

制冷剂GWP值实验研究

秦胜 qinsheng@sinochem.com
含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室
浙江省化工研究院

二零一八年四月

目录

1

GWP研究原理及流程

2

GWP研究进展

全球变暖是多数人的共识

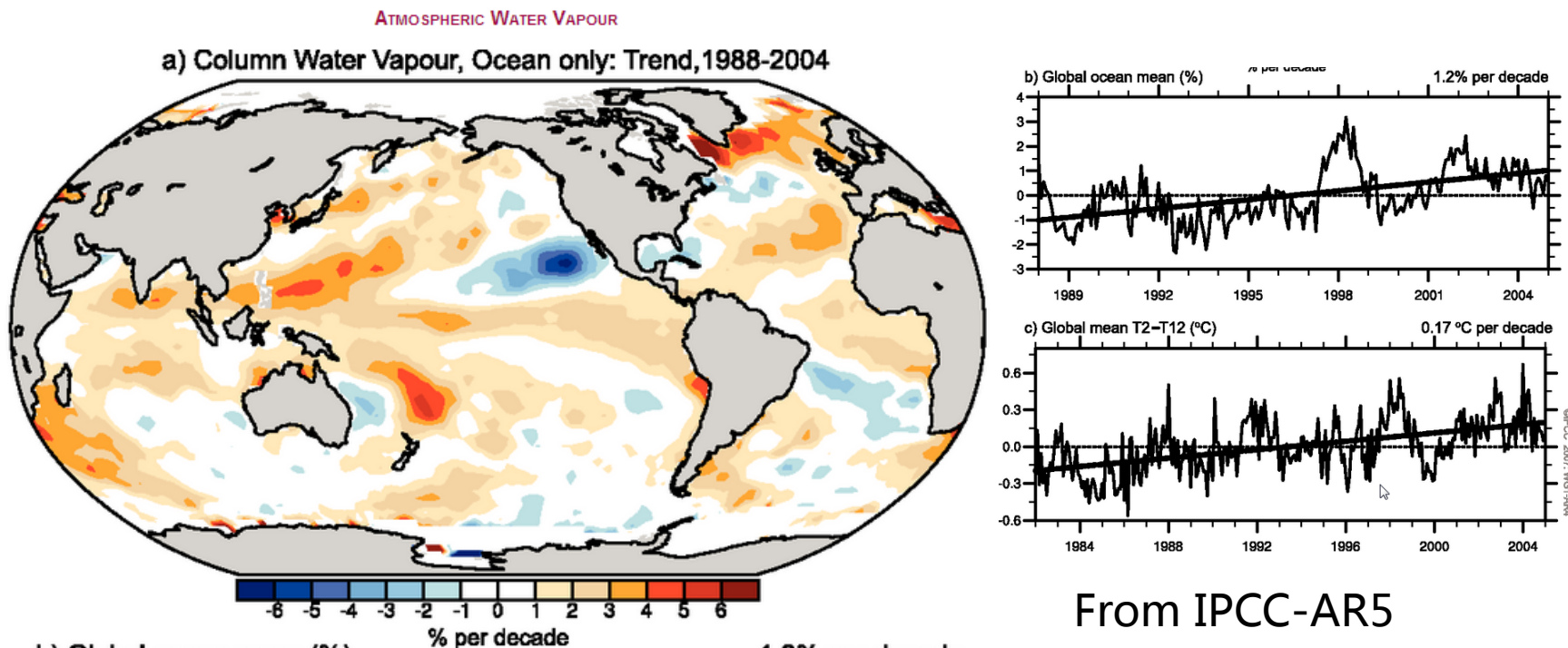
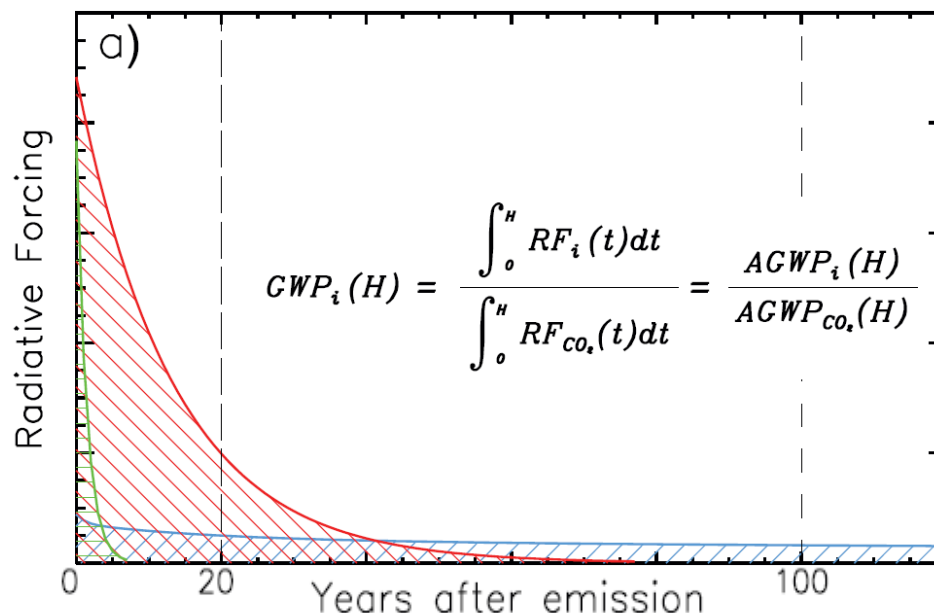


Figure TS.8. (a) Linear trends in precipitable water (total column water vapour) over the period 1988 to 2004 (% per decade) and (b) the monthly time series of anomalies, relative to the period shown, over the global ocean with linear trend. (c) The global mean (80°N to 80°S) radiative signature of upper-tropospheric moistening is given by monthly time series of combinations of satellite brightness temperature anomalies (°C), relative to the period 1982 to 2004, with the dashed line showing the linear trend of the key brightness temperature in °C per decade. {3.4, Figures 3.20 and 3.21}

《巴黎协定》设置的目标：确保全球气温较工业革命前水平的上升幅度不超过1.5至2摄氏度。

GWP的定义

全球变暖潜势 (Global Warming Potential , GWP) 是定义一种温室气体对全球气候变化影响**相对强度**的参数，也是国际上制定生产、使用、储存制冷剂及其它产品相关政策的重要依据。



$$AGWP_i(H) = RE_i * \tau \left(1 - e^{-\frac{H}{\tau}} \right)$$

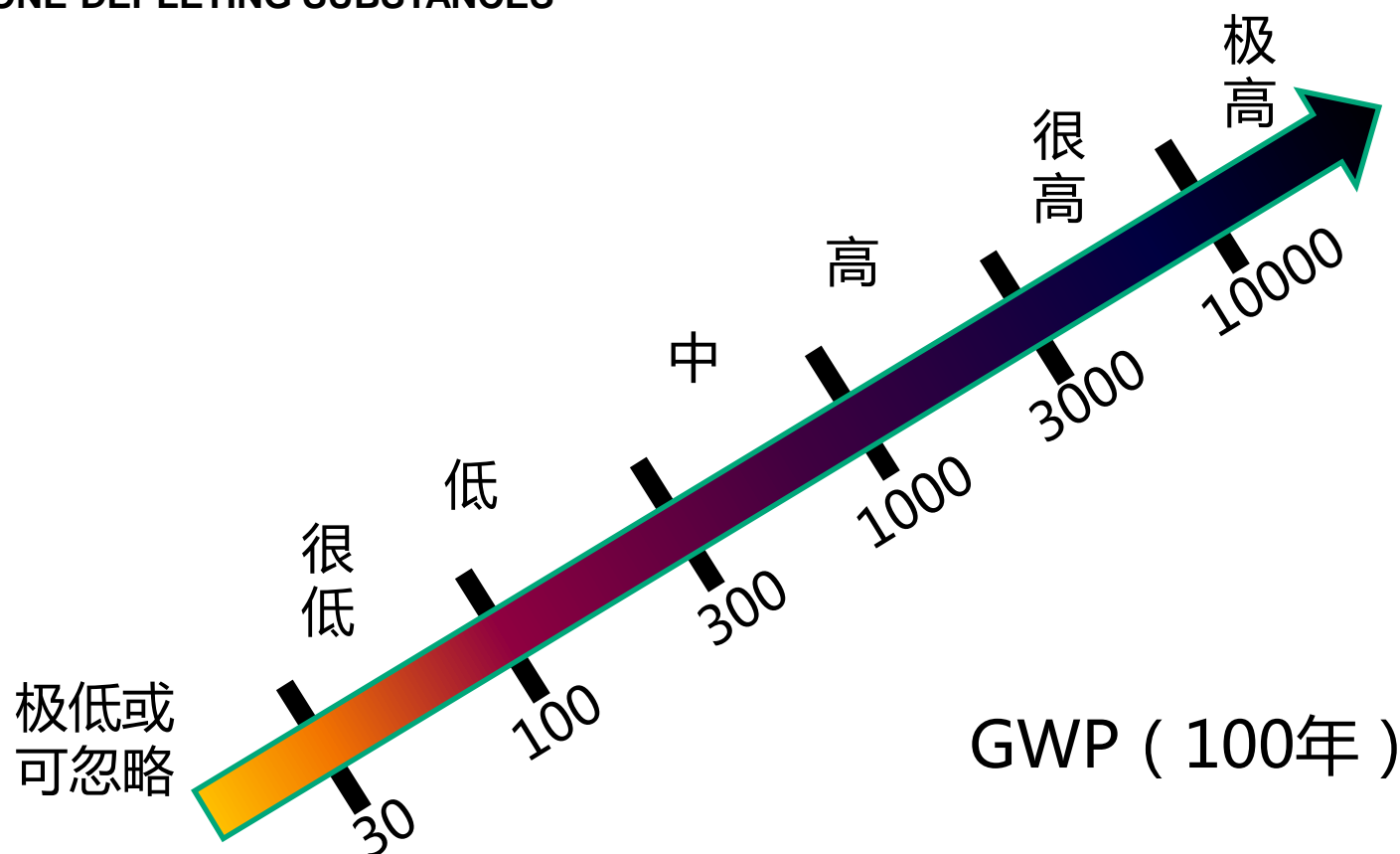
Figure from IPCC-AR5, p711; Equation from reference (Hodnebrog Ø, 2013, p317)

H	Time horizon
AGWP	Absolute GWP
RF	Radiative forcing
RE	Radiative efficiency
τ	Atmospheric lifetime

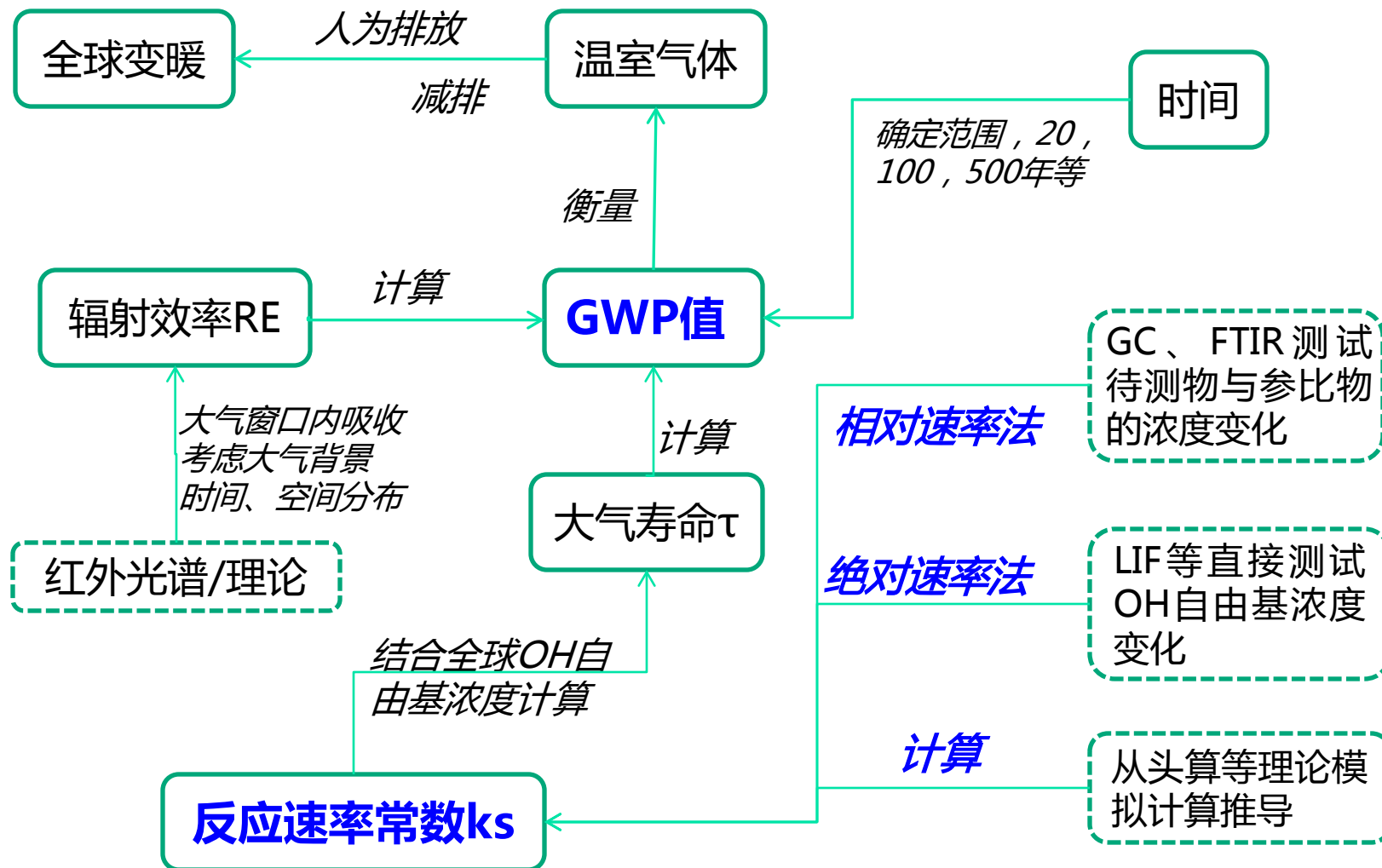
蒙特利尔议定书修订版（2016）对GWP的分类

FROM UNEP

JUNE 2016 REPORT OF THE TECHNOLOGY AND ECONOMIC ASSESSMENT PANEL
DECISION XXVII/4 TASK FORCE REPORT FURTHER INFORMATION ON ALTERNATIVES TO
OZONE-DEPLETING SUBSTANCES



GWP值简介

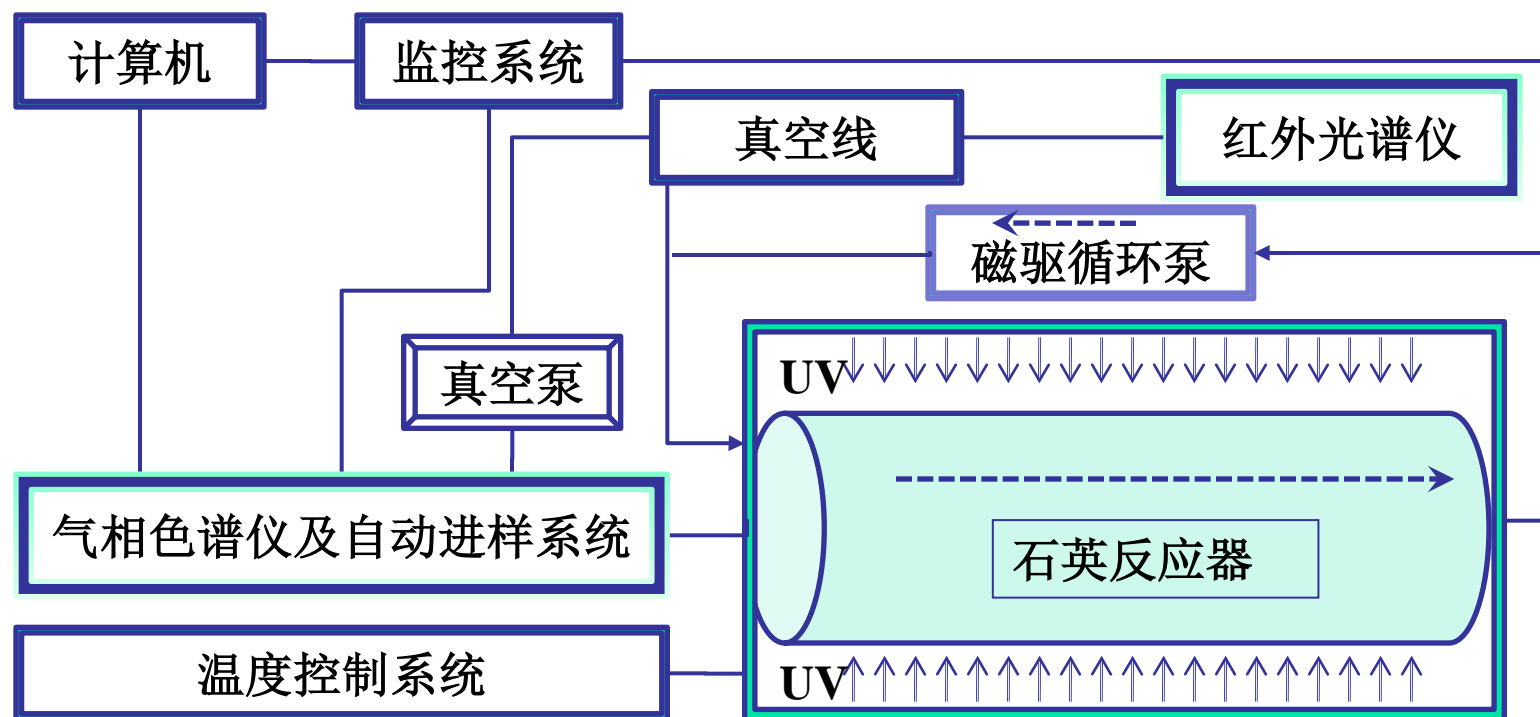


绝对法和相对法的比较

	相对法测试GWP值	绝对法测试GWP值
原理	测试待测样品和参比样品的相对反应速率常数	直接测试待测样品的反应速率常数
测试对象	样品的相对浓度变化	OH自由基的浓度变化
浓度检测	色谱/红外 (GC/IR)	激光诱导荧光 (LIF) 等
优点	样品纯度要求不高 (98% 以上)、样品需要量相对较少，特别有利于新物质开发时的应用；系统稳定性好；可进行降解机理研究。	不受参照物误差影响；原则上可获得高准确度的测试结果。
缺点	需控制暗反应等副反应的影响。	测试精确度受系统本身精度、作业员操作水平的影响较大；对样品纯度要求很高 (99.9% 以上)、样品量至少为相对法的10倍以上。

□绝对法和相对法两种方法各有优缺点，基于ODS替代物创新研究的需求，我们首先建设了系统相对稳定、研究内容更广的相对速率法装置。

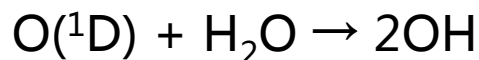
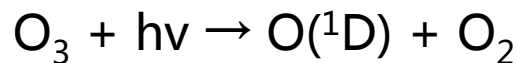
相对法GWP值研究装置结构



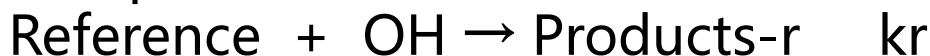
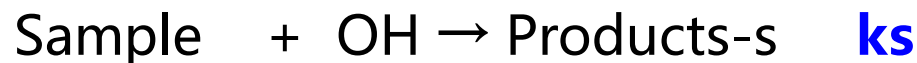
相对速率法GWP研究装置的主要部分为一套在线反应监测装置。由包括进样、反应、温控、压力监控和气体循环功能的反应系统，臭氧发生系统，气相色谱测试系统，红外实时监测系统，电子监控系统，红外制样及测试系统等多部分构成。

反应速率常数 k_s 的相对速率法测试

OH自由基的发生：



待测样品与参比样品同时与OH自由基发生反应：



k 为反应的速率常数。

$$\ln \left(\frac{[\text{Sample}]_0}{[\text{Sample}]_t} \right) = \frac{k_s}{k_r} \left\{ \ln \left(\frac{[\text{Reference}]_0}{[\text{Reference}]_t} \right) \right\}$$

GWP研究用部分重要公式

1 选择反应速率常数和OH自由基浓度计算**大气寿命 τ**

$$\tau = \frac{1}{k_s(T) \times [\text{OH}]}$$

2 从红外光谱数据得到吸收截面

$$\sigma^i = A * \left(\frac{\ln 10}{L * C} \right)$$

4 根据大气寿命和辐射效率可由下式求出**GWP值**

$$\begin{aligned} \text{GWP(H)} &= \frac{\text{AGWP (H)}}{\text{AGWP}_{\text{CO}_2} \text{ (H)}} \\ &= \frac{\text{RE} * \tau \left(1 - e^{-\frac{H}{\tau}} \right)}{\text{AGWP}_{\text{CO}_2} \text{ (H)}} \end{aligned}$$

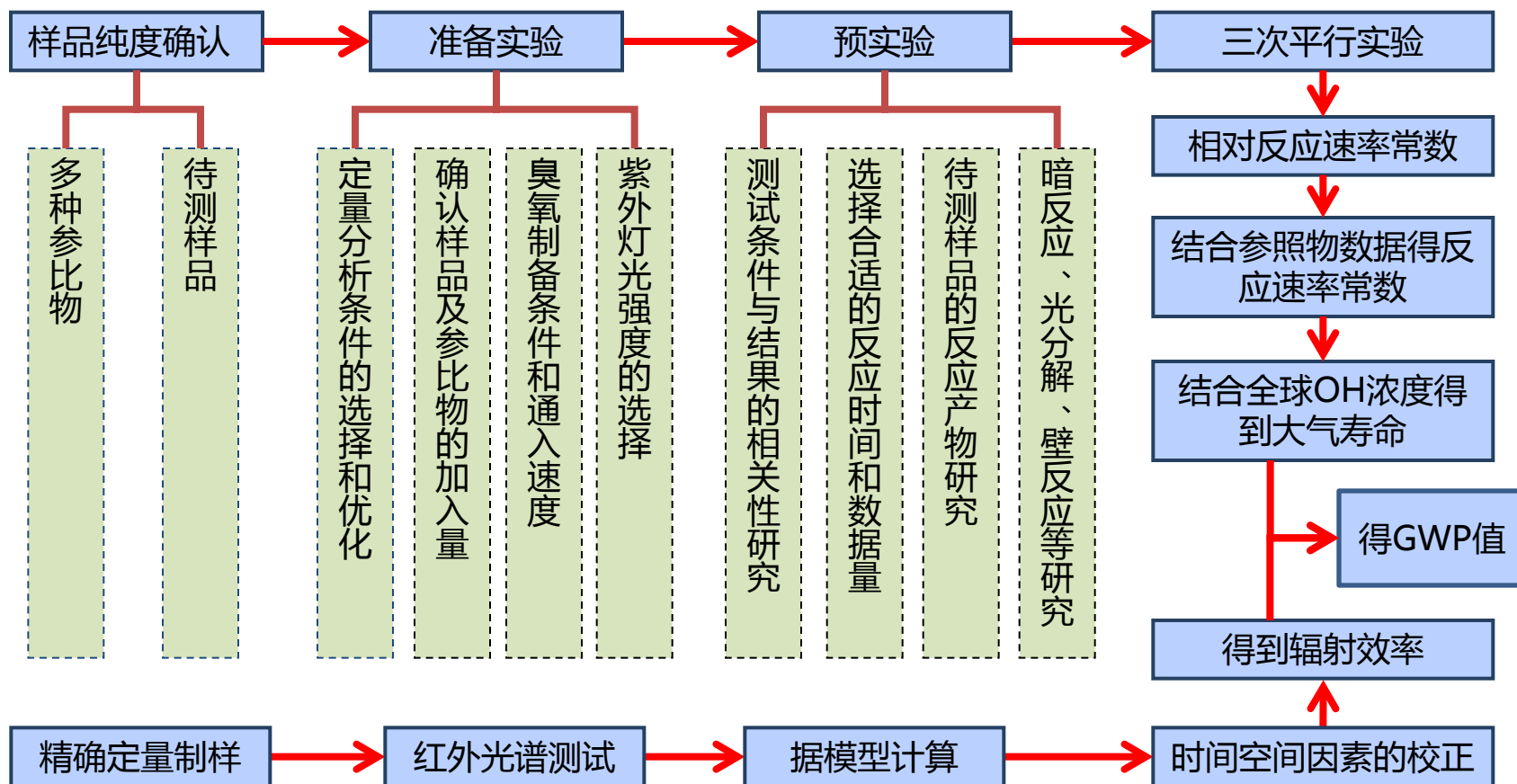
3 进而求出**辐射效率RE**

$$\text{RE} = \sum_{i=1} S_i * \sigma^i * F_{\sigma}^i$$

并进行大气寿命校准和平流层温度校正。大气寿命校准因子见下：

$$f(\tau) = \frac{a * \tau^b}{1 + c * \tau^d}$$

相对速率法GWP值实验研究流程



目录

1

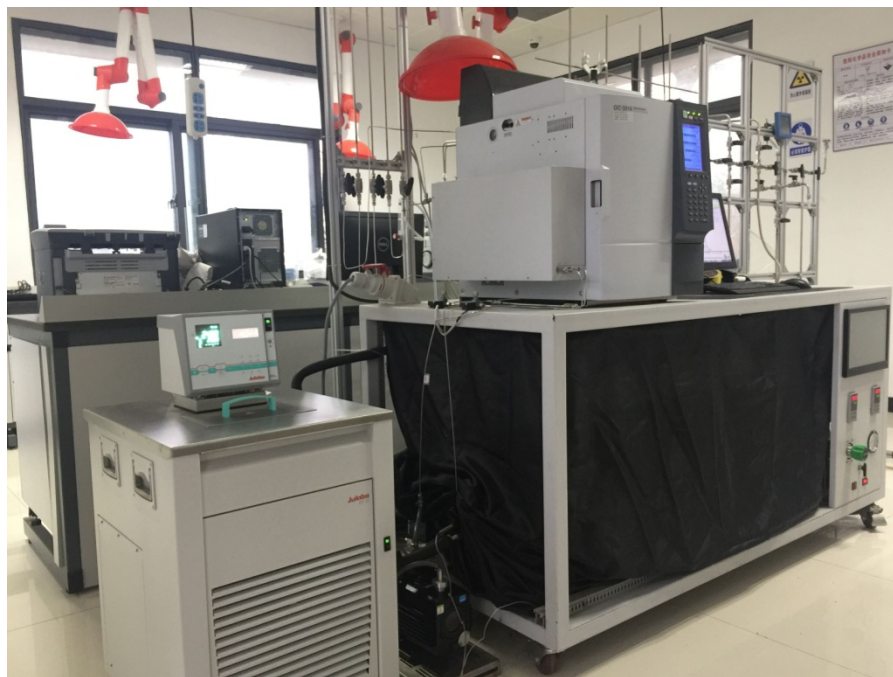
GWP研究原理及流程

2

GWP研究进展

实验室建设

中化蓝天集团有限公司、浙江省化工研究院所属“含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室”拥有我国唯一一套相对速率法GWP值（Global Warming Potential，全球变暖潜能值）实验研究装置，该装置可开展现有温室气体及其替代品的大气性能评估，指导气候友好产品的创新研发和应用。



相对速率法测试典型数据及图谱

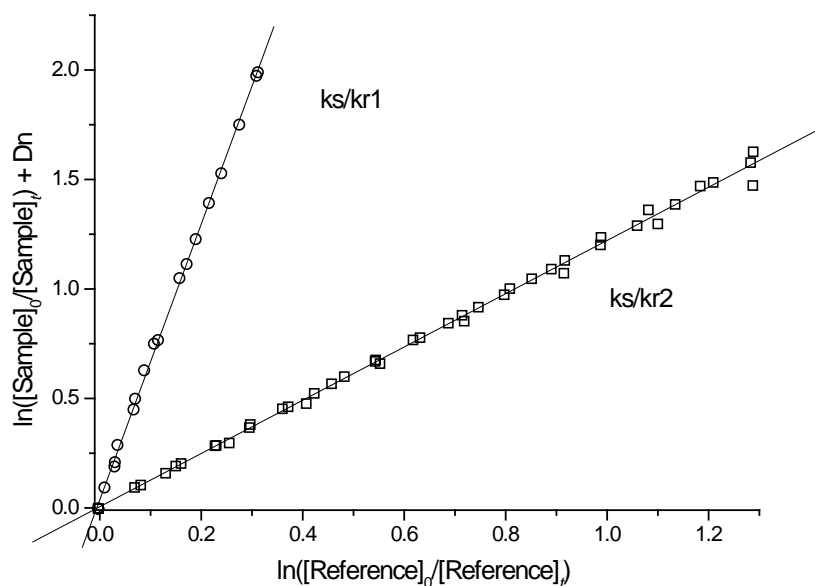


Fig 1. Loss of Sample against loss of reference compounds in the presence of OH radicals at 298 K.

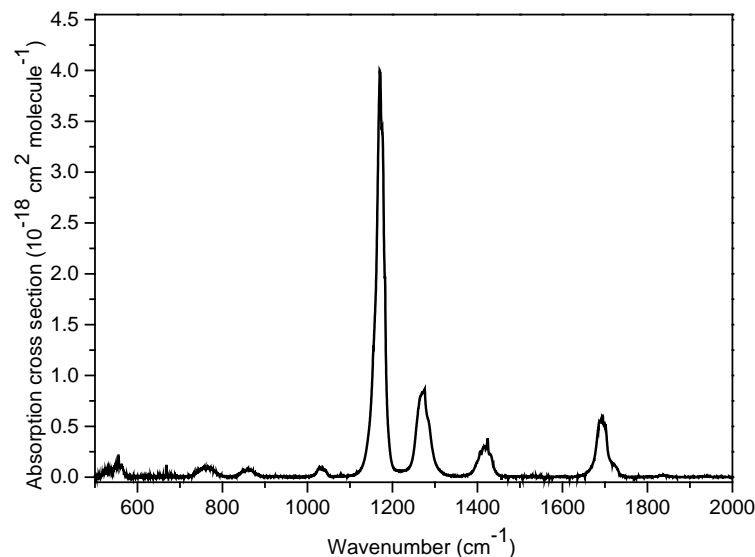


Fig 2. Infrared spectrum of Sample.

本实验室测试值与IPCC-AR5中数据的比较

制冷剂	IPCC-AR5		本实验室测试值	
	τ	GWP值	τ	GWP值
HFC-134a	13.4年	1300	14.4年	1388
HFC-152a	1.5年	138	1.4年	130
HP-1	10.0日	<1	8.5日	0.2
HP-2	97.1日	14	56日	4.9
HFO-1234ze(E)	16.4日	1	17.3日	1.05
HFO-1336mzz(E)	无	无	109日	12
HFE-143a	4.8年	523	4.66年	538
HFO-1336mzz(Z)	22日	2	31日	2

上述表格中的数据引用自IPCC-AR5，该报告为2013年完成、2014年颁布，为目前最新的报告数据。其中IPCC 中关于HP-2数据估计为利用早期的一篇文献（Oyaro, 2004）计算得到的，而本实验室的数据与其后公开发表的两篇文献（Chen, 2005；Østerstrøm, 2015）的数据一致性良好。IPCC 中关于HFO-1336mzz(Z)的数据估计由文献（Baasandorj, 2011）得，而本实验室的数据与其后公开发表的文献（Oterstro, 2016）的数据一致性良好，待进一步研究。

相关研究文章发表情况

序号	标题名称	发表刊物
1	Atmospheric Chemistry of 1H-Heptafluorocyclopentene (cyc-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF=CH-): Rate Constant, Products, and Mechanism of Gas-Phase Reactions with OH Radicals, IR Absorption Spectrum, Photochemical Ozone Creation Potential, and Global Warming Potential	J. Phys. Chem. A, 2016, 120 (48), pp 9557–9563
2	Atmospheric Chemistry of (CF ₃) ₂ CHOCH ₃ : Kinetics of the Gas-phase Reactions with OH Radicals, Atmospheric Lifetime, and Global Warming Potentials	2017 ACS Winter Fluorine Conference (Poster), 2628971
3	Evaluation of Global Warming Potential (GWP) for two New Refrigerants	the 8 th ICCR 2017 (口头报告), L42
4	温室气体全球变暖潜值的实验法评测	制冷学报, 2018, 39 (1), 71-75

展 望

**更完备的装置设备！
更精准深入的研究！**

希望与各位领导专家合作研究！

谢谢！

