



Artur BIENIEK<sup>1</sup>, Michał PYSZ<sup>1</sup>, Łukasz MIKA<sup>1</sup>

## **Alternatywne czynniki chłodnicze R-1234yf oraz R-744 stosowane w samochodowej instalacji klimatyzacyjnej od 2017 roku**

Streszczenie: Zgodnie z dyrektywą Komisji Europejskiej numer 842/2006 (a później 517/2014) od stycznia 2017 roku zakazano stosowania czynników chłodniczych we wszystkich nowych urządzeniach klimatyzacji samochodowej, dla których wskaźnik GWP, charakteryzujący potencjał tworzenia globalnego ocieplenia, wynosi więcej niż 150. Z tego względu, stosowany powszechnie czynnik R-134a zostaje stopniowo wycofywany z użytkowania. Zaczęto poszukiwania alternatywnego czynnika, który spełni wszystkie wymogi. Według międzynarodowych zaleceń, czynnik powinien posiadać przede wszystkim właściwości przyjazne środowisku oraz powinien być bezpieczny w eksploatacji, nie stanowiąc zagrożenia dla życia ludzkiego. W artykule porównano dwie alternatywne substancje, które w większym lub mniejszym stopniu mogą być zamiennikami czynnika R-134a w układach klimatyzacji pojazdów. Są to syntetycznie otrzymywany czynnik oznaczony symbolem R-1234yf z grupy HFO oraz występujący w środowisku naturalnym dwutlenek węgla CO<sub>2</sub> o symbolu R-744. W pracy opisano ich budowę chemiczną, właściwości fizyczne oraz termodynamiczne. Zestawiono publikacje naukowe, uwzględniające wyniki badań doświadczalnych wydajności, osiągniętych przez układy chłodnicze, w których stosowano porównywane czynniki. Dokonano opisu metodyki badawczej, scharakteryzowano wykorzystane narzędzia oraz przedstawiono najważniejsze, z punktu widzenia autorów artykułu, wyniki badań. Alternatywne czynniki poddano również analizie środowiskowej. Sprawdzone ich wpływ na degradację warstwy ozonowej oraz scharakteryzowano wskaźnik potencjału tworzenia globalnego ocieplenia. Ponadto przeanalizowano kwestie bezpieczeństwa, zgodnie z obowiązującymi normami, pod względem palności, toksyczności, klasyfikując poszczególne czynniki do odpowiednich grup bezpieczeństwa. Omówiono negatywne działania czynników na ludzki organizm, podczas eksploatacji urządzeń napełnionych ocenianymi czynnikami oraz ich awarii. Dokonano krótkiego porównania ekonomicznego, analizując obecne ceny czynników i usług serwisowych.

Słowa kluczowe: R-134a, R-1234yf, R-744, klimatyzacja samochodowa, czynnik chłodniczy

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: artbie129@gmail.com

## **Alternative R-1234yf and R-744 refrigerants used in automotive air conditioning since 2017**

**Abstract:** According to The European Commission's regulation numbers 842/2006 and 517/2014, refrigerants whose Global Warming Potential ratio is more than 150, have been prohibited in mobile air conditioning (MAC) since January 2017. Therefore, the commonly used R-134 gas has been banned. The search for a new refrigerant, which grants all the required criteria, has begun. In accordance with new European standards, the gas should have environmentally friendly properties and should not be noxious to human life while operating. In this paper, two alternative substances, which can substitute the banned R134a, have been compared. This is synthetic R1234yf, which belongs to the HFO group, and carbon dioxide, which exists in the natural environment. The chemical build, physical and thermodynamic properties have been described. Scientific articles, which present and compare the technical results of testing both refrigerants, have been discussed. Comparison results, tools used and research methodology have been described in these articles. Alternative gases have been analyzed for their environmental impact and have been checked on the toxic, flammable, impact on ozone depletion and global warming. The threats to human life due to the use of the new refrigerants have been reviewed. The thesis also comprises an economical comparison between the two gases. A short review and conclusions have been presented at the end of the article.

**Keywords:** R-134a, R-1234yf, R-744, mobile air conditioning, refrigerants

### **Wprowadzenie**

16 września 1987 roku w Montrealu ponad 160 państw podpisało protokół, mający na celu przeciwdziałanie degeneracji warstwy ozonowej. Porozumienie ulegało w dalszych latach modyfikacjom, między innymi: w Londynie, Kopenhadze, Wiedniu oraz ponownie w Montrealu. Jednym z założeń dokumentu było zmniejszenie wykorzystywania lub całkowita eliminacja czynników chłodniczych, których udział w niszczeniu warstwy ozonowej oraz w powiększaniu globalnego ocieplenia jest duży. Postanowienia umów międzynarodowych objęły również branżę motoryzacyjną, gdzie szkodliwe dla środowiska substancje stosowane są jako czynniki robocze w klimatyzacji samochodowej.

W krajach, które podpisały protokół montreali, w sektorze samochodowym, zaczęto we wczesnych latach dziewięćdziesiątych zastępować chlorofluorowęglowodory (CFC) i wodorochlorofluorowęglowodory (HFCF) nowymi wówczas substancjami chłodniczymi, wodorofluorowęglowodorami (HFC). W klimatyzacji samochodowej dokonano wymiany stosowanego wówczas czynnika R-12 z grupy CFC na czynnik R-134a, należący do grupy HFC. Kolejne regulacje prawne, spowodowane wpływem czynników chłodniczych na globalne ocieplenie, sprawiły, że czynnik R-134a również zostaje wycofywany z urządzeń klimatyzacyjnych w pojazdach samochodowych, przede wszystkim na wysoką wartość wskaźnika GWP. Zgodnie z rozporządzeniem Komisji Europejskiej ([Dyrektywa 2006/40/WE](#); [Rozporządzenie 842/2006](#); a potem [Rozporządzenie 517/2014](#)), od 2011 roku zakazane jest stosowanie czynników o wskaźniku GWP większym niż 150 w nowych pojazdach samochodowych, a od 2017 roku we wszystkich układach klimatyzacji samochodowych, z wyjątkiem tych, które zostały zainstalowane w pojazdach przed tą datą.

Protokół Montreali oraz późniejsze regulacje Komisji Europejskiej sprawiły, że rozpoczęto badania nad nowymi czynnikami chłodniczymi, których negatywny wpływ na środowisko jest niewielki. Jedną z alternatyw jest substancja R-1234yf (inna nazwa HFO-1234yf)

wchodząca w skład grupy HFO (wodorofluoroolefin). Została ona opracowana przez dwie współpracujące ze sobą firmy DuPont i Honeywell. Opracowany czynnik charakteryzuje się niskim współczynnikiem GWP, wynoszącym 4. Jest to około 350-krotnie mniejsza wartość w porównaniu do czynnika R-134a. Ponadto nie wykazuje on właściwości niszczących dla warstwy ozonowej, a jego czas życia w atmosferze wynosi zaledwie 11 dni, podczas gdy dla R-134a czas ten wynosi ponad 13 lat (Calm i Hourahan 2011).

Kolejną alternatywą dla używanego poprzednio czynnika R-134a jest, występujący w środowisku naturalnym czynnik R-744, czyli dwutlenek węgla. Obiegi wykorzystujące dwutlenek węgla jako zamiennik dla R134a promowane były już w przeszłości przez niemieckie koncerny samochodowe. W zakresie umiarkowanej strefy klimatycznej obejmującej Europę Środkową, dwutlenek węgla, jako czynnik roboczy, jest stosowany w obiegach nadkrytycznych oraz transkrytycznych (często przy ciśnieniach przekraczających 10 MPa). Typowa instalacja klimatyzacji samochodowej wymaga zatem wielu modyfikacji, co sprawia że ze względu na złożoność budowy układu, jest ona cięższa niż instalacja na czynnik R-1234yf czy też R-134a. Czynnik R-744 jest, obok R-1234yf, jednym z głównych kandydatów do całkowitego zastąpienia R-134a, przede wszystkim dlatego, że spełnia on narzucone przez przepisy prawne restrykcje, związane ze stosowaniem czynników chłodniczych przyjaznych środowisku.

W związku ze zmianami zachodzącymi w przemyśle motoryzacyjnym, szczególnie w zakresie klimatyzacji samochodowej przedstawiono w artykule charakterystykę poszczególnych alternatywnych gazów. Opisano ich budowę, właściwości fizykochemiczne, termodynamiczne oraz poddano analizie, dotyczącej wpływu czynników na środowisko. Wykonano analizę porównawczą wszystkich trzech czynników. Opisano ich palność, toksyczność, niebezpieczeństwa związane z eksploatacją oraz wpływ na organizm ludzki.

## 1. Właściwości fizykochemiczne

### 1.1. R-134a – 1,1,1,2-tetrafluoroetan (CHF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)

Czynnik chłodniczy R134a wyparł poprzednio używany R-12, przede wszystkim ze względu na mniejszą szkodliwość dla środowiska w zakresie niszczenia warstwy ozonowej. Aktualnie (od 2017 roku), jest całkowicie zabroniony w nowych instalacjach klimatyzacji samochodowej (Rozporządzenie 842/2006 oraz 517/2014). Jest gazem bezbarwnym o eterycznym zapachu, charakteryzuje się wartością gęstości wyższą od gęstości powietrza, przez co ma tendencję do wypierania tlenu z powietrza w pomieszczeniach zamkniętych. W tabeli nr 1 zestawiono podstawowe właściwości fizyczne czynnika.

Jest czynnikiem niepalnym i stabilnym w warunkach normalnych. W przypadku rozkładu termicznego, może dojść do powstania toksycznych i żrących oparów fluorowodoru. Wdychanie oparów zawartych w powietrzu może wywołać zawroty głowy, mdłości, zakłócenia koordynacji czy arytmie serca (Karta...R-134a).

TABELA 1. Właściwości fizyczne czynnika R-134a

TABLE 1. Physical properties of R-134a

| Wielkość                       |        | Jednostka             |
|--------------------------------|--------|-----------------------|
| Masa cząsteczkowa              | 102,03 | kg kmol <sup>-1</sup> |
| Normalna temperatura wrzenia   | -26,1  | °C                    |
| Temperatura krytyczna          | 101,1  | °C                    |
| Ciśnienie krytyczne            | 4,06   | MPa                   |
| Gęstość cieczy w 25°C          | 1206   | kg m <sup>-3</sup>    |
| Gęstość pary nasyconej w -15°C | 8,288  | kg m <sup>-3</sup>    |

Źródło: Calm i Hourahan 2011.

### 1.2. R-744 – Dwutlenek węgla (O=C=O)

W dobie regulacji unijnych dwutlenek węgla, jako czynnik chłodniczy, jest potencjalnie bardzo dobrym zamiennikiem dla R-134a w rozumieniu aktualnych regulacji unijnych. Wykazuje brak wpływu na niszczenie warstwy ozonowej oraz charakteryzuje się bardzo niskim potencjałem tworzenia efektu cieplarnianego (GWP = 1). Jest to gaz bezbarwny oraz bezzapachowy. Nie wykazuje właściwości palnych ani toksycznych. Jego gęstość jest około 1,5 razy wyższa od gęstości powietrza. Dopuszczalna objętościowa zawartość w powietrzu jest dość niska, co prowadzi do konieczności instalacji układów bezpieczeństwa. Tabela 2 przedstawia właściwości fizyczne CO<sub>2</sub>.

TABELA 2. Właściwości fizyczne czynnika R-744

TABLE 2. Physical properties of R-744

| Wielkość                              |       | Jednostka          |
|---------------------------------------|-------|--------------------|
| Masa cząsteczkowa, M                  | 44,01 | kg/kmol            |
| Normalna temperatura wrzenia, NBP     | -78,2 | °C                 |
| Temperatura krytyczna, T <sub>c</sub> | 31    | °C                 |
| Ciśnienie krytyczne, p <sub>c</sub>   | 7,38  | MPa                |
| Gęstość cieczy w -37°C                | 1101  | kg m <sup>-3</sup> |
| Gęstość pary nasyconej w 0°C          | 1,997 | kg m <sup>-3</sup> |

Źródło: Calm i Hourahan 2011.

### 1.3. R-1234yf – 2,3,3,3-tetrafluoropropen (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)

Jest to jeden z czynników o bardzo niskim wskaźniku GWP, który nieznacznie tylko odbiega właściwościami termodynamicznymi od czynnika R-134a. R-1234yf to gaz bezbarwny o słabo wyczuwalnym eterycznym zapachu. W warunkach normalnych charakteryzuje się stabilnością chemiczną. Według normy ASTM 681 został sklasyfikowany jako czynnik

o umiarkowanym stopniu palności. Ulega samozapłonowi w temperaturze 405°C, a w wyniku spalania powstaje fluorowodór, który w kontakcie z wodą tworzy niebezpieczny kwas fluorowodorowy (Karta...R-1234yf). Właściwości fizyczne R-1234yf zebrano w tabeli 3.

TABELA 3. Właściwości fizyczne R-1234yf

TABLE 3. Physical properties of R-1234yf

| Wielkość                              |         | Jednostka          |
|---------------------------------------|---------|--------------------|
| Masa cząsteczkowa, M                  | 114,04  | kg/kmol            |
| Normalna temperatura wrzenia, NBP     | -29,5   | °C                 |
| Temperatura krytyczna, T <sub>c</sub> | 94,7    | °C                 |
| Ciśnienie krytyczne, p <sub>c</sub>   | 3,38    | MPa                |
| Gęstość cieczy w 0°C                  | 1091,91 | kg m <sup>-3</sup> |
| Gęstość pary nasyconej w 25°C         | 37,92   | kg m <sup>-3</sup> |

Źródło: Calm i Hourahan 2011.

## 2. Porównanie wydajności chłodniczej

Czynnik, który całkowicie zastąpi R-134a w systemach mobilnej klimatyzacji, powinien charakteryzować się nie tylko lepszymi parametrami ekologicznymi, ale również lepszymi, a przynajmniej zbliżonymi, właściwościami termodynamicznymi. W poniższej tabeli (tab. 4) zestawiono przegląd eksperymentów oraz analiz symulacyjnych, realizowanych w ostatnich latach, określających właściwości termodynamiczne czynników, które są potencjalnymi następcami R134a w systemach klimatyzacji mobilnej.

Reasor i in. (Reasor i in. 2010), w swojej pracy, wykazali, że oba czynniki, R-1234yf oraz R-134a, charakteryzują się podobnymi wydajnościami i temperaturami wylotowymi z wymiennika. Wskazali jednocześnie problem, jakim jest bardzo duży spadek ciśnienia, który jest mocno uwarunkowany geometrią, zarówno wymiennika, jak i armatury. Ze względu na wielkość tego spadku, który przekracza o 40% spadek ciśnienia w wymienniku dla czynnika R-134a, autorzy dochodzą do wniosku, że R-1234yf może nie być wcale tak dobrym zamiennikiem dla R-134a, jak się ogólnie zakłada. Rozwiązaniem, które miało wyrównać aktualnie istniejące różnice pomiędzy R-1234yf a R-134a jest wewnętrzny wymiennik ciepła – IHX (en. *Internal Heat Exchanger*). Mota-Babiloni i in. (Mota-Babiloni i in. 2015) zbadali wpływ tego urządzenia na pracę systemu klimatyzacyjnego, dla różnych czynników, będących potencjalnymi zamiennikami dla wycofywanego R-134a (R-1234yf oraz R-1234ze). W pierwszym etapie eksperymentu, w którym wymiennik IHX w układach z R1234yf i R1234ze był wyłączony z pracy, wykazali, że obie substancje charakteryzują się gorszymi parametrami termodynamicznymi niż ich poprzednik, w szczególności niższą mocą chłodniczą (dla R-1234ze nawet o 30%) oraz niższym współczynnikiem efektywności EER (o 6–7%). W drugim kroku zbadano wpływ włączonego do układu wymiennika IHX. Wyniki uzyskane przez naukowców wskazują, że urządzenie to pozwala na znaczną poprawę mocy chłodniczej układu oraz EER.

TABELA 4. Zestawienie wyników badań nad zamiennikami R134a w klimatyzacji mobilnej

TABLE 4. List of research results of R-134a alternatives used in mobile cooling systems

| Autorzy  | Rok publikacji | Opis  | Wykorzystane narzędzia   | Badane czynniki                     | Wyniki  |
|--|----------------|---|--|-------------------------------------|---|
| 1  | 2              | 3   | 4  | 5                                   | 6   |
| Reasor P.<br>Aute V.<br>Radermacher R.                   | 2010           | Przeprowadzono symulację termodynamiczną dla różnych czynników ziębnicznych, dla trzech różnych modeli wymienników:<br>1) ożebrowanego, rurowego skraplacza;<br>2) ożebrowanego, rurowego parowacza;<br>3) mikrokanalowego skraplacza.<br><br>Analiza została wykonana dla takich samych parametrów:<br>a) temperatury na ssaniu i na tłoczeniu sprężarki;<br>b) różnicy temperatur przechłodzenia i przegrzania czynnika;<br>c) mocy chłodniczej | Oprogramowanie: do symulacji pracy wymienników oraz do symulacji procesów termodynamicznych. | R-1234yf<br>R-134a<br>R-410A        | Ożebrowany, rurowy skraplacz:<br><br>R-1234yf wykazał 2,4% spadek wydajności chłodniczej względem R-134a;<br>R-1234yf wykazał o 40% wyższy spadek ciśnienia w wymienniku niż R-134a;<br>Średnia temperatura wyjściowa z wymiennika zbliżona dla obu czynników;<br><br>Ożebrowany, rurowy parowacz:<br><br>R-1234yf wykazał mniej niż 1% spadek mocy chłodniczej względem R-134a;<br>R-1234yf wykazał o 40% wyższy spadek ciśnienia w wymienniku niż R-134a;<br>Średnia temperatura wyjściowa z wymiennika zbliżona dla obu czynników;<br><br>Mikrokanalowy skraplacz:<br><br>Wartości parametrów: mocy chłodniczej, spadku ciśnienia oraz średniej temperatury wyjściowej są zbliżone dla obu czynników |
| Kwang-Il C.<br>Jong-Taek O.<br>Kiyoshi S.<br>Jong-Soo J. | 2013           | Przeprowadzono eksperyment, w którym porównano współczynnik przenikania ciepła dla  | Oprogramowanie REFPROP 8;<br><br>Stanowisko laboratoryjne:                                   | R-744<br>R-717<br>R-290<br>R-1234yf | R-744 wykazał najwyższy współczynnik przenikania ciepła, prawie dwa razy wyższy niż dla R-1234yf  |

TABELA 4. cd.

TABLE 4. cont.

| 1  | 2    | 3   | 4  | 5               | 6   |
|--|------|---|--|-----------------|---|
|  |      | <p>różnych czynników. Dane eksperymentalne pozyskiwane były dla zmiennych parametrów przepływu oraz różnych geometrii parownika:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Strumień ciepła od 5 do 70 kW/m<sup>2</sup>;</li> <li>– Strumień masowy od 50 do 600 kg/m<sup>2</sup>;</li> <li>– Temperatura wlotowa od 0 do 15°C;</li> <li>– Długość rur parownika 1000 lub 2000 mm;</li> <li>– Średnica wlotowa rur parownika 1,5 lub 3,0 mm;</li> </ul> <p>W parowniku wykorzystano grzanie elektryczne. Każdy z czynników badany był pod innym ciśnieniem.</p> | <p>aparatura kontrolno-pomiarowa (termopary, przepływomierz masowy Coriolisa itd.);</p> <p>pętla chłodnicza (skraplacz, pompa, zawór dławiący, zbiornik);</p> <p>badany parownik;</p> <p>pętle wodne do wstępnego podgrzewania i do dochładzania czynnika;</p> |                 |   |
| Brown J.<br>Yana-Motta S.<br>Domanski P. | 2002 | <p>Przeprowadzono symulację termodynamiczną, z wykorzystaniem różnych modeli, dla dwóch czynników chłodniczych.</p> <p>Wyniki obliczeń wykorzystano do wykonania analizy termodynamicznej tych dwóch czynników.</p> <p>W celu uzyskania porównywalnych wielkości, dla obu obiegów, założono podobne wielkości fizyczne (tzn. pole powierzchni wymiany ciepła po stronie powietrza, średnica przelotowa czynnika</p>   | <p>Modele symulacyjne: CYCLE-11.UA; CYCLE-11.UA-CO<sub>2</sub>;</p> <p>Oprogramowanie REFPROP 6.01.</p>  | R-134a<br>R-744 | <p>Dla prędkości obrotowej sprężarki równej 1000 obr./min dla stałej temperatury skraplania równej 32,2°C, obieg R-134a wykazuje o 21% wyższy współczynnik EER niż obieg CO<sub>2</sub>. Różnica pomiędzy współczynnikami EER dla obydwu obiegów rośnie do 29% dla temperatury skraplania 43,3°C, a ostatecznie do 34% przy 48,9°C.</p> <p>Przy prędkości obrotowej sprężarki równej 3000 obr./min, EER dla R-134a jest wyższy o około 42% dla temperatury 32,2°C niż EER dla R-744. Wartość ta rośnie do</p> |

TABELA 4. cd.

TABLE 4. cont.

| 1   | 2    | 3   | 4   | 5                              | 6   |
|---|------|---|---|--------------------------------|---|
|   |      | <p>itd.). W celu uzyskania rzeczywistego spadku ciśnienia, dla obiegu R-134a, w wymiennikach przemodelowano drogę czynnika ziębniczego.</p> <p>Założono jednakową moc chłodniczą dla obydwu obiegów. Analizy dokonano dla trzech różnych temperatur wlotowych skraplacza/schładzacza gazu (32,2; 43,3 oraz 48,9°C) oraz jednej temperatury wlotowej parownika (26,7°C). Dodatkowo założono dwie prędkości obrotowe sprężarki tłokowej (1000 oraz 3000 obr/min).</p> |   | R-134a<br>R-744                | 51% dla temperatury 43,3°C oraz do 60% dla temperatury 48,9°C.  |
| Mota-Babiloni A.<br>Navarro-Esbri J.<br>Barragan A.<br>Moles F.<br>Peris B. | 2015 | <p>Przeprowadzono eksperyment, w którym porównano parametry termodynamiczne trzech czynników.</p> <p>Badania zrealizowano dla określonych warunków:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Temperatura kondensacji: 260, 270 oraz 280 K;</li> <li>– Temperatura odparowania: 310, 320, 330 K.</li> <li>– Wymiennik IHX w układach z R-1234yf oraz R-1234ze włączony/wyłączony z pracy.</li> </ul>   | <p>Oprogramowanie REFPROP 8.0.</p> <p>Stanowisko laboratoryjne: sprężarka tłokowa z silnikiem o mocy znamionowej 5 kW; wymiennik płaszczowo-rurowy (jako parownik); wymiennik typu rura w rurze (wewnętrzny wymiennik ciepła – IHX); armatura oraz aparatura kontrolno-pomiarowa.</p> | R-1234yf<br>R-1234ze<br>R-134a | <p>IHX wyłączony z pracy: R-1234yf wykazuje o 9% mniejszą moc chłodniczą i o 7% niższy EER niż R-134a; R-1234ze wykazuje o 30% niższą moc chłodniczą i o 6% niższy EER niż R-134a.</p> <p>Wielkości te zostają znacznie zredukowane w przypadku wykorzystania wewnętrznego wymiennika ciepła.</p> |
| Navarro E.<br>Martinez-Galvan I.<br>Nohales J.<br>Gonzalez-Macia J.         | 2012 | Przeprowadzono eksperyment, w którym zbadano parametry pracy poszczególnych czynników w układzie  | Stanowisko laboratoryjne: sprężarka tłokowa; separator oleju; skraplacz; aparatura  | R-1234yf<br>R-134a<br>R-290    | Czynnik R-290 uzyskał najlepsze wyniki dla całego zakresu pomiarów. Straty ciepłne generowane przez ten   |



TABELA 4. cd.

TABLE 4. cont.

| 1 | 2 | 3  | 4   | 5 | 6   |
|---|---|--|---|---|---|
|   |   | <p>otwartej sprężarki tłokowej.</p> <p>Badania realizowane były dla dwóch różnych prędkości obrotowych silnika sprężarki oraz dla różnych zakresów temperatur wrzenia (od -15 do 15°C) i skraplania. (od 40 do 65°C).</p> <p>Podczas eksperymentu systematycznie analizowano pracę sprężarki pod kątem jej sprawności, sprawności wolumetrycznej, strat do otoczenia oraz właściwości olejów stosowanych w czynnikach.</p> | <p>kontrolno-pomiarowa (przepływomierz masowy Coriolisa, termopary typu T, czujniki temperatury RTD-PT100);</p> |   | <p>czynnik są o 20% niższe niż straty generowane przez R-1234yf. W dodatku, wykazuje znacząco wyższą wydajność objętościową, co pozwala na znaczne zmniejszenie układu sprężarki.</p> <p>R-1234yf uzyskuje wartości sprawności wyższe od R-134a dla sprężu wyższego niż 8. Przy stopniu sprężania równym 8, ma o 10 K niższą temperaturę na tłoczeniu, a co za tym idzie generuje mniejsze straty cieplne niż R-134a.</p> |

Źródło: opracowanie własne na podstawie Reasor i in. 2010; Kwang-II i in. 2013; Brown i in. 2002; Mota-Babiloni i in. 2015; Navarro i in. 2012.

Dodatkowo wykazali też, że w układzie z wbudowanym IHX temperatura na tłoczeniu sprężarki pozostaje w zakresie wartości stabilnych i bezpiecznych. Niestety zabudowanie dodatkowego wymiennika ciepła do układu klimatyzacji generuje koszty związane z samym urządzeniem oraz z dostosowaniem całej aparatury regulacyjnej i sterującej. Ze względu na dodatkowe opory w układzie należy zastosować sprężarkę o wyższej wydajności objętościowej niż w przypadku czynnika R-134a. Potrzebę wykorzystania sprężarki o wyższej mocy wskazują również Navarro i in. (Navarro i in. 2012). Wyniki uzyskane podczas ich badań wskazują, że R-1234yf, w zakresie stopnia sprężania, w sprężarce tłokowej, wyższym niż 8, charakteryzuje się mniejszymi stratami wydajności niż w przypadku R-134a. W tej samej pracy podkreślili równocześnie, że najlepsze wyniki, w zakresie pracy sprężarki, osiąga czynnik R-290 (nawet o 20% niższe straty).

Negatywny wpływ na środowisko czynników syntetycznych powoduje zwiększone zainteresowanie czynnikami pochodzenia naturalnego. Takim czynnikiem chłodniczym mógłby być CO<sub>2</sub>, czyli R-744. Jego bardzo dobre wskaźniki GWP oraz ODP wskazują, że mógłby on być potencjalnie dobrym zamiennikiem R-134a. Czynnik ten budził spore zainteresowanie, szczególnie na przełomie XX i XXI wieku. W latach 1994–1997 pięć europejskich fabryk samochodowych oraz czterech europejskich dostawców części wzięło udział w programie

RACE, którego założeniem było zbadanie możliwości wprowadzenia CO<sub>2</sub> jako czynnika roboczego w mobilnej klimatyzacji samochodowej (Brown i in. 2002). Badania te wzbudziły zainteresowanie szerszego grona naukowców. Brown i in. (Brown i in. 2002) postanowili zrealizować własne badania. W przeprowadzonej przez nich symulacji wykazali, że CO<sub>2</sub> charakteryzuje się zdecydowanie gorszymi parametrami eksploatacyjnymi niż R-134a. W układzie klimatyzacyjnym fizycznie podobnym, różnica ta, dla współczynnika EER, sięgała nawet 60%. Badacze, jako główną przyczynę tego problemu wskazali chłodnicę gazu (zamiast skraplacza) w układzie z CO<sub>2</sub> i jej współpracę z parownikiem. Przez kolejne lata zainteresowanie CO<sub>2</sub> zmalało, co było pochodną wprowadzania na rynek czynnika R-1234yf, jednakże wątpliwości związane z bezpieczeństwem podczas eksploatacji tej substancji ponownie zachęciły badaczy do szukania alternatywy. Kwang-II i in. (Kwang-II i in. 2013) wykonali badania, w celu określenia i porównania współczynnika przenikania ciepła, w procesie parowania dla naturalnych czynników chłodniczych oraz R-1234yf. Eksperyment ten wykazał, że spośród wszystkich badanych przez nich czynników (R-744, R-717, R-290, R-1234yf), to CO<sub>2</sub> wykazało najlepszy współczynnik przenikania ciepła. Autorzy jednakże podkreślają, że wyniki przez nich osiągnięte powiązane są w mocny sposób z nadkrytycznym charakterem obiegu czynnika R-744 oraz bardzo wysokimi ciśnieniami panującymi w tym układzie.

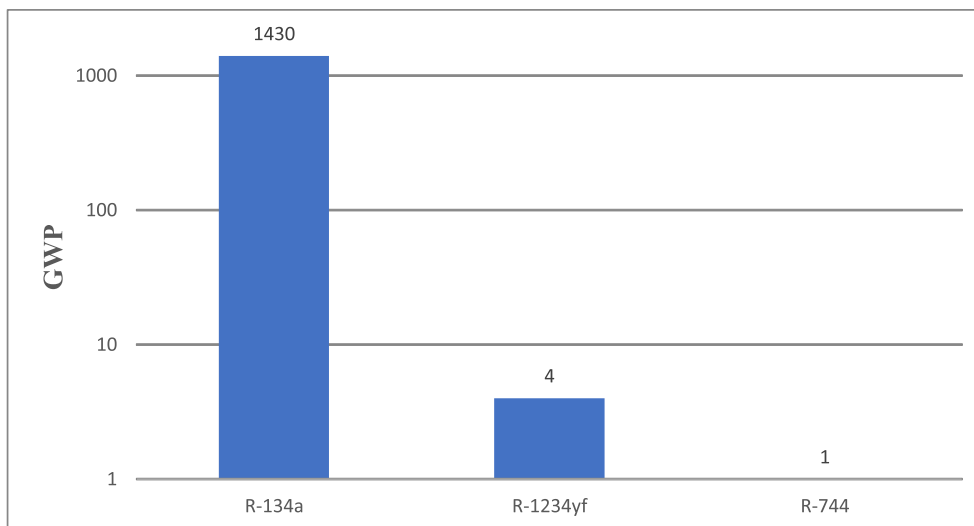
### 3. Toksyczność, palność oraz wpływ na środowisko

Wpływ czynników na środowisko można określić na podstawie wartości dwóch wskaźników: ODP oraz GWP (Bohdal i in. 2015). Wskaźnik ODP (*Ozone Depletion Potential*), jest to potencjał niszczenia warstwy ozonowej przez gazy cieplarniane, w odniesieniu do czynnika R-11, dla którego ODP wynosi 1. Wartość ODP dla wszystkich trzech analizowanych w pracy czynników wynosi 0. Dyrektywa Komisji Europejskiej wymaga, aby wartość ODP dla czynników chłodniczych stosowanych w klimatyzacji samochodowych wynosiła 0.

Wskaźnik GWP (*Global Warming Potential*), jest to potencjał tworzenia globalnego ocieplenia w odniesieniu do dwutlenku węgla, dla którego GWP równa się 1. Jest to jeden z najważniejszych parametrów, charakteryzujący wpływ gazów na degradowanie środowiska. Na podstawie wartości wskaźnika GWP Komisja Europejska wykluczyła stosowanie czynników chłodniczych w klimatyzacji samochodowej, dla których wskaźnik wynosi więcej niż 150. Wartość GWP zależy od absorpcji promieniowania podczerwonego przez czynnik chłodniczy, czasu życia w atmosferze oraz analizowanych ram czasowych. Wartości wskaźników GWP dla czynników opisanych w artykule przedstawiono na wykresie.

Stopień zagrożenia eksploatacyjnego układów napełnionych czynnikami roboczymi i jego wpływ na człowieka można określić na podstawie palności i toksyczności czynników. W normie ISO817:2014 wyróżniono klasy palności dla gazów chłodniczych. Klasy podzielone są na cztery kategorie: 1, 2L, 2, 3. Ogólna charakterystyka poszczególnych klas przedstawiona została w tabeli 5.

Czynniki chłodnicze z grupy HFC (w tym R-134a), CFC, HCFC, używane przez ostatnie 80 lat charakteryzują się brakiem palności i włączane są do klasy 1. Do tej grupy należy



Rys. 1. Wartości wskaźnika GWP dla analizowanych czynników chłodniczych  
 Źródło: opracowanie własne na podstawie Rozporządzenie 517/2014...

Fig. 1. GWP rates for the analyzed refrigerants

TABELA 5. Klasyfikacja palności czynników chłodniczych

TABLE 5. Flammability classification of the refrigerants

| Klasa palności     | Dolna granica palności (LFL) [% v/v] | Ciepło spalania [kJ kg <sup>-1</sup> ] | Propagacja płomienia przy 60 i 101,3 kPa                          |
|--------------------|--------------------------------------|--|---|
| 1                  | Brak propagacji płomienia            |  |   |
| 2L (niska palność) | > 3,5                                | < 19 000                               | tak, prędkość spalania <10 cm s <sup>-1</sup> przy 23 i 101,3 kPa |
| 2 (palny)          | > 3,5                                | < 19 000                               | tak   |
| 3 (wysoka palność) | ≤ 3,5                                | ≥ 19 000                               | tak   |

Źródło: opracowanie własne na podstawie Lamb 2016.

również dwutlenek węgla ze względu na swoje właściwości. Gaz R-1234yf znajduje się w klasie 2L co oznacza, że w szczególnych warunkach może nastąpić zapłon. Temperatura samozapłonu dla czynnika wynosi 405, a jego dolne i górne stężenia objętościowe palności wynoszą odpowiednio 6,2 oraz 12,3% (Kopeć 2015). Z palnością R-1234yf wiążą się dodatkowe niebezpieczeństwa, gdyż w wyniku jego spalania powstaje szkodliwy fluorowodór. Dlatego też, w przypadku zapalenia się samochodu, należy zachować szczególne warunki bezpieczeństwa. Karta charakterystyki przygotowana przez firmę The Linde Group podaje, że pożar należy gasić używając piany odpornej na alkohol lub suchy proszek (Karta... R-1234yf).

W normie ISO817 opisano także dwie klasy toksyczności dla czynników chłodniczych. Klasa A określa gazy o niskiej toksyczności, natomiast klasa B przeznaczona jest dla substancji charakteryzujących się wysoką toksycznością. Granica pomiędzy tymi klasami wyznaczona jest na podstawie wskaźnika OEL (*Occupational Exposure Limit*). Jest to parametr, który oznacza dopuszczalną przez normy ilość danej substancji w powietrzu podczas wykonywania czynności zawodowych. Jest on ustalany w celu ochrony życia ludzkiego i higieny pracy. Wartość wskaźnika OEL, która rozdziela dwie opisane wcześniej klasy, ustawiona jest na poziomie 0,04% v/v (inaczej 400 ppm). Dlatego też niskotoksyczne gazy z klasy A mogą występować w stężeniu większym niż 0,04% v/v. Prawie wszystkie komercyjne czynniki chłodnicze należą do grupy A. Są to między innymi pochodne węglowodorów oraz dwutlenek węgla. Poddane analizie czynniki chłodnicze również znajdują się w klasie A. Wartości wskaźnika OEL wraz z klasą bezpieczeństwa czynnika, składającej się z klas toksyczności oraz palności zestawiono w tabeli 6.

TABELA 6. Toksyczność czynników chłodniczych

TABLE 6. Toxicity of refrigerants

| Czynnik chłodniczy | Klasa bezpieczeństwa | OEL v/v |
|--------------------|----------------------|---------|
| R-134a             | A1                   | 1 000   |
| R-1234yf           | A2L                  | 500     |
| R-744              | A1                   | 5 000   |

Źródło: opracowanie własne na podstawie Lamb 2016.

Dwutlenek węgla R-744 cechuje się największą wartością współczynnika OEL. Norma dopuszcza jego stężenie w większej ilości w porównaniu do pozostałych czynników. Spowodowane jest to występowaniem dwutlenku węgla jako naturalnego gazu w środowisku (przez co uznawany jest on powszechnie jako nietoksyczny). Czynnik R-1234yf posiada dziesięciokrotnie niższą wartość wskaźnika OEL niż R-744, i jego dozwolony udział w powietrzu jest mniejszy. Natomiast dalej rozpatrywany jest on w kategoriach nieszkodliwego gazu i może być powszechnie stosowany. W takim przypadku nie jest wymagana separacja urządzenia, w celu zapewnienia bezpieczeństwa osobom wykonującym czynności eksploatacyjne, pod warunkiem, że układ nie doznał uszkodzenia i jest szczelny.

Mimo że R-1234yf wykazuje własności przyjazne dla środowiska, ze względu na niskie wskaźniki ODP i GWP oraz jest uznawany za niskotoksyczny, to czynnik może stanowić niebezpieczeństwo dla życia ludzkiego podczas awarii urządzenia, przede wszystkim w przypadku pożaru instalacji. W wyniku rozszczelnienia układu klimatyzacji opary gazu mogą zetknąć się z gorącymi powierzchniami elementów samochodu lub z płomieniem. Podczas rozpadu gazu pod wpływem temperatury wydziela się fluorowodór, który po syntezie z cząstkami wody tworzy kwas fluorowodorowy. Fluorowodór wykazuje wiele niebezpiecznych cech dla życia ludzkiego. Podrażnia drogi oddechowe, posiada ostry, drażniący zapach, przenika do ludzkiego organizmu, zwłaszcza przez skórę, może doprowadzić do

śmierci (Tuchowski i Nikończuk 2016). Szkodliwe produkty rozpadu czynnika chłodniczego dostają się do kabiny pasażerskiej przez układy wentylacyjne, powodując niszczenie elementów z tworzyw sztucznych, a w skrajnych sytuacjach nawet szkła.

W przeciwieństwie do syntetycznie otrzymywanego czynnika R-1234yf, dwutlenek węgla jest gazem niepalnym i nietoksycznym. R-744 nie posiada negatywnego wpływu na organizm ludzki do momentu, aż nie zostanie przekroczona jego graniczna wartość stężenia, co spowoduje zachwianie funkcji życiowych nawet u zdrowej osoby. Wartości te są różnie definiowane, ale przyjmuje się, że dla stężenia 2% następuje przyspieszenie oddechu o 50%, a dla wartości 3% o 100% (Akademia R744).

TABELA 7. Porównanie właściwości środowiskowych analizowanych czynników

TABLE 7. Comparison of environmental properties of the analyzed refrigerants

| Czynnik chłodniczy      | R-134a   | R-1234yf  | R-744    |
|-------------------------|----------|-----------|----------|
| ODP                     | 0        | 0         | 0        |
| GWP                     | 1400     | 4         | 1        |
| Czas życia w atmosferze | 13,4 lat | 0,029 lat | >50 lat  |
| Palność                 | 1        | 2L        | 1        |
| Temperatura zapłonu     | niepalny | 405°C     | niepalny |
| Granica palności        |          | 6,2–12,3% |          |
| Toksyczność             | A        | A         | A        |
| Klasa bezpieczeństwa    | A1       | A2L       | A1       |
| Substancja naturalna    | nie      | nie       | tak      |

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych zawartych w Calm i Hourahan 2011 oraz Lamb 2016.

#### 4. Wybrane aspekty ekonomiczne

Porównując czynniki chłodnicze pod względem ekonomicznym, przyjęto do analizy koszt zakupu 1 kg czynnika. Celem porównania jest pokazanie dysproporcji cenowych w trakcie użytkowania, a zwłaszcza napełniania układu sprężarkowego. W rozważaniach pominięto koszty związane z modernizacją układu klimatyzacji, wynikające z zamiany czynników. Nie uwzględniono również kosztów wymiany poszczególnych komponentów oraz cen związanych z serwisowaniem układu klimatyzacji. Wielkości te są zróżnicowane dla poszczególnych dostawców usług i trudno je bezpośrednio porównać. W tabeli 8 zestawiono przykładowe ceny porównywanych czynników.

Analizując ceny przedstawione w tabeli widać w sposób wyraźny, że koszt nowego, syntetycznego zamiennika jest prawie dziewięciokrotnie wyższy od R-134a i 32 razy większy od dwutlenku węgla o stopniu czystości 4.5. Dlatego stosowanie R-1234yf jako zamiennika może więc spowodować mniejsze zainteresowanie prywatnych właścicieli pojazdów

TABELA 8. Ceny czynników roboczych

TABLE 8. Prices of the refrigerants

| Czynnik chłodniczy | Typ czynnika    | Cena [zł/kg] | Zastosowanie  |
|--------------------|-----------------|--------------|---|
| R-134a             | HFC             | 69,00        | domowe i handlowe urządzenia chłodnicze, klimatyzacja samochodowa |
| R-1234yf           | HFO             | 600,00       | klimatyzacja samochodowa nowej generacji                          |
| R-744 4.5          | CO <sub>2</sub> | 19,00        | chłodnictwo komercyjne, przemysłowe, transport chłodniczy         |

Źródło: opracowanie własne na podstawie Czynniki...

klimatyzacją samochodową. Dodatkowo, w przedsiębiorstwach komunikacyjnych, stosowanie R-1234yf będzie skutkowało zwiększeniem cen usług. We wstępnych rozważaniach pominięto pozostałe koszty związane z użytkowaniem układu chłodniczego. Okazuje się również, że serwisowanie klimatyzacji, napełnianie oraz sprawdzanie szczelności w układach z R-1234yf jest również droższe w porównaniu do pozostałych czynników, co sprawia że koszty eksploatacyjne takich układów są jeszcze większe (Kopeć 2015, a. 2).

Pod względem ekonomicznym zdecydowanym liderem jest dwutlenek węgla. Jego cena jest najniższa, a ponadto, ze względu na brak konieczności utylizacji CO<sub>2</sub> jako gazu środowiskowego, nie następuje on dodatkowych problemów związanych z jego odzyskiem z instalacji, co wyraźnie obniża koszty serwisu.

Problemy ekonomiczne pojawiają się w trakcie podjęcia próby zamiany czynnika syntetycznego w istniejącym układzie klimatyzacji na instalację z CO<sub>2</sub>. Wysokie koszty takiej przebudowy są spowodowane odmienną budową układu klimatyzacji ze względu na fakt, że obieg z R-744 pracuje w warunkach nadkrytycznych i przy dużo wyższych ciśnieniach. Wymiana czynnika na dwutlenek węgla wymagać będzie więc wymiany całego układu klimatyzacyjnego.

### Podsumowanie

Europejskie regulacje zakazały stosowania czynników chłodniczych o wysokim potencjale tworzenia efektu cieplarnianego. Stosowanie czynnika chłodniczego R-134a w klimatyzacji samochodowej w nowych pojazdach jest zatem od stycznia 2017 roku zabronione. Analizowane w artykule alternatywne czynniki mogą z powodzeniem zastąpić wycofaną substancję. Układ klimatyzacji z R-1234yf charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą wydajnością chłodniczą niż dla układu z R-134a. Mimo to, po dokonaniu pewnych modyfikacji układu i zastosowaniu wewnętrznego wymiennika ciepła, jest on w stanie uzyskać wymaganą wydajność chłodniczą. Układy z CO<sub>2</sub> jako czynnikiem roboczym charakteryzują się znacznie wyższymi ciśnieniami pracy, co prowadzi do konieczności całkowitego przeprojektowania i wymiany układu klimatyzacji. Z tego powodu w instalacji z R-744 należałoby stosować całkowicie odmienny system, co w przypadku samochodów wyprodukowanych

przed rokiem 2017 generowałyby znaczne koszty takiej przeróbki. Z technicznego punktu widzenia CO<sub>2</sub> jest w stanie pracować jako czynnik chłodniczy, jednakże osiągnięcie zakładanych rezultatów jest obciążone dodatkowymi, względem układów z R134a, nakładami energetycznymi (głównie w zakresie zwiększonej mocy sprężarki).

Analizując aspekt środowiskowy stwierdzono, że dla obu zamienników czynnika R-134a jest on korzystny. Zarówno R-744, jak i R-1234yf charakteryzują się bowiem niskimi wartościami GWP i zerowymi wartościami wskaźnika ODP (kryteria europejskich regulacji prawnych). Czas życia uwolnionego do atmosfery czynnika przemawia na korzyść czynnika syntetycznego, gdyż jego okres aktywności wynosi około 11 dni. Jest on znikomą małą w porównaniu do okresu aktywności dwutlenku węgla, a także czynnika R-134a.

Biorąc pod uwagę bezpieczeństwo związane z eksploatacją, zgodnie z normami ISO oba gazy spełniają wszystkie standardy bezpieczeństwa. Pod względem bezpieczeństwa przewagę zyskuje jednak dwutlenek węgla, gdyż jest gazem niepalnym oraz niskotoksycznym. Czynnik R-1234yf, mimo niskiej toksyczności, ulega zapłonowi w stosunkowo niewysokiej temperaturze (405 i podczas reakcji spalania może wydzielać się niebezpieczny dla ludzkiego zdrowia fluorowodór).

Przewagę dwutlenku węgla nad czynnikami syntetycznymi powiększa również wynik analizy ekonomicznej w zakresie kosztów czynników. Ceny naturalnego zamiennika są zdecydowanie niższe w porównaniu do cen czynnika syntetycznego. Analiza ceny czynników pokazuje, że stosowanie R-1234yf może spowodować zmniejszenie zainteresowania klimatyzacją samochodową w segmencie samochodów najtańszych, które stanowią większość na polskim rynku (dużo liczniejsze od samochodów luksusowych).

Według autorów publikacji, nowy czynnik chłodniczy R-1234yf stwarza wiele kontrowersji wokół jego wykorzystania. Charakteryzuje się on doskonałymi właściwościami środowiskowymi, a wydajność chłodnicza nie odbiega znacząco od wydajności chłodniczej R-134a. Jednakże kwestia bezpieczeństwa podważa zasadność jego stosowania, zwłaszcza gdy dojdzie do pożaru samochodu. Produkty rozpadu termicznego czynnika R-1234yf stanowią zagrożenie nie tylko dla osób użytkujących klimatyzację, ale również dla osób biorących udział w akcji gaśniczej. Niekorzystnie, dla syntetycznego czynnika, wypada również analiza ceny czynników. Obecnie czynnik R-1234yf jest głównym zamiennikiem R-134a w układach klimatyzacji pojazdów. Jeżeli jednak koszt czynnika syntetycznego oraz koszt serwisu klimatyzacji samochodowej się nie obniży, można spodziewać się wzrostu zjawiska tzw. turystyki serwisowej w kierunkach wschodnich, ponieważ nie wszystkie kraje podpisały umowę o redukcji fluorowanych gazów cieplarnianych. Dlatego też warto ponownie rozważyć wykorzystanie naturalnego czynnika chłodniczego R-744 w klimatyzacji samochodowej. Co prawda przebudowa układu klimatyzacji pojazdu opartego na dwutlenku węgla wymaga dużego nakładu finansowego, to jednak eksploatacja takiego układu nie powoduje zagrożenia dla ludzi. Ponadto dwutlenek węgla jest tańszy niż syntetycznie otrzymywane czynniki i jest obecny w dużych ilościach w środowisku. W układach klimatyzacji pojazdów można byłoby również wykorzystywać dwutlenek węgla wychwycony z instalacji do spalania paliw kopalnych, obniżając w ten sposób emisję CO<sub>2</sub> do atmosfery.

## Literatura

- Akademia R744. Akademia R744 (CO<sub>2</sub>) – wprowadzenie branży w chłodnictwo oparte na dwutlenku węgla. Mat. III Warsztatów chłodniczych firmy Linus Eco i Prozon.
- Bohdal i in. – Bohdal, T., Charun, H. i Sikora M. 2015. Wybrane aspekty prawno-techniczne i ekologiczne stosowania sprężarkowych pomp ciepła. *Rocznik Ochrona Środowiska* t. 17, s. 461–484.
- Brown i in. 2002 – Brown, J., Yana-Motta, S. i Domanski, P. 2002. Comparitive analysis of an automotive air conditioning systems operating with CO<sub>2</sub> and R134a. *International Journal of Refrigeration* t. 25, s. 19–32.
- Calm, J. i Hourahan, G. 2011. Physical, Safety, and Environmental Data for Current and Alternative Refrigerants. *Refrigeration for Sustainable Development 23<sup>rd</sup> International Congress of Refrigeration ICR 2011*. Praga, 21–26 sierpnia 2011.
- Czynniki... Czynniki chłodnicze, środki spieniające, rozpuszczalniki, oleje chłodnicze i chłodziwa. [Online] <http://www.morsmarket.pl> [Dostęp: 15.02.2018].
- Dyrektywa 2006/40/WE. Dyrektywa nr 40/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 maja 2006 r. dotycząca emisji z systemów klimatyzacji w pojazdach silnikowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 70/156/EWG
- Karta...R-1234yf. Karta charakterystyki Tetrafluoropropen (R1234yf). [Online] <http://www.linde-gaz.pl> [Dostęp: 22.02.2018].
- Karta...R-134a. Karta charakterystyki preparatu chemicznego R134a. [Online] <http://www.centrumklima.pl> [Dostęp 22.02.2018].
- Kopeć, P. 2015. Influence of refrigerant R1234yf as a substitute for R134a on a perfect refrigeration cycle and exchanger efficiency. *Czasopismo Techniczne*, 2015, *Mechanika*, z. 1, s. 31–37.
- Kopeć, P. 2015, a. 2. Ekologiczne i ekonomiczne aspekty czynnika R1234yf jako zamiennika czynnika R134a, stosowanego w klimatyzacji samochodowej. *Logistyka* nr 6, CD 1, s. 1173–1182.
- Kwang-Il i in. 2013 – Kwang-il, C., Jong-Taek, O., Saito, K. i Jong Soo, J. 2013. Comparison of heat transfer coefficient during evaporation of natural refrigerants and R-1234yf in horizontal small tube. *International Journal of Refrigeration* t. 41, s. 210–218.
- Lamb, A. 2016. Refrigerant choices for the future – small industrial refrigeration applications. Institute of Refrigeration.
- Mota-Babiloni i in. 2015 – Mota-Babiloni, A., Navarro-Esbrí, J., Barragán, Á., Molés, F. i Peris, B. 2015. Drop-in Energy performance evaluation of R1234yf and R1234ze(E) in vapour compression system as R134a replacements. *Applied Thermal Engineering* t. 71, z. 1, s. 259–265.
- Navarro i in. 2012 – Navarro, E., Martinez-Galvan, I.O., Nohales, J. i Gonzalez-Macia, J. 2012. Comparative experimental study of an open piston compressor working with R-1234yf, R-134a and R-290. *International Journal of Refrigeration* t. 36, s. 768–775.
- Reasor i in. 2010 – Reasor, P., Aute, V. i Radermacher, R. 2010. Refrigerant R1234yf Performance Comparison Investigation. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Purdue, 12–15 lipca 2010, paper 1085.
- Rozporządzenie 517/2014. Rozporządzenie (WE) nr 517/2014 Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z dnia 16 kwietnia 2014 r. w sprawie fluorowanych gazów cieplarnianych i uchylenia rozporządzenia (WE) nr 842/2006.
- Rozporządzenie 842/2006. Rozporządzenie (WE) nr 842/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z dnia 17 maja 2006 r. w sprawie niektórych fluorowanych gazów cieplarnianych.
- Tuchowski, W. i Nikończuk, P. 2016. Przegląd czynników chłodniczych w klimatyzacji samochodowej. *Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe* nr 12, s. 479–481.