



中国制冷剂研发及产业发展现状



中化蓝天集团有限公司
SINOCHEM LANTIAN CO., LTD.

创造价值，追求卓越

CREATING VALUES, PURSUING EXCELLENCE

张建君

浙江省化工研究院
含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室
深圳 2016.5



中国制冷剂产业发展现状



中国制冷剂产业存在问题



新一代制冷剂研发及专利状况

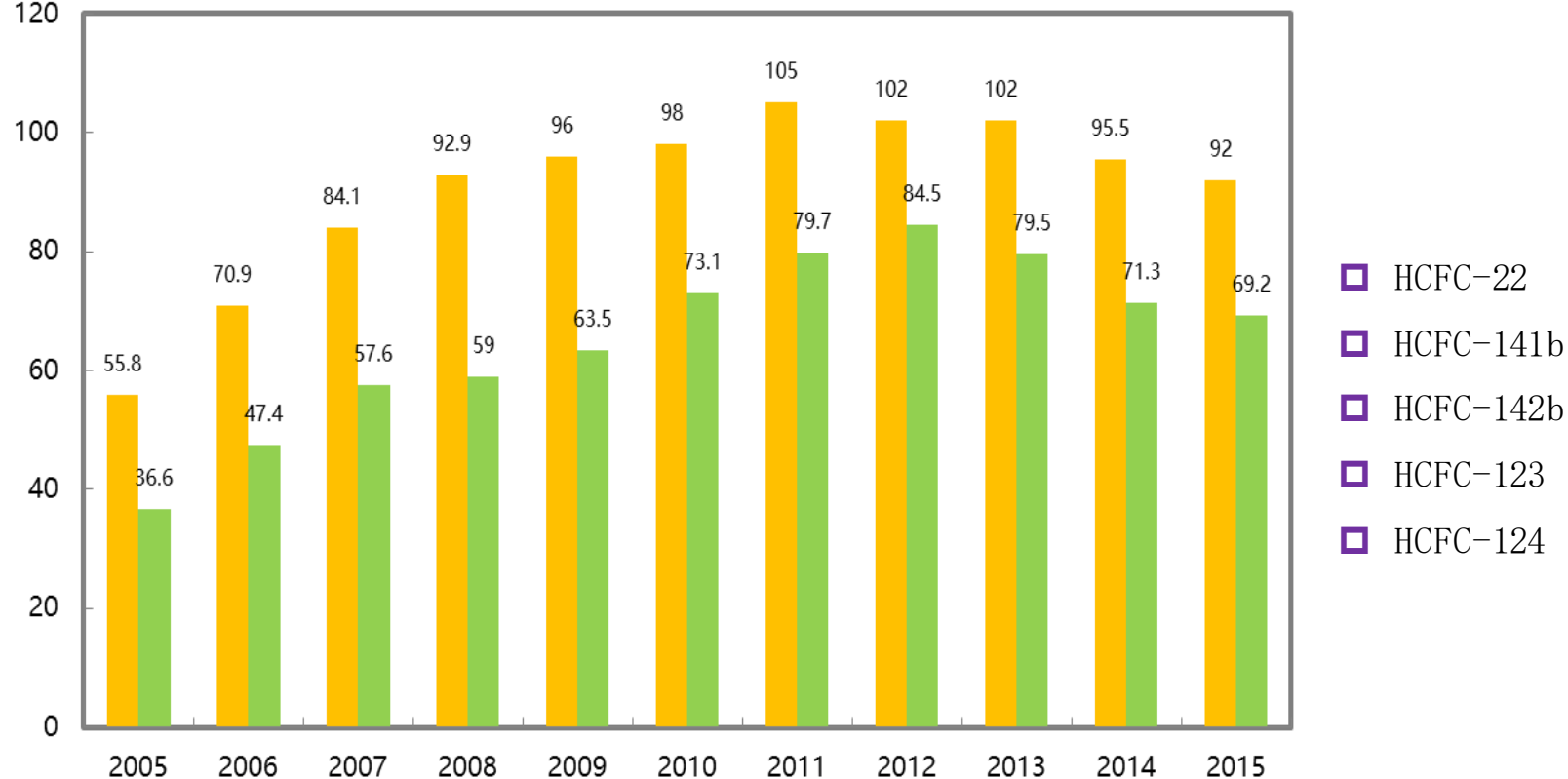


建议



中国HCFCs产能及产量

万吨



近十年中国HCFCs产能及产量



全国共有HCFCs生产厂家：**24家**

其中：**HCFC-22: 16家**

HCFC-141b: 7家

HCFC-142b: 9家

HCFC-123/124: 2家

❖ 山东中氟化工科技
(HCFC-22)
❖ 山东东岳化工
(HCFC-22, HCFC-142b)
❖ 烟台中瑞化工
(HCFC-141b)
❖ 淄博鲁轩工贸
(HCFC-141b)
❖ 山东华安新材料
(HCFC-142b)

❖ 内蒙古三爱富氟化工
(HCFC-142b)

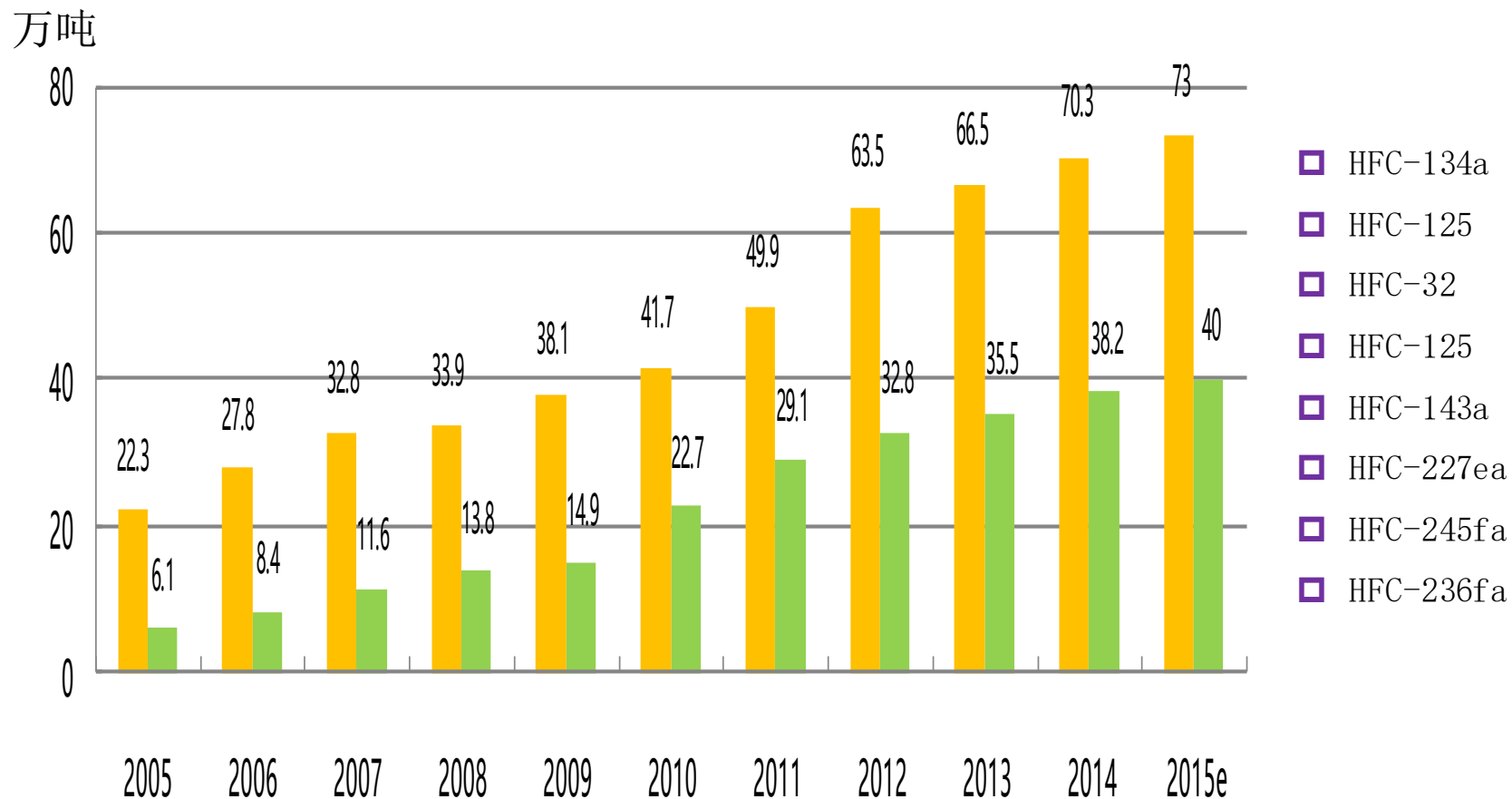
❖ 中昊晨光化工研究院
(HCFC-22, HCFC-142b)
❖ 四川鸿鹤精细化工
(HCFC-22)

❖ 常熟三爱富中昊化工
(HCFC-22, HCFC-142b、
HCFC-141b)
❖ 江苏梅兰化工
(HCFC-22)
❖ 泰兴市梅兰化工
(HCFC-142b)
❖ 江苏康泰氟化工
(HCFC-141b)

❖ 巨化集团公司
(HCFC-22)
❖ 浙江巨化电石厂
(HCFC-141b)
❖ 浙江莹光化工
(HCFC-22)
❖ 浙江鹰鹏化工
(HCFC-22)
❖ 浙江临海利民化工
(HCFC-22)
❖ 中化蓝天
(HCFC-142b, HCFC-123, HCFC-124)
❖ 浙江三环化工
(HCFC-141b, HCFC-142b)
❖ 浙江三美化工
(HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b)
❖ 浙江鹏友化工
(HCFC-22)
❖ 浙江永和化工
(HCFC-22)
❖ 杭州富时特化工
(HCFC-141b)
❖ 浙江埃克盛化工
(HCFC-142b)

- **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
- **2015年：**我国关闭了五条HCFCs生产线，总计淘汰HCFCs生产5.8万吨，消费行业共计淘汰了4.5万吨HCFCs，结束了第一阶段工作
- **2016年：**第二阶段工作的开端，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
- 2016.1月，环保部公布了中国2016年氢氯氟烃（HCFCs）生产配额

HCFCs	生产配额（吨）	内用生产配额（吨）	拟核发配额量
R22	274279	189017	72610
R141b	66313	44572	3025
R142b	22845	17997	1985



近十年中国HFCs产能及产量

- ❖ 山东东岳化工
(HFC-134a、HFC-32, HFC-152a)
- ❖ 山东华安新材料
(HFC-125, HFC-152a、HFC-32)
- ❖ 山东飞源化工
(HFC-32)
- ❖ 山东宏信化工有限公司
(HFC-125, HFC-152a)
- 山东新龙化工
(HFC-32)

- 全国共有HFCs生产厂家：**19家**
- 其中：**HFC-134a: 5家**
- HFC-125: 8家**
- HFC-152a: 6家**
- HFC-32: 8家**
- HFC-227ea: 3家**

中国主要HFCs制冷剂生产厂家

- ❖ 常熟三爱富
(HFC-152a, HFC-227ea, HFC-125, HFC-32, HFC-143a、HFC-134a、HFO-1234yf)
- ❖ 江苏梅兰化工
(HFC-32)
- ❖ 江苏康泰氟化工
(HFC-134a)
- ❖ 江苏三美
(HFC-134a)

- ❖ 巨化集团公司
(HFC-134a, HFC-32, HFC-236fa, HFC-125, HFC227ea)
- ❖ 浙江莹光化工
(HFC227ea)
- ❖ 浙江鹰鹏化工
(HFC-32、HFC-125)
- ❖ 浙江临海利民化工
(HFC-32)
- ❖ 中化蓝天
(HFC-134a、HFC-32、HFC-227ea、HFC-23、HFC-125、HFC-143a、HFC-236fa、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-161)
- ❖ 浙江三环化工
(HFC-152a)
- ❖ 浙江三美化工
(HFC-134a)
- ❖ 浙江永和化工
(HFC-32、HFC-143a)
- ❖ 浙江百炼
(HFC-134a、HFC-125)



主要产品	产能 (万吨)	产量 (万吨)	出口量 (万吨)	全球产量 (万吨)	国际占比 %
HCFC-22	66.3	53.5	11.1	70.9	75%
HFC-134a	20.3	14.5	9.97	24.8	58%
HFC-125	16.9	8.8	5.57	11.0	80%
HFC-32	13.7	6.7	3.54	9.0	74%
HFC-143a	3.4	2.0	0.55	2.0	100%

数据来源：氟化工十三五规划



中国制冷剂产业发展现状



中国制冷剂产业存在问题



新一代制冷剂研发及专利状况



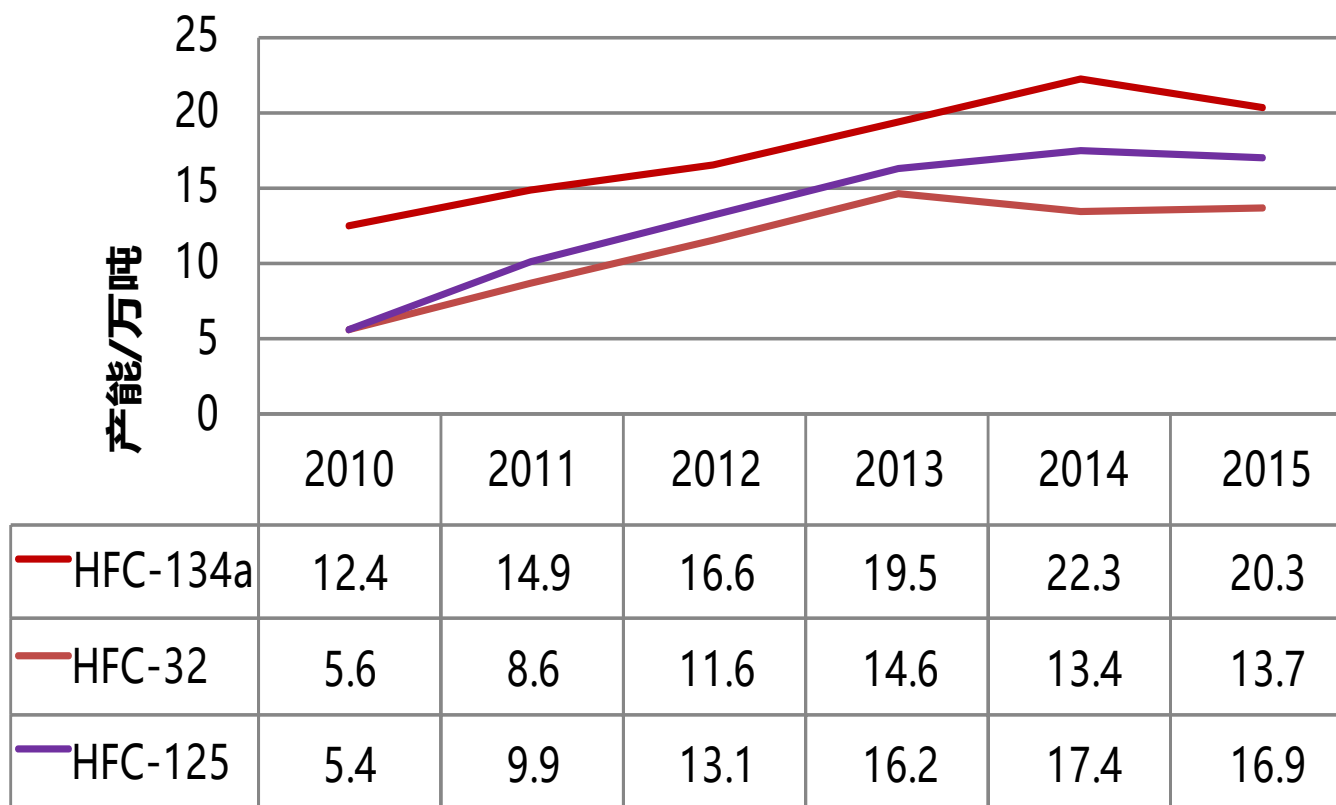
建议



- **产能过剩严重，行业竞争剧烈**
- **原始创新能力不足，知识产权制约严重**
- **应用研究滞后，上下游合作欠紧密**
- **国际话语权缺失，替代选择处于被动地位**

1、产能过剩严重，行业竞争剧烈

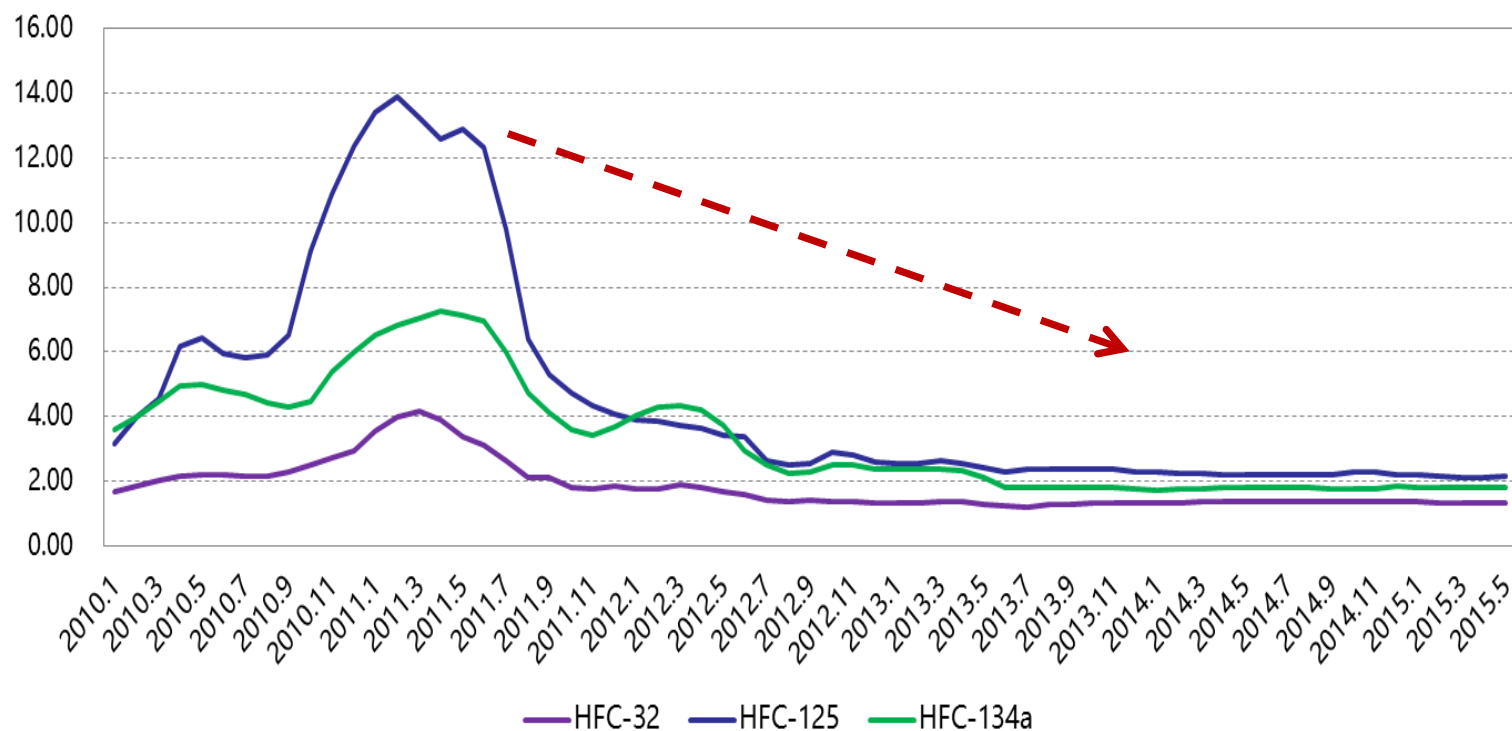
HFC-134a、HFC-125和HFC-32等制冷剂产能快速增加，平均年增长率超过20%，新进入企业增加，产能利用率降低，行业竞争日趋剧烈



1、产能严重过剩，行业竞争剧烈

行业竞争导致价格大幅下跌，企业经营状况明显恶化，部分企业已经开始减产停产，出现生存危机

2010-2015年国内主要HFCs价格趋势 (万元/吨)



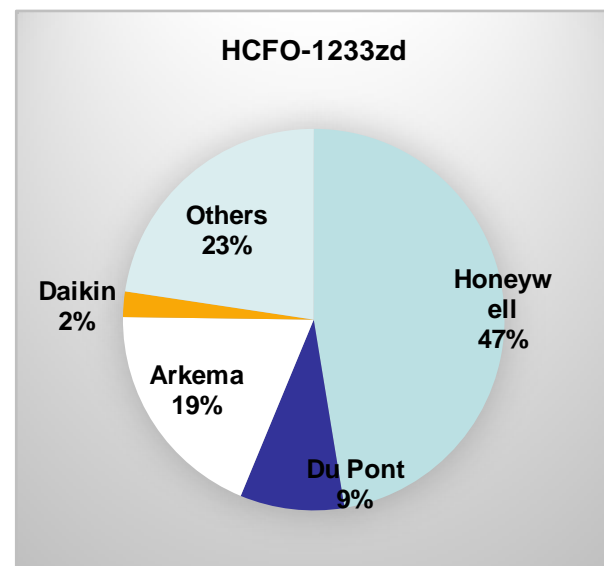
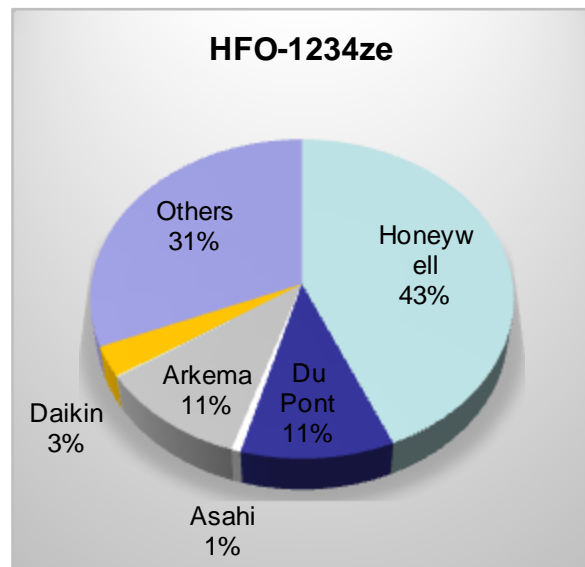
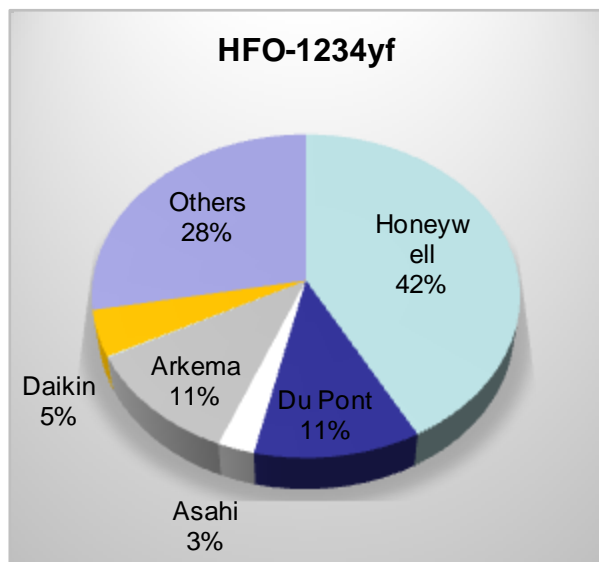
2、原始创新能力不足，缺乏自主知识产权品种

国内外同行公司创新能力指标对比

公司	研发人员数	申请专利总数	R&D投入 (亿)	研发投入比 (%)
Chemous (杜邦)	190	1522	0.97 (\$)	5.9
Honeywell	70	400	0.39 (\$)	4.7
中化蓝天	180	337	1.1 (¥)	3.2
山东东岳	90	270	0.8 (¥)	0.9
浙江巨化	160	271	1.2 (¥)	3.9

2、原始创新能力不足，缺乏自主知识产权品种

- 在新一代低GWP值制冷剂的研发方面，中国企业远落后于国外跨国公司
- 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



杜邦（科慕）、霍尼韦尔、大金、阿科玛等跨国企业在HFOs的制备与应用上布局全球专利，专利申请占总量的70%以上，控制了替代品生产行业及其下游应用，构建了严密专利壁垒

问题3、应用研究滞后，上下游合作欠紧密



浙江省化工研究院有限公司
ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY,LTD.

- 缺乏对行业共同关注的前瞻性、行业关键共性技术的协作研发。如新一代制冷剂的开发和应用
- 与下游行业没有形成利益共同体。作为上游行业，缺乏对下游行业战略合作的推动，导致对下游行业对制冷剂生产行业的发展不了解，缺少战略协同。
- 政府、行业组织、非政府组织、学界、企业相互协同联动少，没有形成行业创新技术联盟，实现共享发展



4、国际话语权缺失，替代选择处于被动



- 我国虽然已经成为HCFCs、HFCs生产、消费和出口的最大国家，但在有关HCFCs、HFCs淘汰国际政策讨论和制定过程中，鲜有中国相关行业的声音，表达行业的关切和利益诉求，而基本处于被动应战的局面
- 中国参与国际制冷剂标准制定少，影响力小，已经对行业替代技术的选择和产品推广产生严重制约

4、国际话语权缺失，替代选择处于被动



- 随着国际产能向中国转移，国内企业与国外跨国公司的合作增多。但跨国公司利用技术和市场优势，对合作设置不合理条件，并垄断市场，使中国企业处于代工的地位

中国公司	国外公司	合作产品	合作模式
中化蓝天	霍尼韦尔	HFC-245	合作企业，HON以技术和市场折股份，有市场条款
巨化	霍尼韦尔	HFC-125	购买技术
		HFO-1234yf	巨化投资，HON独家采购
三爱富	杜邦	HFO-1234yf	3F投资，杜邦独家采购
	杜邦	HFO-1336mz	3F投资，杜邦独家采购



跨国公司申请对中国进口制冷剂启动反倾销调查，国内行业被迫应对

- 美国氢氟烃联盟（American HFC Coalition）分别于2015年6月和2016年3月向美国商务部和美国国际贸易委员会提出申请，要求对从中国进口的HFC混合物及其组成成分与R134a启动反倾销调查。涉及产品包括：混合物——R404A、R407A、R407C、R410A、R507A；单组分：R32、R125、R143a、R134a。
- 美国商务部于2016年1月对华氢氟烃制冷剂作出反倾销初裁，认为中国的氢氟烃制冷剂生产商以不公平的低价对美国出售制冷剂，对美国同类产业造成了损害，要求对相关企业提供征收反倾销税。
- 美国氢氟烃联盟成员包括以下公司：Amtrol、Arkema、Chemours、Honeywell、Hudson Technologies、Mexichem Fluor、Worthington Industries。



1

中国制冷剂产业发展现状

2

中国制冷剂产业存在问题

3

新一代制冷剂研发及专利状况

4

建议

第一代
1830-1930

关注可工作性

醚, SO₂、甲酸甲酯、
CCl₄
碳氢、CO₂、NH₃、
H₂O、

第二代
1931—2010

关注安全性和毒性

●CFC出现
CFC-11
CFC-12
CFC-113
CFC-114
CFC-115

第三代
1987—
2030s

关注臭氧层破坏

●HCFC(低ODP值)
HCFC-22
HCFC-141b/HCFC-142b
HCFC-123/HCFC-124
●HFC(零ODP值)
HFC-134a/HFC-152a
HFC-125/HFC-32
HFC-143a
HFC-227ea、HFC-236fa
HFC-245fa

第四代
2000s—

关注全球变暖

零ODP, 低GWP
●HFCs
HFC-152a
HFC-161
HFC-41
●HF0s
HF0-1234yf
HF0-1234ze
●HFEs
HFE-7200
HFE-7100
●自然工质
CO₂、碳氢、氨

国际制冷剂的关注点已由臭氧层破坏转向全球变暖, 低GWP值替代品的开发和应用已成为关注的焦点



- ◆设立氢氟碳化合物管理可行性与途径问题联络小组，通过联络小组就管理氢氟碳化合物的可行性和途径解决挑战，如转换成本、技术转让和知识产权。
- ◆2016年举行一系列不限成员名额工作组会议和其他会议，包括缔约方特别会议。

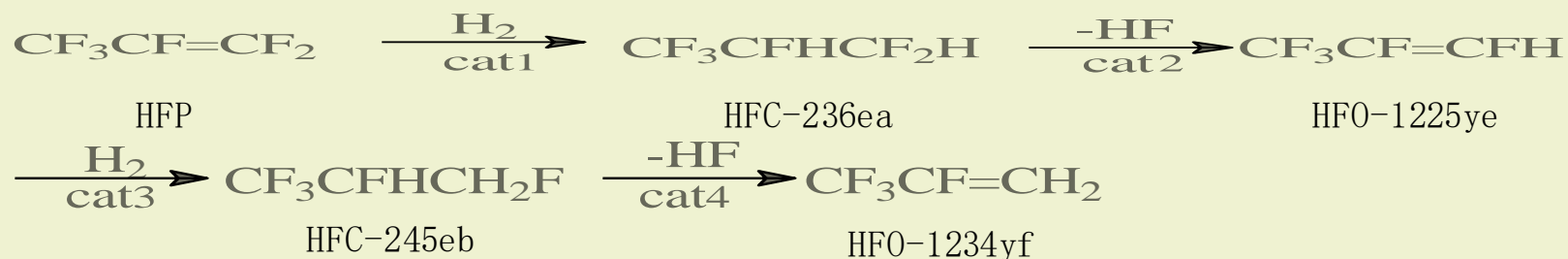
主要挑战

- 能源效率
- 供资要求
- 替代品的安全性
- 技术的可得性
- 高环境温度下的性能和挑战
- 第二和第三阶段转换
- 能力建设
- 非缔约方贸易规定
- 与《联合国气候变化框架公约》的协同增效（法律和财政方面）
- 与淘汰氢氯氟碳化合物的关系
- 生态影响（对动植物的影响）
- 对人类健康的影响
- 社会影响
- 国家政策影响
- 对生产部门的挑战
- 新替代品的普及程度
- 豁免和解决替代品缺乏的方法
- 技术转让
- 执行的灵活性

- 霍尼韦尔、杜邦、阿科玛和墨西哥化学的专利申请量占HFO-1234yf全球专利布局量的67%，处于绝对优势地位
- 以中化蓝天、西安近代研究所和巨化等为代表的国内企业，在中国也有一定的专利布局
- 1230xa/240db两步法和三步法合成路线的基础专利掌握在霍尼韦尔手中，**大部分核心专利将于2028-2031年到期**
- HFP合成路线的基础专利由阿科玛申请，现处于复审上诉阶段，尚未授权

工艺路线	霍尼韦尔	阿科玛
HCC-1230xa 三步法	7	
HCC-1230xa 两步法	6	
HCC-240db 三步法	5	3
HCC-240db 两步法	4	3
HFP工艺	2	1

HFP路线



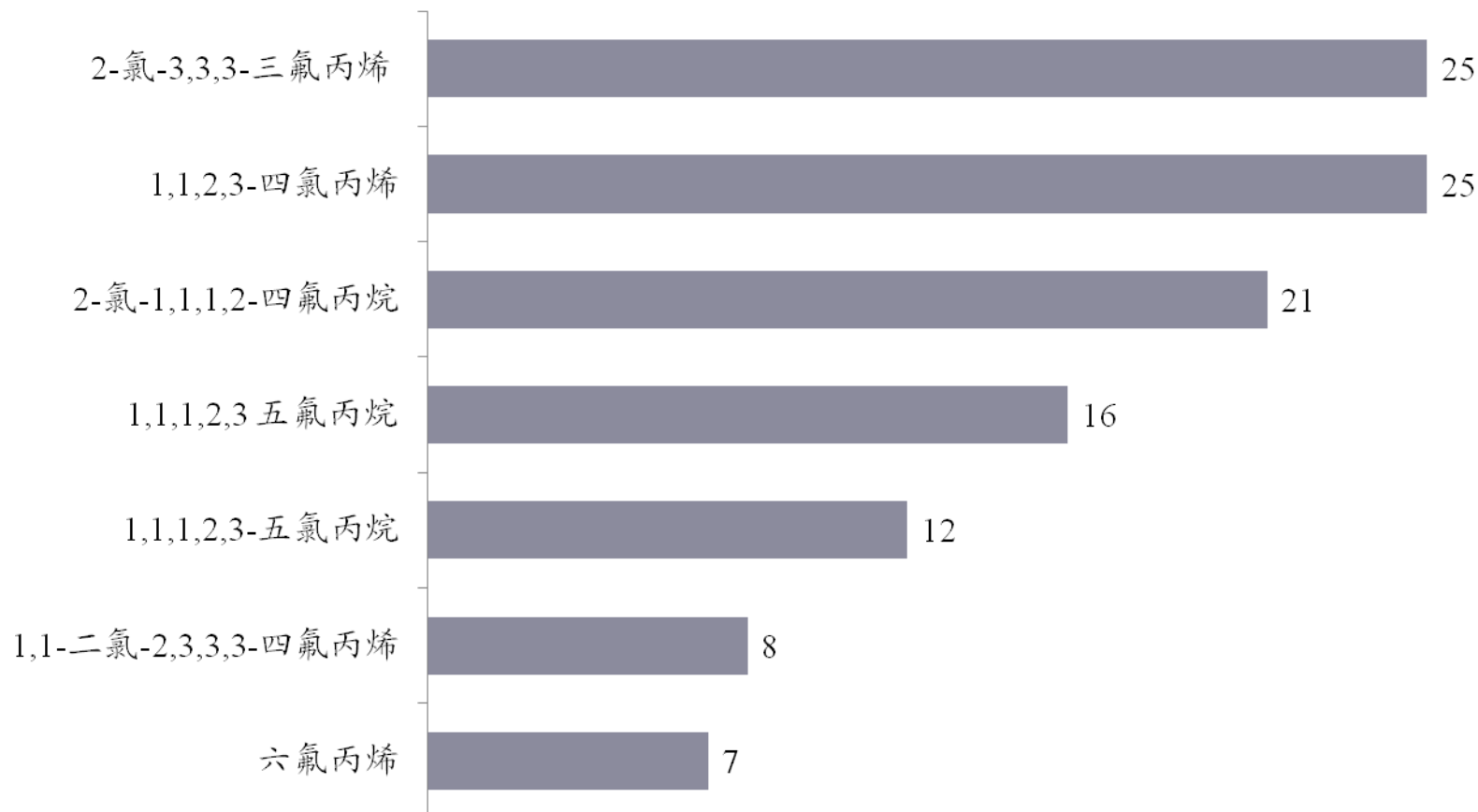
1230/240两步气相路线



- HF0-1234yf中国专利共712条专利，合451组同族专利。



专利数量居前列的制备路线



HFO-1234yf核心应用专利

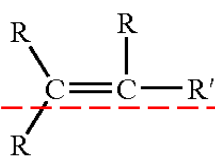


浙江省化工研究院有限公司
ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, LTD.

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，**将于2024-2025年到期**，主要国家如下：

(1) 美国， US7279451， 2007年10月9日授权， 保护范围如下：

~~1. A heat transfer composition comprising:~~
(a) at least one fluoroalkene of Formula II:



包括HFO-1234yf

where

R' is $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$,

Y is CF_3

each R is independently Cl, F, I or H

and n is 0 or 1

provided that at least one R on the terminal unsaturated carbon is H and at least one of the remaining Rs is a halogen located on the unsaturated non-terminal carbon, said compound of Formula II being present in the composition in an amount of from about 5% by weight to about 99% by weight, and wherein said heat transfer composition has a Global Warming Potential (GWP) of not greater than about 1000.

(一种包括 $\text{CR}_2=\text{CRR}'$ 的传热组合物，且所述组合物的GWP低于1000、 $\text{CR}_2=\text{CRR}'$ 在组合物中的质量含量为5-99%)

(2) 欧洲， EP1716216， 2009年11月18日授权， 覆盖德国、法国等17个国家， 保护范围如下：

1. Use as a refrigerant of a composition comprising a tetrafluoropropene (HFO-1234), in an automobile air conditioning system.

(在汽车空调中使用含四氟丙烯 (HFO-1234) 的组合物作为制冷剂)

(3) 日本， JP4571183， 2010年8月20日授权， 保护范围如下：

1. 自動車の空調装置におけるテトラフルオロプロペン (HFO-1234) を含む組成物の冷媒としての使用

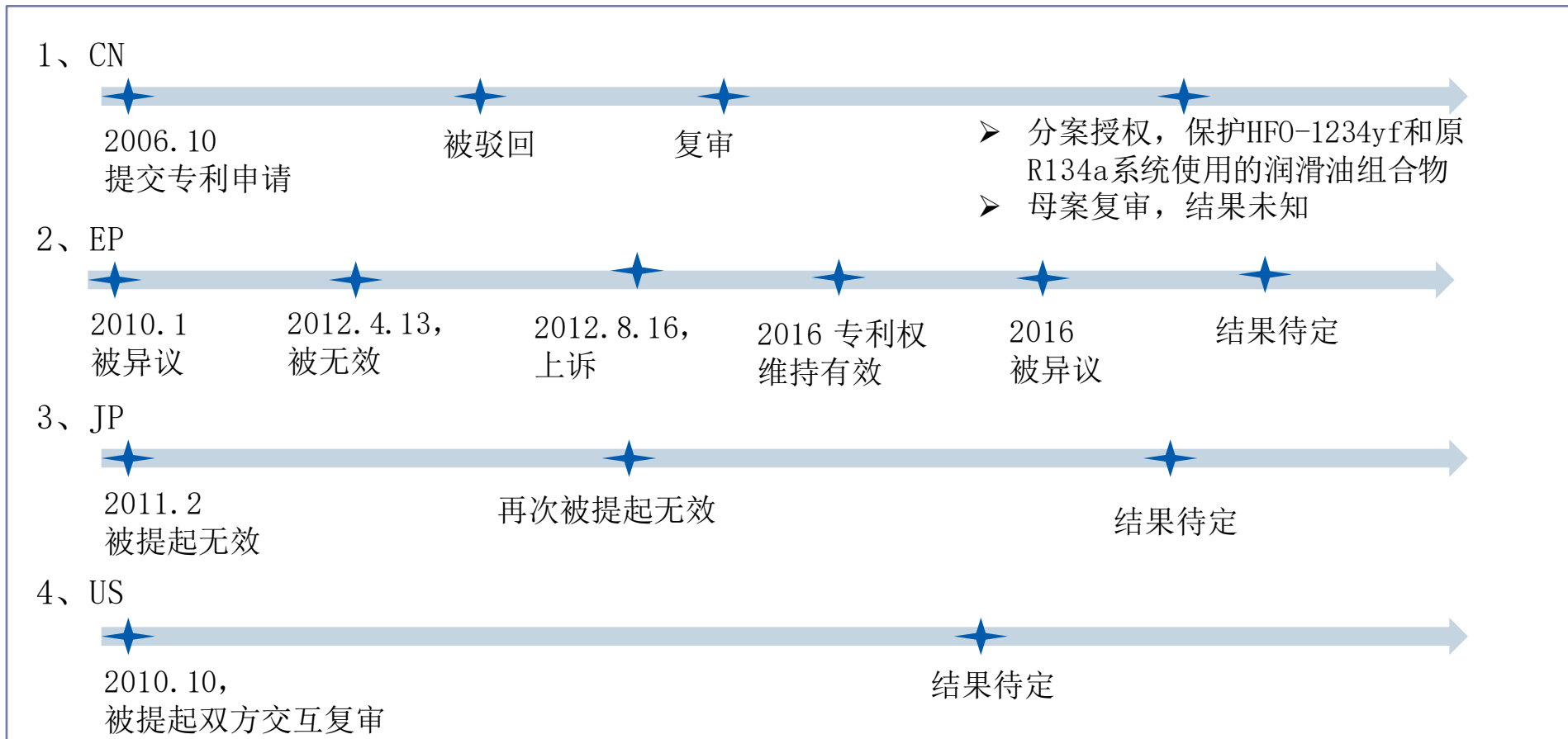
(在汽车空调中使用含四氟丙烯 (HFO-1234) 的组合物作为制冷剂)

HFO-1234yf在国际上的专利异议和无效



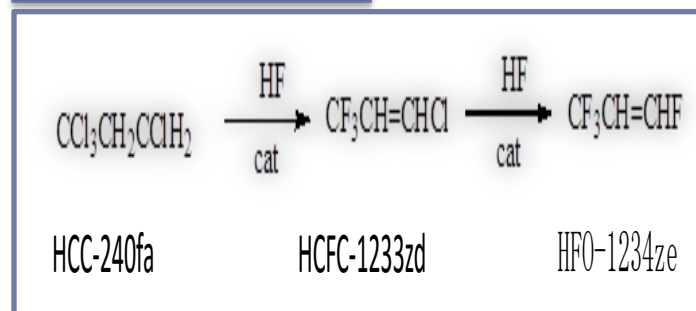
浙江省化工研究院有限公司
ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, LTD.

- 霍尼韦尔拥有HFO-1234yf用于汽车空调的核心应用专利，已在美国、欧洲（覆盖德国等17个国家）和日本授权，正遭遇多方挑战



- 霍尼韦尔、杜邦、阿科玛和墨西哥化学的专利申请量占HFO-1234ze全球专利布局量的64%，处于绝对优势地位
- 以霍尼韦尔为代表的跨国公司在制备专利上重点布局HCC-240fa工艺，**大部分专利将于2024-2033年到期**
- HFO-1234ze制冷应用专利布局从制冷剂（包括组合物）和制冷系统两个层面进行，非常严密，且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，仅在中国也有一定的制备专利布局，缺少核心应用专利布局

HCC-240fa工艺



Patentee	C07C (Process)
Honeywell	29
DuPont	9
Arkema	8
Mexichem	1
Sinochem	6
Xi'an modern chemistry	6

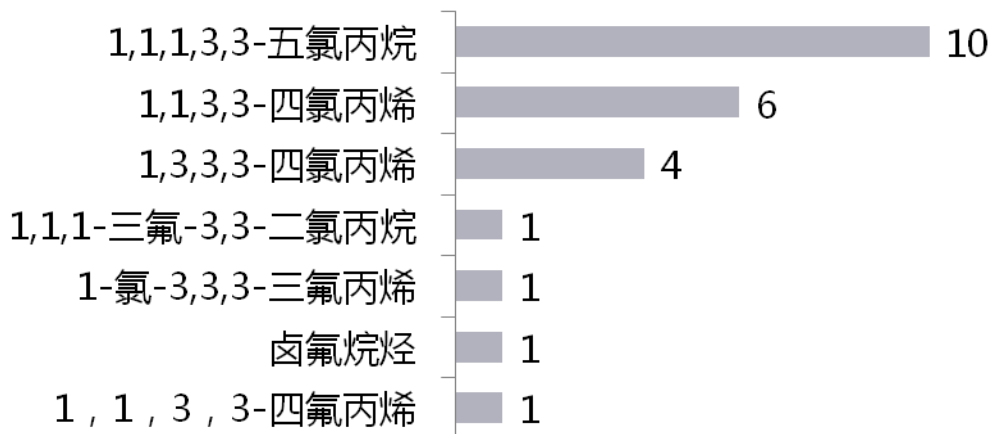
Patentee	JP4571183 C09K (Refrigerent)
Honeywell	43
DuPont	22
Arkema	4
Sinochem	2
Mexichem	9
Univ Tianjin	18

Patentee	F25B (Refrigerent system)
Honeywell	6
DuPont	7
Arkema	1
Mitsubishi Electric	3
Brooks automation	2
Panasonic Healthcare	1
Hitachi	1

- R1233zd的制备方法在中国共公开了24件专利，包括7条原料路线
- 制备专利中，霍尼韦尔就其中的4条原料路线申请了10件专利，阿科玛就其中的2条路线申请了3件专利，国内重点开发 HCC-240fa路线
- 制冷应用在中国共公开了29件专利，包括组合物和制冷系统及设备
- **制备方法专利将于2027-2033年到期**

申请人	专利申请数	原料路线
霍尼韦尔	10	HCC-240fa
		HCFC-243fa
		1,1,3,3-四氯丙烯
		1,3,3,3-四氯丙烯
阿科玛	3	1,1,3,3-四氟丙烯(1230za)
		HCC-240fa
阿托	2	1,1,3,3-四氟丙烯(1230za)
		HCC-240fa
西安近代所	3	HCC-240fa

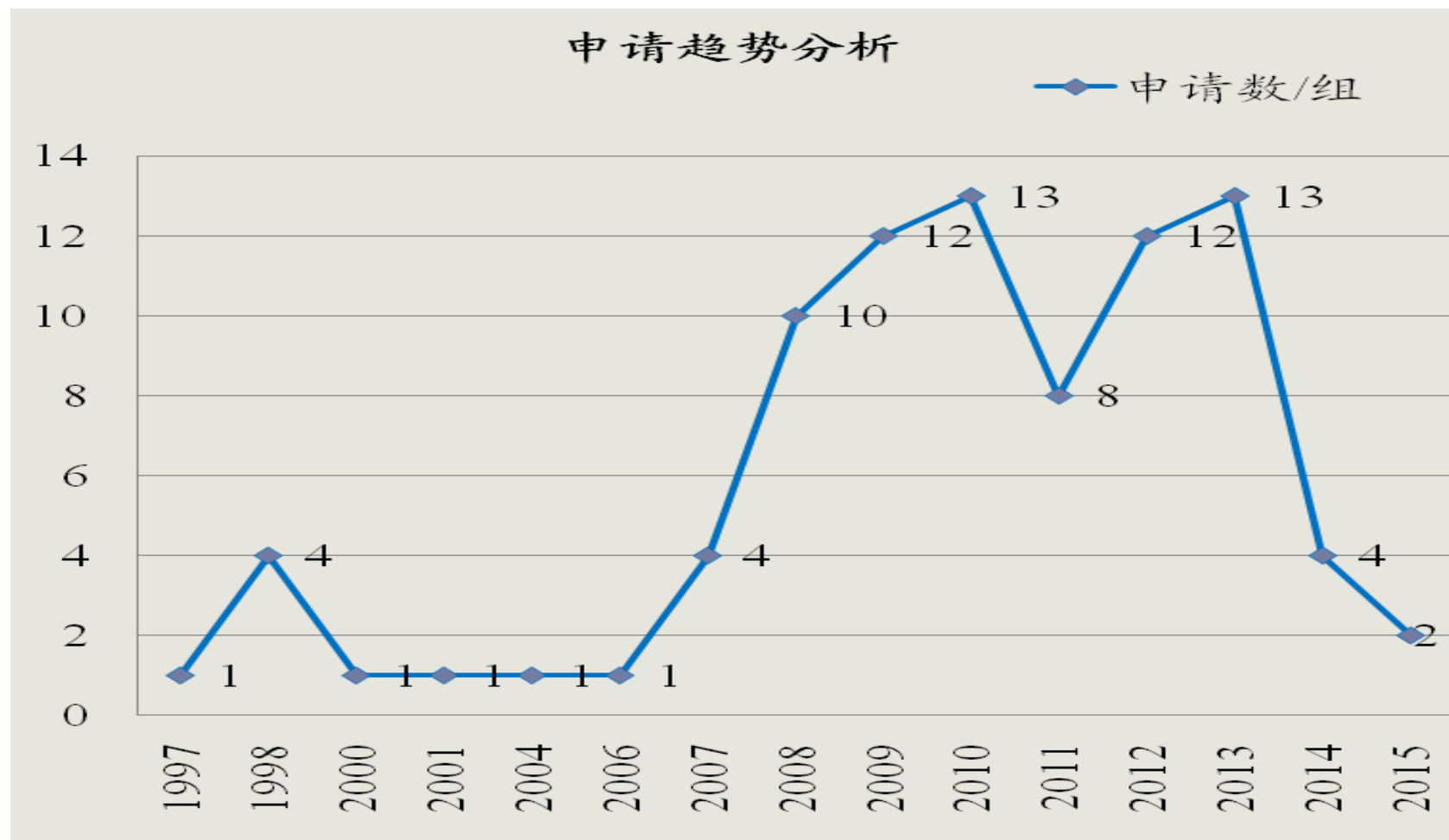
专利数量居前列的制备路线



制冷应用专利申请

序号	分类	专利申请数
1	组合物	23
2	制冷系统和设备	6

➤ 在中国公开专利150条，合87组同族专利。



HCF0-1233zd制备专利列表1



序号	专利号	申请日	法律状态	专利权人	制备工艺
1	CN101440016A	2004-08-06	失效	霍尼韦尔 国际公司	1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)
2	CN103189339A	2011-08-30	实审		原材料选自1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,3,3-四氯丙烯和1,3,3,3-四氯丙烯及它们的任意混合物
3	CN103189338A	2011-08-30	实审		1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)
4	CN103402953B	2012-01-03	授权		1,1,1,3,3-五氯丙烷和/或1,1,3,3-四氯丙烯和/或1,1,1,3-四氯丙烯混合物
5	CN103429558A	2012-01-12	实审		1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)
6	CN103534227B	2012-04-10	授权		1,1,1-三氟-3,3-二氯丙烷(HCFC-243fa)
7	CN103476736A	2012-04-13	实审		240fa或其选自1,1,3,3-四氯丙烯和1,3,3,3-四氯丙烯的衍生物
8	CN103827067A	2012-05-17	实审		1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)
9	CN104105682A	2013-02-11	实审		1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)
10	CN104185616A	2013-03-15	实审		包括1,1,3,3-四氯丙烯、1,3,3,3-四氯丙烯或其混合物

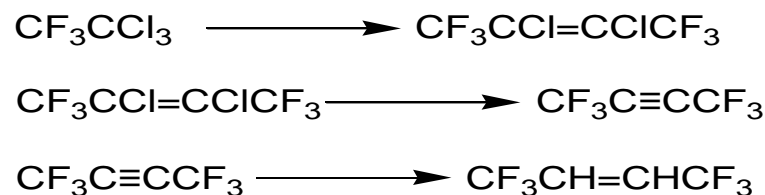
- 跨国公司在全球范围内公开了354件制冷应用专利（24个专利族），无中国企业申请制冷应用专利公开
- 制备专利量相比应用公开较少，跨国公司更重视产品应用的开发，国内有少量制备专利公开

- 制冷应用专利从2006年开始申请，预计于2026年后陆续到期
- 制冷应用专利布局从组合物、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件制冷组合物专利外，其余22件制冷应用专利均由杜邦申请

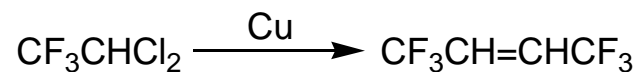
序号	分类	专利申请量
1	HFO-1336mzz组合物	8
2	HFO-1336mzz制冷组合物	3
3	HFO-1336mzz制冷系统	10
4	HFO-1336mzz制冷设备	3

- 杜邦制备专利重点布局HCFC-123工艺，其核心制备专利在中国将于2029年到期
- 霍尼韦尔制备专利重点布局CFC-113a工艺，其核心制备专利在中国将于2031年到期
- 国内企业巨化和浙化院等有个别专利申请

CFC-113a工艺

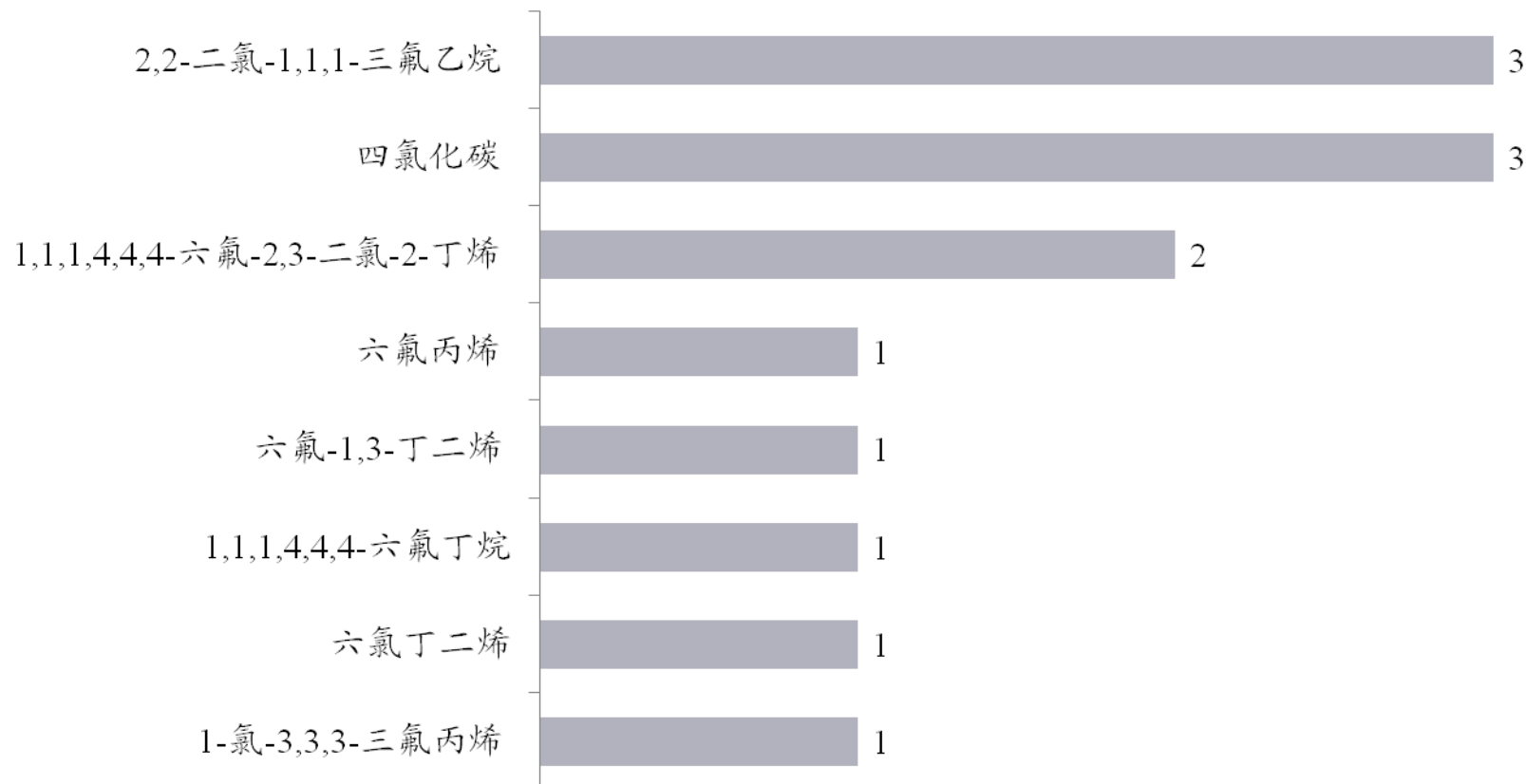


HCFC-123工艺





专利数量居前列的制备路线



HF0-1336mzz制备专利列表1



序号	专利号	申请日	法律状态	专利权人	制备路线
1	CN103626627A	2009-03-18	实审	杜邦	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷
2	CN102015592B	2009-03-18	授权		2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷
3	CN103524297A	2008-06-30	实审		1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-二氯-2-丁烯
4	CN102892738B	2011-05-20	授权	霍尼韦尔	卤代烷化合物与六氟丙烯, 其中卤代烷化合物选自CH ₃ Cl、CH ₂ Cl ₂ 、CHCl ₃ 和CHF ₂ Cl
5	CN102892739B	2011-05-20	授权		四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯
6	CN102892736B	2011-03-16	授权		四氯化碳与乙烯
7	CN102884030A	2011-03-15	实审		四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯
8	CN102112420A	2009-07-27	失效		六氟-2-丁炔



替代品	生产商	生产地点	投产时间
HFO-1234yf	三爱富中昊 (Chemours)	中国	3000t/a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
	AGC (Honeywell)	日本	2015年投产
	Navin (Honeywell)	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	投产
HCFO-1233zd	Honeywell	美国	投产
	CGC (Honeywell)	日本	投产
	Arkema	待定	待定
HFO-1336mzz	Chemours	中国	预计2017年投产





中国制冷剂产业发展现状



中国制冷剂产业存在问题



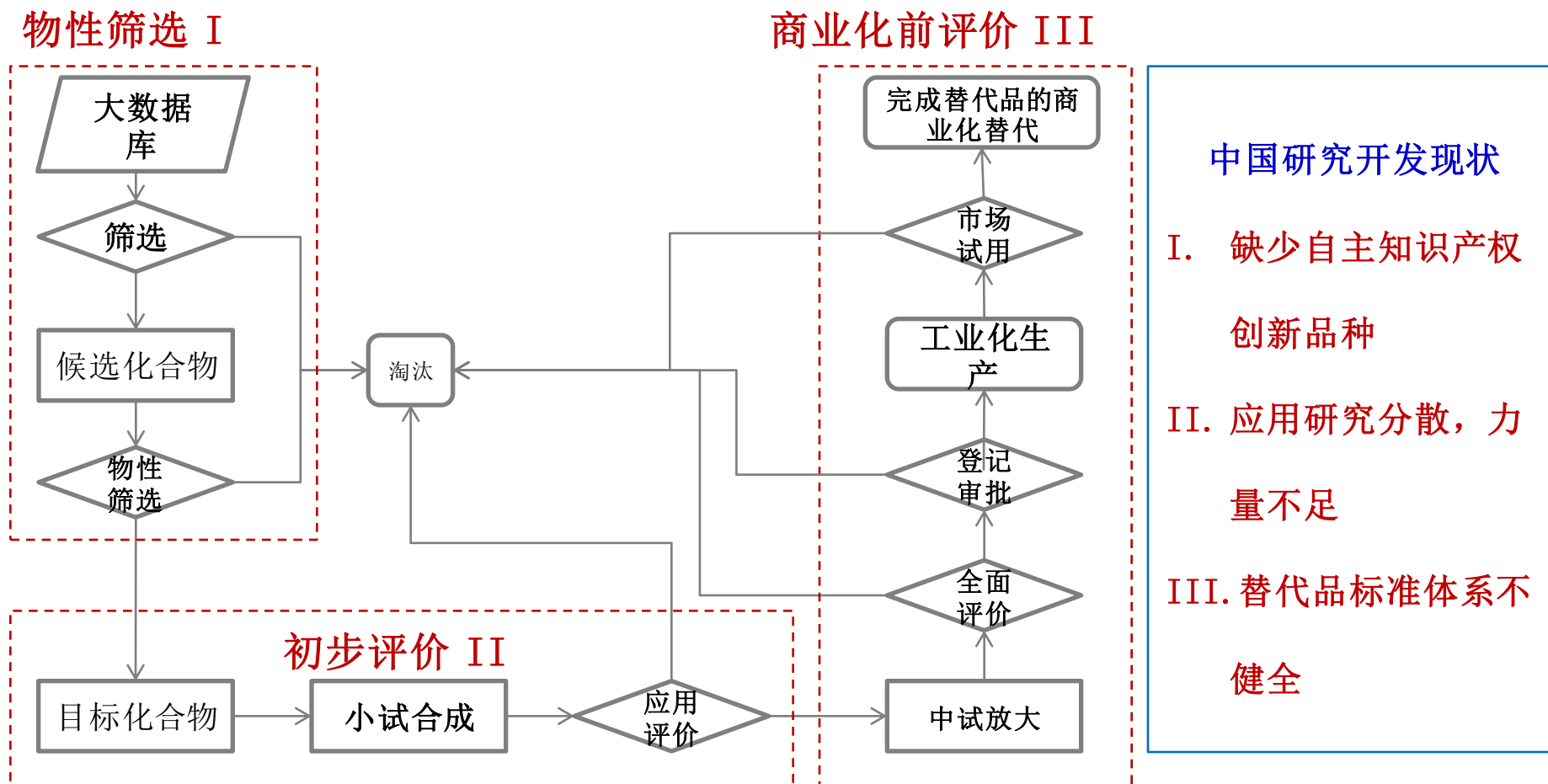
新一代制冷剂研发及专利状况



建议



- 加强低GWP值HFCs的应用，打破国外知识产权垄断
 - HFC-152a替代HFC-134a汽车空调的应用
 - HFC-161替代HCFC-22家用空调的应用
 - HFC-32替代HCFC-22、R410a家用、商用空调的应用
 - HFC-41低温制冷的应用
- 加强新制冷应用领域研究合作，开发具有自主知识产权的品种和应用技术
 - 电动汽车：低温热泵工质开发及其应用技术
 - 高温热泵：高温热泵工质及其应用技术
 - 热管理：动力锂电、发电机组。。。
- 上下游合作，建立完善我国制冷剂研究开发体系，争取制冷剂行业的国际话语权



- ◆ 位于浙江杭州，面对国家级湿地公园—西溪湿地
- ◆ 始建于1950年1月，前身为浙江化工试验所,诞生在浙江大学内，由我国化工教育先驱、化学工程奠基人李寿恒创办
- ◆ 浙江省成立最早、规模最大的科研院所，2008年进入中国中化集团
- ◆ 从事氟化工研究66年，建有含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室、国家消耗臭氧层物质（ODS）替代品工程技术中心两个国家级研究平台



- ◆ 含氟温室气体替代及控制处理国家重点实验室、国家消耗臭氧层物质（ODS）替代品工程技术中心依托单位，是国内ODS替代品研究开发最早、品种最全、开发能力最强的科研机构
- ◆ 完成多项国家科技攻关项目和省、部级项目，先后开发了17个替代品，其中11个实现产业化
- ◆ 参与国际保护臭氧层保护活动、主持国家氟化工“十二五”、“十三五”规划制定

研究方向

- 新一代环保氟碳产品开发
- 含氟温室气体资源化利用
- 新冷媒评价和应用技术开发
- 超高纯含氟电子气体
- 特种含氟单体合成

研发平台

- 应用催化室
- 特种气体实验室
- 新型替代品室
- 氟化催化剂室
- 气相氟化工艺室
- 产业技术提升室
- 替代品大气性能评估实验室

国家消耗臭氧层物质替代品
工程技术研究中心

中华人民共和国科学技术部

SKL

含氟温室气体替代及控制处理
国家重点实验室

State Key Laboratory of Fluorinated Greenhouse
Gases Replacement and Control Treatment

中华人民共和国科学技术部
The Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China





谢谢大家!