制冷剂进行了完善的专利布局，形成了极高的专利壁垒，其中包括生产专利以及应用专利。霍尼韦尔以及杜邦从 2004 年开始申请 R1234yf 的专利，意味着最早的 R1234yf 生产专利过期时间为 2024 年。相对于生产专利，应用专利（关于组合物及其用途的专利通常是称为应用专利）不仅涉及到国外企业对其生产企业的诉讼，同时涉及到对客户的诉讼。海外巨头布局的 HFOs 应用专利集中在 2004-2010 年，因此 HFOs 应用专利在 2024-2030 年将陆续到期。目前，我国企业在 HFOs 的布局受制于专利约束，大多为海外巨头做代工。

HFOs 价格昂贵，成本下降空间或有限

R1234yf 的价格较为昂贵，2020-2023 年欧洲 R1234yf 价格在 60-70 欧元/kg 震荡（以 14 家公司为样本），是欧洲 R32 的 2-4 倍。因为原料以及技术路线，R1234yf 理论成本下降空间有限，根据 NSA 以及我们进一步测算，预计 R1234yf 长期完全成本在 8.5-14 万元/吨。

HFOs 具有多项生产和应用专利，限制推广

在政策降低碳排放的约束下，制冷剂往四代切换将为发展趋势。碳氢制冷剂由于更换压缩机昂贵、易燃易爆值高等问题，推广上受限。以 R1234yf 为主的 HFOs 目前在欧美车型中实现对 R134a 的部分替代，并且其混配工质有望在家用、工商空调等多领域推广。但是 R1234yf 目前多项生产和应用专利被海外巨头垄断，国内企业难突破，相关专利预计在 2024 年后陆续到期。同时，R1234yf 成本降低空间有限，价格昂贵。2024 年三代制冷剂随着配额限制，价格开始右侧启动，但是相比目前 R1234yf 价格仍然低廉。因此，我们认为三代制冷剂有巨大的价格上涨空间，看好巨化股份\三美股份\东岳集团永和股份\昊华科技（拟收购中化蓝天）。

风险提示

1、生产路线或有进一步改变；2、政策或有变化；3、需求不及预期；4、PFAs

市场表现对比图(近 12 个月)



资料来源：Wind

相关研究

- 《化工 2023 和 2024Q1 总结：冰解冻释，曙光初现》2024-05-14
- 《化工专题：景气与估值有何关系？》2024-03-13
- 《磷矿石专题：供给增量几何？》2024-03-13



更多研报请访问
长江研究小程序

新条例通过的风险。
请阅读最后评级说明和重要声明

目录

全球法案管控下，四代制冷剂为发展趋势 6

应用领域不同，低 GWP 替代方案不同..... 8

 空调制冷剂：R32 或有较长生命周期 9

 汽车制冷剂：R1234yf 为主流路线 10

 冷链：混合工质一定程度上满足替代要求 11

 冰箱：已大规模使用碳氢制冷剂 13

HFOs 具有多项生产和应用专利，限制推广..... 15

HFOs 价格昂贵，成本下降空间或有限..... 19

投资建议：看好三代制冷剂趋势上行 21

风险提示 22

图表目录

图 1：全球车用制冷剂过渡情况 11

图 2：欧美 R1234yf 在车辆运用中快速增加 11

图 3：奥迪 2019A8 的 CO₂ 空调系统..... 11

图 4：欧洲 R404A 使用量在不断下降 12

图 5：欧洲 R507A 使用量在不断下降 12

图 6：空调和制冷应用中的替代制冷剂的展望 14

图 7：霍尼韦尔 R1234yf 相关专利..... 16

图 8：科慕 R1234yf 专利数量..... 16

图 9：波兰海关当局在波罗的海格丁尼亚港查获了一批涉嫌侵犯专利的 R1234yf 制冷剂。..... 18

图 10：欧洲三代制冷剂被限制后价格迎来大幅上涨 19

图 11：R1234yf 相比其他制冷剂，价格较高 19

表 1：全球 HFCs 的具体控制政策 6

表 2：发达经济体对空调和制冷应用的 GWP 值要求 6

表 3：制冷剂代际分类 7

表 4：分应用领域制冷剂品种的替代方案 8

表 5：空调用制冷剂指标对比 9

表 6：空调用制冷剂可燃性比较 9

表 7：汽车用制冷剂指标对比 10

表 8：冷链用制冷剂指标对比 11

表 9：R404A 制冷剂的替代解决方案 12

表 10：冰箱用制冷剂指标对比 13

表 11：主流生产 R1234yf 路线汇总..... 15

表 12：截至 2013 年 4 月 R1234yf 重点制备方法上的专利申请情况（主要中间体路线） 16

表 13：霍尼韦尔 HFO-1234yf 制备方法专利分布 16

表 14：主要四代制冷剂应用专利 17

表 15：国内目前四代制冷剂产能情况 18

表 16：R1234yf 两种路线下成本测算 20

表 17：相关上市公司配额情况（单位：万吨） 21

全球法案管控下，四代制冷剂为发展趋势

制冷剂行业受到政策制约，对环境有害品种不断被削减。最初时期的制冷剂又被称为氟利昂，其会对环境造成危害：臭氧空洞和温室效应。国际上通常用臭氧消耗潜值（ODP）和全球变暖系数（GWP）去判断制冷剂对环境的危害程度。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，于1987年9月16日邀请所属26个会员国签署《蒙特利尔协议书》。2016年10月15日，《基加利修正案》在卢旺达基加利通过，将氢氟碳化物纳入《蒙特利尔议定书》管控范围。

表 1：全球 HFCs 的具体控制政策

进度	大部分发达国家	俄罗斯等五个国家	大部分发展中国家（含中国）	印度等十个国家
基线值	2011-2013 年 HFCs 平均值 +HFCFs 基线值的 15%	2011-2013 年 HFCs 平均值 +HFCFs 基线值的 25%	2020-2022 年 HCFs 平均值 +HCFs 基线值的 65%	2024-2026 年 HFCs 平均值 +HCFs 基线值的 65%
冻结	-	-	2024 年	2028 年
削减进度	2019 年削减 10%	2020 年削减 5%	2029 年削减 10%	2032 年削减 10%
	2024 年削减 40%	2025 年削减 35%	2035 年削减 30%	2037 年削减 20%
	2029 年削减 70%	2029 年削减 70%	2040 年削减 50%	2042 年削减 30%
	2034 年削减 80%	2034 年削减 80%	2045 年削减 80%	2047 年削减 85%
	2036 年削减 85%	2036 年削减 85%	-	-

资料来源：永和股份招股说明书，

以美国、欧洲、日本等为例子，其对于HFCs的削减有着严格的要求。美国国会于2020年12月27日颁布了《美国创新与制造（AIM）法案》。AIM 法案指示美国环境保护署（EPA）负责管控 HFC。AIM 法案指示 EPA 到 2036 年通过配额分配和交易计划逐步将 HFC 的生产和消费量减少到其基准水平的 15%。2024 年 1 月 19 日，欧盟理事会在欧盟立法数据库（EUR-LEX）发布了新 F-GAS 法规的立法行为文件，修订案规定，HFCs 削减的基线值为 2015 年的 1.8 亿吨 CO₂ 当量，到 2025 年削减 75.7%，2027 年削减 87.7%，2030 年削减 94.8%，2045 年削减 97.3%，2050 年削减 100%。削减的物质为 HFCs，不包括 HFOs。

表 2：发达经济体对空调和制冷应用的 GWP 值要求

美国	AIM 法规	家用和轻商空调和热泵多联机、除湿机冷水机组、多联机、除湿机、冷水机组、空调	700	2025-2028	食品零售，冷库，运输和冷藏，家用制冷，制冰机	300（大功率） 150（小功率）	2025-2028
欧盟	F-gas 法案	一体式空调、分体式空调、冷水机组	750（大功率） 150（小功率）	2025-2029 2027-2033	一体式冷冻设备、固定式冷冻设备	150	2025（小功率） 2030（大功率）
日本	氟制品排放修正案	容积式压缩机冷水机组多联机、带有燃气式热泵的空调、给设备制冷的空调	750	2025-2027	冷凝机、固定式冷冻冷藏机组、商用一体式冷冻冷藏机组	150	2029

在政策的驱动下，全球制冷剂逐步从第一代发展为第四代。目前发达国家已经完成了对二代制冷剂的削减，正持续削减三代制冷剂的使用。我国属于发展中国家，正持续削减二代制冷剂，并于 2024 年正式冻结三代制冷剂生产配额，未来全球应用趋势将是向四代制冷剂发展，但目前四代制冷剂主要限制在价格以及专利方面，仍处于前期开发储备

中，本篇文章主要针对四代制冷剂（包括氢氟烯烃（HFOs）以及碳氢类等）行业情况进行梳理和展望。

表 3：制冷剂代际分类

含氟制冷剂	物质类型	代表产品	ODP	GWP	使用情况
第一代	氯氟烃类（CFCs）	R11、R12、R113、R114、R500	~1	5000-10000	破坏臭氧层，全球范围已淘汰并禁产
第二代	氢氯氟烃（HCFCs）	R22、R123、R124、R141b、R142b	~0.05	500-2000	ODP 值较 CFC 更低，发达国家已经基本淘汰，我国实行配额制度，逐渐减产
第三代	氢氟烃（HFCs）	R32、R125、R134a、R410A、R152a、R143a	0	500-4500	ODP 值为 0，对臭氧层无破坏，在发展中国家逐步替代 HCFCs 产品，但 GWP 值较高，目前少部分发达国家已开始削减用量
第四代	氢氟烯烃（HFOs）	R1234yf、R1234ze	0	<10	ODP 值为 0，同时拥有极低的 GWP 值，专利壁垒高，制冷效果和安全性略逊于 HFCs
	碳氢类制冷剂	R290、R600a	0	<20	ODP 值为 0，同时拥有极低的 GWP 值，但是其易燃易爆的性质也使得其安全性相对较低

资料来源：永和股份招股说明书，

应用领域不同，低 GWP 替代方案不同

四代制冷剂目前主要有三条具有应用价值的新工作介质替代路线：第一条是开发不饱和氟化烯烃类制冷工质；第二条是开发混合制冷剂工质；第三条是采用天然制冷工质。

- **HFOs 工质**：不饱和氟化烃相比上一代氢氟烃具有 GWP 值较低的特点，大部分具有弱可燃性，HFOs 应用时的热稳定性、材料相容性、温度滑移等问题都需要考虑。代表品种如 R1234yf（2,3,3,3-四氟丙烷）、R1234ze（1,3,3,3-四氟丙烯），主要应用于替代 R134a 的空调系统中，家用空调尚未开发单工质的 HFOs 品种。
- **HFOs 混合制冷剂**：是由两种或者两种以上的纯工质按照一定比例混合而成的，按照是否具有共沸特性分为共沸混合工质和非共沸混合工质。早在三代制冷时期，国际上已经采用了混合制冷剂的替代方案，例如 R410A、R404a 等，HFOs 混合制冷剂往往使用两种或者多种四代/三代制冷剂单质混合，以此降低整体 GWP 值，例如 R452B，其是 R1234yf 与 R32 的混合工质，可以用于替代 R410A。
- **碳氢类制冷剂**：具有应用价值的天然制冷剂有氨（R717）、二氧化碳（R744）、丙烷（R290）和丁烷（R600），其中烷烃制冷剂（HCs）在家用电冰箱和冷冻箱中广泛使用。但是在家用、车用领域有可燃性或安装成本高等应用难点。

制冷剂各个品种从应用领域看实际存在较大差异性。根据家用空调、工商制冷、车用、冷链、冰箱、发泡等应用领域的不同，其制冷效果、承受压力和容积体量也会不同，因此制冷剂的选择往往具有差异性。在本章节后续内容中，主要阐述四代制冷剂在不同领域中对现有品种形成的可替代方案、相关效益。

表 4：分应用领域制冷剂品种的替代方案

应用领域	HFC 产品	低 GWP 含氟替代品	天然工质
家用空调	R410A	R32\R161	R290（丙烷）
汽车空调	R134a	R1234yf\R1234ze\R152a	R744（CO ₂ ）
运输制冷	R134a\R404a\R509c	HFO 混合工质 R32	R744（CO ₂ ） (R290/R127/R717)
冰箱、冷柜	R134a	R1234yf\R1234ze	R600a
泡沫	R245fa\R365mfc	R1233zd\R1336\R1354mfz	碳氢（环戊烷、戊烷）\CO ₂ \二甲醚\甲酸甲酯\水-CO ₂
消防	R227ea\R236fa\R32 R125	全氟已酮\2-溴三氟丙烯\全氟庚酮	CO ₂ 、惰性气体、干粉、细水雾技术、气溶胶

资料来源：《HFOs 制冷剂在制冷空调领域的替代研究综述》许晨怡，Fluorine，

空调制冷剂：R32 或有较长生命周期

表 5：空调用制冷剂指标对比

	类型	品种	结构式	标准沸点/℃	临界温度/℃	临界压力/MpaODP	GWP	安全性	
二代制冷剂	HCFCs	R22	CHClF ₂	-40.8	96	5.0	0.05	1700	A1
三代制冷剂	HFCs	R410A	R32/R125(50/50)	-51.4	70.5	4.8	0	2080	A1
		R32	CH ₂ F ₂	-51.7	78.1	5.8	0	675	A2L
四代制冷剂	HFOs 混合工质	R452B	R32/R125/R1234yf(67/7/26)	79.68	5.09	-50.5	0	676	A2L
		R454B	R32/R1234yf(68.9/31.1)	80.94	5.04	-49.5	0	466	A2L
	碳氢	丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	96.7	4.25	-42.2	0	~20	A3

资料来源：《HFOs 制冷剂在制冷空调领域的替代研究综述》许晨怡，制冷网，

家用空调制冷剂目前发展趋势为 R22→R410A→R32，R32 一定程度上满足低 GWP 值替代要求。早期的空调主要以二代制冷剂 R22 为主，但由于二代制冷剂对臭氧层的负面影响，进入配额约束后，R22 逐步被淘汰，目前更多集中在维修市场。三代制冷剂 R410A 制冷剂主要由 50%R32 和 50%R125 混合而成，早期专利权在杜邦、霍尼韦尔、大金手上，2011 年专利到期后大规模进入市场。2019 年大金通过免费开放专利，促进了各国向 GWP 值更低的 R32 的拓展，2019 年，格力、海信、美的和大金在国内市场推出了使用 R32 的此类机型。HFC-32 的 GWP 是 675，约为 R410A 的 1/3，而充罐量是 R410A 的 2/3，全部替代原先的 R410A 后 GWP 值为原先的 2/9。根据基加利修正案最终要求，发达国家最终需要削减基限值的 85%，大部分发展中国家需要削减基限值的 80%。因此，最终的要求方案中仍然保留了一定的 GWP 值余量，而这也意味着 R32 在一定程度上也满足了替代要求。

HFOs 方案：霍尼威尔推出 HFO 与 HFC 混配方案，以 R454B、R452B 等工质替代 R410A，不需要大幅改变系统。R452B 是 R1234yf、R125 与 R32 的混合工质，R454B 是 R1234yf 与 R32 的混合工质，较 R410A 更轻。R452B 的冷凝压力稍低于 R410A，冷凝压力与临界压力之比略小于 R410A，比 R410A 更适用于高温环境；R452B 可作为 R410A 的替代制冷剂用于空调冷冻机组、热泵空调等制冷设备。R454B 的排气温度高于 R410A 但仍处于合适的范围内，排气压力低于 R410A，无需对原 R410A 系统进行大改动，即可进行直接替换，不降低原系统制冷量并且能提高能效 5%。R454B 可用于容积式、直接膨胀式空调机组、热泵与冷水机组中。

碳氢类方案：R290a（丙烷）存在较高可燃性，使用成本高的问题。R290 属于丙烷制冷剂，可用于空调制冷剂。实质上，中国推广 R290 已经有较长时间，并有补贴相助，格力、美的、海尔、长虹、TCL、扬子等在 2015 年发布为中国环保部认可的国内首批 R290 环保低碳空调六大上市品牌。但是，R290 推广仍然存在较大难度，R290 属于易燃易爆类，安全因素限制了其大规模使用。其次，R290 产品在使用中要求更加严谨，带来高成本，压缩机采购、电控元器件和安全防护、安装难度上升、制造效率下降等原因，R290 空调相比普通变频空调价格增加 250-300 元左右。

表 6：空调用制冷剂可燃性比较

	单位	R290	R32	R410A	R22
燃烧下限	vol%	2.1	13.5	NA	NA

	kg/m³	0.038	0.306	NA	NA
自动点燃温度	°C	470	648	N.D.	635
最小点燃能量	mJ	0.31	30-100	NA	NA
燃烧速度	cm/s	46	6.7	NA	NA
燃烧热	MJ/kg	50.3	9.4	-4.4	2.2
职业接触限值	PPMv	1000	1000	1000	1000
安全等级		A3	A2L	A1	A1

资料来源：制冷百科，

汽车制冷剂：R1234yf 为主流路线

表 7：汽车用制冷剂指标对比

	类型	品种	结构式	标准沸点/℃	临界温度/℃	临界压力/MpaODP	GWP	安全性	
一代制冷剂	HCFCs	R12	CCl ₂ F ₂	-29.79	111.8	4.125	1	10000	A1
三代制冷剂	HFCs	HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	-26.1	101	4.1	0	1430	A1
四代制冷剂	HFOs	R1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	-29	95	3.38	0	<1	A2L
		R1234ze	CHF=CHCF ₃ (trans)	-18.97	109	3.64	0	<1	A2L
		R1225ye	CHF=CF- CF ₃ (cis)	-17.71	111	3.41	0	2.9	B1
	碳氢	二氧化碳	CO ₂	-78.4	31	7.4	0	1	A1

资料来源：《HFOs 制冷剂在制冷空调领域的替代研究综述》许晨怡，《新旧制冷剂 R134a 和 R12 的特性比较》宋世文，

汽车用制冷剂目前已经历 R12→R134a 的完全转换。在蒙特利尔协议书签订以前，汽车空调系统大部分使用 R12 作为制冷剂。但由于其对臭氧层的危害，我国于 2002 年 1 月 1 日起禁止所有新车装 R12 空调系统，明确规定汽车空调用 R134a 制冷剂替代 R12 制冷剂，而随着国际三代制冷剂逐步削减，目前 R134a 也将被新品种替代。

HFOs 方案：R1234yf 物理性能与 R134a 十分类似，可直接替代。R1234yf 是美国杜邦公司和霍尼韦尔公司为 R134a 量身打造的替代方案。R1234yf 的单位质量略小于 R134a（为-4.4%），因此其应用于汽车空调时，用量与 R134a 基本相同。同时，R1234yf 物化性质与 R134a 相似，相对于 R134a, R1234yf 具有较低的沸点和常温时较高的饱和蒸汽压，以及与 R134a 相近的密度和临界点，这使得 R1234yf 可以不做改动直接充注于现有的 R134a 移动空调系统，且制冷性能与 R134a 相当或略高。但相比安全的 R134a，R1234yf 具有微弱可燃性，安全等级为 A2L。

R1234ze 的制冷性能系数略大于 R134a，单位容积制冷量小于 R134a，且排气温度较低，可作为 R134a 的替代制冷剂用于离心式冷水机组以及高温热泵系统。但 R1234ze 的弱可燃性在应用中也需要注意，可以考虑在 R1234ze 中添加 R32 等制冷剂形成混合制冷剂以改善性能。R1225ye 的制冷系数与 R134a 接近，单位容积制冷量稍小于 R134a，但其在安全性为 B1，具有一定毒性。

R1234yf 是目前四代中最主流的汽车空调制冷剂。欧洲从 2006 年就开始在车装系统上对 GWP>150 的品种进行约束，并在 2008 年正式要求新车系统中不再使用高于 GWP>150 的制冷剂，大大推动了 R1234yf 在欧洲车用系统中的发展。2021 年 11 月，

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/815313320101011221>