

绿皮书

2019

霍尼韦尔发泡剂解决方案

REPORT
ON ALTERNATIVES
OF BLOWING AGENTS

Honeywell

THE POWER OF **CONNECTED**

目录

TABLE OF CONTENT

导言 PREFACE 4

一、臭氧层空洞 OZONE DEPLETION 6

二、历史状况与法规进程 HISTORY & REGULATION 8

三、国内发泡剂淘汰历程 COUNTER MEASURE IN CHINA 12

四、HCFC-141b 替代方案 ALTERNATIVES 16

五、霍尼韦尔发泡剂介绍 HONEYWELL SOLUTION 20

结束语 SUMMARY 28

附录 APPENDIX 30

导言

PREFACE

2018年5月16日

美国科罗拉多州国家海洋和大气管理局的科学家斯蒂芬·蒙茨卡(Stephen Montzka)在《自然》杂志上发表了最新研究结果。研究显示,2002年至2012年间,大气中一氟三氯甲烷(CFC-11)的浓度以每年2.1ppt(万亿分之一)的速度稳定下降,但从2013年起,CFC-11的浓度下降速度开始放缓,低于预期速率;自2015年中到2017年中,CFC-11浓度下降速度为1.0ppt,比2002-2012年的下降速度减缓了50%。根据模拟分析,预估2012年以后,每年CFC-11的新增排放为13000吨。理论上来说,根据《蒙特利尔议定书》,CFC-11在2010年已经完全被淘汰,CFC-11浓度应在2010年以后加速下降。研究人员

试图从一些客观因素出发,分析CFC-11降速放缓的可能原因,例如天气状况、老建筑拆除、生产过程的副产物等,但这都与新增排放数据显示的情况不符。唯一合理的解释就是,有人在偷偷地非法生产和使用CFC-11。通过研究,初步确认CFC-11的排放源头来自东亚地区,但并未指出确切地点。

相关媒体报道

《纽约时报》2018年6月24日刊登的文章指出,中国山东兴福镇有许多小工厂无视禁令,仍在非法使用CFC-11发泡剂生产冰箱和建筑用泡沫保温材料。英国环境调查机构(EIA)2018年7月

8日发布的调查报告指出,中国的聚氨酯(PU)硬泡行业仍在广泛使用违禁的CFC-11作为发泡剂,应是CFC-11排放的主要来源。EIA调查人员联系了21家中国聚氨酯相关企业,实地走访了多家组合料工厂和泡沫生产企业,参观了部分储存仓库,其中来自10个省市的18家企业均表示自己“绝大多数产品(70%-100%)在生产过程中使用了CFC-11”,甚至有部分企业还将含CFC-11的白料出口到国外。这些企业的管理人员声称,使用CFC-11在整个中国的聚氨酯硬泡行业都十分普遍,因为价格便宜,并且泡沫质量更好。EIA还据此估算出中国在2012-2017年期间,CFC-11的排放量约为10307-12165吨,这与此前斯蒂芬·蒙茨卡在论文中估计的13000吨非常接近。至此,大气中CFC-11排放的责任矛头都指向了中国。

报道发表后,中国政府和企业迅速采取行动。

2018年7月19日,中国家电协会发函,要求冰箱、冷柜、热水器等产品的生产企业对自身采购加强管理,对相关代工工厂及出口产品订单生产采购发泡剂或组合聚醚(白料)加强监督,积极开展自查工作,严格杜绝使用CFC-11作为保温材料发泡剂,倡导家电企业为维护国家和行业环保形象主动开展相应工作,为全球环境保护事业继续承担相应社会责任。生态环境部新闻发言人刘友宾7月26日指出,生态环境部对包括CFC-11在内的消耗臭氧层物质(ODS)非法生产和使用采取零容忍态度,一旦发现任何中国境内企业非法生产、销售和使用CFC-11,都将依法坚决打击,追究其法律责任。

一、臭氧层空洞

OZONE DEPLETION

臭氧层是大气层的平流层中臭氧浓度最高的部分，臭氧浓度随纬度、季节和天气等变化而不同。太阳辐射透过大气层射向地面时，紫外辐射在高空被臭氧吸收，对大气有增温作用，同时保护了地球上的生物免受远紫外辐射的伤害，透过的少量紫外辐射有杀菌作用，对生物大有裨益。

然而 20 世纪 70 年代初期，大气科研人员就发现，地球臭氧浓度有逐渐减弱的趋势。1985 年，英国南极考察队报告称，他们从 1977 年起就发现南极上空存在臭氧层空洞现象。这一报告引起世界各国的震惊和关注，要求保护臭氧层的呼声高涨。

1974 年，墨西哥科学家马里奥·莫利纳 (Mario Molina) 和美国科学家弗兰克·罗兰 (Frank Rowland) 首先提出，当时正在大量生产和使用的氯氟烃化合物 (CFCs)，化学性能稳定，大气寿命长，不易在对流层内分解，进到扩散至平流层。当 CFCs 上升到平流层后，受到短波紫外线的照射，分解出氯自由基，这些自由基可以从臭氧分子 (O₃) 中夺取一个氧原子，使 O₃ 变成普通的氧分子 (O₂)；而形成的氧化氯 (ClO) 很不稳定，与另一个氧原子结合，使氯自由基再次游离出来，又可以重复上述反应，因此一个氯自由基能够消耗成千上万个臭氧分子。随着时间推移，平流层的臭氧量急剧减少，臭氧层越来越薄甚至形成臭氧层空洞。

除了 CFCs 以外，还有很多种用于工业生产的化合物

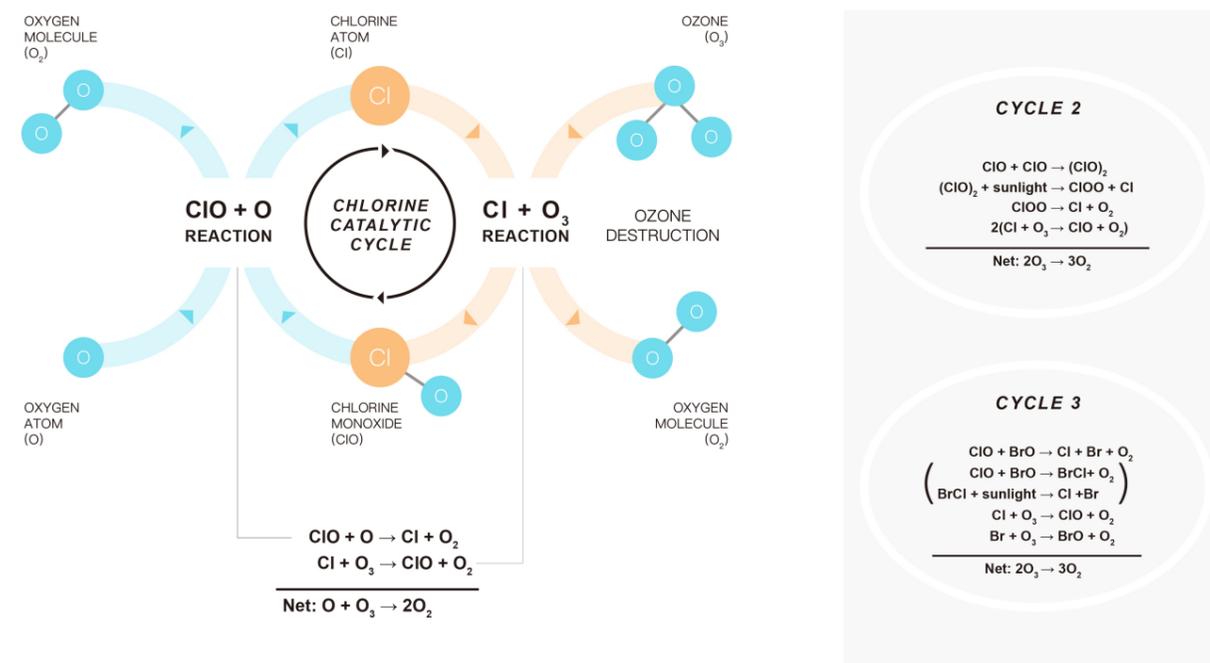


图 1. 氯自由基和溴自由基对臭氧分子的破坏机理

能与臭氧发生类似的自由基反应，进而破坏臭氧层，它们被统称为“消耗臭氧层物质” (Ozone-Depleting Substances, 简称 ODS)。科学家还用“臭氧消耗潜能值” (Ozone Depletion Potential, 简称 ODP) 来衡量 ODS 对大气臭氧的破坏能力，并规定以“臭名昭著”的 CFC-11 的 ODP 值作为基准值 1，其他物质的 ODP 是相对于 CFC-11 的比较值，ODP 值越大，表明消耗臭氧的能力越强。

臭氧层被破坏后，其吸收紫外线的能力大为降低，人类遭受过量紫外线辐射的机会大大增加。过量紫外线辐射会破坏人体免疫系统，细胞的自身修复能力减弱，导致皮肤发生弹性组织变性、角质化甚至癌变，也会诱发各种眼科疾病，如白内障、角膜肿瘤等。过量紫外线辐射

还会引起某些植物的化学组成发生变化，影响农作物在光合作用中捕获光能的能力，造成植物获取的营养成分减少，生长速度减慢，影响农产品的产量和质量。此外，臭氧层变薄使紫外线穿过臭氧层直接进入更深的海洋，导致构成海洋食物链基础的单细胞生物大幅减少，并给浮游生物造成严重的遗传损害。紫外辐射还会对鱼、虾、蟹及两栖类动物的早期发育产生危害，最严重的结果是导致其繁殖能力下降和幼体发育不全。

平流层中的臭氧分子能有效吸收来自太阳的紫外线，使我们免受皮肤癌、白内障及免疫系统伤害，还能保护陆地上的植物、单细胞生命体和水生生物系统。由于臭氧对地球的生命十分重要，人类组建了全球性的陆地臭氧观察站，监测大气中的臭氧含量。

二、历史状况与法规进程

HISTORY & REGULATION

20 世纪 70 年代中期以来，联合国环境规划署 (UNEP) 主持了臭氧层研究计划，并召开了一系列保护臭氧层的国际会议。

1976 年 4 月，UNEP 第一次讨论了臭氧层破坏问题，1977 年 3 月召开了臭氧层专家会议，通过了第一个“关于臭氧层行动的世界计划”。上世纪 80 年代，科学家在南极上空发现“臭氧层空洞”，世界各国才认识到臭氧层遭破坏的严重性。1985 年 3 月，在奥地利首都维也纳举行的“保护臭氧层外交大会”上，21 个国家签署了《保护臭氧层维也纳公约》（简称《维也纳公约》）。《维也纳公约》是一个支持科学研究及信息交换的框架协定，为全球保护臭氧层的国际行动奠定了重要的法律基础。

1987 年 9 月，UNEP 在加拿大蒙特利尔召集国际会议，40 多个国家的代表参会，其中 24 个国家签署了有关限制 ODS 使用的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》（简称《蒙特利尔议定书》），该议定书规定，受控制的消耗臭氧层物质有两类，共 8 种，其中第一类 5 种（CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、CFC-115），第二类 3 种（哈龙

1211、哈龙 1301 和哈龙 2402）。

议定书主要规定控制这些物质的生产量和销售量，同时制定了有关国家废除 CFCs 等 ODS 的时间表。此后，又有一些国家陆续加入该协议。鉴于调查结果表明臭氧层的破坏程度比制定《蒙特利尔议定书》时所估计的更为严重，UNEP 在 1990 年的伦敦会议、1992 年的哥本哈根会议及 1995 年的维也纳会议上进行了补充和修正。

《蒙特利尔议定书》先后将六大类 96 种 ODS 列入受控物质清单，同时针对不同物质以及发达国家与发展中国家的不同情况分别制定了明确的淘汰时间表，逐步削减并最终淘汰受控物质的生产、使用和进出口。发达国家已于 1996 年 1 月 1 日起完全停止 CFCs 的生产和消费，发展中国家也于 2010 年 1 月 1 日起完全停止 CFCs 的生产和消费，中国将完全停止 CFC-11 生产和消费的日期提前至 2008 年 1 月 1 日。

在 CFCs 淘汰的过程中，氢氟氯烃类化合物 (HCFCs) 是过渡替代方案，虽然 HCFCs 对臭氧层的破坏力较 CFCs 大大减弱，但对臭氧层仍有破坏作用 (ODP>0)，因此《蒙特利尔议定书》对 HCFCs 的生产和使用做出以下限制：发达国家自 1996 年起冻结，其基线水平 = HCFCs 消费量 (1989 年) + 2.8% CFCs 消费量 (1989 年)，使用上限基本以此为基准，并按照百分比淘汰的方式衡量淘汰进展，2004 年削减基线水平的 35%，

2010 年削减基线水平的 65%，2015 年削减基线水平的 90%，2020 年削减基线水平的 99.5%，2030 年全部淘汰；对于包括中国在内的发展中国家，2013 年将行业消费量冻结在 2009 年和 2010 年的平均消费水平，即基线水平，2015 年削减基线水平的 10%，2020 年削减基线水平的 35%，2025 年削减基线水平的 67.5%，2030 年削减基线水平的 97.5%，2040 年全部淘汰 HCFCs，具体淘汰时间表如图 2。

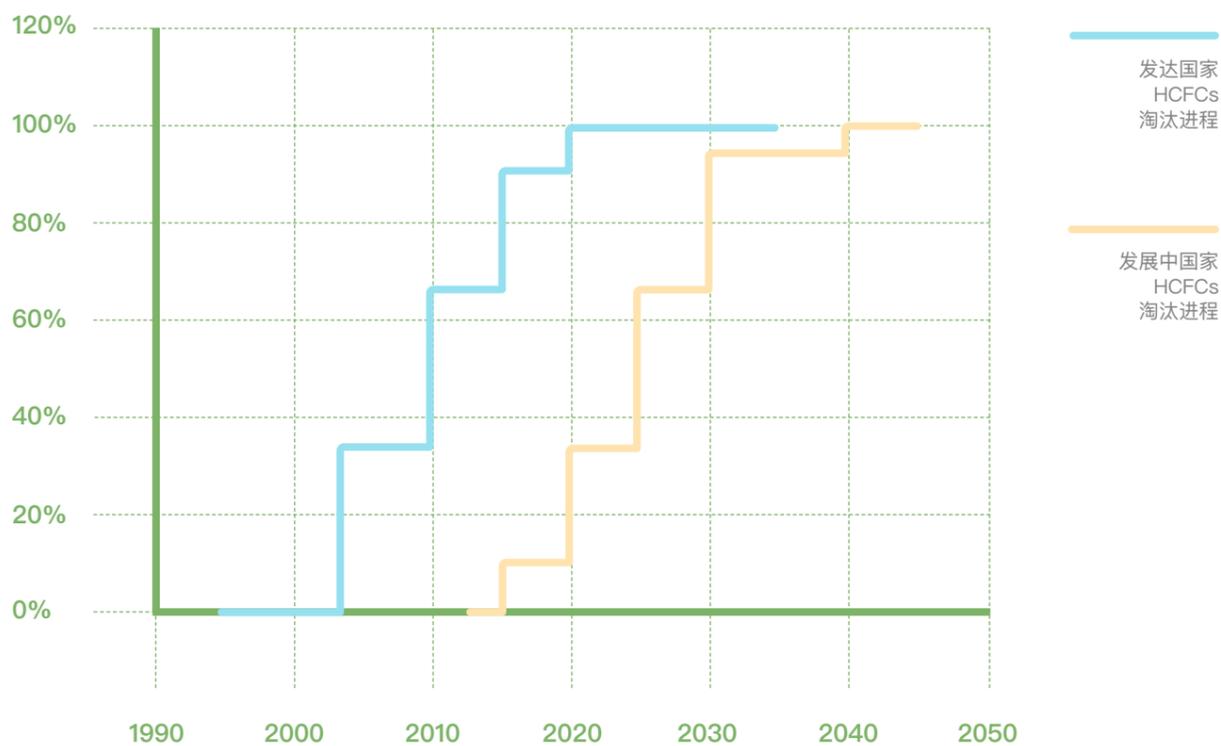


图 2. HCFCs 淘汰进程

基加利修正案

2016 年 10 月 15 日，《蒙特利尔议定书》缔约方在卢旺达首都基加利达成旨在管控氢氟氯烃类 (HFCs) 排放的基加利修正案。在本次会议上，联合国工业发展组织 (UNIDO) 官员重点介绍了该修正案对产业带来的影响。

根据基加利修正案的内容，HFC-134、HFC-134a、HFC-R143、HFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-227ea、HFC-152a 等共计 18 种 HFCs 物质均将面临削减。不仅如此，HFC 的混合物虽然不在受控名单中，但只要混合物中含有名单中的受控物质，那么该混合

物也需遵照基加利修正案的时间表进行削减。

按照基加利修正案设置的时间表，大部分发达国家需要从 2019 年开始削减 HFCs，到 2029 年将削减 70%；以中国为代表的大部分发展中国家将从 2024 年开始冻结 HFCs 的消费量，并从 2029 年启动削减；印度、巴基斯坦等小部分发展中国家则从 2028 年开始冻结，于 2032 年开始削减。基加利修正案促使全球更加关注低全球变暖潜能值 (Global Warming Potential, 简称 GWP) 的替代技术，尤其是对于出口占据较高份额的中国企业来说，基加利修正案是一个机遇。

1 第 2 条款国 (发达国家) HFC 限控时间表 (1)	
HFC 基线年	2011-2013 年
基线值	以 CO2 为单位的 100% 的 HFC 三年均值 (2011-2013) +15% HCFC baseline HCFC baseline=1989 年的 HCFC+1989 年的 2.8% 的 CFCs
限控时间表 (相对基线值的削减比例)	2019 ——— 10% 2024 ——— 40% 2029 ——— 70% 2034 ——— 80% 2036 ——— 85%
适用于美国、欧盟、日本、加拿大、澳大利亚、挪威、瑞典等主要发达国家	

图 3

2 第 2 条款国 (发达国家) HFC 限控时间表 (2)	
HFC 基线年	2011-2013 年
基线值	以 CO2 为单位的 100% 的 HFC 三年均值 (2011-2013) +25% HCFC baseline HCFC baseline=1989 年的 HCFC+1989 年的 2.8% 的 CFC
限控时间表	2020 ——— 5% 2025 ——— 35% 2029 ——— 70% 2034 ——— 80% 2036 ——— 85%
仅适用于俄罗斯、白俄罗斯、哈萨克斯坦、塔吉克斯坦、吉尔吉斯斯坦	

图 4

3 第 5 条款国 (发展中国家) HFC 限控时间表 (1)	
HFC 基线年	2020-2022 年
基线值	以 CO2 为单位的 100% 的 HFC 三年均值 (2020-2022) +65% HCFC baseline HCFC baseline=2009-2010 的 HCFC 的均值
限控时间表	2024 ——— 冻结在基线以下 2029 ——— 10% 2035 ——— 30% 2040 ——— 50% 2045 ——— 80%
仅适用于包括中国在内的大多数发展中国家	

图 5

4 第 5 条款国 (发展中国家) HFC 限控时间表 (2)	
HFC 基线年	2024-2026 年
基线值	以 CO2 为单位的 100% 的 HFC 三年均值 (2024-2026) +65% HCFC baseline HCFC baseline=2009-2010 的 HCFC 的均值
限控时间表	2028 ——— 冻结在基线以下 2032 ——— 10% 2037 ——— 20% 2042 ——— 30% 2047 ——— 85%
适用于印度、沙特、巴基斯坦、科威特、巴林、伊朗、伊拉克、阿曼、卡塔尔、阿联酋	

图 6



三、国内发泡剂淘汰历程

COUNTER MEASURE IN CHINA

中国于 1991 年正式加入《蒙特利尔议定书》，2003 年加入《蒙特利尔议定书》伦敦修正案和哥本哈根修正案，承诺在 2010 年完成 CFC 的淘汰，并于 2007 年提前完成了淘汰工作。

发泡剂作为 CFCs 的主要应用领域之一，在 CFC-11 淘汰的过程中，部分企业选择将环戊烷作为替代方案，但大部分聚氨酯硬泡生产企业选用一氟二氯乙烷（HCFC-141b）作为过渡性替代方案。

在 HCFC 系列产品中，HCFC-141b 的 ODP 最高（ODP=0.11），是蒙特利尔多边基金执委会（简称执委会）鼓励优先淘汰的 HCFC 产品。2008 年 7 月，执委会第 55 次会议批准了中国聚氨酯泡沫行业 HCFC

淘汰管理计划（HPMP）编制项目，标志着中国聚氨酯泡沫行业 HCFC-141b 替代工作正式启动。2011 年，第 64 次和 65 次蒙特利尔多边基金执委会会议批准了中国聚氨酯泡沫、挤出聚苯乙烯（XPS）泡沫、房间空调器、工商制冷、制冷维修和能力建设、清洗等 6 个消费行业第一阶段 HCFC 淘汰计划及一个总体淘汰战略，批准项目资金 2.7 亿美元，淘汰 HCFC 约 3377 ODP 吨；聚氨酯泡沫行业获批资金 7300 万美元，世界银行为国际执行机构。

按照计划，中国聚氨酯泡沫行业 2013 年将把 HCFC-141b 的消费量削减至基线水平，基线水平为 2009 年和 2010 年消费量的平均值 49020 吨。根据获批的 HPMP，2013 年和 2015 年中国聚氨酯泡沫行业 HCFC-141b 消费量应分别控制在 5392.2 ODP 吨（49020 吨）和 4449.6 ODP 吨（40451 吨），即在 HPMP 第一阶段，实现基线水平 17.5% 的淘汰量。HPMP 第一阶段涉及的行业主要包括冰箱冷柜、冷藏集装箱及电热水器，符合蒙特利尔多边基金执委会要求的企业可以申请多边基金赠款，用以使用环戊烷或水作为发泡剂。除了在涉及淘汰的三个子行业企业中开展淘汰活动，其他子行业（太阳能、管道、板材等）也开展示范项目，为后续淘汰活动积累经验。第一阶段，国内共有 57 家聚氨酯泡沫生产企业签署淘汰合同，其中 17 家企业选择全水发泡技术，40 家企业选择环戊烷发泡技术。此外，执委会还资助了 6 个组合聚醚企业，帮助其进行预混环戊烷能力的建设，降低下游企业采购环戊烷预混体系的安全风险。

在技术替换的同时，环境保护部（现生态环境部）2009 年 10 月发布了《关于严格控制新建使用含氢氯氟烃生产设施的通知》，自此时起，中国国内新建工厂将不允许再使用 HCFC-141b 作为发泡剂。2010 年

国务院发布了《消耗臭氧层物质管理条例》，对消耗臭氧层物质的生产、销售、使用及进出口做了全面规定。自 2013 年 8 月起，HCFC-141b 年使用量 100 吨以上的消费企业需每年 10 月 31 前向环保部提交下一年度的消费配额申请；年使用量 100 吨以下的企业应向当地省级环保部门备案。

2014 年，第 73 次多边基金执委会会议批准了中国聚氨酯泡沫、XPS 泡沫、清洗、房间空调器、工商制冷、制冷维修和能力建设等六个消费行业第二阶段淘汰计划，以及一个总体淘汰战略。并且中国 PU 行业 HCFC-141b 第二阶段淘汰计划于 2016 年 12 月获得蒙特利尔多边基金执委会第 77 次会议批准，聚氨酯泡沫行业需在 2026 年完成 HCFC-141b 的完全淘汰，涉及的子行业包括太阳能热水器、热泵热水器、保温管道、鞋材、板材及自结皮等。其中，优先考虑太阳能热水器和保温管道两个行业，在 2020 年完成淘汰；喷涂行业由于替代方案较少，计划于 2026 年完成淘汰；除喷涂外的其他子行业，2025 年完成淘汰。对于替代技术的选择，除了 HPMP 第一阶段推荐的碳氢类发泡剂和全水发泡以外，针对第二阶段下游企业的实际情况，氢氟烯烃发泡剂（HFO）类的产品也可作为替代方案，获得多边基金执委会的赠款。

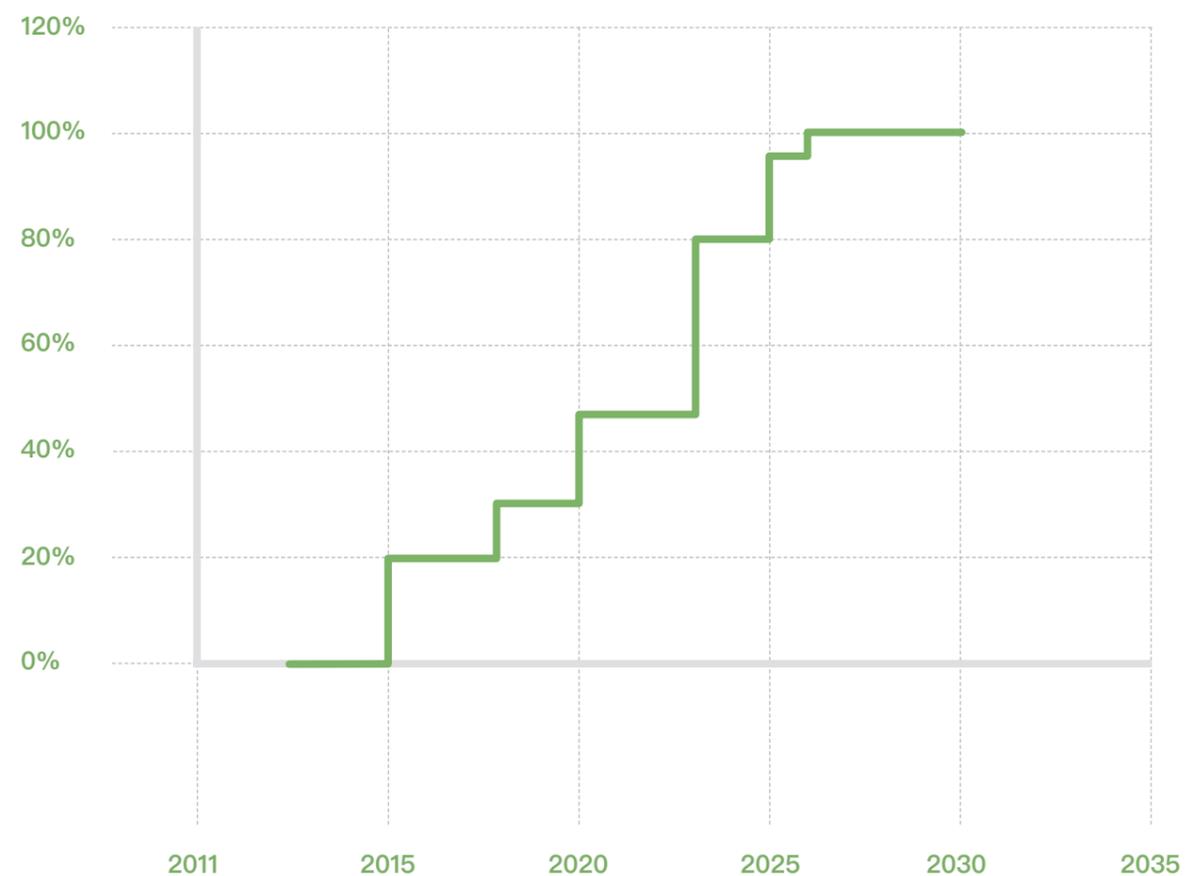


图 7. 中国 HCFC-141b 淘汰进程

四、HCFC-141b 替代方案 ALTERNATIVES

随着 HCFC-141b 淘汰进程的加快，生态环境部环境保护对外合作中心对 HCFCs 淘汰替代技术的选择建议是环保、低碳、安全、经济，即对臭氧层无破坏；低全球变暖潜值（GWP），保温性能好，能效高；生产符合安全标准；性价比高，原料成本和生产成本能被市场所接受。

目前，市场上 HCFC-141b 的主要替代技术有烷烃发泡剂（HC）、氢氟烃发泡剂（HFC）、氢氟烯烃发泡剂（HFO）、全水发泡、液态二氧化碳、甲酸甲酯和甲缩醛等。

发泡剂名称	沸点 (°C)	ODP	GWP (100年, CO ₂ =1)	25° C 气体 K 值 (mW/ (m.K))	分子量 (g/mol)	爆炸极限 (%)
CFC-11	24	1	4660	8.4	137	无
HCFC-141b	32	0.11	782	9.7	117	无
环戊烷	49	0	~11	12	70	1.4-8.7
正戊烷	36	0	~11	15	72	1.4-7.8
HFC-245fa	15	0	858	12.2	134	无
HFC-365mfc	40	0	804	10.5	148	3.8-13.3
HFO-1233zd (E)	19	~0	1	10.2	130	无
HFO-1336mzz	33	0	2	10.7	164	无
二氧化碳	-78	0	1	16.3	44	无
甲酸甲酯	31.3	0	~0	10.7	60	5-23
甲缩醛	42	0	~0	~11	76	2.2-19.9

表 1. 主要发泡剂的物性参数比较

HCFC-141b 替代方案

1 烷烃发泡剂

烷烃发泡剂是替代 CFC-11 和 HCFC-141b 的主流替代技术，其中最常用的包括环戊烷 (CP)、正戊烷 (NP) 和异戊烷 (IP)。烷烃发泡剂的主要优点是环境友好，零 ODP，低 GWP，来源充足，价格较低，产品隔热性能较好。

但烷烃发泡剂最大的缺点是易燃易爆，替代后安全隐患增加，需要对发泡设备和生产环境进行防爆技术改造，投资大，并且后期生产运营成本高，要求企业有较好的管理水平以保证生产安全。除了安全问题以外，与 HCFC-141b 相比，烷烃发泡剂的分子量较小、气相导热系数高、强极性，会造成发泡流动性差，与白料的相容性差，泡孔结构差，泡沫导热系数变差和泡沫阻燃难度增大等问题，这给聚氨酯组合料的配方开发带来了巨大挑战。

目前烷烃类发泡剂主要被一些大中型聚氨酯发泡企业所采用，主要应用于冰箱、冰柜、冷藏集装箱、电热水器、太阳能热水器、PU 板材等行业，它们可以利用规模效应来抵消投资和安全管理所带来的成本上升。而对于许多小型企业来说，由于设备投资大，安全管理难度大，烷烃发泡剂并非它们的最佳选择。此外，由于喷涂的工艺特殊，烷烃发泡剂也不适用于该行业。为了改善聚氨酯泡沫的保温性能，企业通常会采用 HFC、HFO 与烷烃发泡剂进行共混发泡，目前 HFC-245fa 和 HFO-1233zd(E) 与环戊烷的共混发泡技术在冰箱和冷柜生产中得到了大规模应用。

2 全水发泡

水发泡剂属于化学发泡剂，即利用水和异氰酸酯反应生成的二氧化碳 (CO₂) 发泡剂，水的 ODP 值为零，GWP 值极低，来源丰富，价格低廉，而且全水泡沫制备工艺简便，对设备的要求很低，应该是最环保的发泡剂。

但全水泡沫也存在许多不足：CO₂ 热导率较高，泡沫保温性能较低，要达到相同的保温效果，需要增加泡沫的厚度，增加应用成本；CO₂ 扩散速度快，泡沫尺寸稳定性差；全水发泡体系粘度太大，流动性能不好，容易造成发泡不均匀，影响绝热性及其他物理力学性能；全水发泡消耗的异氰酸酯增多，生产成本提高，同时生成大量脲键使泡沫发脆，泡沫粘结性差。

因此全水发泡应用于聚氨酯硬泡中，只能局限于对保温性能要求不高的情况，且泡沫密度需要有一定的提高，典型的应用包括管道、太阳能热水器和喷涂保温等。此外，由于全水发泡安全环保，更适用于一些中小型企业。

3 HFC 发泡剂

目前在聚氨酯泡沫中，常用的 HFC 发泡剂主要有 HFC-245fa 和 HFC-365mfc/HFC-227ea，其中 HFC-245fa 在美国、日本和中国等国家大规模使用，而 HFC-365mfc/HFC-227ea 则主要在欧洲国家使用。

HFC 发泡剂的环保性和安全性好，ODP 为 0，不燃，低毒；气相导热系数低，与多元醇相容性好，使聚氨酯泡沫的保温性能绝佳。但由于其全球变暖潜能值 (GWP) 较高，基

ALTERNATIVES

5 其他发泡剂

除以上几种替代技术以外，还有液态二氧化碳、甲酸甲酯和甲缩醛等发泡剂，但这些都是非主流技术，应用较少。

液态二氧化碳具有 ODP 值为 0、GWP 值为 1、价廉易得和发泡效率高等特点，其发泡原理和物理发泡剂相同，而最终制得的泡沫和全水发泡类似。但由于液态二氧化碳的沸点非常低 (-78℃)，使用起来仍然非常困难，需要对发泡设备进行较大幅度改造，增加整套储存、计量、输送装置，使用新的混合头。液态二氧化碳与全水发泡具有相同的缺点：泡沫制品闭孔率低、绝热性能差，在中国高保温要求的硬泡市场难以推广，很难成为主流的 HCFC-141b 替代技术。目前液态二氧化碳主要应用于喷涂，作为辅助发泡应用。

甲酸甲酯 ODP 值为 0，GWP 值也比较低，发泡效率高，气相导热系数低，与多元醇相容性好，生产工艺比较简单，价格相对较低，可作为聚氨酯泡沫塑料的物理发泡剂。但甲酸甲酯闪点较低，易燃，在使用时和制备高阻燃聚氨酯泡沫时带来困难；作为良溶剂对聚氨酯材料具有溶胀性和增塑性，泡沫稳定性差；易水解产生酸，对组合料的稳定性有影响，并且有可能会腐蚀机器设备。

甲缩醛 ODP 值为 0，GWP 值也比较低，与多元醇有良好的相容性，化学性质较稳定，不易水解。但甲缩醛跟甲酸甲酯一样，闪点较低，易燃，在使用时和制备高阻燃聚氨酯泡沫时带来困难；具有刺激性气味以及一定的毒性，目前应用研究较少。

加利修正案也明确了对 HFC 的削减。作为过渡性质的替代技术，多边基金目前在政策上对 HFC 不支持，但也不禁止。HFC 供应规模比 HCFC-141b 小，价格比 HCFC-141b 高，企业用其替代 HCFC-141b，仍然有成本压力。

HFC 在发达国家有十多年的成熟应用经验，是 HCFC-141b 主要替代技术之一，特别是其不燃不爆的特性，对于许多中小型企业来说仍不失为非常好的选择。其中 HFC-245fa 发泡剂，由于其沸点低，发泡流动性好，泡沫强度高，既能降低泡沫密度，又能改善泡沫保温性能，使用 HFC-245fa 与环戊烷共混发泡，在中国的冰箱和冷柜生产行业中得到了广泛应用。

4 HFO 发泡剂

HFO 发泡剂是近几年开发出来的第四代氟类发泡剂，它是分子结构中含双键的烯烃结构，目前聚氨酯泡沫行业的 HFO 发泡剂主要有 HFO-1233zd(E)、HFO-1234ze 和 HFO-1336mzz。

HFO 发泡剂环保性好，对臭氧层无影响，GWP 值非常低，使用方便，且泡沫性能优异，同时不存在易燃易爆等安全问题，为聚氨酯泡沫企业提供了一个全新的技术解决方案。

目前北美、欧盟、日本等国家及地区在推进 HFC 的淘汰，发展中国家也遵循基加利修正案，将逐步削减 HFC 的使用量，HFO 发泡剂因其安全、环保、高效的特点，是 HFC 发泡剂理想的替代方案。由于 HFO 发泡剂还能改善泡沫的流动性和保温性能，HFO 和 HFO / 烷烃共混发泡技术在家电和板材行业的使用也越来越广泛。

五、霍尼韦尔发泡剂介绍

HONEYWELL SOLUTION



霍尼韦尔是全球领先的发泡剂领导者，数十年来一直致力于开发安全、环保、高效的发泡剂，目前在销售的发泡剂有第三代发泡 Enovate® 245fa(HFC-245fa)，第四代发泡 Solstice® LBA[Liquid Blowing Agent, HFO-1233zd(E)] 和 Solstice® GBA[Gas Blowing Agent, HFO-1234ze(E)]。其中 Enovate® 245fa 已于 2014 年在江苏省太仓市投产，而最新一代发泡剂 Solstice® LBA 也即将在太仓投产。

HFC-245fa 为五氟丙烷，是原美国联信 (Allied Signal, 后与霍尼韦尔合并) 在 20 世纪 90 年代研发的第三代氟类发泡剂，并于 2002 年正式商业化生产，商品名为 Enovate® 245fa。Enovate® 245fa 的环保性好，ODP 值为 0；使用安全，没有可燃性，泡沫生产设备不需防爆改造；保温性能好，能有效降低聚氨酯泡沫的导热系数；与多元醇相容性好，发泡流动性好，泡沫强度高，可降低泡沫密度，以节省原料成本。

Solstice® LBA 是霍尼韦尔在 2011 年正式商业化生产的第四代 HFO 发泡剂，它继承了 Enovate® 245fa 的所有优点，且更环保，GWP 值仅为 1，与二氧化碳相当；保温性能更佳，导热系数比 Enovate® 245fa 泡沫更低。而 Solstice® GBA 是霍尼韦尔近几年推出的气体发泡剂，可以在聚氨酯泡沫中用于替代 HFC-134a 和液态二氧化碳，同时也可在 XPS 板生产中用于替代 HCFC-22 和 HCFC-142b。

霍尼韦尔的发泡剂安全、环保、高效且使用方便，在聚氨酯行业的各种应用中使用广泛。



热水器

电热水器行业是中国聚氨酯泡沫行业 HCFC 淘汰计划第一阶段涉及的三个子行业之一，中国年产电热水器约 3000 万台，消耗 HCFC-141b 3000 吨左右。

为保证 HCFC-141b 淘汰活动的顺利进行及行业间公平竞争，践行绿色发展理念，2017 年 8 月，中国家用电器协会家用电热水器专业委员会发出《践行 HCFC-141b 淘汰，共筑绿色热水器行业》倡议书，促进电热水器生产企业尽快淘汰 HCFC-141b。2017 年 12 月 25 日，专委会秘书处发函征集响应的企业，并将使用结点定为 2018 年 3 月 31 日。征集函发出后，获得响应企业共计 18 家，其中 16 家企业承诺在 2018 年 3 月 31 日前全面停止使用 HCFC-141b，改用环保型发泡剂；2 家企业承诺 2018 年 3 月 31 日可完成部分切换，并承诺在 2018 年 12 月底前全部淘汰 HCFC-141b 发泡剂。这 18 家企业均是电热水器大中型制造商，对整个行业的切换起到了引领作用，目前整个行业已经全部切换完成。

环戊烷价格低廉，一直是蒙特利尔议定书多边基金支持的首选淘汰方案。但环戊烷属于烷烃，易燃易爆，使用其作为发泡剂，需要对发泡设备做防爆升级，并加强现场通风及安全管理。另一方面，使用环戊烷制成的泡沫，保温性能较差，若要满足与 HCFC-141b 体系相同的保温效果，需要增加保温层的厚度。如果电热水器产品能效余量较小，则要考虑加厚聚氨酯保温层，这不仅会增加泡沫原料的使用量，且原有零部件都需重新设计开模，将带来一系列的成本上升。环戊烷本身分子较小，与含氟类发泡剂相比，泡沫导热系数衰减更快。出厂时能效达标的电热水器产品，进入市场流通数月后，能效抽查时也有不达标的情况发生，其中就有泡沫保温性能变差的影响，对于环戊烷体系而言，这种现象发生的几率将会增加。

霍尼韦尔的发泡剂产品 Enovate® 245fa 及 Solstice® LBA 均不可燃，且在等比例替代 HCFC-141b 时，泡沫保温性能相当，是电热水器行业 HCFC-141b 替代的理想方案之一。目前国内部分电热水器制造企业由于场所受限，无法采用环戊烷发泡方案，故退而选用 Enovate®

245fa 发泡方案，过去近两年里，现场发泡设备未进行防爆升级改造，工艺及产品设计亦无需做出调整。对于接受多边基金赠款选用环戊烷技术的企业，亦可考虑环戊烷 / Enovate® 245fa 或环戊烷 / Solstice® LBA 混合发泡技术，这将改善泡沫的保温性能，同时有利于减缓泡沫导热系数衰减速度，降低出厂后能效抽检不合格的风险。目前，仅广东省佛山市顺德区已有约十家电热水器生产企业正在使用环戊烷 / Enovate® 245fa 混合发泡方案。

喷涂

聚氨酯喷涂泡沫因其便利的施工方式，在建筑保温领域应用广泛。中国现有喷涂施工企业约 500 多家，主要使用 HCFC-141b 作为喷涂体系的发泡剂。根据中国 HCFC-141b 第二阶段淘汰计划，喷涂行业将于 2026 年完全淘汰 HCFC-141b。

由于喷涂是移动式现场发泡，无法使用戊烷等可燃性发泡剂作为替代方案，欧美国家在替代 HCFC-141b 时，普遍使用 HFC-245fa 或者 HFC-245fa 与 HFC-365mfc 的混合物，其泡沫保温效果和物理性能与 HCFC-141b 体系大体相当。对于中国来讲，也可使用此方案，但 HFC 类产品仍存在 GWP 值较高的问题，根据基加利修正案的约定，中国将从 2024 年开始冻结 HFC 类产品的使用量，如果下游企业使用此方案将面临二次淘汰。

国外也有全水体系喷涂的应用案例，但主要是低密度泡沫，用于建造美式别墅，对于保温性能和力学强度要求并不高。而国内建筑普遍为高层或多层，保温方式多为外保温，对泡沫阻燃有较高要求。若要开发出满足国内阻燃标准的全水配方，需要较高成本及技术能力。

Solstice® LBA, GWP 值低，可满足国内最新环保要求，现已列入国内 HCFC-141b 替代推荐名录，使用其作为替代品可申请多边基金赠款。该产品与原料多元醇相容性好，制得泡沫的力学性能及保温性能与 HCFC-141b 体系相当，根据国内示范项目现场施工试验，施工工艺基本不需做调整。

板材

中国的聚氨酯保温板材行业是 HCFC-141b 使用量较大的一个行业，在 HCFC-141b 淘汰的第一阶段，环保部优先资助大中型板材企业淘汰 HCFC-141b，而第二阶段的目标是在 2025 年全面禁止 HCFC-141b 在聚氨酯保温板材行业中的应用。针对不同客户的实际需求，霍尼韦尔提供了不同的解决方案。

其中“141b+245fa”共混发泡只是个短期方案。部分聚氨酯保温板材生产企业，由于地域、技术和 HCFC-141b 供应不足等因素，无法迅速升级，可在短期内选择“141b+245fa”共混发泡方案。此方案可解决过渡期 HCFC-141b 供应不足的问题，并且配方体系不需做大的调整，操作简单方便。同时，此方案在降低投料密度的情况下，泡沫压缩强度还可以提高约 20%，真正做到既降低成本，又改善泡沫性能。此方案曾在常州晶雪商业化使用，目前也已被天丰集团采纳。

“LBA+水”方案，由于其对臭氧无破坏、GWP 值极低、保温效果好、阻燃性能好等优点，受到环保部门的青睐，目前使用 HFO（含 Solstice® LBA）发泡剂方案，可以申请多边基金的资助，用于补偿 HFO 发泡剂带来的原料成本增加。Solstice® LBA 将于 2018 年底实现国产化，这将极大改善国内的供应状况，同时降低物流、关税、仓储等成本，有利于价格下调。采纳此方案，设备不需要防爆升级，还可以满足芯材 B1 的防火要求，K 值（传热系数）比正戊烷体系低约 8%，能耗更低。如果像欧美标准一样，采用更科学的 R 值（热阻值，等于 K 值除以泡沫厚度）来反映板材的保温性能，Solstice® LBA 可以在降低发泡板材厚度的情况下，达到与正戊烷发泡板材同样的保温性能，如此可以平衡发泡剂更换带来的成本上升。目前在中国，Solstice® LBA 已于 2015 年在冷藏集装箱行业（非连续板材）正式使用；而在连续板材应用中，常州晶雪已使用 Solstice® LBA 发泡剂，成功开发出芯材 B1 的高阻燃板材，为国内首创。

“戊烷”方案一直以来是 HCFC-141b 的主要替代方案，可以获得多边基金的资助用于设备改造等。戊烷发泡方案虽

然原料成本低，但日常运营、设备维护、人员培训等费用与 HCFC-141b 相比会大幅增加。在泡沫性能方面，戊烷发泡板材目前很难满足芯材 B1 的防火要求，而且 K 值高，保温效果差。正戊烷发泡压缩强度高，但是与聚酯多元醇的相容性很差，对于二组份发泡的设备，配方调整较难。环戊烷与聚酯多元醇的相容性以及泡沫热导率均比正戊烷好，但由于沸点高，流动性差，泡沫压缩强度偏低。霍尼韦尔计划与板材厂家和原料供应商合作，开发“戊烷+LBA”的共混发泡方案，以平衡物理性能和成本。

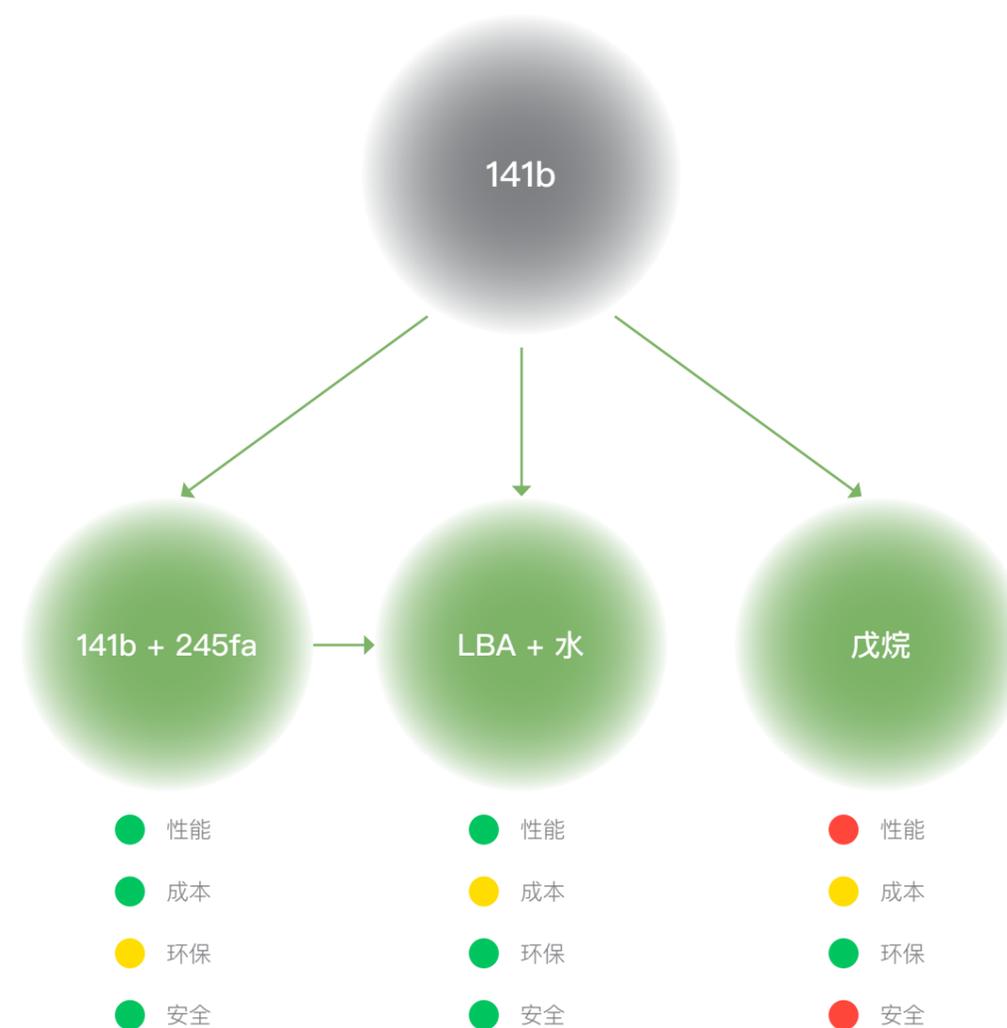
管道

按照规划，从 2016 年开始，中国将逐步消减 HCFC-141b 在管道子行业中的用量，到 2020 年底实现全面淘汰。目前，已有部分企业切换到全水发泡技术。

管道保温泡沫主要有三种生产工艺：注射成型、喷涂和大块泡切割。全水发泡在注射成型工艺中，特别是在冬天，存在泡沫脆、粘结力差的问题；全水喷涂配方开发难度大（需综合考虑原料粘度、黑白料比例、粘结力、操作宽容度等因素）；大块泡切割工艺如果采用全水配方，存在烧芯和开裂的隐患。

因此，霍尼韦尔公司推荐在管道应用中采用“LBA+水”方案，其优势如下：

- 1、无需改造现有设备和工艺。
- 2、保温效果好。虽然全水配方可以达到国标要求，但“LBA+水”发泡能有效降低 K 值，在管道泡沫厚度不变的情况下，保温效果更好，降低介质在传送过程中的能量损耗；亦可以降低管道泡沫的厚度，得到同样的保温效果，平衡总体成本。
- 3、流动性好、密度分布均匀。
- 4、可解决在生产工艺中泡沫脆、粘结力差、烧芯和开裂等问题。



- 短期方案，解决 141b 不足
- 提高压缩、保温等性能
- 成本降低（减少注料量）
- 将来还需升级
- 成熟的中介解决方案
- 提高保温、阻燃性能
- 不需要设备改造，组合白料价格偏高
- 难满足芯材 B1 阻燃要求
- 保温效果相对较差
- 设备改造成本高，日常运营成本高，戊烷价格便宜

图 8.HCFC-141b 在板材行业中的替代解决方案

● 优 ● 中 ● 差

自结皮

自结皮泡沫塑料、聚氨酯自结皮泡沫由于其结构特点，现已广泛应用于家具扶手、玩具、汽车内饰件、鞋材等生产领域。

理论研究表明，自结皮泡沫表皮的形成主要受到模温和模压相互作用的影响，在靠近模具温度较低的表面，这种平衡容易产生液态，反应混合物固化形成无气泡致密的皮层；而在内芯里，温度一般高于100摄氏度，从而有利于产生气态，形成泡沫结构，最终产生表皮和芯部泡沫一体的结构。根据原料区分，自结皮泡沫主要分为聚醚型自结皮和聚酯型自结皮。

物理发泡剂在自结皮泡沫反应及成皮的过程中，扮演着重要角色。当前市场上物理发泡剂仍以 HCFC-141b 为主，但由于其很快将被淘汰，研究 HCFC-141b 替代方案已刻不容缓。

	水	戊烷	Enovate® 245fa	Solstice® LBA
法律法规	●	●	●	●
安全性	●	●	●	●
表皮厚度	●	●	●	●
物理性能	●	●	●	●
成本	●	●	●	●

表 2. 汽车方向盘、家具扶手、玩具球、垫子等生产领域的主要替代方案

● 优 ● 中 ● 差

聚醚型自结皮

聚醚型自结皮的产品密度相对较低，其应用主要集中在汽车方向盘、家具扶手、玩具球、垫子等生产领域。在该领域内，目前主要的替代方案有 Enovate® 245fa、戊烷（包括环戊烷和正戊烷）、水、Solstice® LBA 等。

Enovate® 245fa 作为第三代发泡剂，虽然 ODP 为 0，但其 GWP 较高，因此仅能作为 141b 过渡性替代物，并不适合作为长期解决方案。戊烷虽然没有 GWP 和 ODP 的问题，但是属于易燃易爆品，若是用于自结皮生产，除了需要投入大量资金进行厂房、设备升级和日常监测维护外，还需要安监部门的审批及对相应操作人员的培训，且一旦发生事故，将产生较大的经济损失和社会影响。目前大部分厂家并未采取此方案。全水发泡从理论上来说是最环保的一种发泡方案，但是由于其反应机理与物理发泡剂截然不同，因此形成的泡沫在表皮外观、基本物性、耐磨等方面均无法单独满足自结皮要求，一

般需要搭配模内漆使用以提高表面性能和耐磨性，这增加了工艺成本和操作难度。Solstice® LBA 作为最新一代的物理发泡剂，其 ODP ≈ 0，且 GWP=1，是目前市面上最环保的发泡剂之一。在其配方基础上形成的自结皮泡沫，具有较好的表皮厚度、耐磨性和力学性能等，完全可以满足不同自结皮产品的需求。

聚酯型自结皮

聚酯型自结皮绝大部分应用于鞋材工业，主要用于旅游鞋、皮鞋、运动鞋、凉鞋等的鞋底及鞋垫生产。聚氨酯鞋材的主要优势在于坚硬、柔韧、耐穿，并且在很大密度范围内都有弹性，且聚氨酯鞋材制品密度在 0.6g/cm³ 以下，比传统的橡胶体和 PVC 鞋材要轻得多，因此受到制鞋厂商的青睐。目前中国国内的鞋底原液总产量超过 50 万吨，其中逾九成成为聚酯型鞋底原液。

传统的高密度鞋材主要发泡剂是水，但随着技术发展及市场对低密度鞋材需求的增加，越来越多生产厂家选择添加物理发泡剂作为解决方案。一方面，物理发泡剂的加入可以帮助降低密度 (0.3-0.35g/cm³)，降低配方调整的难度；另一方面，物理发泡剂能在降低粘度的同时，泡沫表面还可以形成自结皮，提高产品的外观和耐磨性。

当前鞋材中应用的发泡剂主要是 HCFC-141b，由于聚酯原液的操作温度较高，考虑 HCFC-141b 替代方案时，需要衡量可操作性及安全性。烷烃类发泡剂虽然沸点较高，便于操作，但是考虑到其易燃易爆的特性，替代 HCFC-141b 需要对厂房和设备进行巨大投资改造，实际替换的难度较大。Enovate® 245fa 和 Solstice® LBA，没有易燃易爆的风险，尽管低沸点挥发会影响操作精确性，但是 Enovate® 245fa 和 Solstice® LBA 溶解性较好，在有设备控温的条件下，可保证现场操作的准确性，是鞋材领域理想的 HCFC-141b 替代方案。

冰箱冷柜

从 2010 年到目前，国内所有一二线及大部分三四线冰箱冰柜厂家已从环戊烷体系逐步转换为霍尼韦尔更高效能的 Enovate® 245fa 以及最新一代高效环保发泡体系 Solstice® LBA，或与其与环戊烷的共混体系。

结束语

SUMMARY

浩瀚宇宙，璀璨星空。

美丽的蓝色星球——地球已存在了 46 亿年。我们人类只是这历史长河里的一小段，而人类的活动却深深改变了这个星球，这种改变是创造性的、深刻的，同时也可能是不可逆的。随着科学和技术的进步，我们对自然的认识越来越全面，也越来越深邃。人类的发展历史，就是不断发现新的科学规律，并应用到生产活动之中的过程。

随着臭氧层被破坏，温室气体无控制地排放，全球气候变化给人类及生态系统带来各种灾难：

天气恶化，旱涝灾害增加，致命高温，冰川消失，海平面上升，永久冻土层融化，生态系统改变，物种灭亡，等等，而这一切还可能只是开始，我们和地球上所有物种或许将经历更加危险的气候变化，融化的冰川冻土释放出封冻的甲烷，升温的速度将越来越快。为了我们人类自身的生存，我们必须采取措施，付诸行动，阻止这场可能的灾难。

作为温室效应和臭氧破坏的重要原因，发泡剂一直是全球主要监管和控制的对象。

目前国内第一代 CFC 发泡剂（主要为 CFC-11）已经基本禁用，第二代 HCFC 发泡剂（主要为 HCFC-141b）正在淘汰过程中，第三代 HFC 发泡剂（主要 HFC-245fa 等）目前可合法使用但将于 2024 年开始限量，2029 年起逐步淘汰，而第四代发泡剂 HFO（主要 LBA 等）是目前为止最为环保安全且高效的发泡剂。

没有人类的生产活动，就没有我们今天丰富多彩的物质生活，也没有我们不断提高的科技水平和创造能力。

而没有我们赖以生存的自然环境，人类将不复存在。我们深深热爱着这个星球，我们也离不开这个星球，她是我们赖以生存的唯一方舟。保护我们的环境，科学地利用和开发，与自然和谐相处，是人类唯一选择。

附录

APPENDIX

(历史状况与法规进程) 摘自：

1. 《聚氨酯硬泡 CFC-11 替代技术手册》，国家环保总局对外经济合作领导小组办公室，2002 年 8 月。
2. 《国内外标准法规信息简报》，中国家用电器协会标准法规部，2017 年 8 月。

在第 3 页溴自由基对臭氧分子的破坏机理来自下面文件的 Section II:
THE OZONE DEPLETION PROCESS Q-24 ~Q-25

<https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2010/twentyquestions/>



REPORT
ON ALTERNATIVES
OF BLOWING AGENTS

