



明

冷冻油

氟制冷系统的润滑油评估

Assessment of Lubricants for HFCs and HCFC Refrigeration System

- 殷正权

Roger Yin

上海明可途新材料科技有限公司

Yin@mingkt.com

- 管涌

华东理工大学材料科学与工程学院

2017.5.19

冷冻油简介

- 冷冻油的基本作用

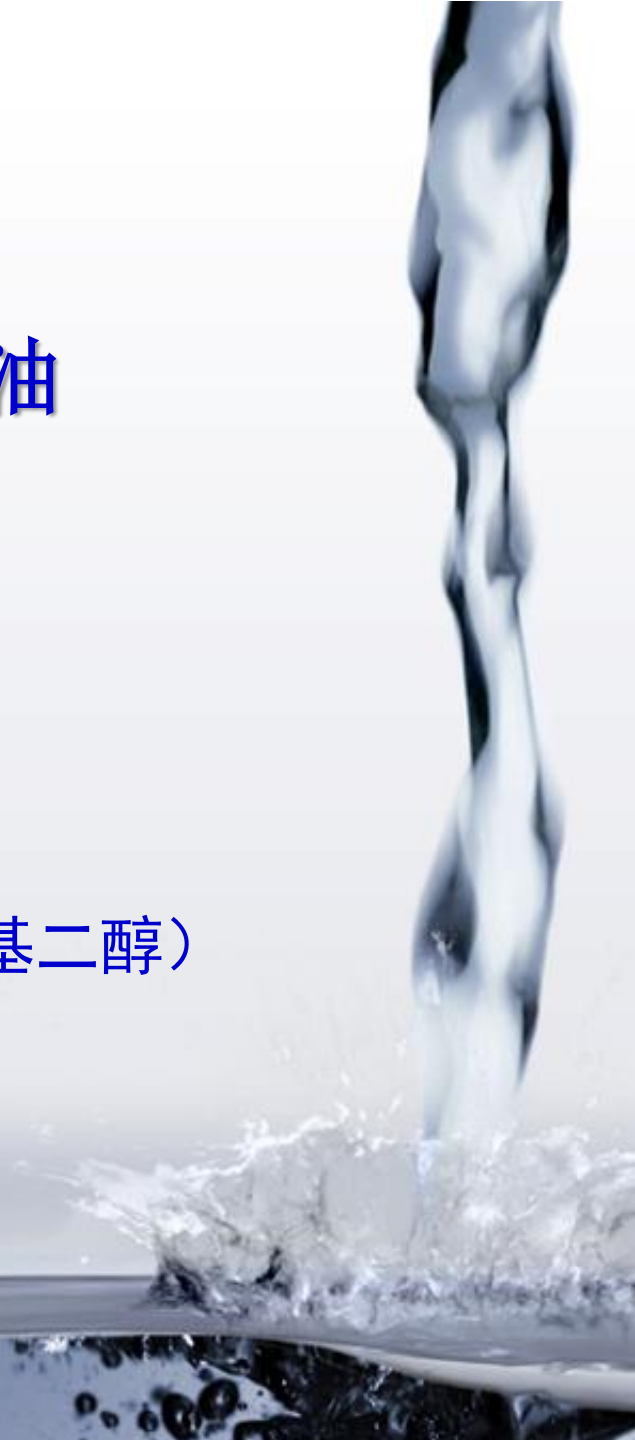
- 润滑压缩机及其机械密封部分，
- 给压缩腔提供密封。
- 在螺杆压缩机上，冷冻油也可以承担部分导热液体的功能，带走一部分因压缩产生的热量、或者冷却封闭/半封闭压缩机的电机。

冷冻油是压缩机设计中一项重要的考量因素。

• 冷冻基础油种类:

矿物油和各种合成油

- 矿物油MO
- 合成烷基苯油 AB
- 聚 α 烯烃 PAO
- 聚烷基二醇PAG（以及双封端聚烷基二醇）
- 聚乙烯醚 PVE
- 多元醇酯POE



• 冷冻油性能

➤ 粘度和粘度指数

➤ 倾点

➤ 稳定性

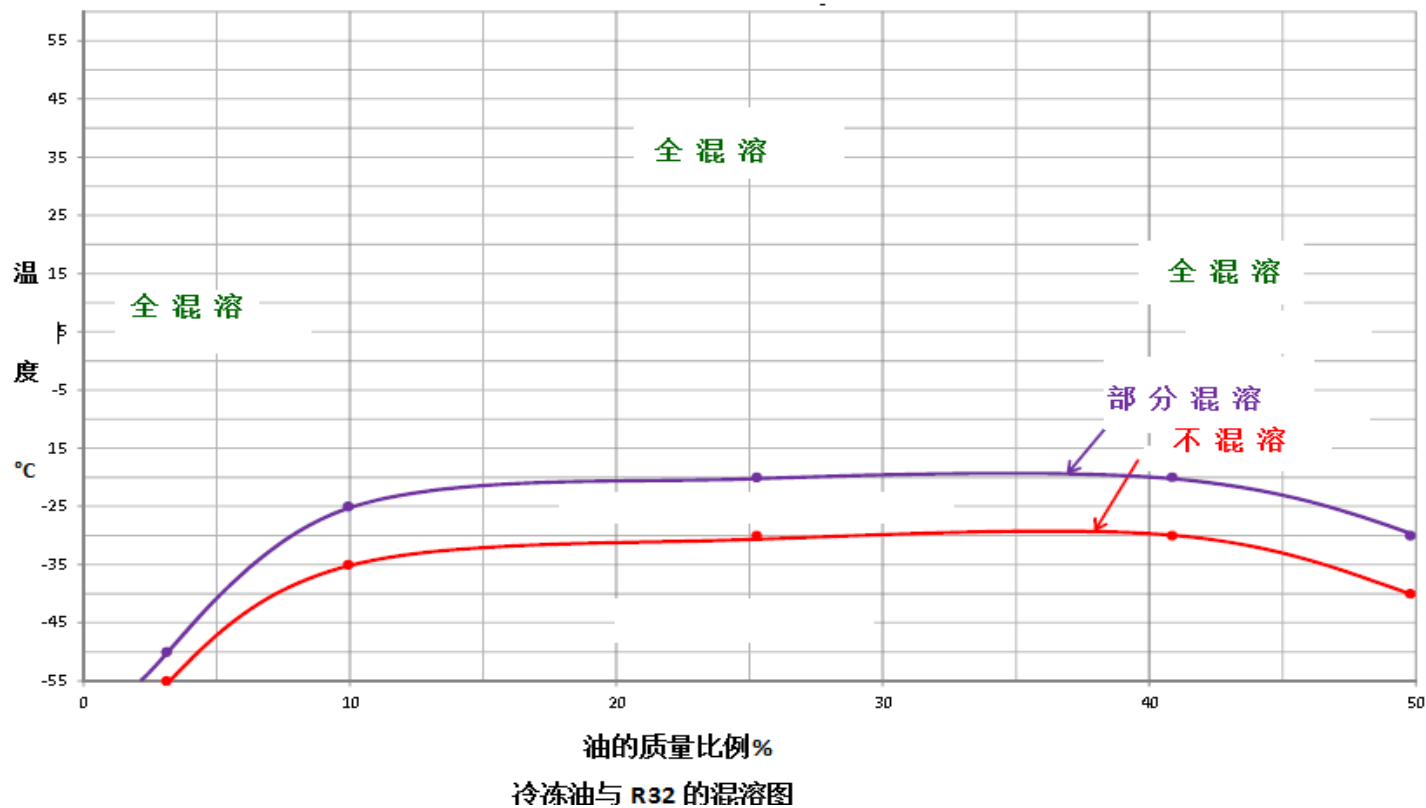
※ 冷冻油的氧化变质

※ 冷冻油稳定性测试方法

※ 总酸值 (TAN)



制冷剂/冷冻油的可混溶性表征



- 可混溶性，在一定的浓度下，制冷剂/冷冻油的混合物从单相变成二相的温度来表征。通常在高于某温度或低于某温度时，混合物会从单相变的混浊或者变成二相。
- 较低的那个临界温度，可作为理论上，该制冷剂/冷冻油系统的最低操作温度。高温区域的临界温度，可能存在、也可能测定不到。

制冷剂/冷冻油系统的溶解性能及粘度

- 制冷剂对冷冻油的稀释，显著的降低了油的粘度。制冷剂在冷冻油里的溶解性能，可以通过不同的方式测量。优选的测量流程，是Spauschua和Henderson于1990年，Seeton于2006年创立的方法。
- 混合液体的粘度与润滑性能相关，通常粘度太低、润滑性能会降低而导致磨损加剧。
- 在目标运行的温度和压力区间，用计算机自动测量并记录数百次不同 压力和温度下的粘度。这些数据可以表达在压力-粘度-温度图上，即PVT图。

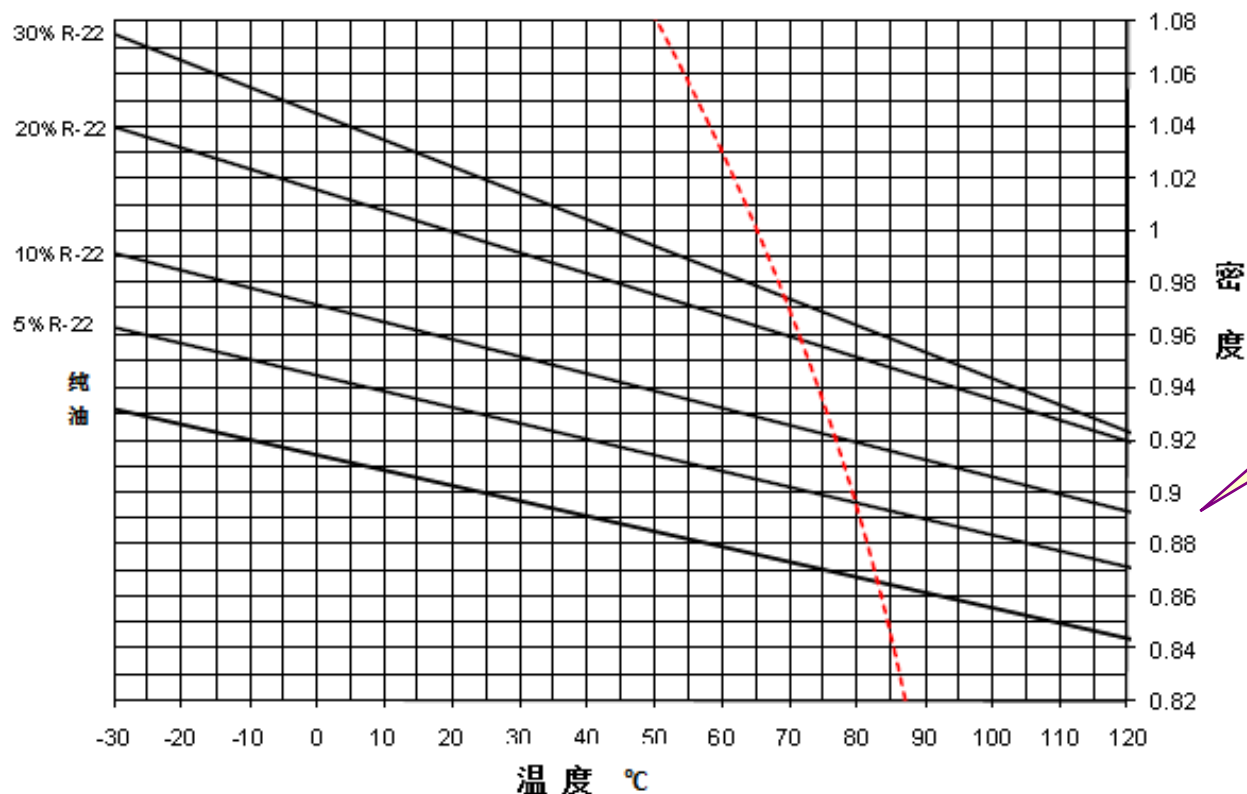


冷冻油使用概况

冷冻油种类/制冷剂种类	HFC (134a,R404,R507,R410,R23等)	HCFC (R22等)
多元醇酯POE	适用	适用
聚乙烯醚 PVE (日系)	适用	不适用
环烷基矿物油 MO	不适用	适用
烷基苯AB	不适用	适用
聚烷基二醇PAG	适用汽车空调134a	不适用

环烷基矿物油性能评估

不同浓度VG 32 矿物油 (3GS)密度温度曲线



随制冷剂含量增加，密度增加；
随温度上升，密度下降

图1 矿物油 3GS 与 R22 混合物的密度

3GS矿物油的PVT性能图

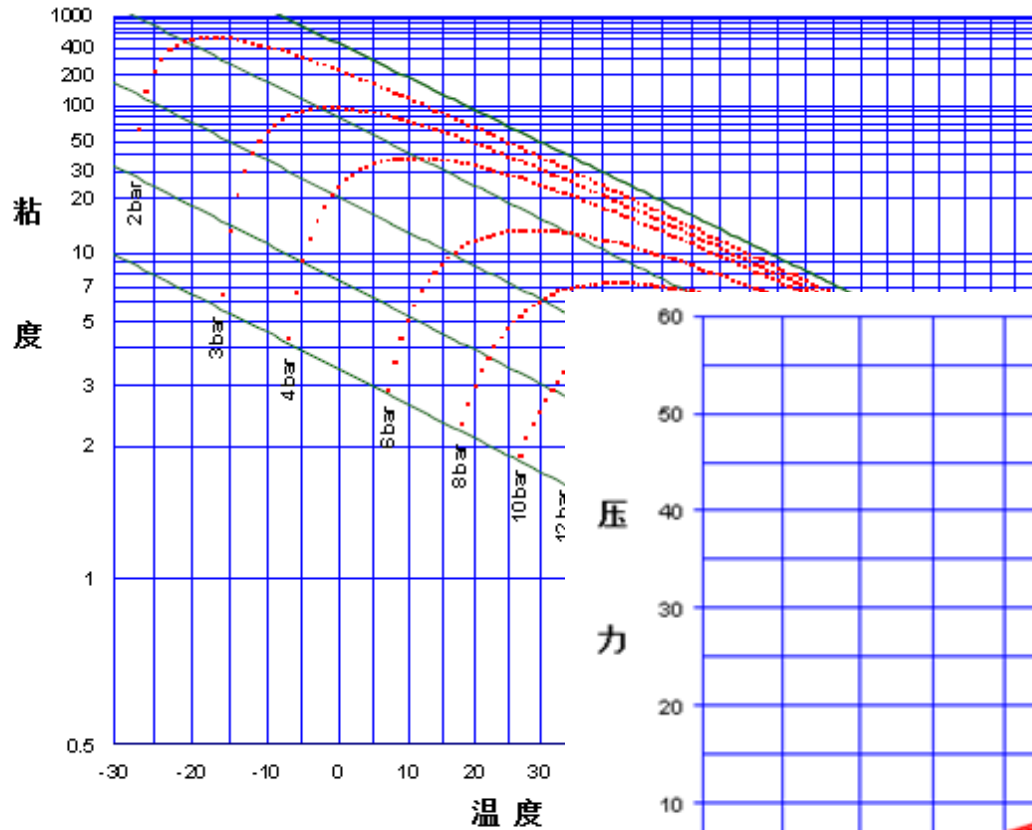


图2 矿物油3GS与F

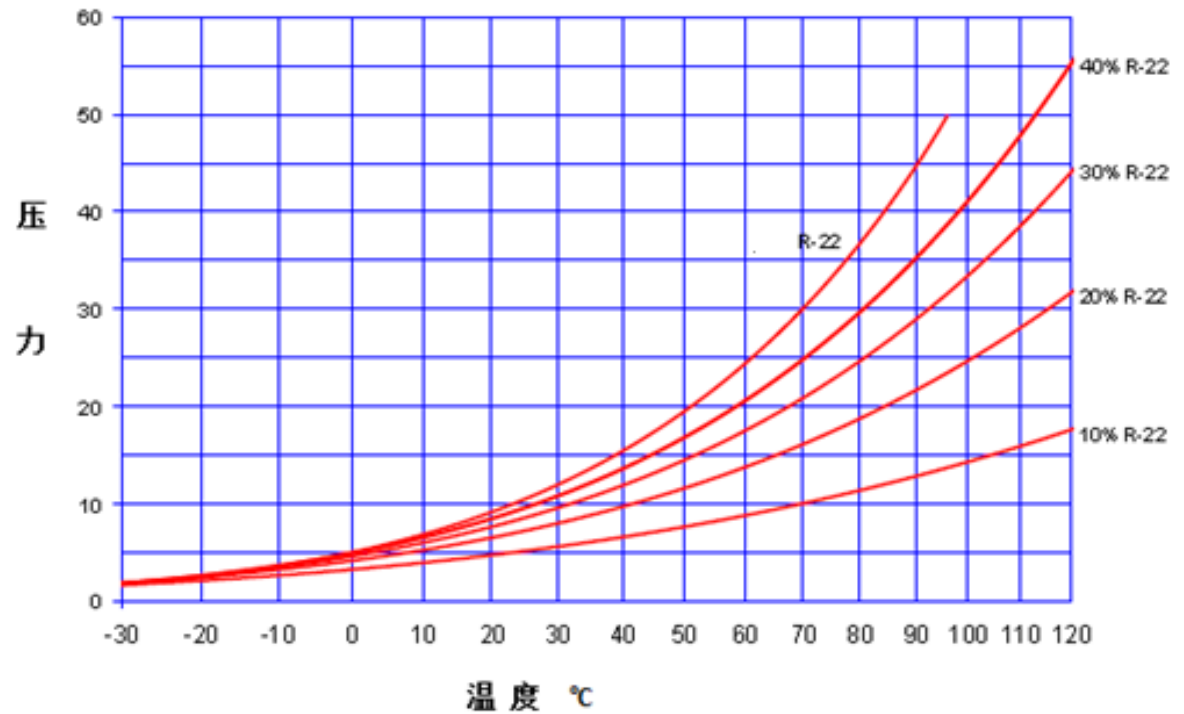


图3 矿物油3GS与R22的浓度/蒸汽压图

随制冷剂含量增加，粘度下降

不同浓度VG 68矿物油 (4GS)密度温度曲线

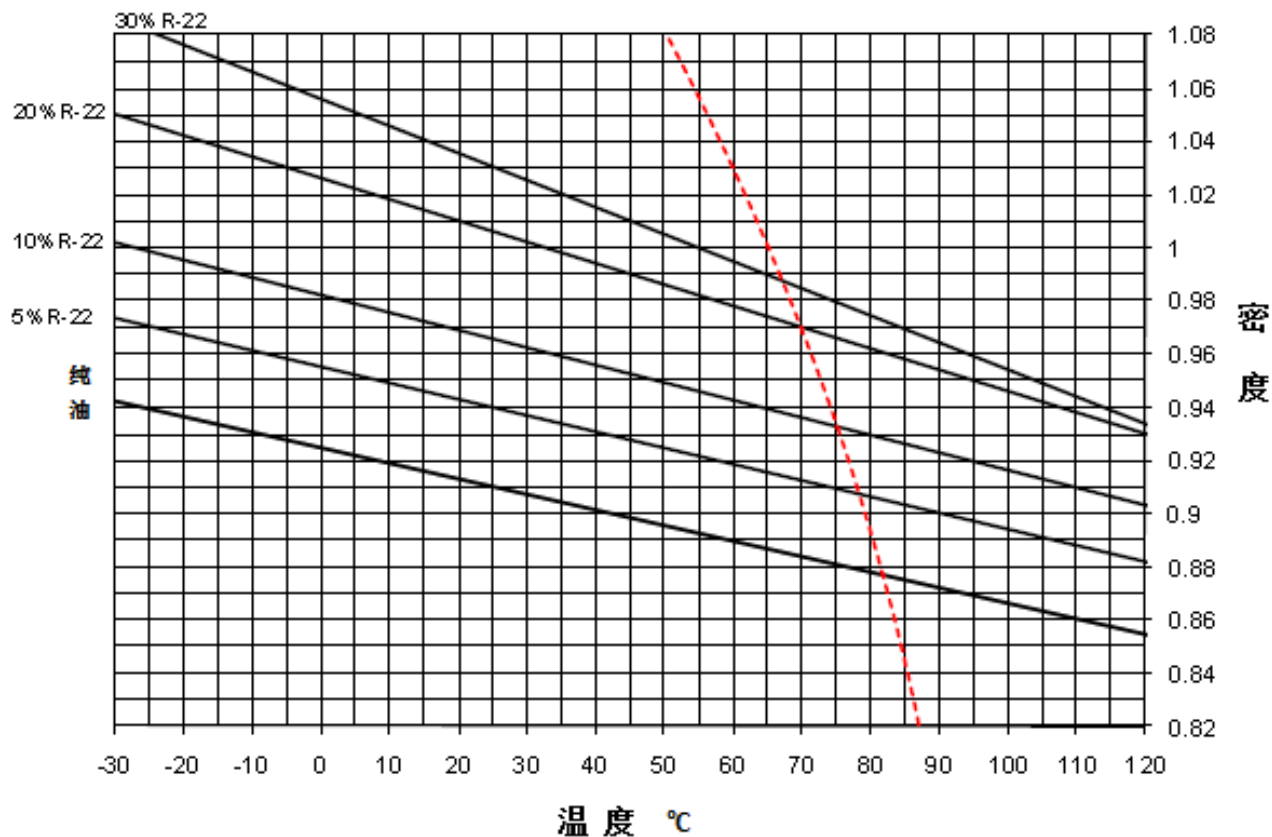


图4 矿物油4GS与R22混合物的密度

4GS矿物油的PVT性能图

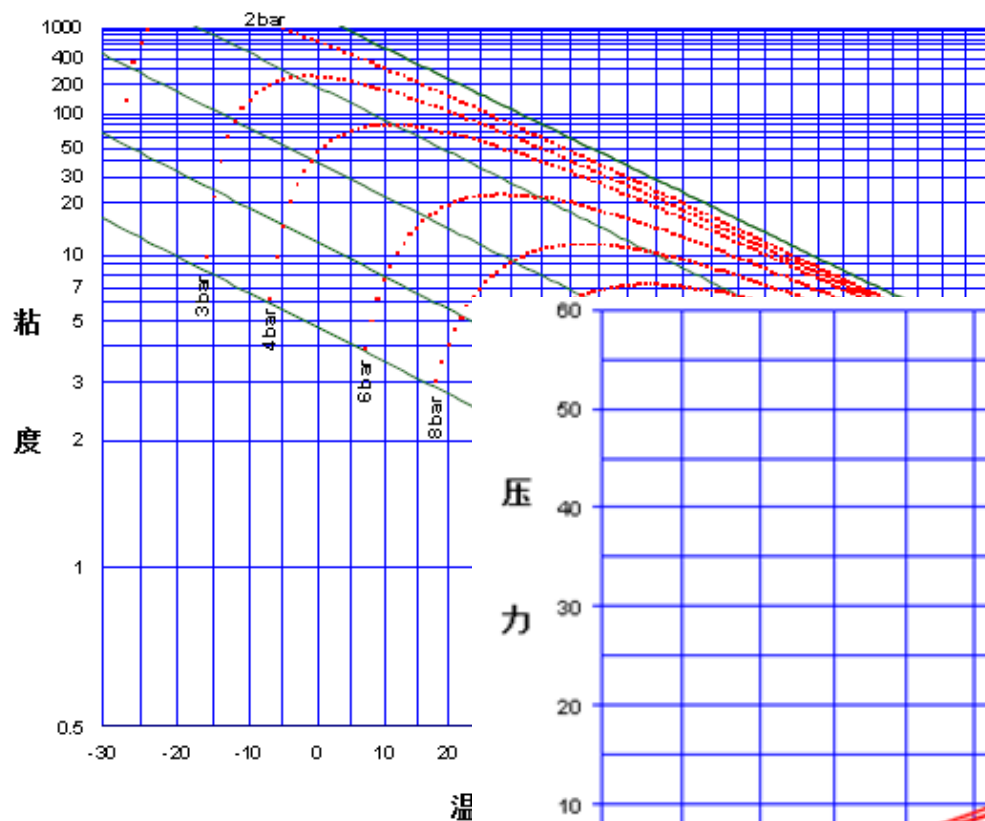


图5 矿物油4GS

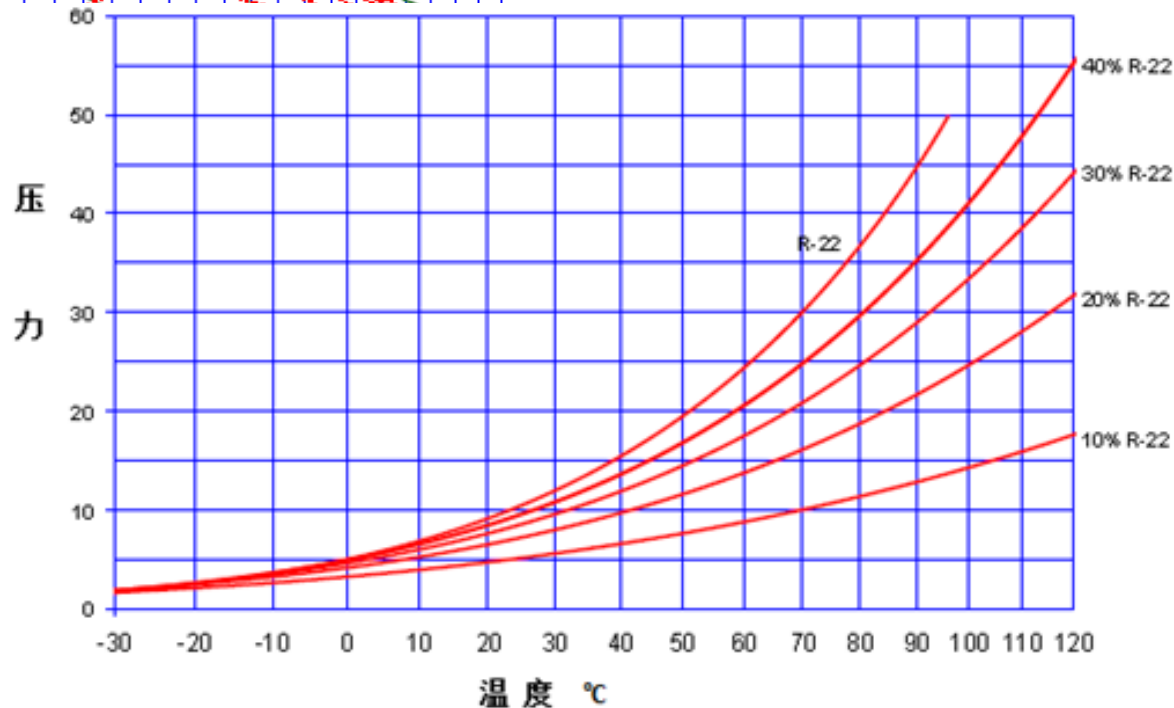


图6 矿物油4GS与R22的浓度/蒸汽压图

VG 100矿物油 (5GS)密度温度曲线

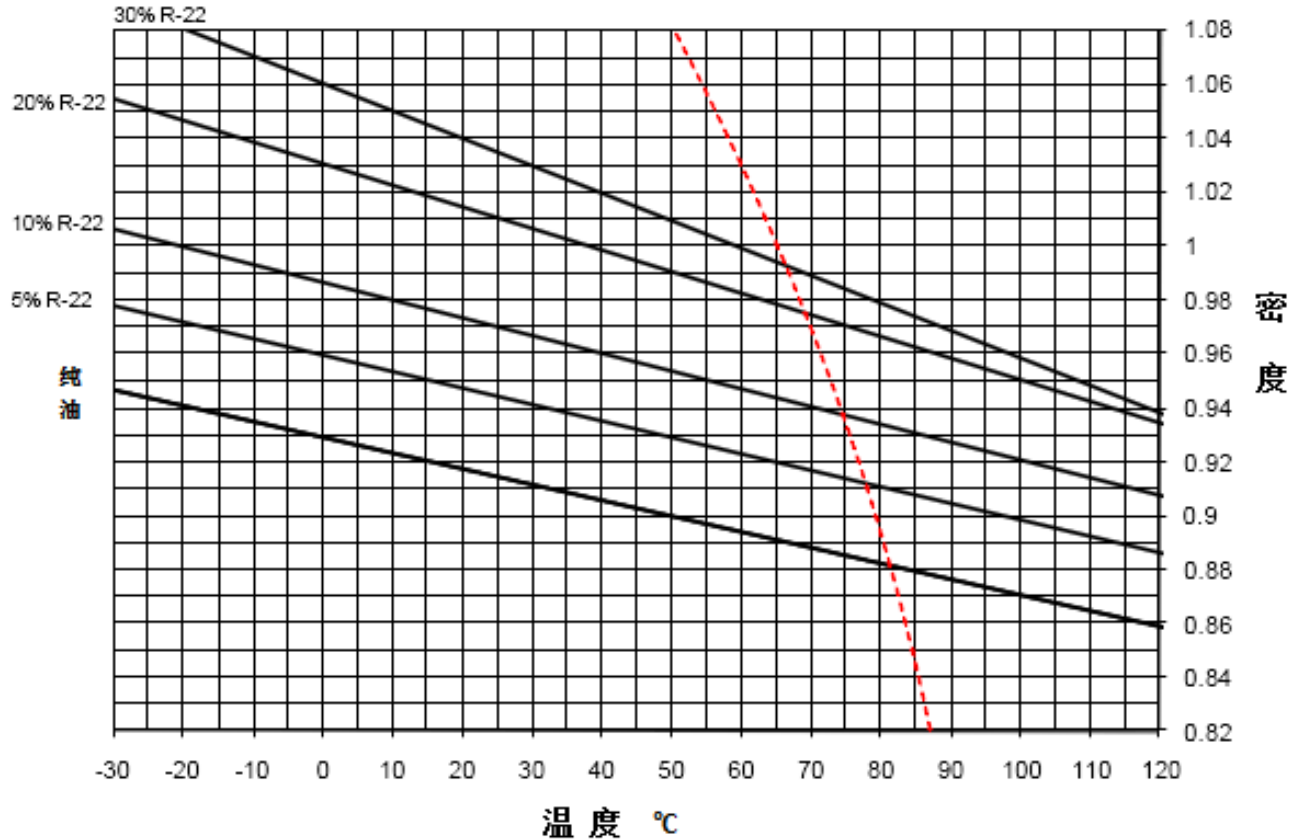


图7 矿物油 5GS 与 R22 混合物的密度

5GS矿物油的PVT性能图

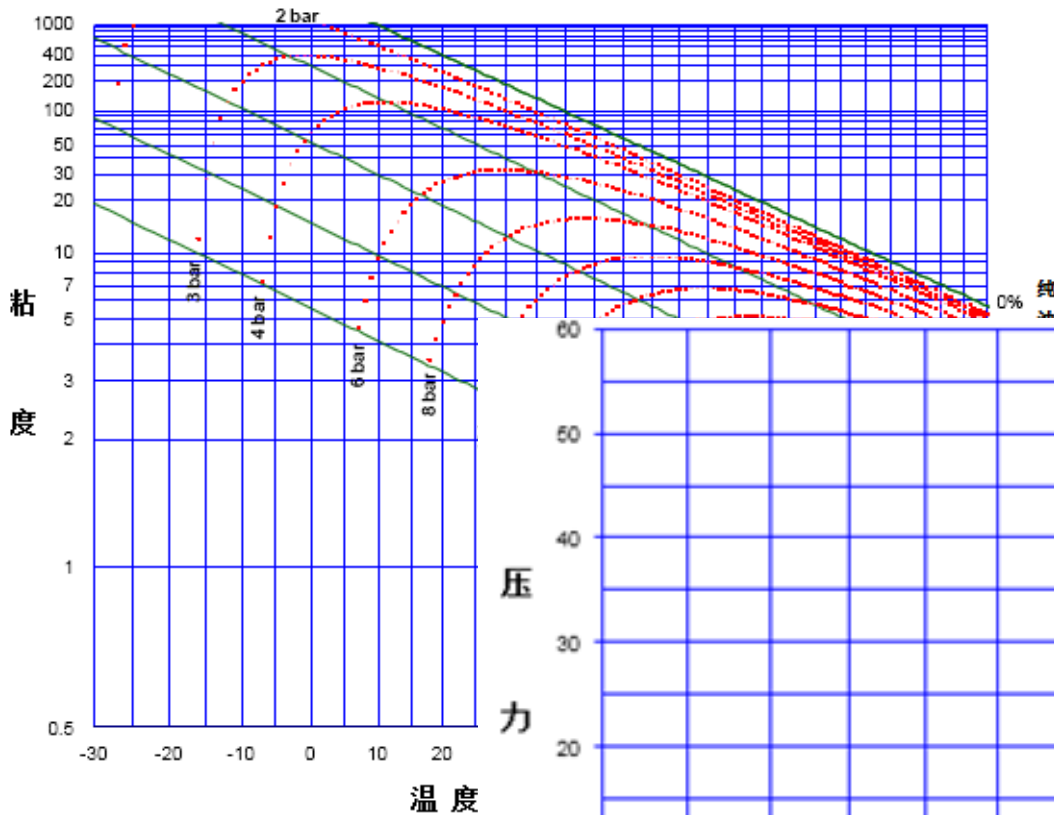


图8 矿物油5GS与R2

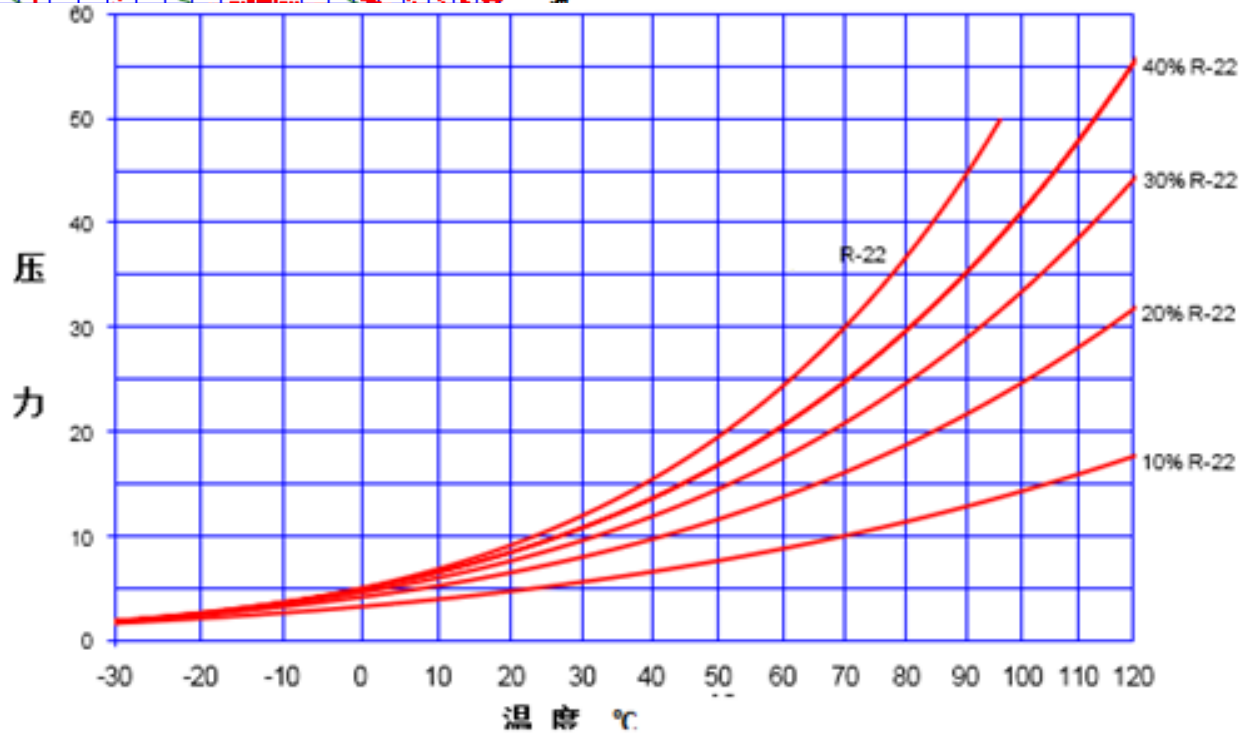


图9 矿物油5GS与R22的浓度/蒸汽压图

矿物油的评估

- 比较不同的环烷烃矿物油体系，随着冷冻油粘度的增大，其密度也逐渐增大，倾点逐渐升高。也就是说，**润滑性能越好的高粘度冷冻油，其低温使用性能可能不佳。**
- 但是，冷冻油与制冷剂的**混溶性能**，对倾点有显著影响。如VG100的5GS，其倾点最低为 -29°C ，由于5GS与R22在低于此温度时，不能完全混溶，实践中使用5GS的制冷系统，几乎不可能制冷到 -30°C 及以下。当采用不完全混溶的冷冻油时，较低温度下，在蒸发器的内壁上会附着油膜甚至固体，而不能被制冷剂溶解，极大地**降低了换热效率。**

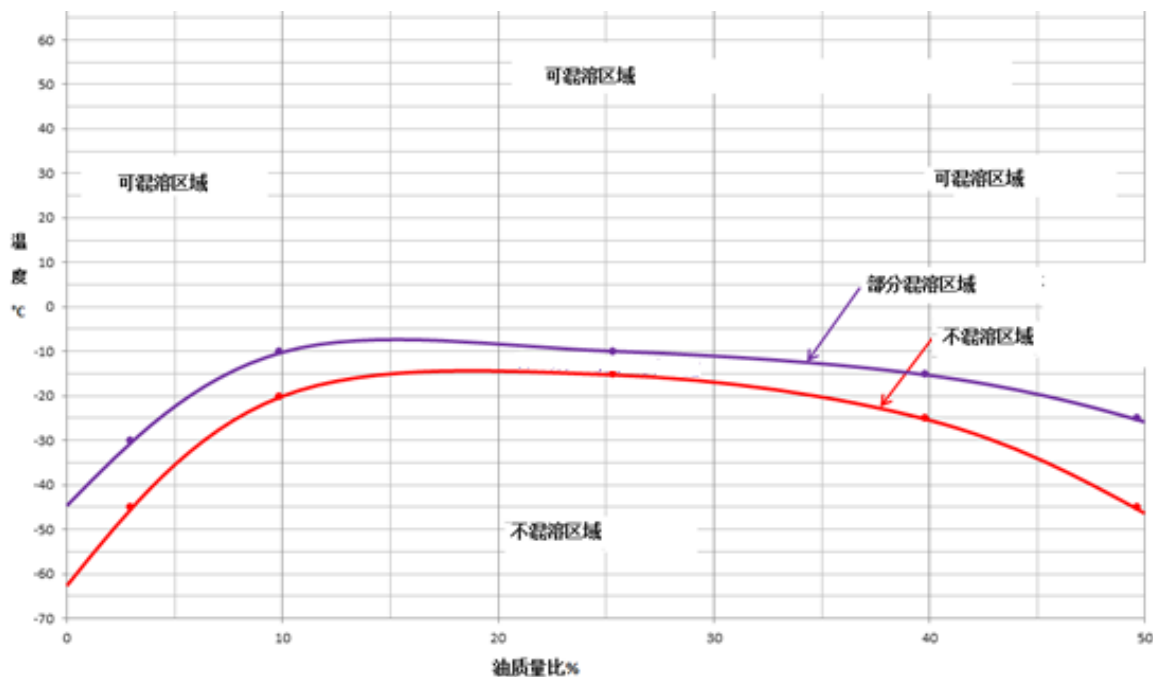
矿物油的评估

- 如果使用与制冷剂完全混溶的冷冻油，其最低使用温度可以低于倾点；最低使用温度，由制冷剂/冷冻油混合体系的粘度决定。
- 针对R22体系，人们寻找到一种**烷基苯基础油**，它与R22在**宽温区内完全互溶**，极大地拓展了制冷所能达到的温度区间。使得R22大型螺杆机组的制冷温度，也能达到-50°C甚至-50°C以下。

烷基苯合成油

- 支链烷基苯与直链烷基苯

直链烷基苯



- 倾点通常很低, 在 -40°C 以下甚至低到 -50°C , 但与制冷剂R22的混溶性不好, 甚至不如环烷基矿物油5GS。因此无法用于R22螺杆机组, 作为低温冷冻油的基础油。

一种支链烷基苯VG100

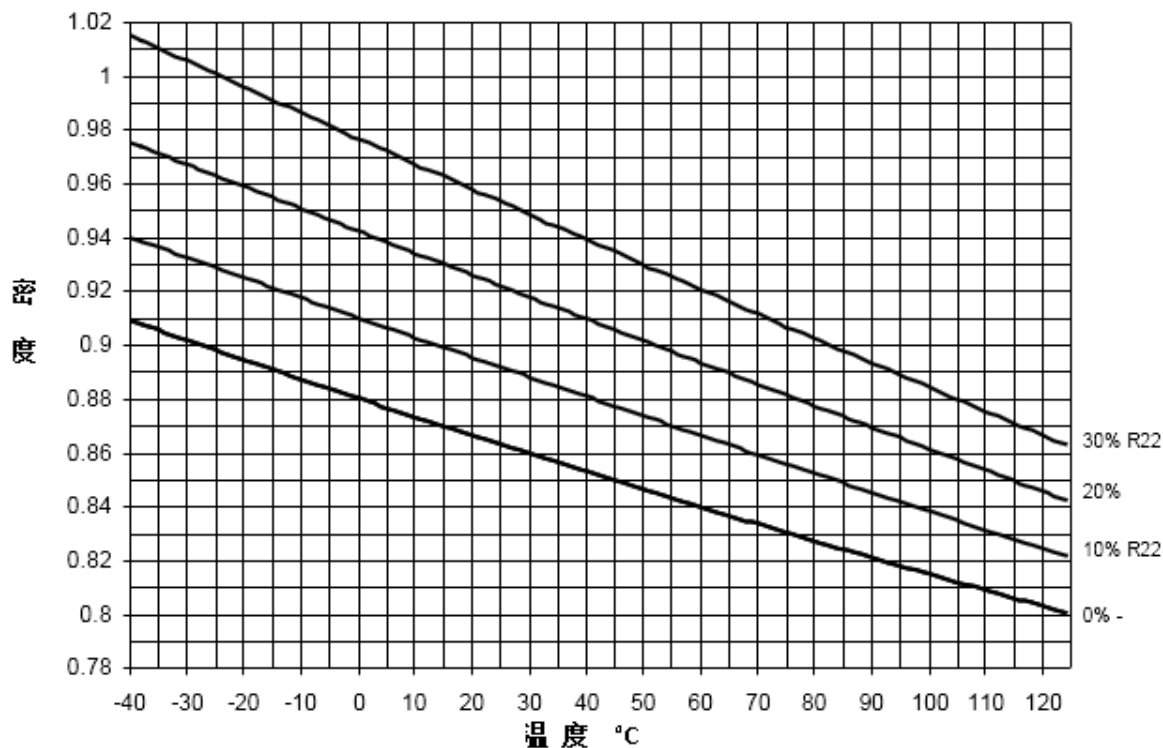


图 11 烷基苯 100 与 R22 混合物的密度

- 支链烷基苯VG100和R22在实验的区域内是均一的单相溶液，能够完全混溶。因而比冷冻油倾点更低的温度下，也可以使用。此烷基苯100在整个实验范围的温区内，是完全互溶的。

支链烷基苯LT2400 (VG68)

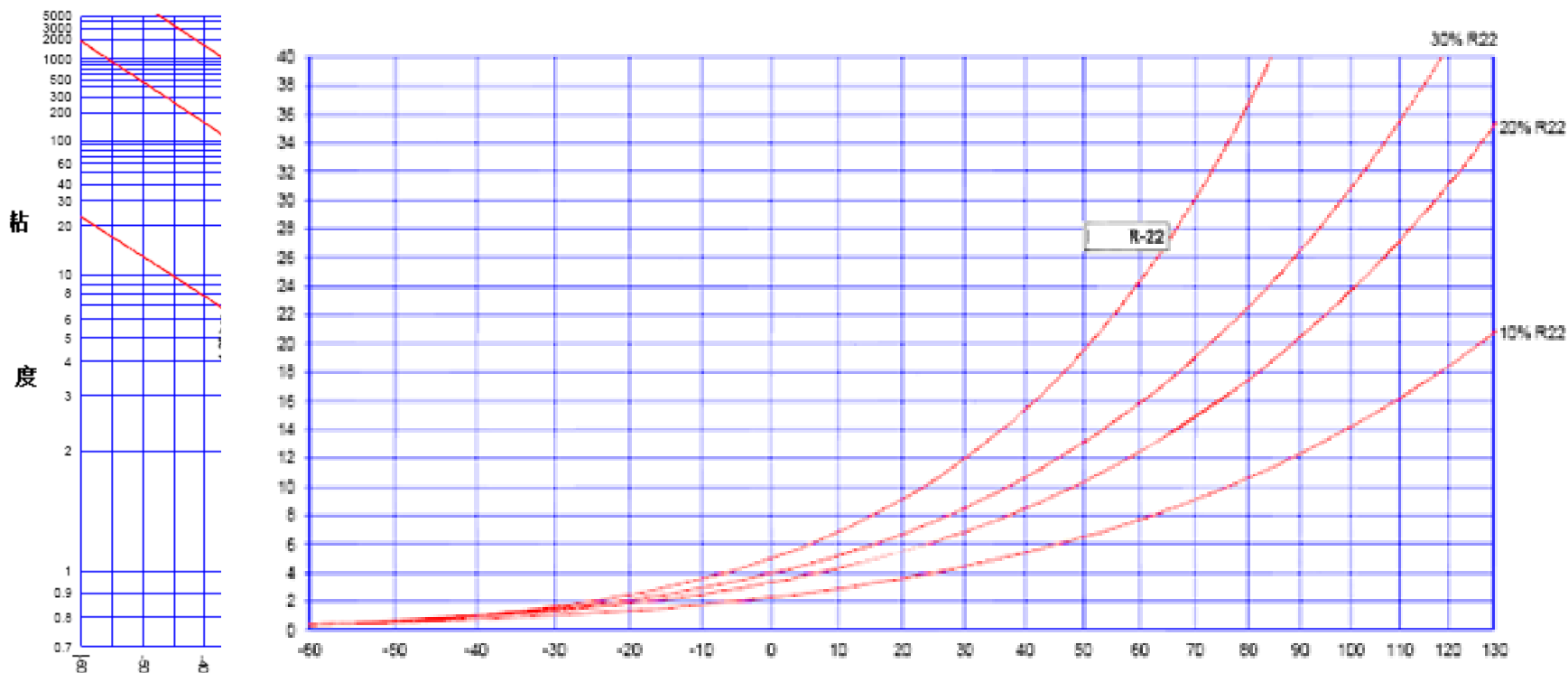


图 15 烷基苯 LT2400 与 R22 的浓度/蒸汽压图

- 从图上可以看出，除了在实验的宽温区与R22完全混溶之外，LT2400的使用温度更是低到 -60°C 左右。这是精心筛选的复合制冷工况的基础油，加入添加剂之后配置成的冷冻油。

支链烷基苯LT2400 (VG68)



性质	方法	单位	超低温LT2400
粘度@40℃	ASTM D-445	cSt	68
粘度@ 100℃	ASTM D-445	cSt	5.6
粘度指数	ASTM D-2270	-	-
比重@20℃	ASTM D-4050	-	0.867
闪点℃	ASTM D-92	℃	176
倾点℃	ASTM D-97	℃	-42
总酸值	ASTM D-97	mg KOH/ml	< 0.01
色度	ASTM D-1500	-	0.05
水含量	Karl Fisher滴定	ppm	< 30

烷基苯主要用在低温超低温工况中。随着烷基苯基础油加工水平的提高，也有烷基苯用于中温工况。实践中明可途公司的LT2400有大量用于中温冷库的实例

与R22混溶的多元醇酯POE

- 在合成烷基苯油之后，CPI公司在上世纪80年代末开发出与R22完全混溶的多元醇酯润滑油，其温度区间比烷基苯更宽，耐久能力和使用寿命均优于合成烷基苯油，但成本也比烷基苯高一倍左右。
- 在中温冷库，温度变化剧烈的物流冷库，以及R22空调螺杆压缩机上，获得了大量的应用。

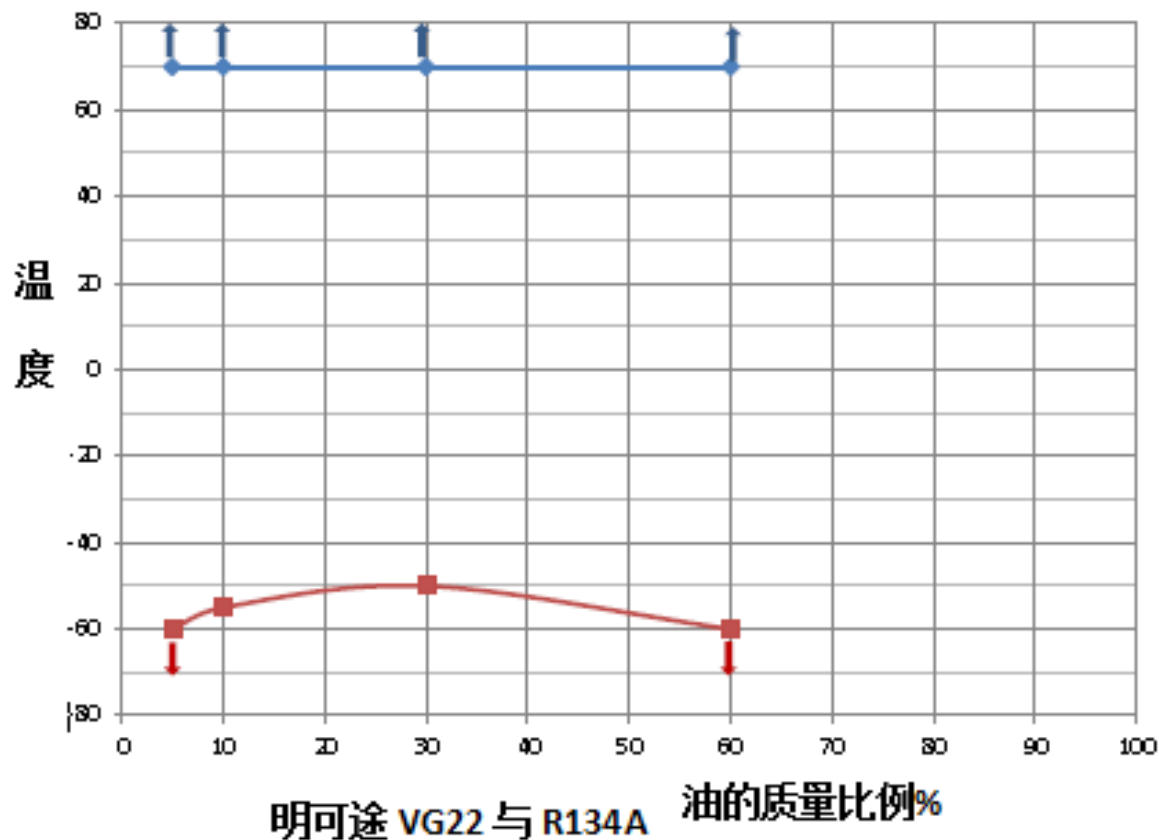
多元醇酯:与氢氟烃HFC全混溶的冷冻油

- **多元醇酯简介:** 通常由三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 双季戊四醇等多元醇及其混合物, 与C4到C11的单一酸及其混合物所合成的酯。在特殊的配方及比例下, 多元醇酯呈现出的性能, 可以满足作为冷冻油基础油的需要。其首要性能, 是该多元醇酯与HFC的可混溶性, 即在操作温度区间内, 多元醇酯与HFC能形成均一相。



※ 我们主要研究VG32, 46, 68, 100, 120, 170以及220等标准粘度型号下的多元醇酯POE与各种HFC的可混溶性能。

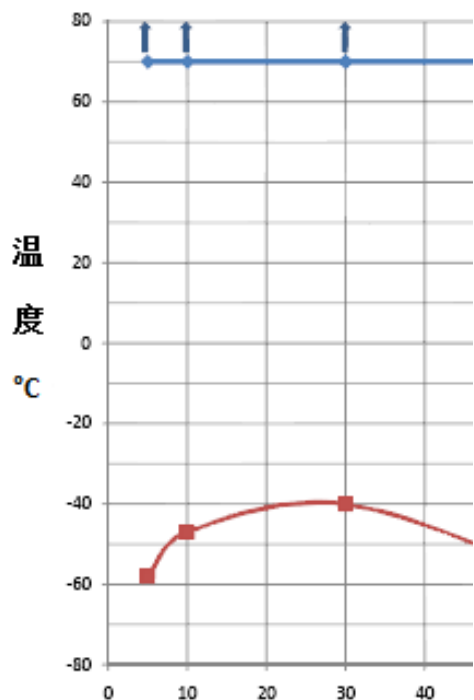
各种粘度的多元醇酯POE与R134a的混溶性



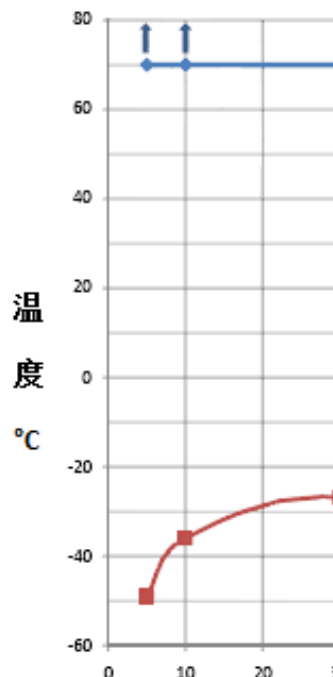
- VG22的冷冻油浓度为30%时，在温度70°C至-50°C之间，R134A与这种多元醇酯是完全混溶的，这就极大的拓展了制冷系统的制冷范围。

多元醇酯POE与R134a的混溶性

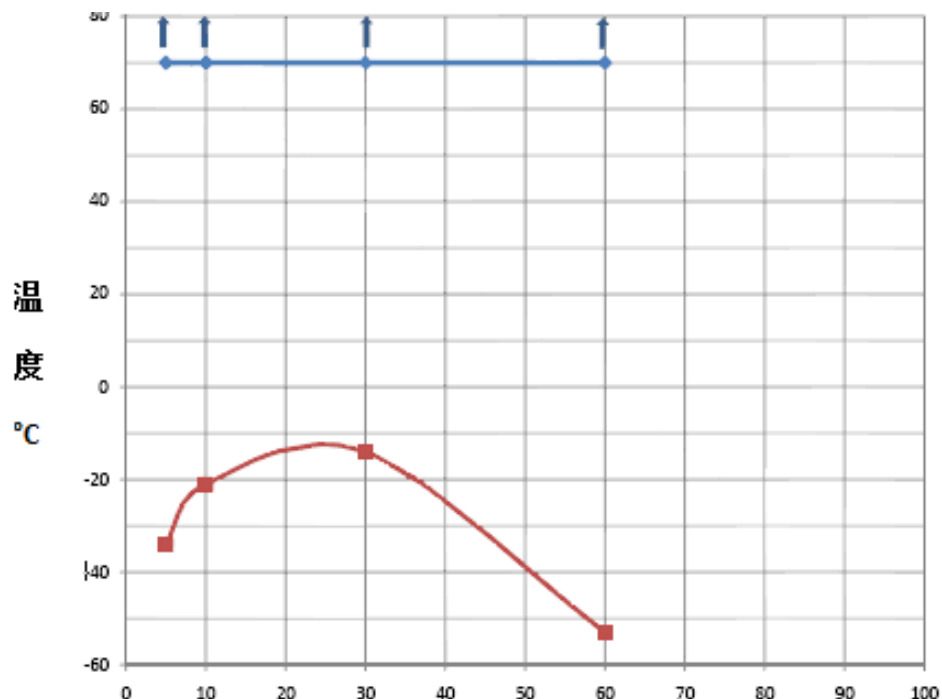
VG68, VG100, VG220



油的质量比
明可途 VG68 与 R134a



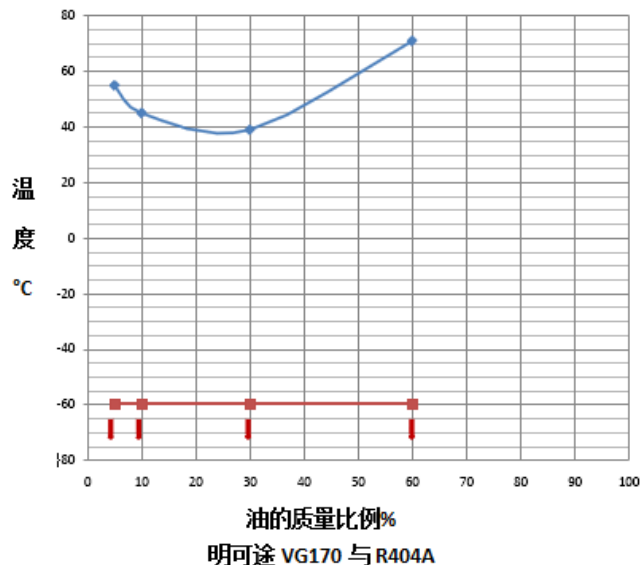
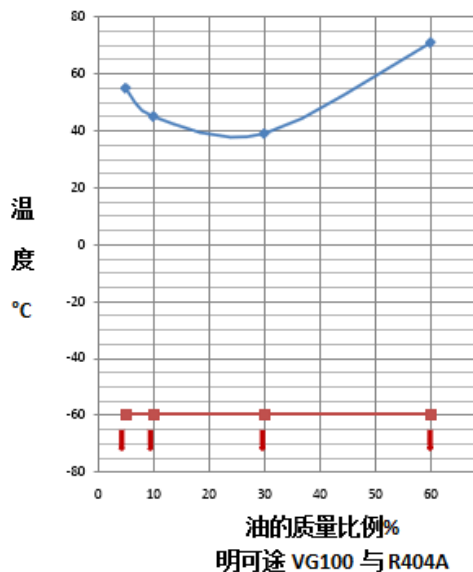
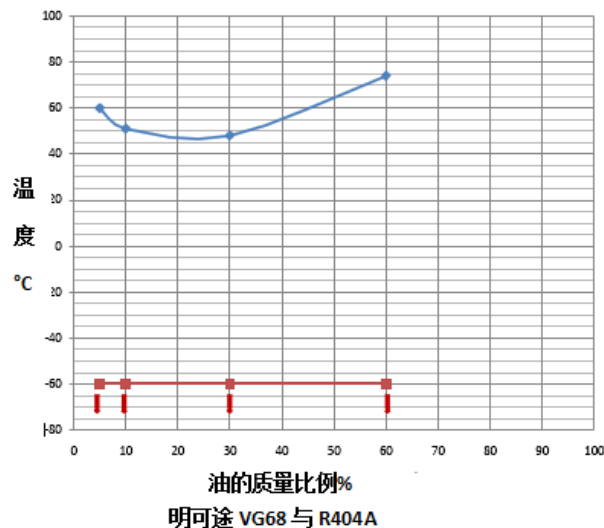
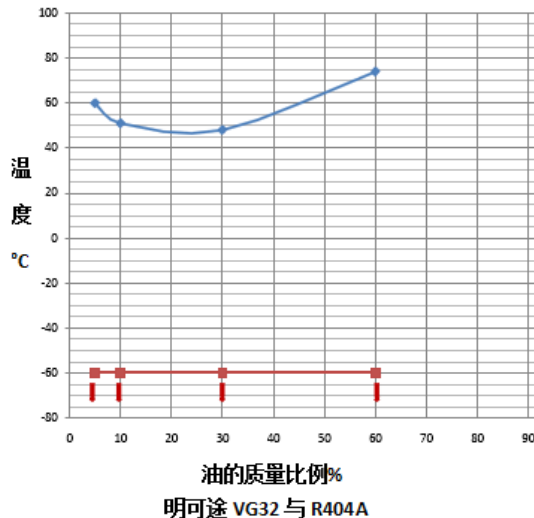
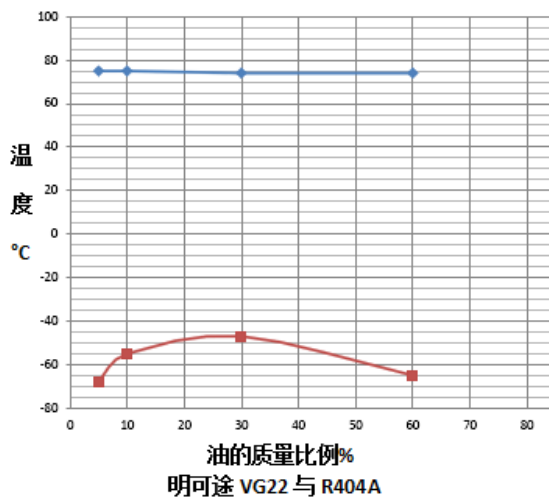
油
明可途



油的质量比例%
明可途 VG220 与 R134A

- 随着粘度增加，该系列的倾点增高，与R134a的可混溶温度区间逐步缩小。粘度越低，可混溶的最低温度就越低。

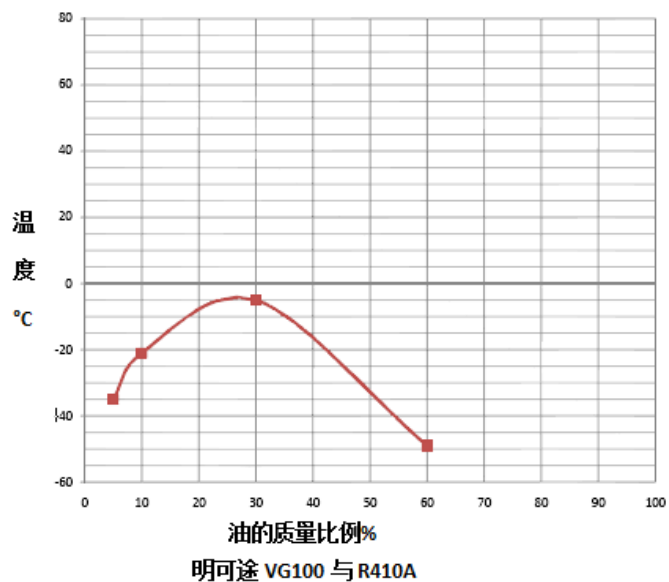
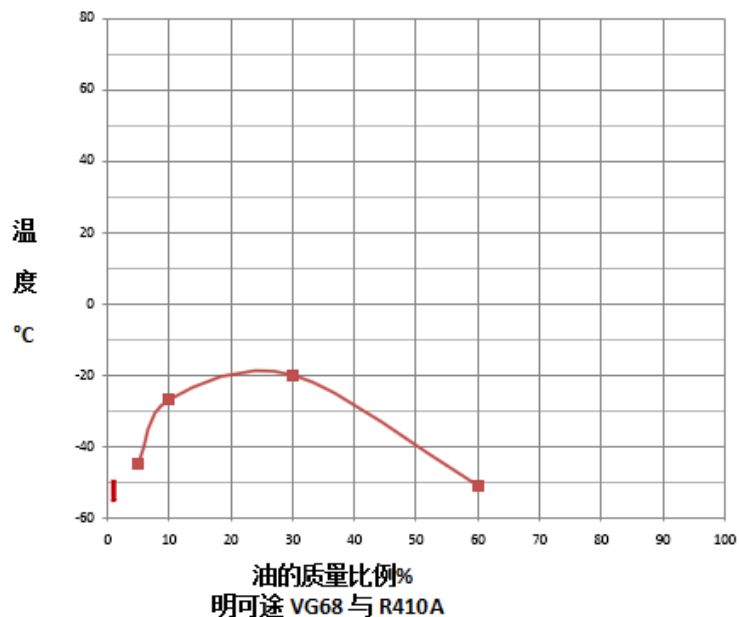
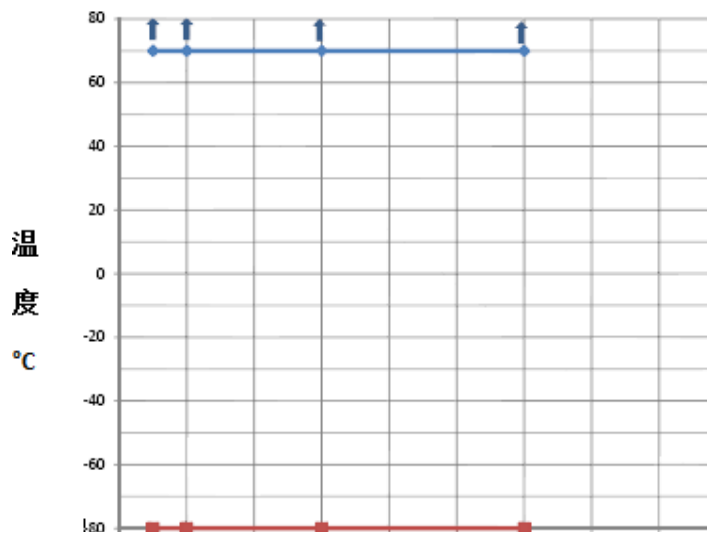
多元醇酯POE与R404a的混溶性



该多元醇酯与R404a的可混溶性，随着粘度的增加，最低可混溶温度没有明显变化，都在-60°C及以下。

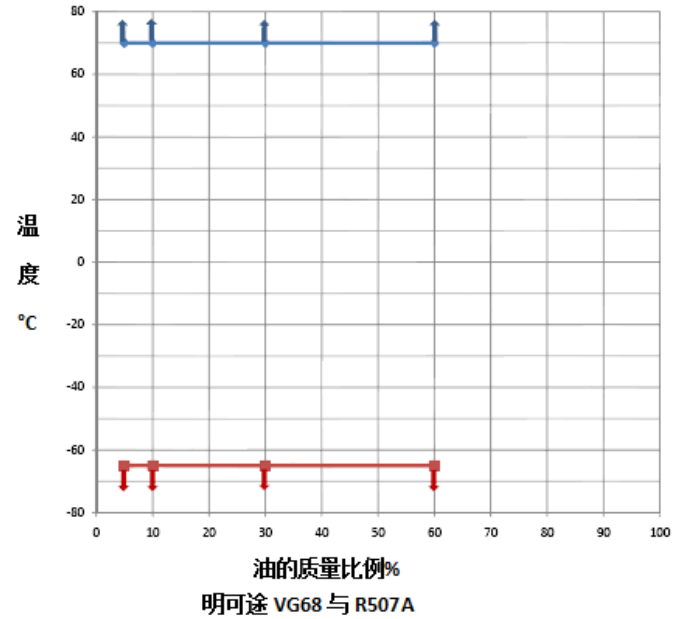
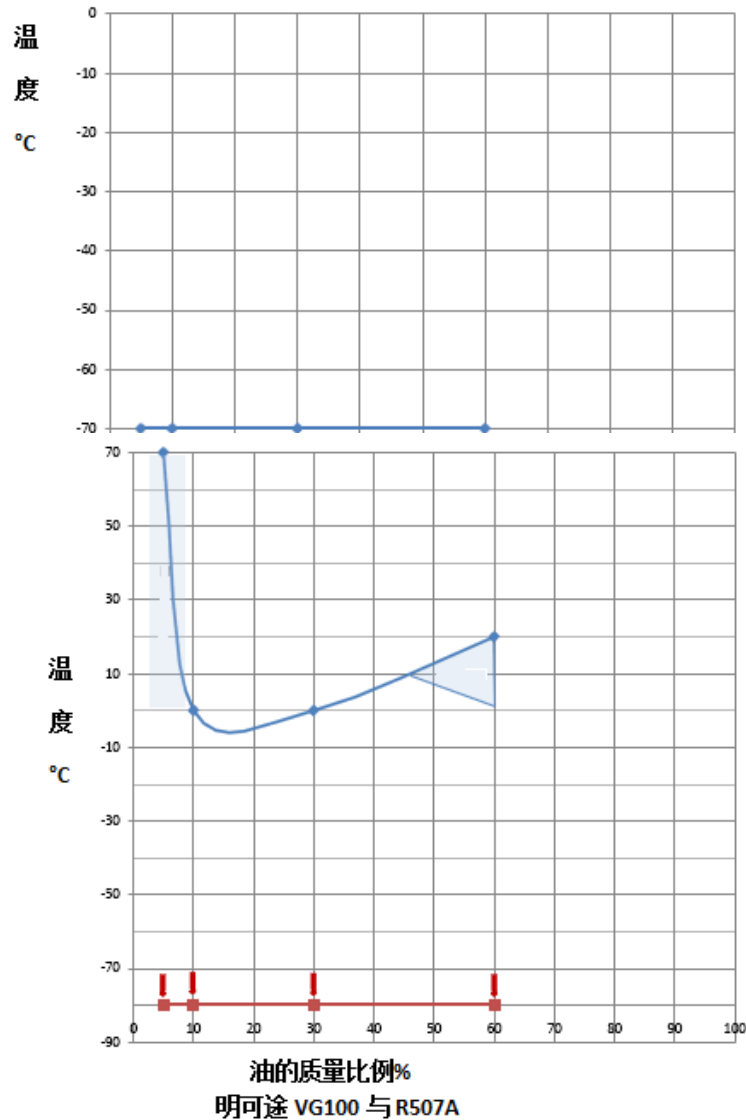
因此，在R404a低温超低温的大型冷库中，该多元醇酯将得到广泛应用。

多元醇酯POE与R410的混溶性



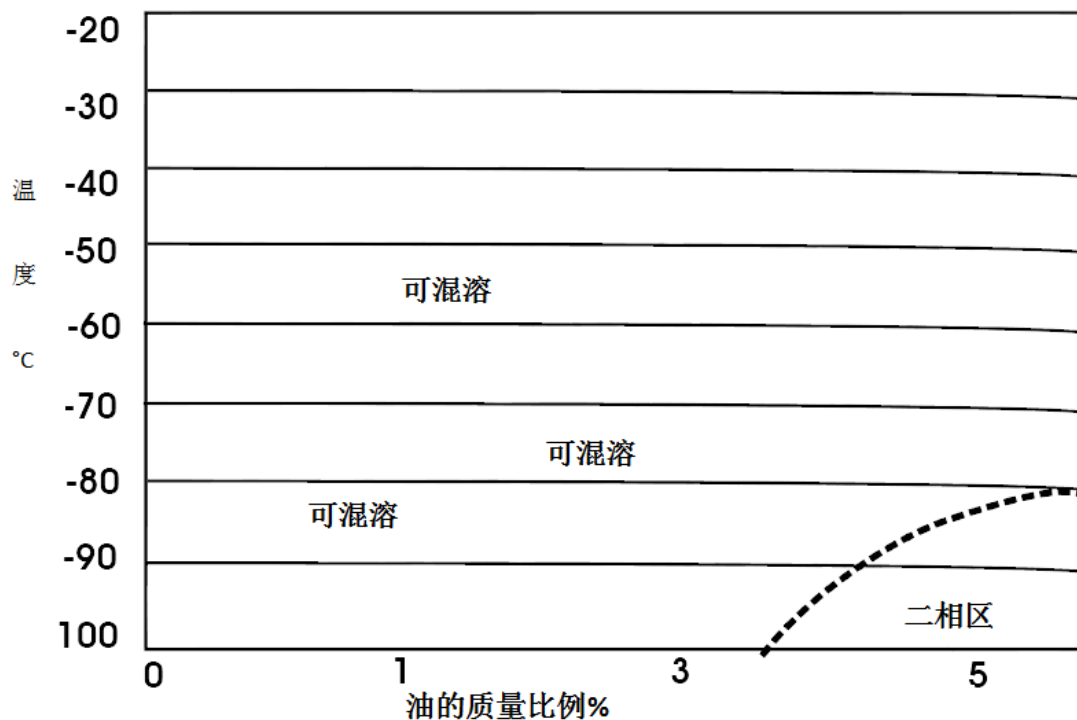
该系列多元醇酯POE与R410的显著特点是没有发现临界的高温点。在红色点的临界温度以上，测试所达到的80°C以下，完全混溶，没有找到上临界点。

多元醇酯POE与R507的混溶性



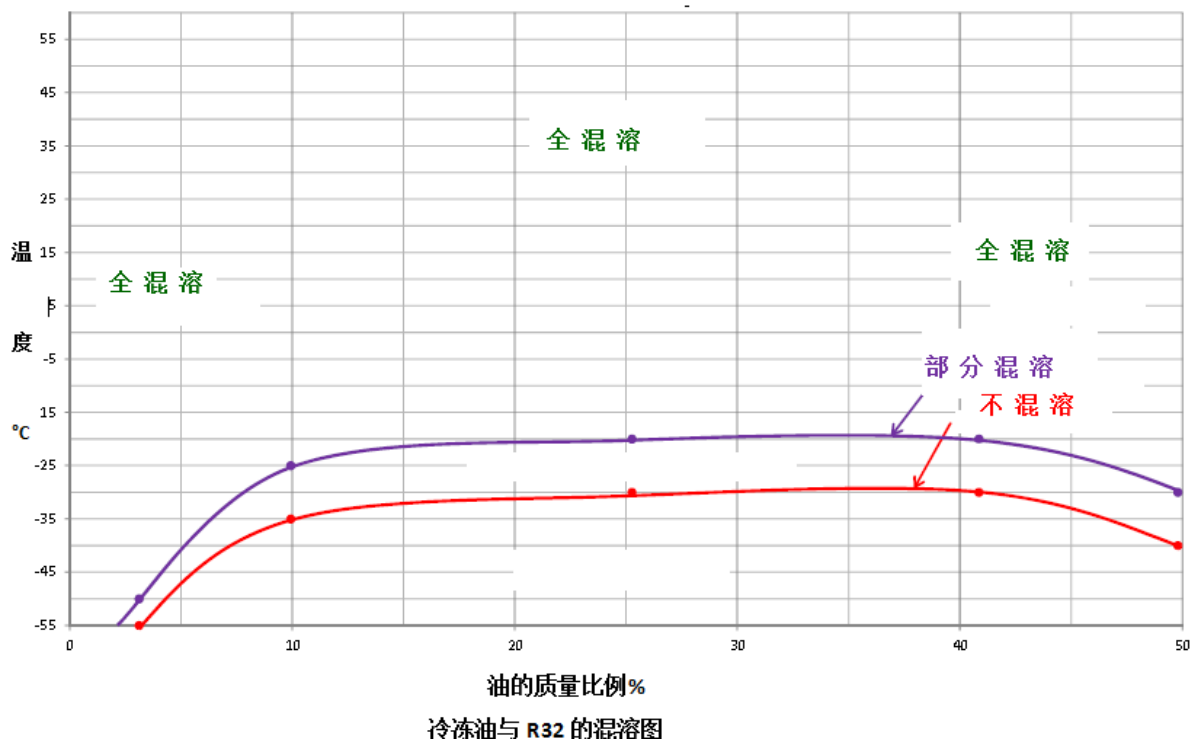
该系列多元醇酯与R507A的可混溶温度更低，临界温度在-70°C甚至-80°C以下，可用于大型超低温冷库。

多元醇酯与R23的混溶性



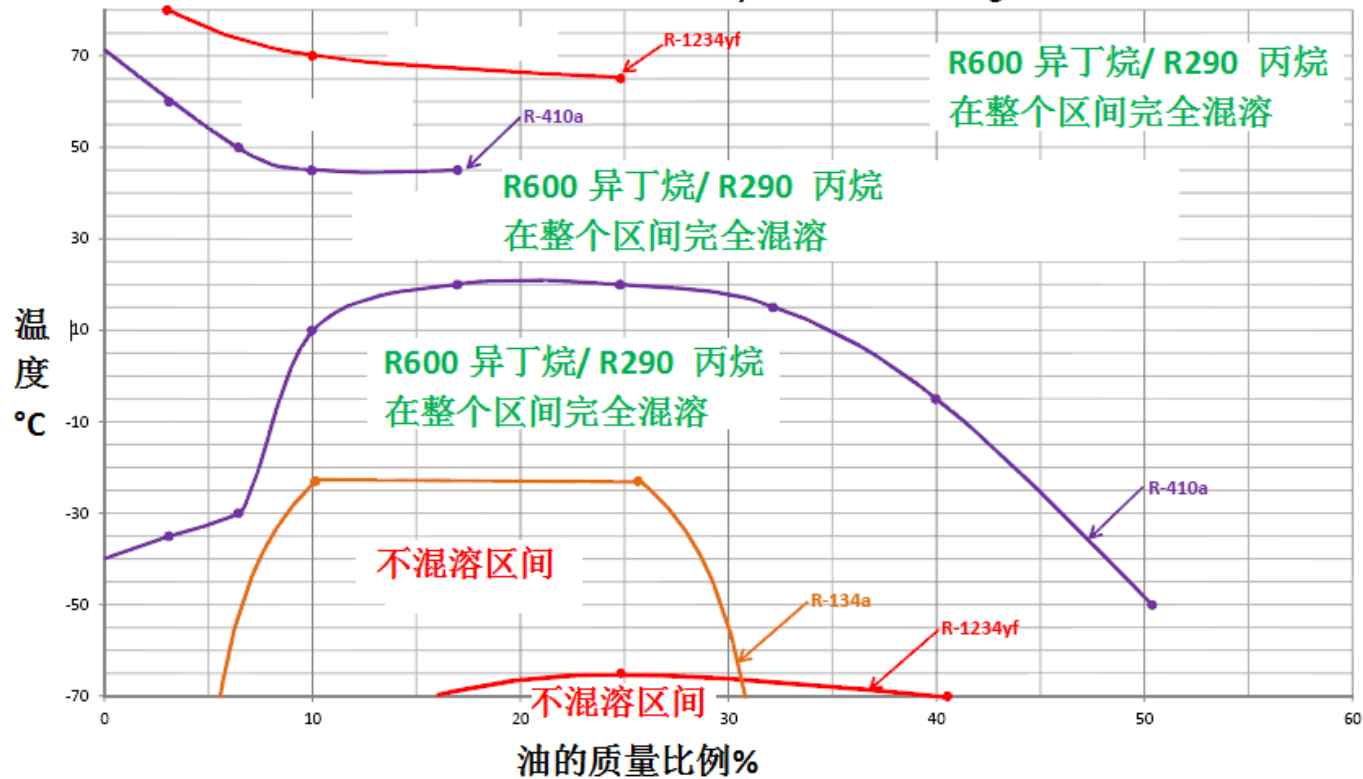
- 实践中，为了得到-100°C或以下的低温，经常会采用制冷剂HFCR23。R23与VG32的可混溶温度在-100°C以下。

一种国产多元醇酯与R32的混溶性



- 该类型的POE，可在-5°C度以下与R32完全混溶；在-35°C以下部分互溶。类似于矿物油中的4GS和5GS作为R22空调的冷冻油，该类型的多元醇酯，添加合适的添加剂后，可作为R32家用空调的冷冻油。

下一步工作



- 多元醇酯在R290 R600以及R1234yf和R744等新型制冷剂上的性能初探，我们正在寻找一种能适用于更多新型制冷剂的冷冻油。

明

冷冻油

结 论

- 作为含氟制冷系统的冷冻油的基础油，除粘度和粘度指数、倾点、总酸值、稳定性、润滑性能等性能指标；最重要最特殊的性能，是冷冻油与制冷剂的可混溶性。
- 可混溶性不但决定了制冷系统能达到的下限温度和温度区间，也决定了系统的换热效率。在设计选择冷冻油满足压缩机及制冷工程的需要时，可混溶性是优先考虑的目标。
- 通过合理的设计，某种多元醇酯可适用于已知的多种HFC如134A，404A，407C，410A，507，R23等。而R22类的HCFC，适用的冷冻油主要为环烷基矿物油和烷基苯合成油。

明

冷冻油

谢谢， 敬请指导！

A high-speed photograph of a stream of water falling from the top of the frame, hitting a pool of water at the bottom. The impact creates a large splash with many droplets and bubbles. The background is a light, neutral gradient.

润滑性能及添加剂

- **润滑性能：** 冷冻油的选择，必须考虑基础油和添加剂在润滑性上的优点和缺点。在实验室尽可能模拟压缩机运行中的真实情况。筛选基础油的磨损实验方法，包括了四球摩擦磨损试验和法列克司环块摩擦实验。此后，可进行台架实验，在压缩机测试台上运行。
- **添加剂：** 冷冻油有时需要各种不同的添加剂，有时不添加任何添加剂。也可能加入极少量的、延长产品保存时间的保护剂。添加剂必须和制冷剂以及制冷系统相匹配，包括抗磨剂，防腐蚀剂等。

美国石油协会API的基础油分类

基础油分类	饱和重量比 %	硫含量 %	粘度指数
I	<90 或	> 0.03	(80, 120)
II	> =90 且	<=0.03	(80,120)
III	>=90	<=0.03	>=120
IV	所有PAO		
V	除以上四项的 基础油		

一种支链烷基苯VG100

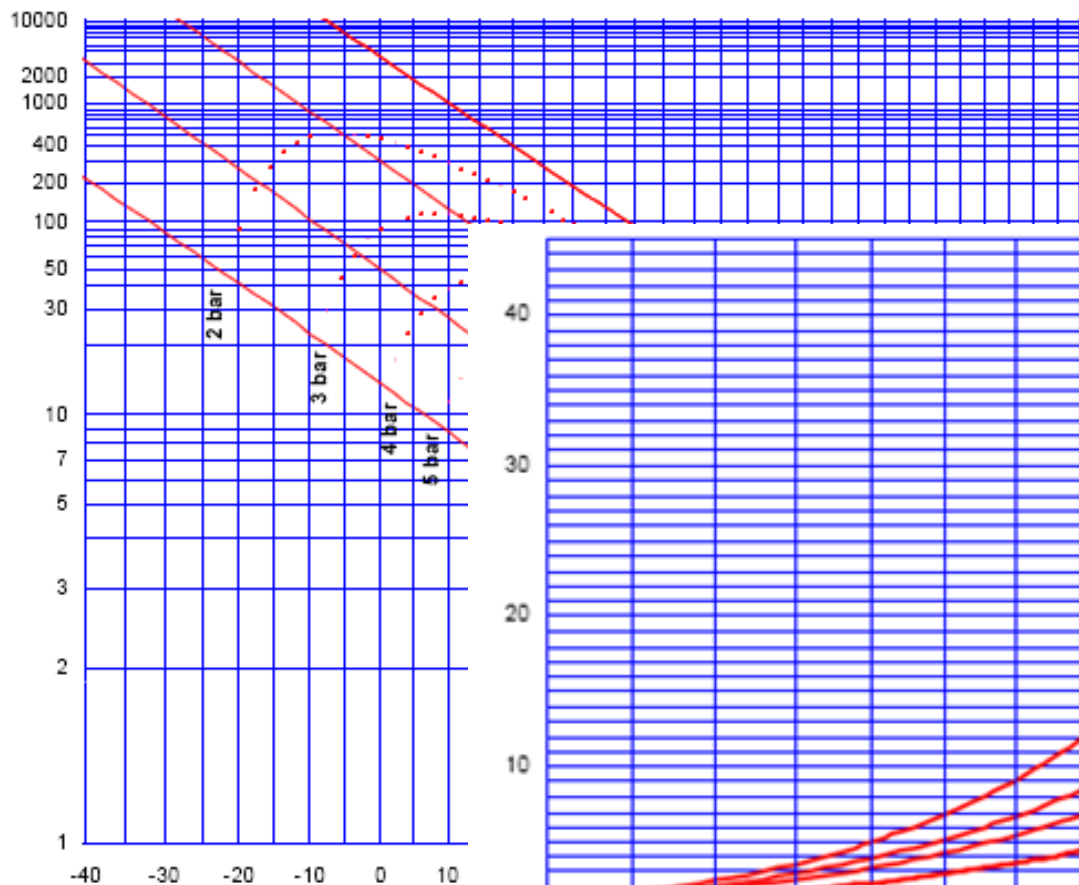


图 12 烷基苯 1

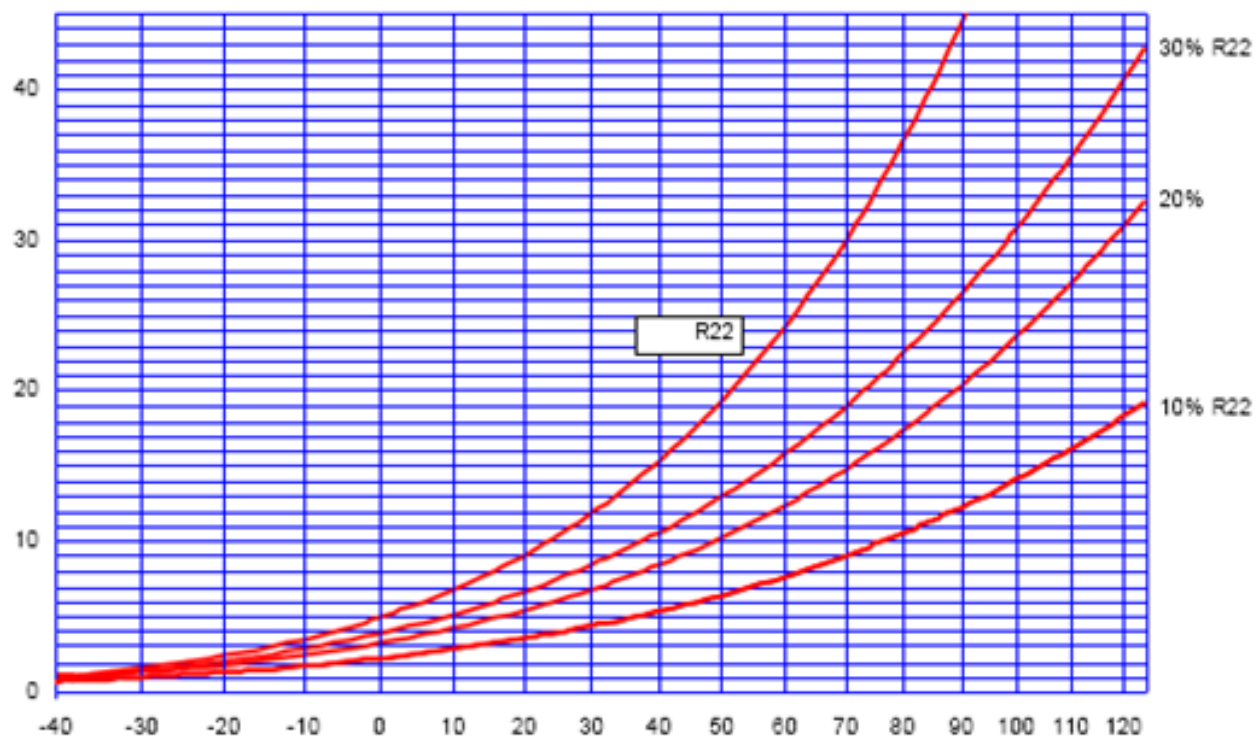


图 13 烷基苯 100 与 R22 的浓度/蒸汽压图