

制冷压缩机 新型润滑剂

R290
替代探讨

易书理

上海旌屹新材料科技有限公司 中国·上海

Product Overview

行业背景及基础油介绍

01

Advantage Analysis

添加剂的工艺和性能

02

Product Development History

配方的优化、表征及选择

03

Future Outlook

总结

04

目录

General demonstration
template of fresh watercolor

CONTENTS

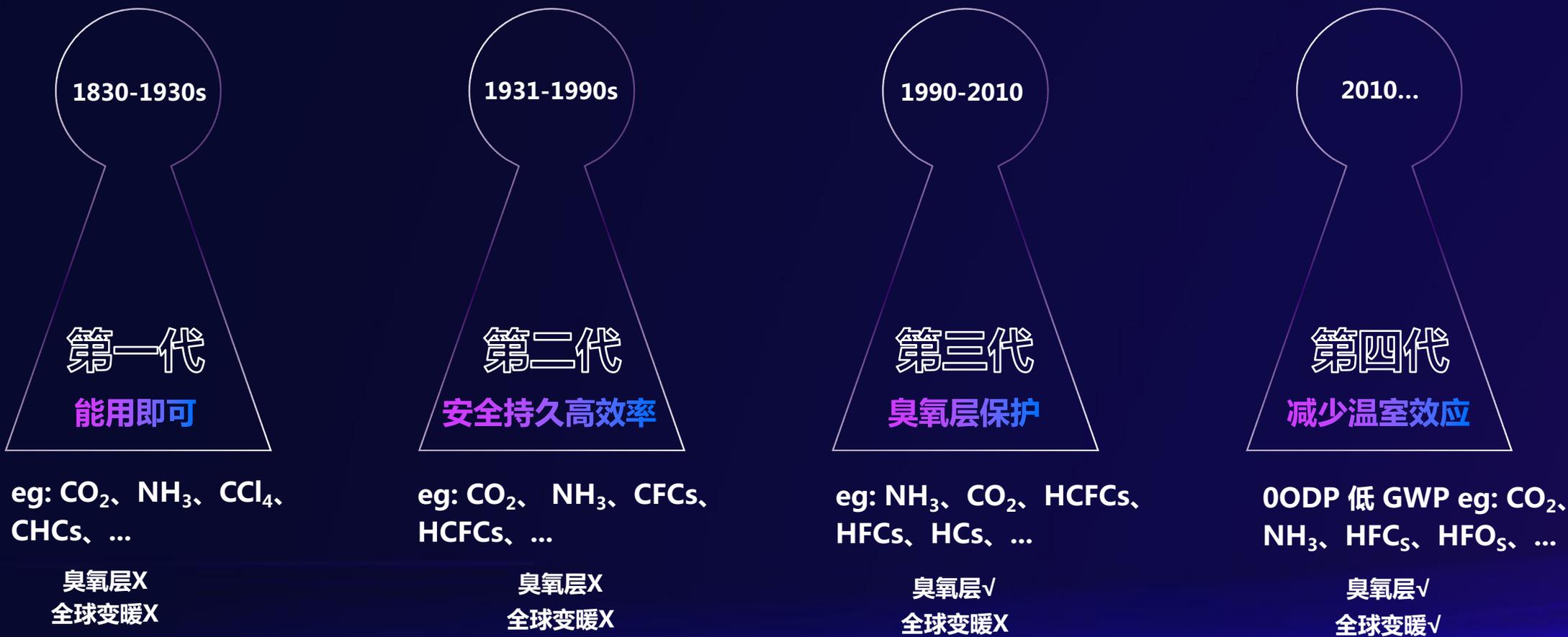
PART ONE

行业背景及基础油介绍

01

中国·上海

制冷剂替代路线



《基加利修正案》

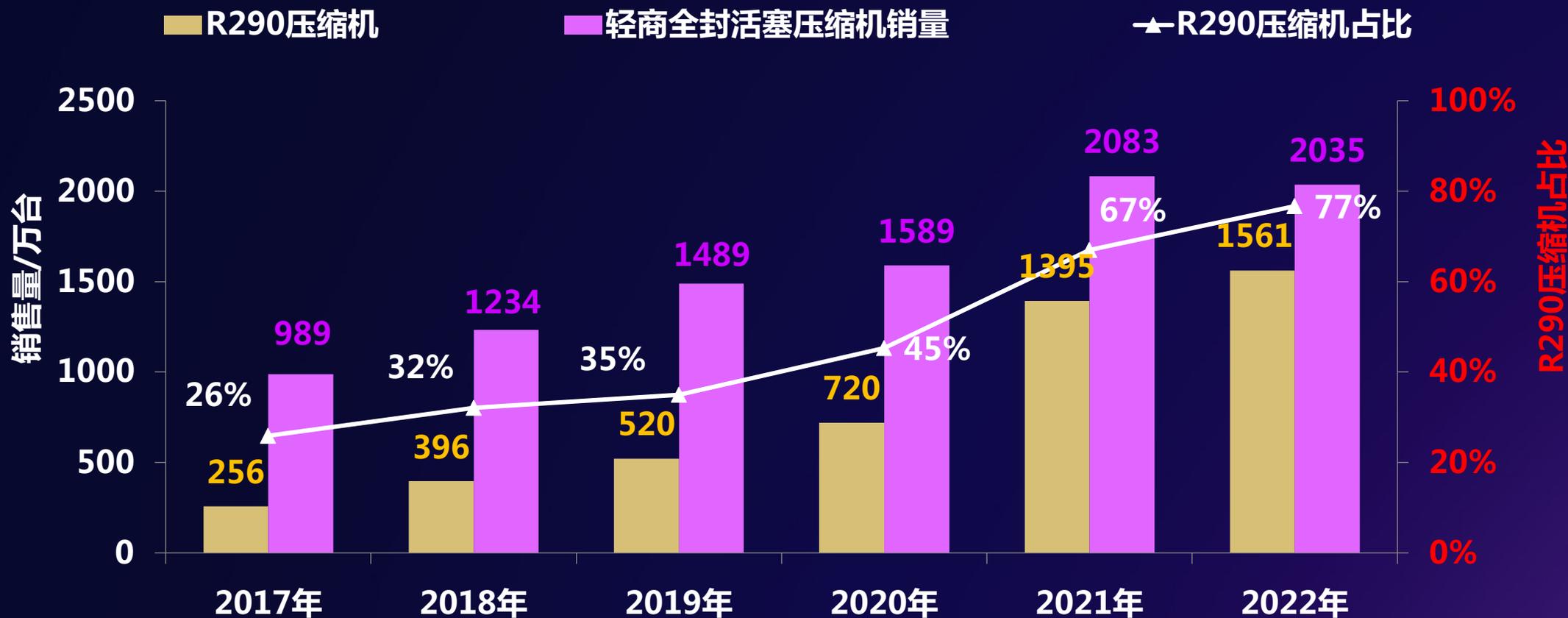
组织	法规/法案/政策	措施
欧盟	2022年4月修正含氟温室气体指令 (EU)2019/1937并计划废除(EU) No517/2014	修正含氟温室气体指令 (EU)2019/1937并计划废 除法规 (EU)No517/2014
美国	2020年《新冠纾困法案》下的HFCs削减法案 2022年10月31日美国正式加入《基加利修正案》	2036年以后HFCs生产和消费水平不超过 2011—2013年平均水平的15% 承诺美国将减少氢氟碳化物的生产和使用
日本	2021年 《氟碳化合物生命周期管理倡议》	从碳氟化合物的整个生命周期内解决其排放问题
加拿大	2018年 《消耗臭氧层物质和卤代烃替代物质法规》	采取不同措施积极削减HFCs
中国	2021年9月15日 《基加利修正案》正式生效	促进低GWP制冷剂的推广应用
其他	截至2022年12月5日 145个国家加入《基加利修正案》	明确了18种受控氢氟烃清单， 制定各国淘汰HFCs 的时间表

轻商制冷剂替代

市场	老技术	新技术
家用空调	R22、R410A、R32	R290
汽车空调	R134a	HFO、CO ₂ 、R290
轻型商用	R404a、R134a	R290、HFO
空气热泵	R22、R134a	R32、CO ₂
冷冻冷藏	R134a、R22、R507c、R404a	R290、CO ₂ 、R717

制冷剂与冷冻机油是制冷系统中两种重要的功能流体，二者共同决定着制冷系统的工作效率，新老制冷剂的特性存在差异，如何选择合适的冷冻机油成为新的研究课题

轻商及R290压缩机趋势

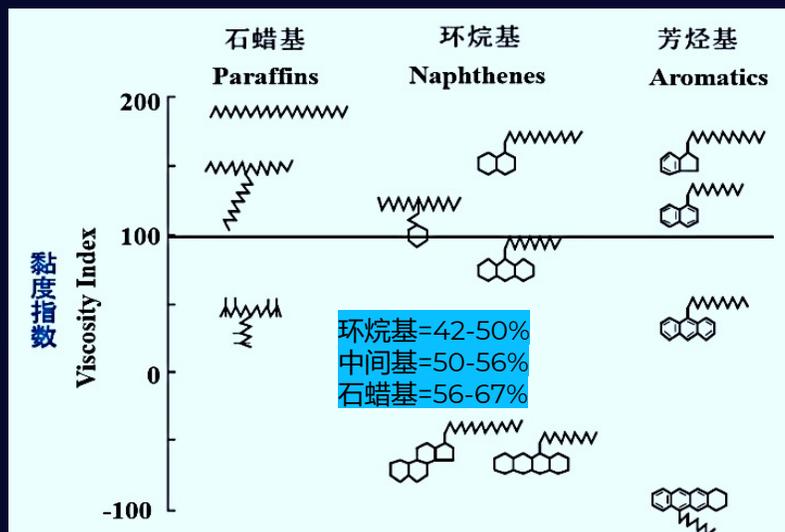


近年来，R290压缩机销售量迅速增长，在轻商压缩机总销售量中的占比也越来越大，2022年比重已超过75%，侧面反映R290设备市场也在不断扩张

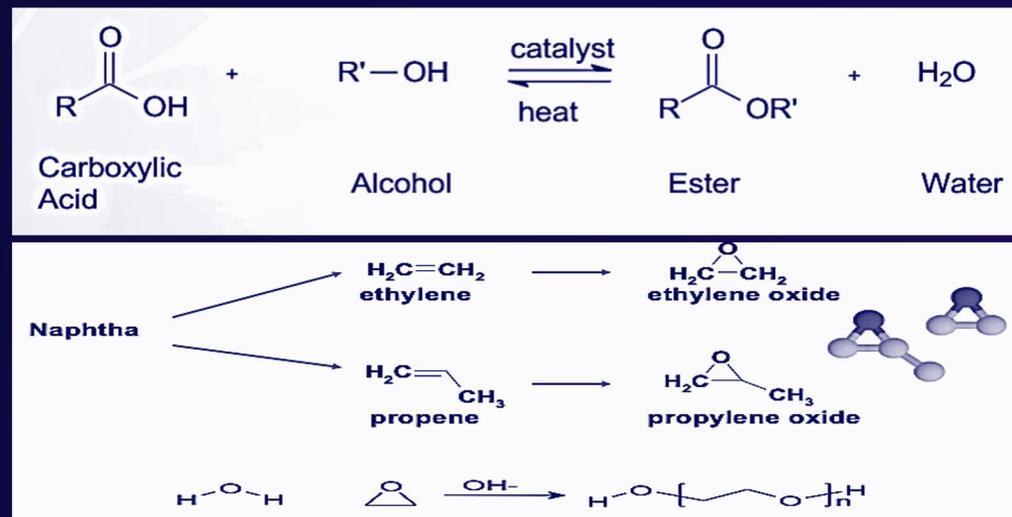
基础油介绍

类别	ASTM D2007	ASTM D2270	ASTM D2622/D4294 /D4927/D3120	类别说明	备注
	饱和烃含量/%	黏度指数VI	硫含量/% (质量分数)		
I类	<90	80 ~ 120	>0.3	传统溶剂精炼出来的矿物基础油	前三类I,II,III为矿物油，其来源于原油
II类	>90	80 ~ 120	<0.3	氢裂解炼出来的矿物基础油	
III类 (UCBO)	>90	>120	<0.3	氢裂解过程与蜡油异构化炼出来的矿物基础油	
IV类	聚 α -烯烃 (PAO)			石蜡分解法与乙烯合成法制得的合成基础油	后二类为合成油（合成基础油主要是指通过化学合成的方法制备的基础油）
V类	所有非I、II、III或IV类基础油			其他合成油、植物油、再生基础油等的统称	

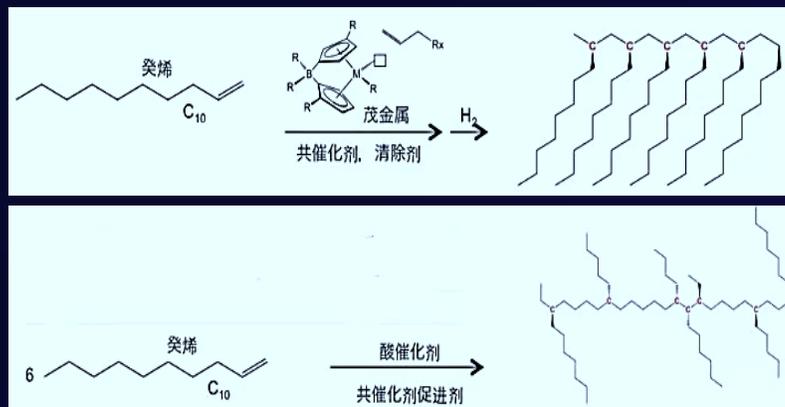
基础油介绍



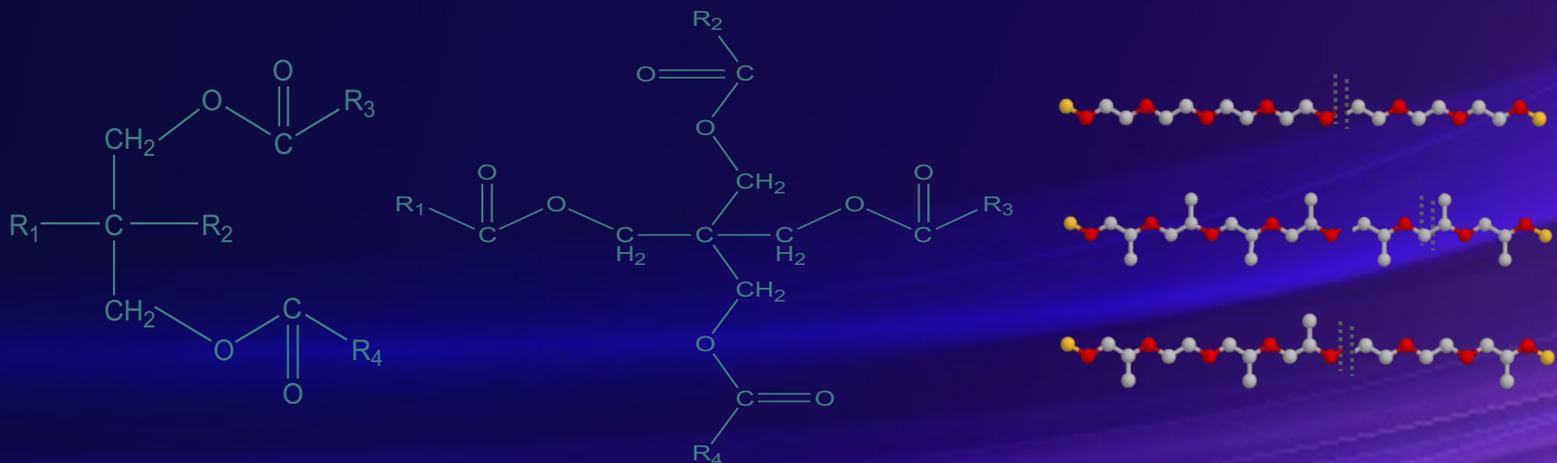
矿物油



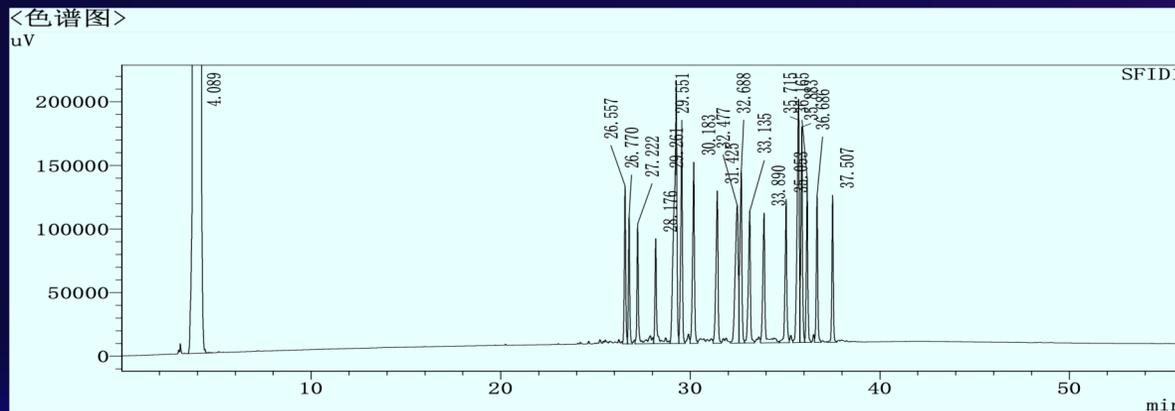
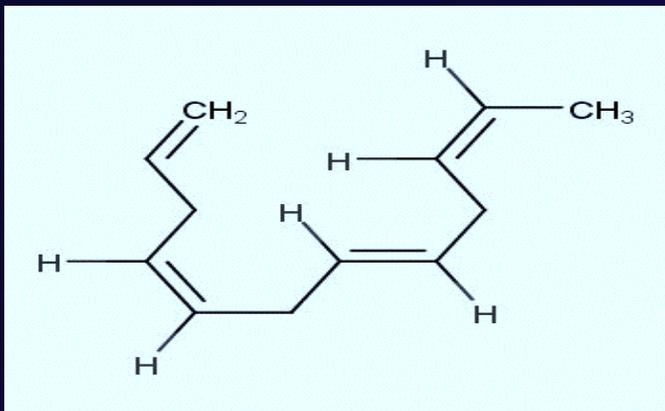
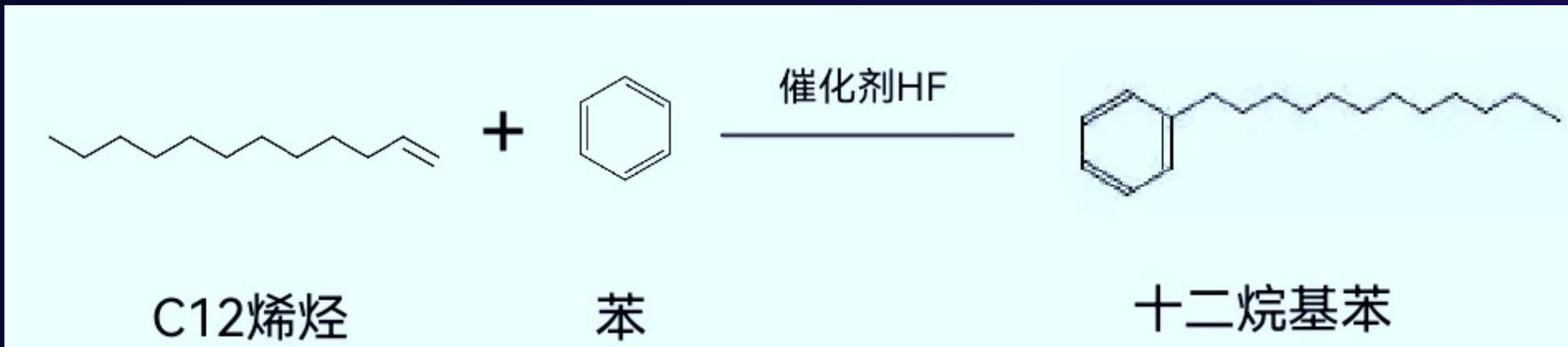
合成酯 (POE) & 聚醚 (PAG)



PAO



基础油介绍



酯类基础油供应商

P A R T O N E

酸的主要生产商

品类	生产商	产能
异辛酸	柏斯托、协和、巴斯夫、伊士曼、陶氏	277,000mt
	沈阳张明、江西金泰	50,000mt
异壬酸	柏斯托、协和、欧季亚、巴斯夫	115,000mt
	烟台万华、江西西林科	45,000mt
正戊酸	柏斯托、欧季亚、意慕利、陶氏、花王	40,000mt
	中港	3,000
正庚酸	欧季亚、意慕利、阿科玛	40,000mt
正壬酸	欧季亚、意慕利	40,000mt

酯类基础油供应商

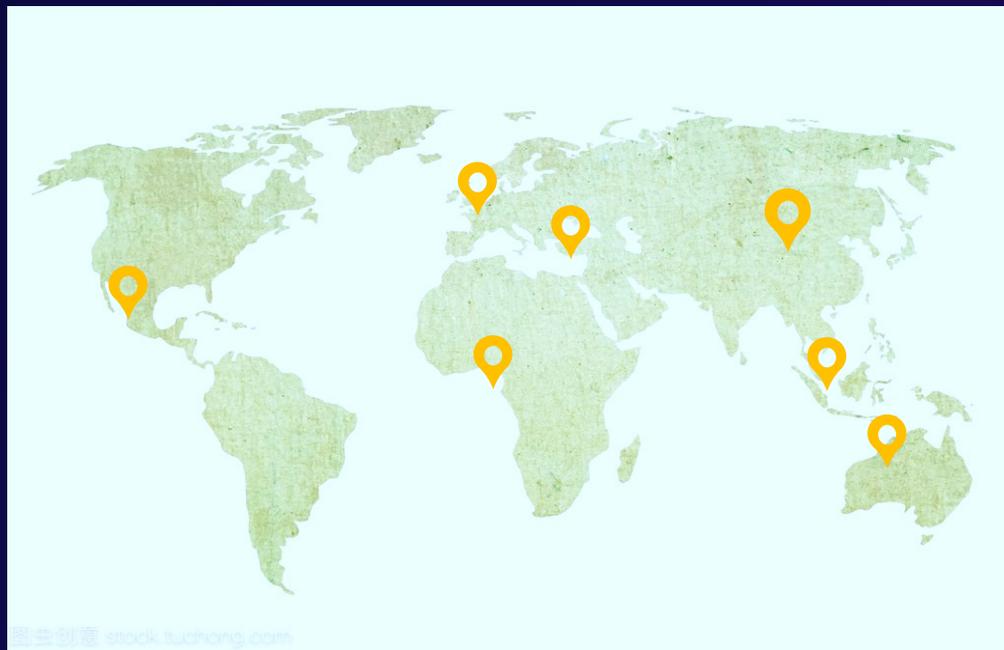
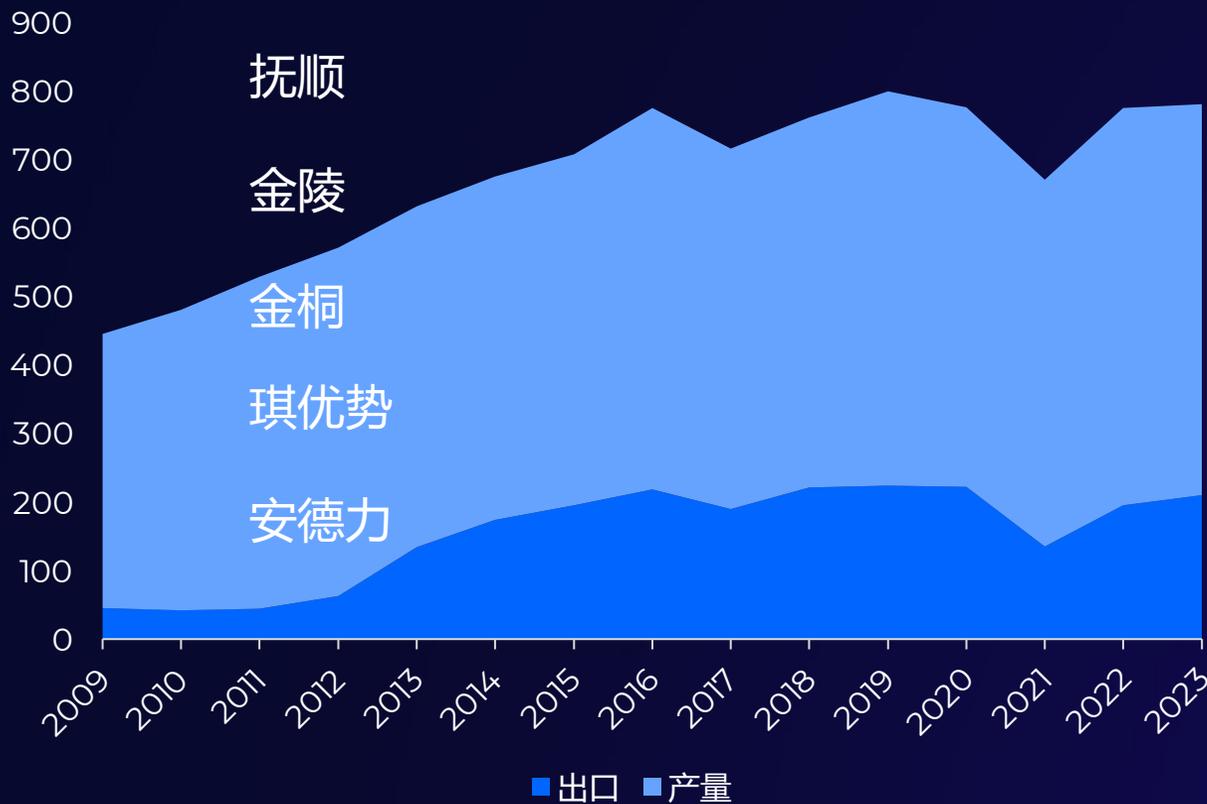
PART ONE

<p>Polyol Esters Producers (capacity*, technology)</p>	<p>BASF China</p> <p>25,000 mt</p>	<p>NOF Japan, China</p> <p>20,000 mt</p>	<p>Lanxess USA</p> <p>8,000 mt</p>	<p>KAO Japan</p> <p>15,000 mt</p>	<p>Oxea China</p> <p>30,000 mt</p>	<p>Innovatti Brazil</p> <p>4,000 mt</p>	<p>Nyco France</p> <p>1,000 mt</p>	<p>Calumet USA</p> <p>14,000 mt</p>	<p>Hatco USA</p> <p>9,000 mt</p>
--	---	---	---	--	---	--	---	--	---



中国烷基苯产能

PART ONE



全球环烷基基础油分布

基础油性能比较

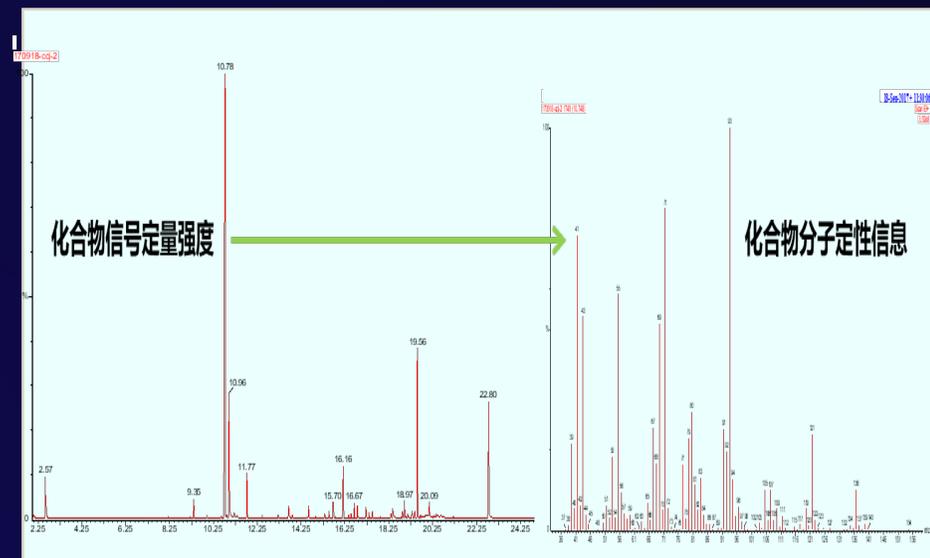
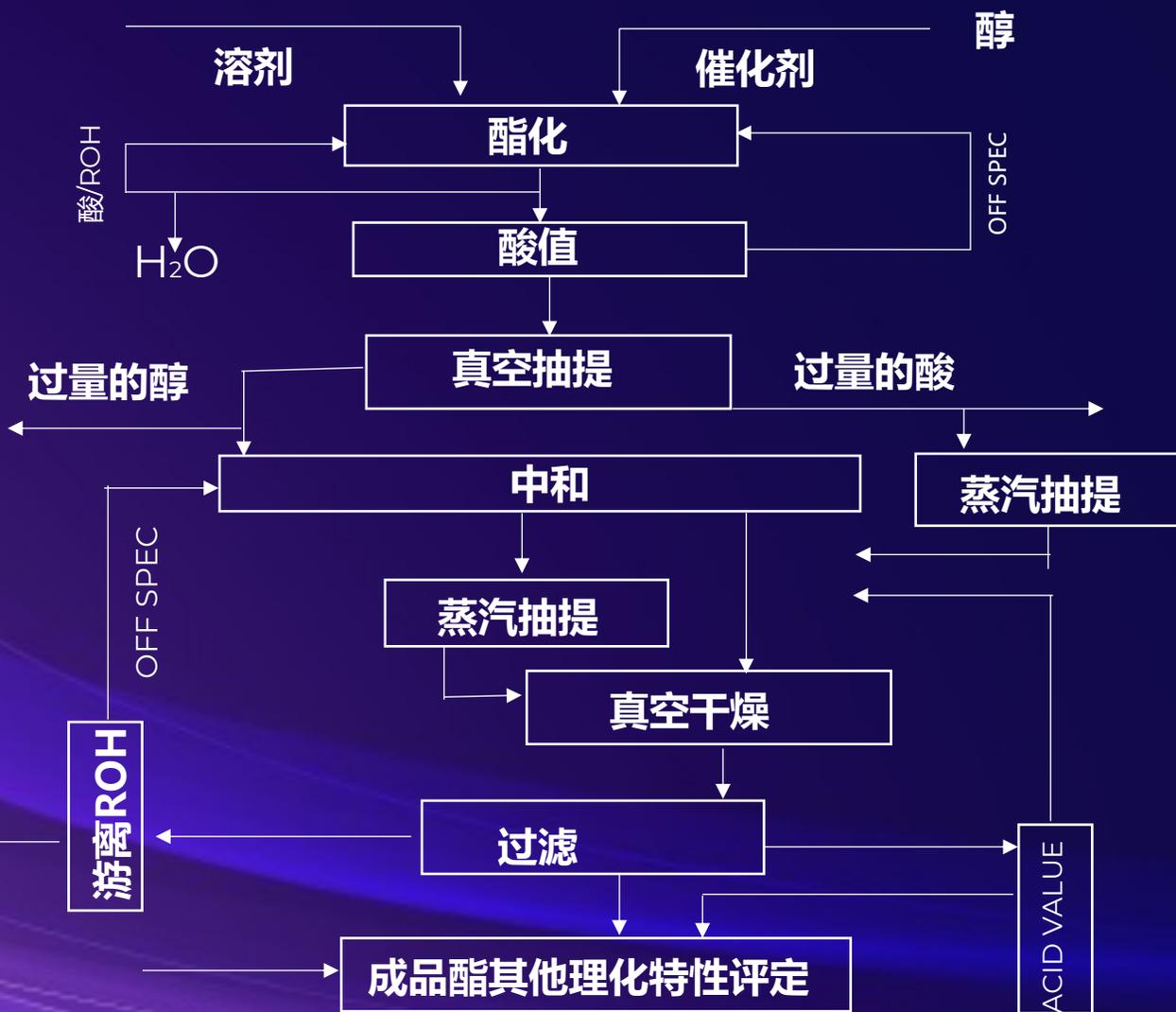
基础油的性能指标	MO	AB	PAO	POE	PAG
与制冷剂相溶性 (HFC)	●	●	●	●	●
热稳定性	●●	●●	●●	●	●
氧化稳定性	●●	●●	●●	●	●
水解稳定性	●	●	●	●	●
润滑性	●	●●	●	●	●
击穿电压	●	●	●	●	●
吸水性	●	●	●	●	●●
倾点	●●●	●	●	●●	●
粘温性能	●●	●●	●	●	●
与矿物油的相溶性	●	●	●	●	●
生物降解性	●	●●	●	●	●
用途	全封闭/半封	全封闭/半封	全封闭/半封	全封闭/半封	全封闭/开式

PART TWO

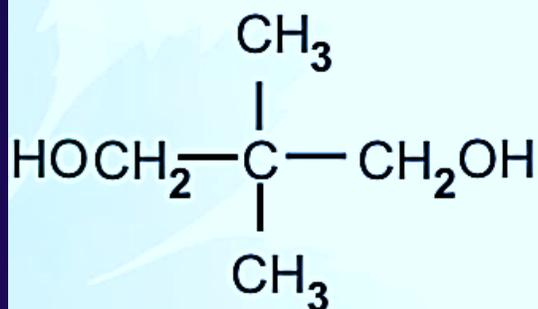
添加剂的工艺和性能

02

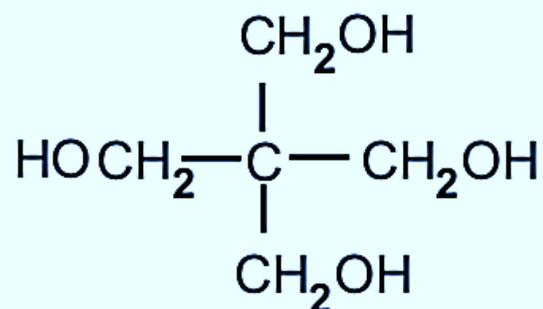
中国·上海



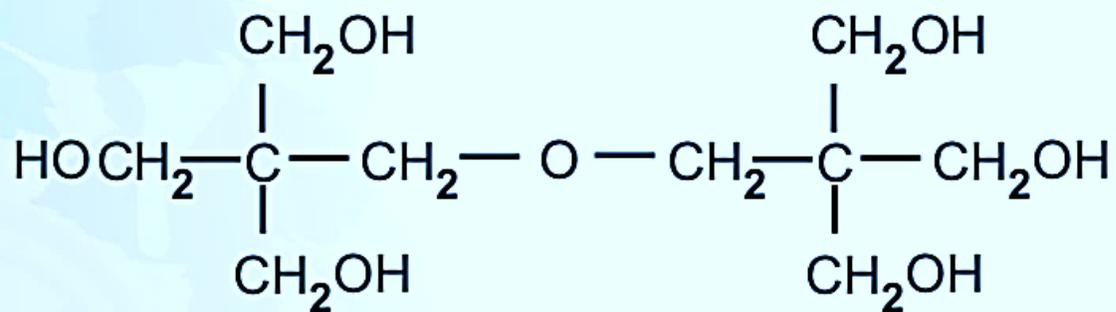
酯类减磨剂的结构



Neopentyl glycol (NPG)



Pentaerythritol (PE)



Dipentaerythritol (DiPE)

适用于HFC冷冻油酯及减磨剂的化学结构式

酯类减磨剂的抗高温性能

成漆焦化板实验 275°C+抗氧化剂



矿物油



PAO



PAO+双酯



双酯

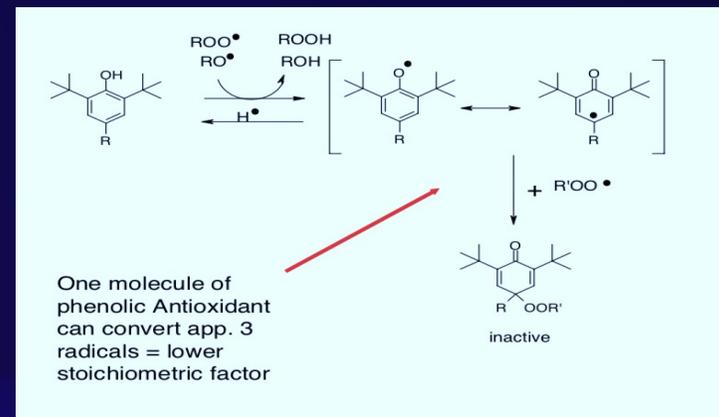
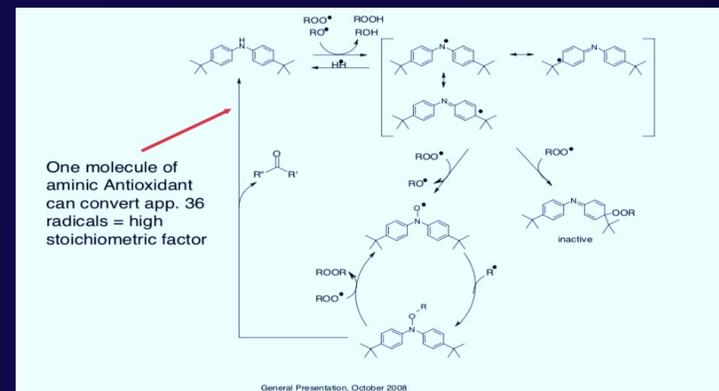
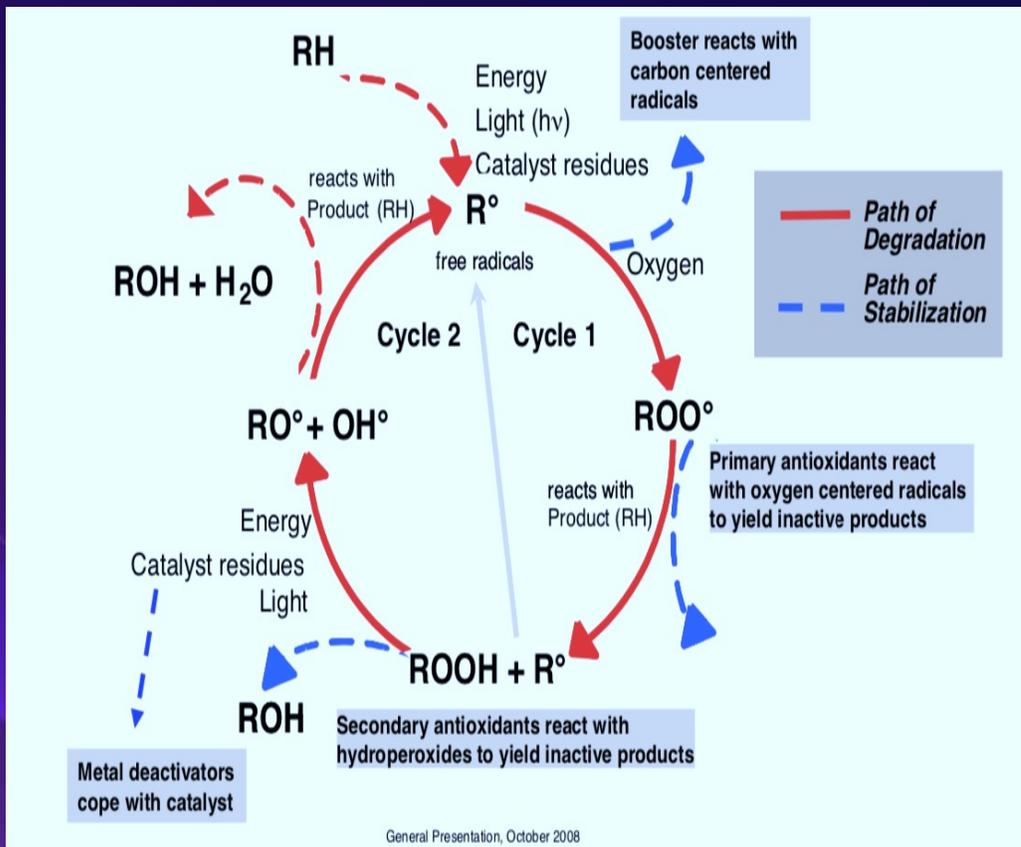


多元醇酯

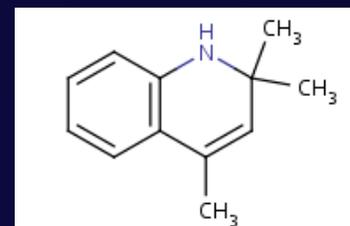
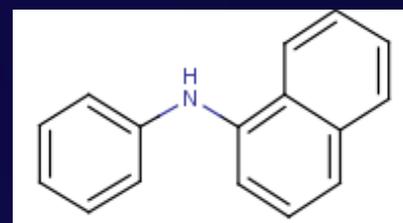
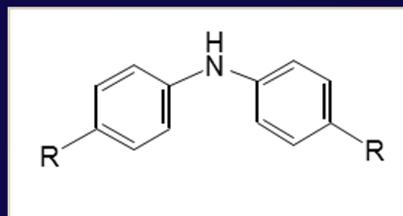
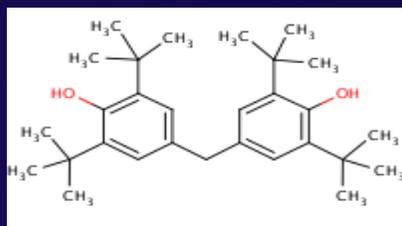
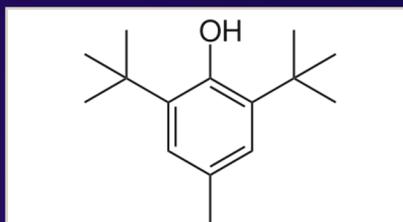


优化多元醇酯酯

氧化机理及抗氧化剂原理

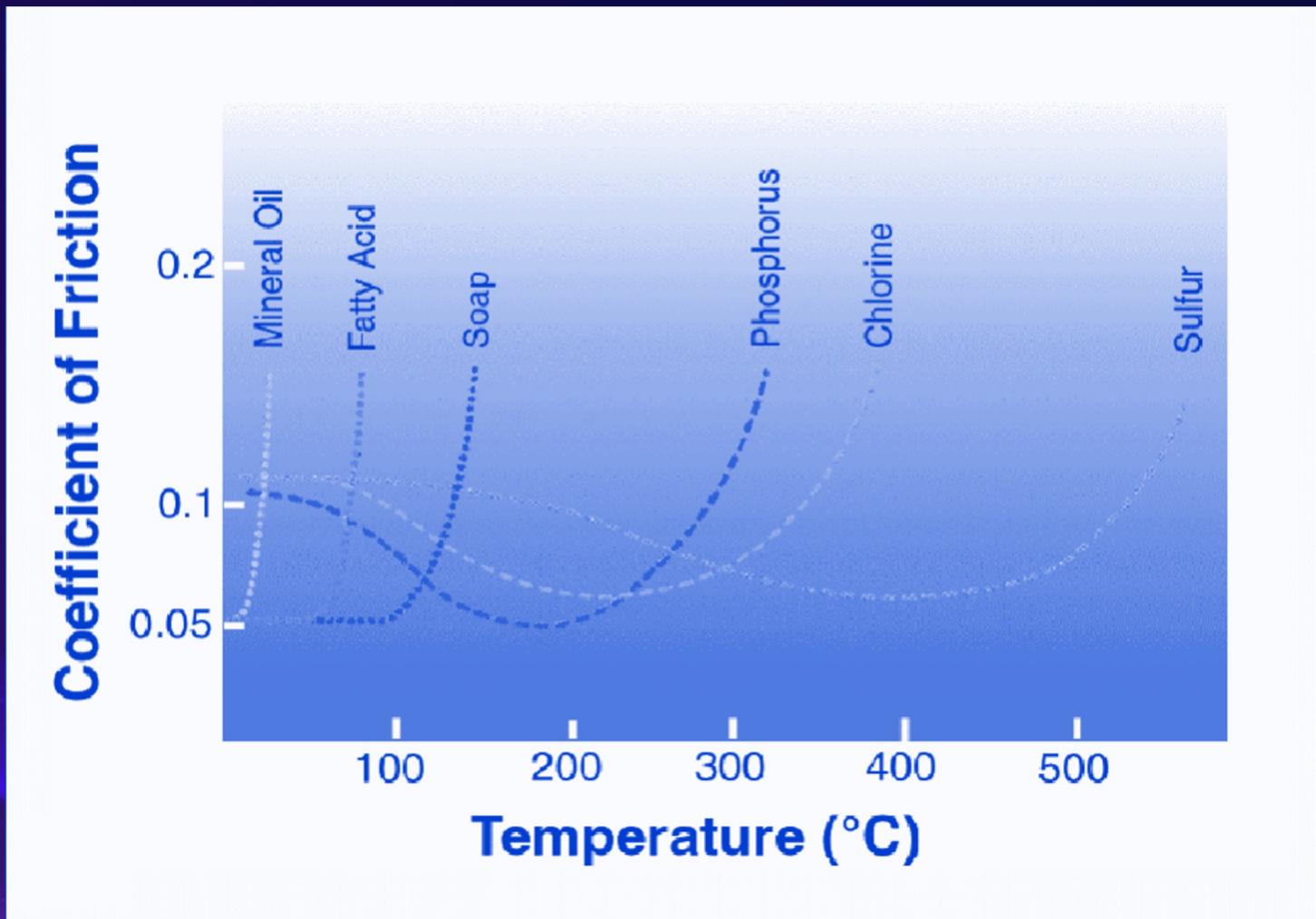


抗氧化剂类型

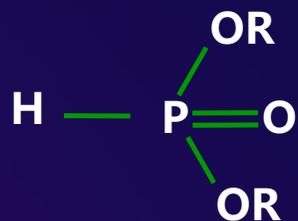


Types		Structures	Benefits	Limitations
Phenolic	Radical scavengers	2,6 DTB BHT	Low volatility High temperature applications	Colored degradation by-products (phenols with large substituents in the para position are less prone to this effect)
Aromatic amines	Radical scavengers	Alkylated diphenylamines (ADPA) PANA TMQ		Colored degradation by-products Sludge formation
S and P compounds	Radical scavengers	ZnDTP	Multifunctional additive	
Phosphites	Peroxide decomposers			Poor hydrolytical stability

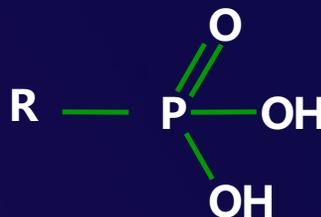
抗磨剂



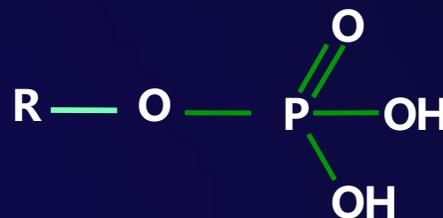
磷系抗磨剂



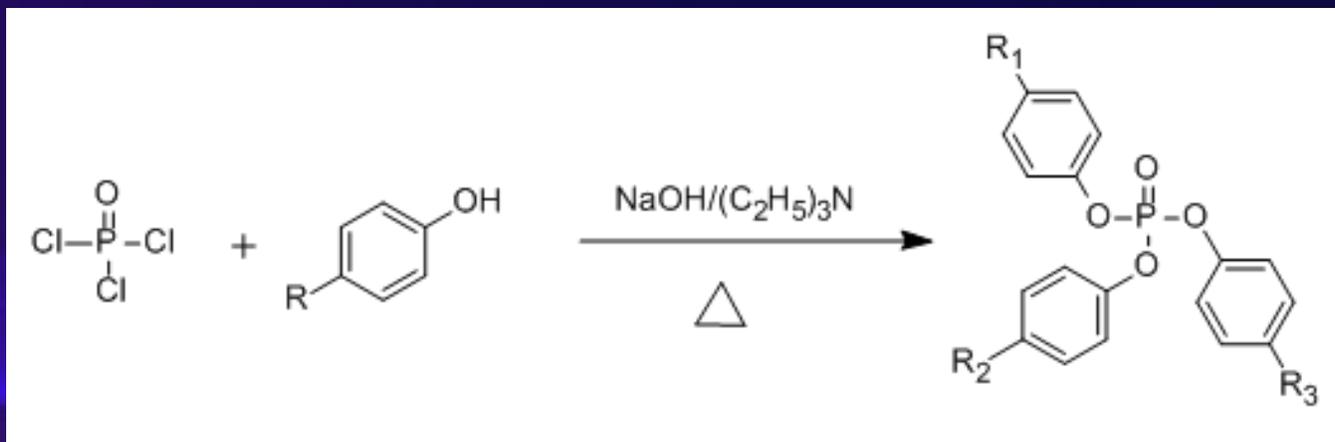
Phosphites



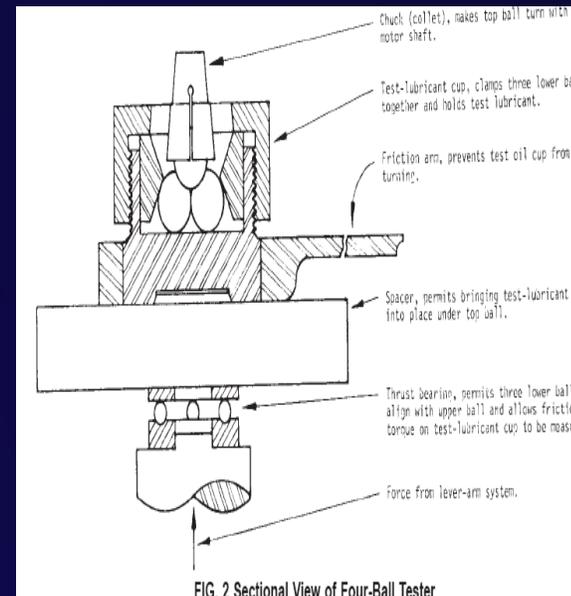
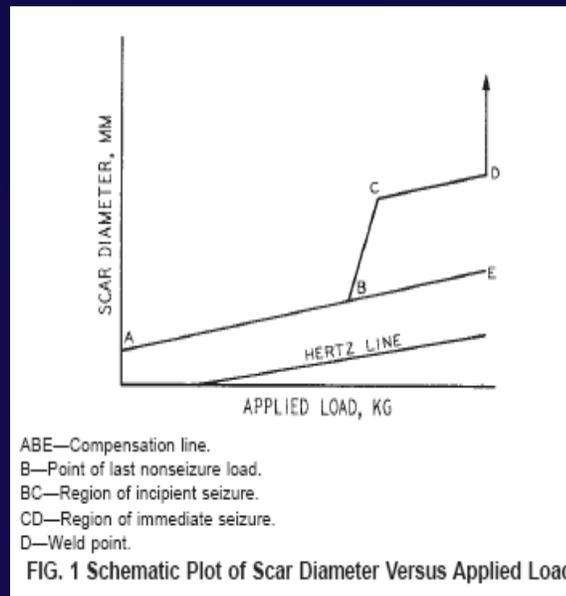
Phosphonates



Acid Phosphates



四球摩擦试验机



仪器方法：GB/T 3142、ASTM D2783

PART THREE

配方的优化表征及选择

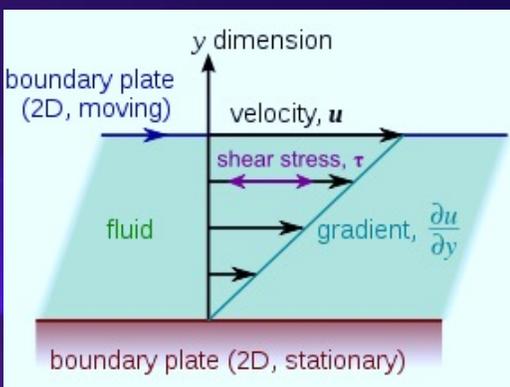
03

动力粘度与运动粘度



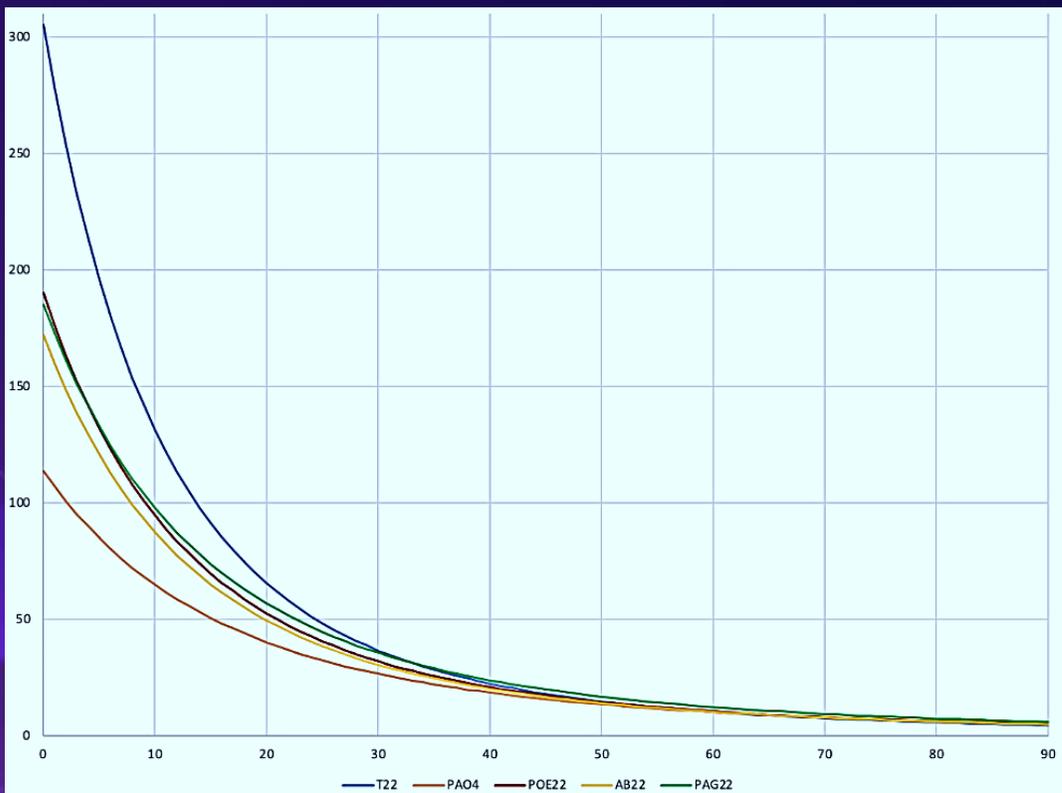
仪器名称：方法：ASTM D7042
 仪器型号：安东帕 SVM 3001

动力粘度 (dynamic viscosity)，也被称为动态粘度、绝对粘度或简单粘度，定义为应力与应变速率之比，其数值上等于面积为 1m^2 相距 1m 的两平板，以 1m/s 的速度作相对运动时，因之间存在的流体互相作用所产生的内摩擦力。单位为 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ (牛顿秒每米方)，即 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (帕秒)。



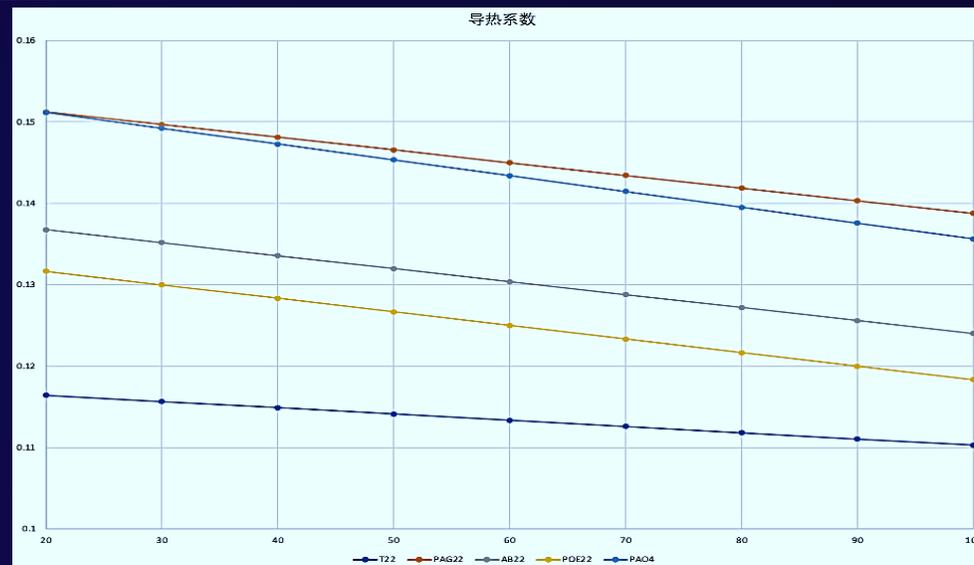
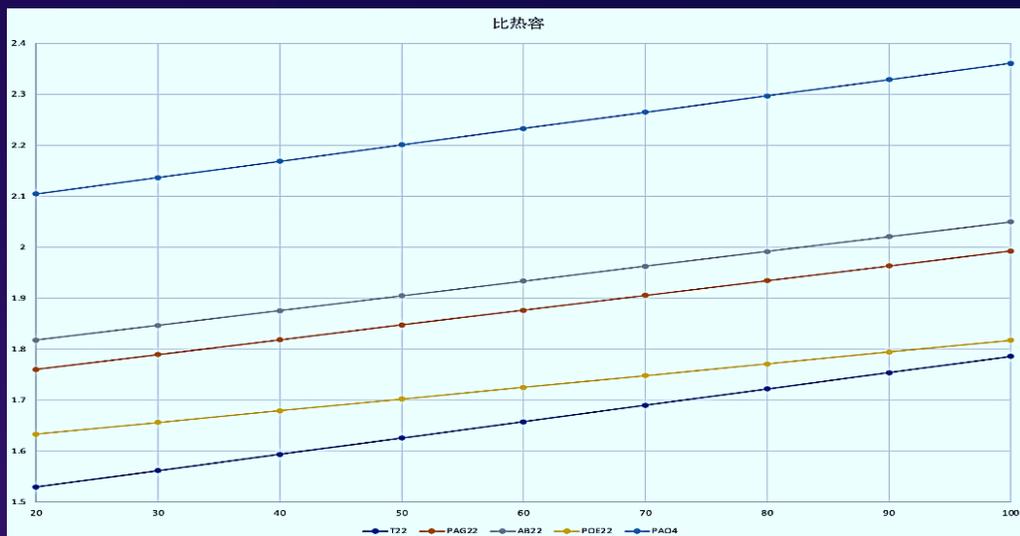
运动粘度表征的是假设没有外力，只靠流体的重力区分流体的粘稠度，也就是说，外力就是自身的重力，因此运动粘度表征的是在重力作用下，不同的流体的流动情况。单位为 mm^2/s (平方毫米/秒)和 cSt (厘斯)

不同基础油的粘温性能



项目	方法	单位	矿物油	烷基苯	PAO	酯类油	聚醚
粘度 @ 0°C	ASTM D7042	cSt	304.97	171.83	113.69	190.02	185.15
粘度 @ 10°C			131.45	87.46	64.89	94.6	97.84
粘度 @ 20°C			65.44	49.44	40.11	52.55	56.78
粘度 @ 30°C			36.52	30.41	26.47	31.88	35.58
粘度 @ 40°C			22.33	20.04	18.44	20.78	23.75
粘度 @ 50°C			14.69	13.97	13.43	14.36	16.7
粘度 @ 60°C			10.25	10.2	10.16	10.41	12.26
粘度 @ 70°C			7.51	7.74	7.93	7.85	9.33
粘度 @ 80°C			5.72	6.07	6.36	6.13	7.33
粘度 @ 90°C			4.5	4.88	5.22	4.91	5.9

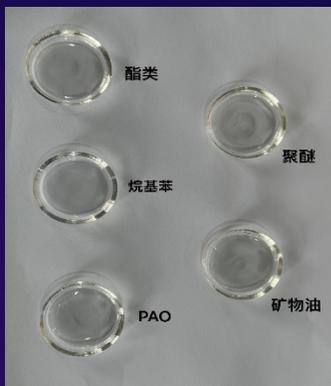
不同基础油的比热容和传热系数



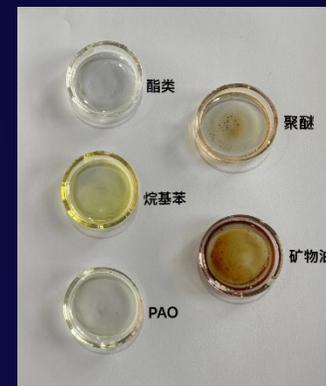
温度	方法	单位	矿物油	烷基苯	PAO	酯类油	聚醚
20°C	ASTM D7896	KJ/Kg .K	1.5298	1.8176	2.1046	1.6332	1.7604
30°C			1.5618	1.8466	2.1366	1.6562	1.7894
40°C			1.5938	1.8756	2.1686	1.6792	1.8184
50°C			1.6258	1.9046	2.2006	1.7022	1.8474
60°C			1.6578	1.9336	2.2326	1.7252	1.8764
70°C			1.6898	1.9626	2.2646	1.7482	1.9054
80°C			1.7218	1.9916	2.2966	1.7712	1.9344
90°C			1.7538	2.0206	2.3286	1.7942	1.9634
100°C			1.7858	2.0496	2.3606	1.8172	1.9924

温度	方法	单位	矿物油	烷基苯	PAO	酯类油	聚醚
20°C	ASTM D7896	W /m.k	0.1164	0.1367	0.1511	0.1316	0.1512
30°C			0.1156	0.1351	0.1492	0.1656	0.1496
40°C			0.1148	0.1335	0.1472	0.1679	0.1481
50°C			0.1141	0.1319	0.1453	0.1702	0.1465
60°C			0.1133	0.1303	0.1433	0.1725	0.1449
70°C			0.1125	0.1287	0.1414	0.1748	0.1434
80°C			0.1118	0.1271	0.1395	0.1771	0.1418
90°C			0.1110	0.1255	0.1375	0.1794	0.1403
100°C			0.1102	0.1239	0.1356	0.1817	0.1387

不同基础油的理化性能

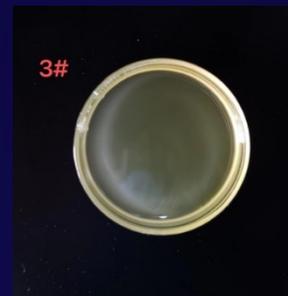
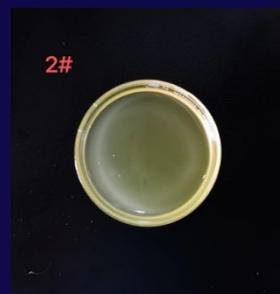
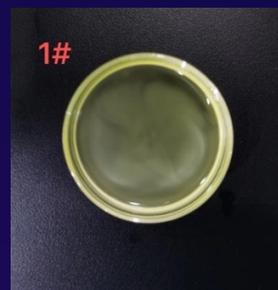


High Temperature



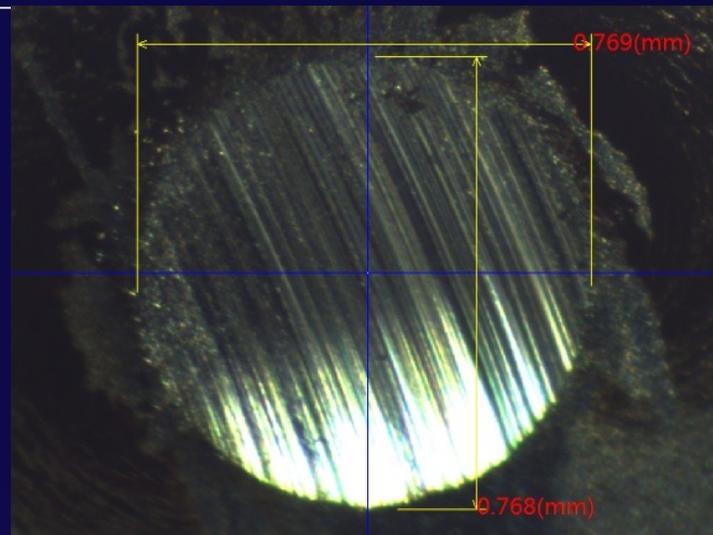
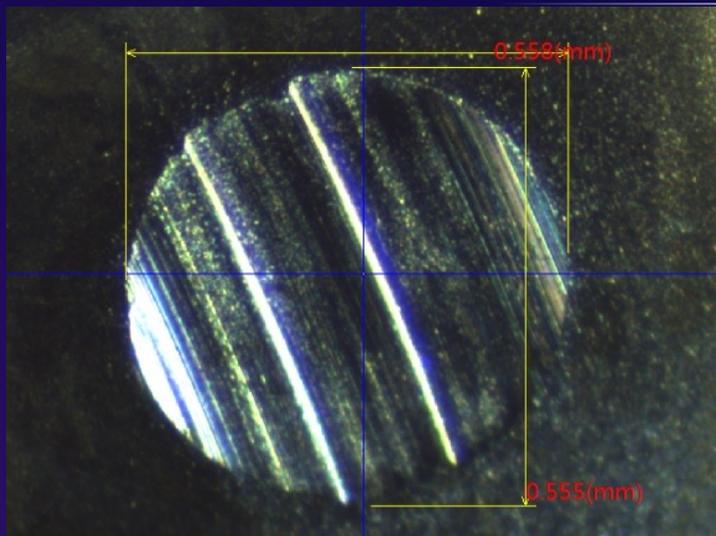
项目	方法	单位	矿物油	烷基苯	PAO	酯类油	聚醚
外观	目测	/	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明
表面张力 (25°C)	GB/T 6541	mN/m	30.48	29.69	28.59	27.63	29.95
互溶性	GB/T12577	室温20°C	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明
制冷剂 : R290		0°C	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明
		降温过程	-48°C絮状	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明
		-70°C	絮状悬浮物	清澈透明	清澈透明	清澈透明	清澈透明
材料兼容性					?		?
成本					?	?	
摩擦性能			?				
高温性能			?				?

烷基苯配方对比

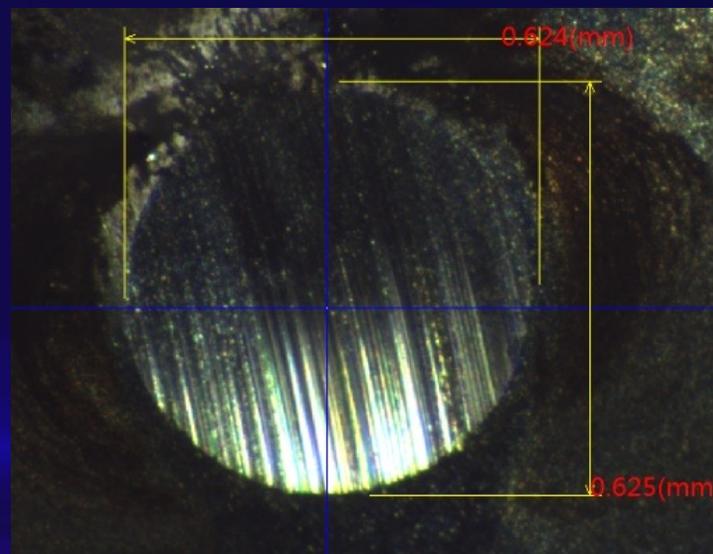
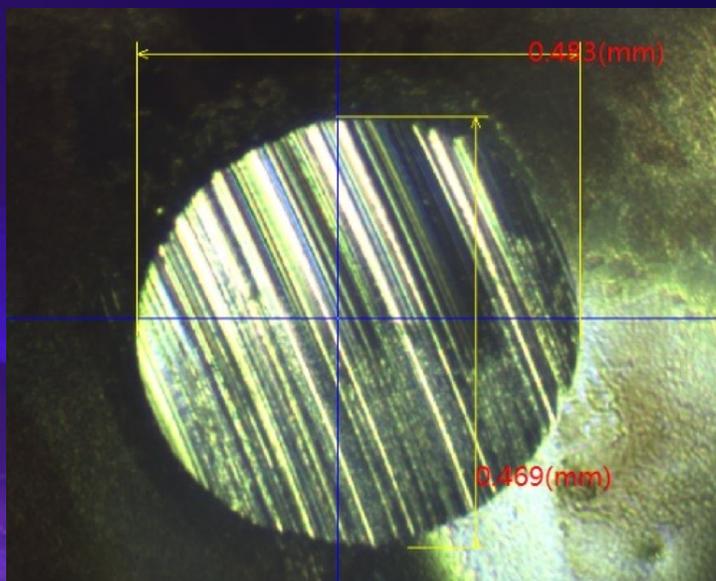


项目	1	2	3	Jeelube AB 26
外观Appearance	无色，荧光	黄色清澈透明液体	无色，荧光	
粘度 Viscosity @ 40°C	24.33	22.01	23.62	
粘度 Viscosity @ 100°C	4.614	4.199	4.189	
粘度指数 VI	104	88	61	
密度 Density @ 15°C	0.8529	0.8903	0.8933	
红外光谱 FT-IR	如图所示	如图所示	如图所示	
酸值 TAN	0.002	0.002	0.006	
抗氧化 (169°C , 750Kpa)	41.45min	98.53min	84.9min	
与R290互溶性	-58°C不透明但透光	清澈透明	清澈透明	
四球摩擦 (30kg , 30min)	$\varphi=0.55\text{mm}$	$\varphi=0.756\text{mm}$	$\varphi=0.475\text{mm}$	

烷基苯配方对比



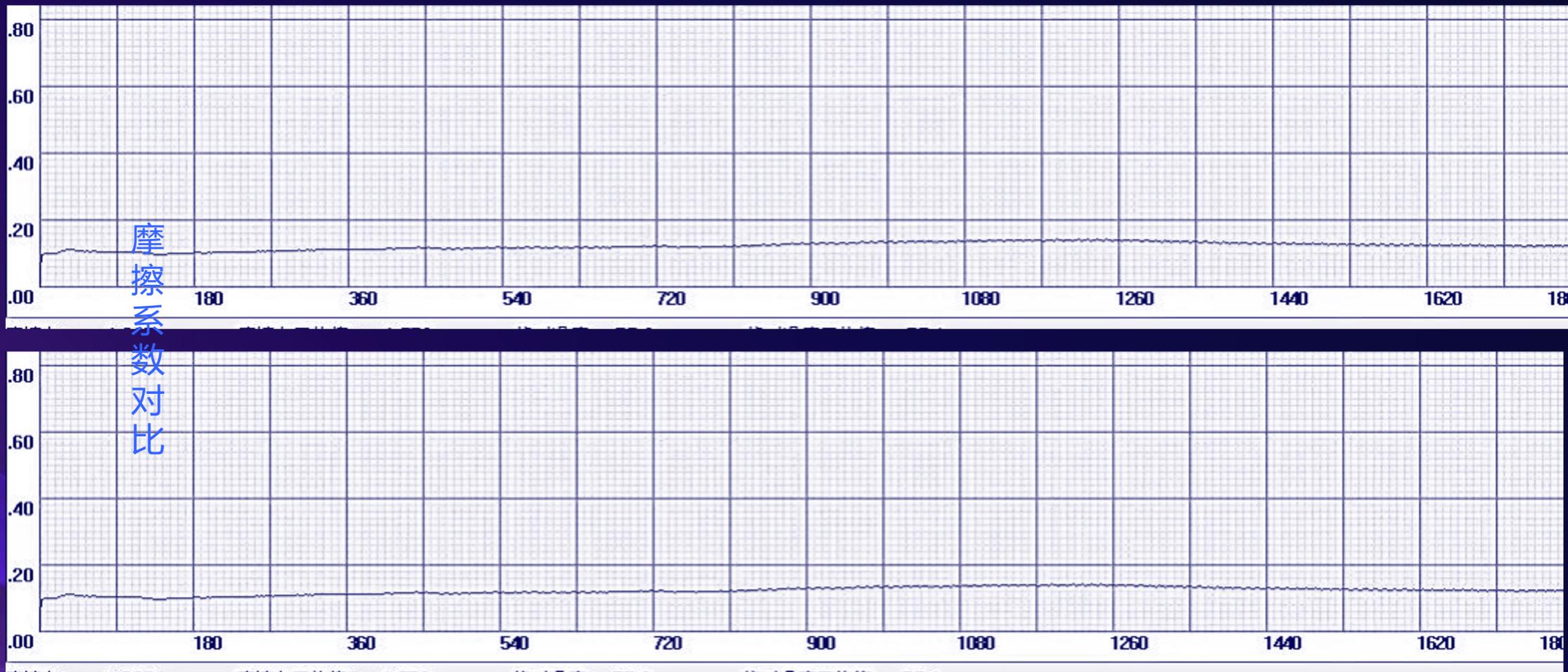
W
S
D
摩
擦
表
面



烷基苯配方与酯对比

项目 Item	方法 Method	单位 Unit	Jeelube AB 26	POE 26
外观 Appearance	目测	--	清澈透明液体，有 荧光	清澈透明液体
色度 (150°C , 3h) Color	ASTM D1209	--	30	30
粘度 Viscosity @ 40°C	ASTM D445	cSt	25.93	25.97
粘度 Viscosity @ 100°C	ASTM D445	cSt	4.3	4.598
倾点 Pour point		°C	-60	-55
互溶性 Miscibility with R290		°C	<-60	<-60
四球摩擦			φ=0.62mm	φ=0.79mm
30kg 30min 1200rpm	GB/T 3142	/	F=4.57N μ=0.12	F=5.03N μ=0.13

烷基苯配方与酯对比



压力-粘度-温度曲线 P-V-T



$$\text{Log}_{10}(P) = a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \text{Log}_{10}(\omega) \left(a_4 + \frac{a_5}{T} + \frac{a_6}{T^2} \right) + \text{Log}_{10}^2(\omega) \left(a_7 + \frac{a_8}{T} + \frac{a_9}{T^2} \right)$$

P = pressure, bar absolute
 T = temperature, Kelvin
 ω = mass fraction refrigerant
 Log10 = logarithm to the base 10
 a1 through a9 = constants

$$\rho = (1-\omega)(a_1 + a_2T + a_3T^2) + \omega(a_4 + a_5T + a_6T^2) + \omega(1-\omega)(a_7 + a_8T + a_9T^2)$$

ρ = density, g/cc
 T = temperature, Kelvin
 ω = mass fraction refrigerant
 a1 through a9 = constants

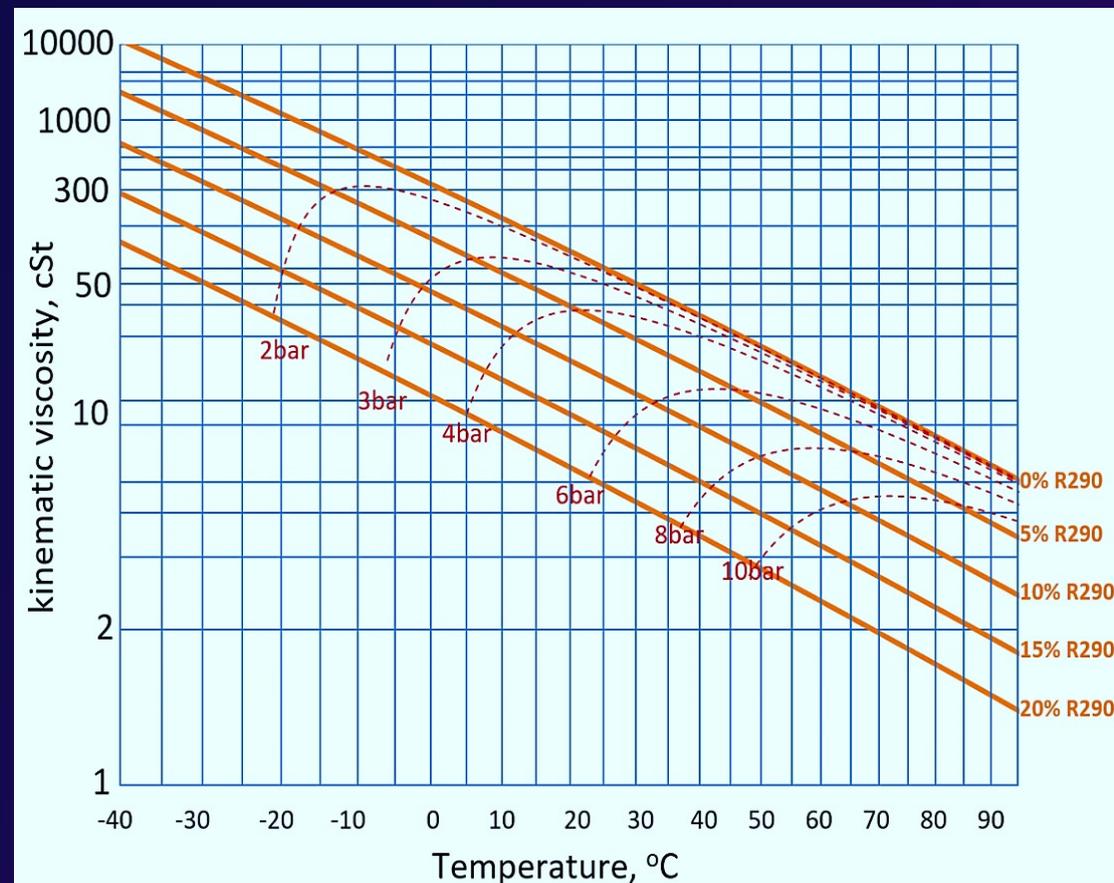
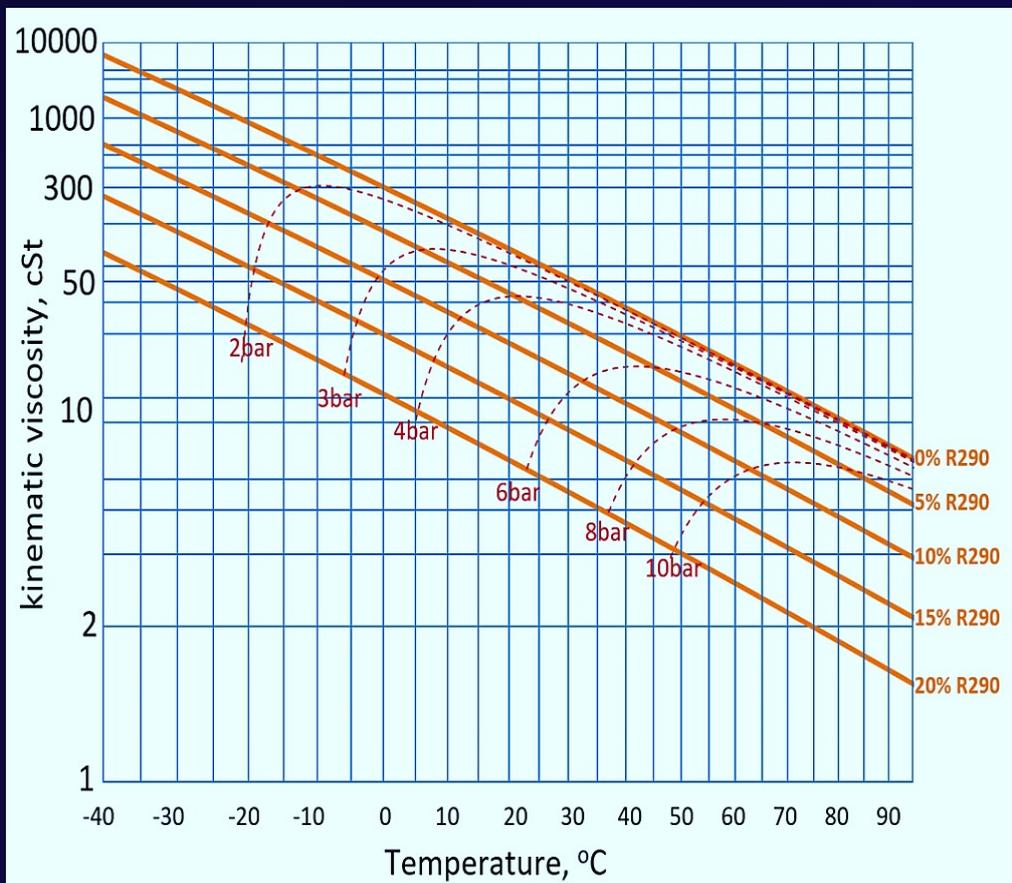
$$\begin{aligned} \text{Log}_e \left(\text{Log}_e(v + 0.7 + e^{-v} K_0(v + \varphi)) \right) = & a_1 + a_2 \text{Log}_e(T) + a_3 \text{Log}_e^2(T) \\ & + \omega(a_4 + a_5 \text{Log}_e(T) + a_6 \text{Log}_e^2(T)) \\ & + \omega^2(a_7 + a_8 \text{Log}_e(T) + a_9 \text{Log}_e^2(T)) \end{aligned}$$

φ = constant, 1.244067769
 v = kinematic viscosity, centistokes
 T = temperature, Kelvin
 ω = mass fraction refrigerant
 Loge = logarithm to the base e (natural log)
 K0 = zero order modified Bessel function of the second kind in Microsoft Excel →
 BesselK(v + 1.244067769, 0)
 a1 through a9 = constants

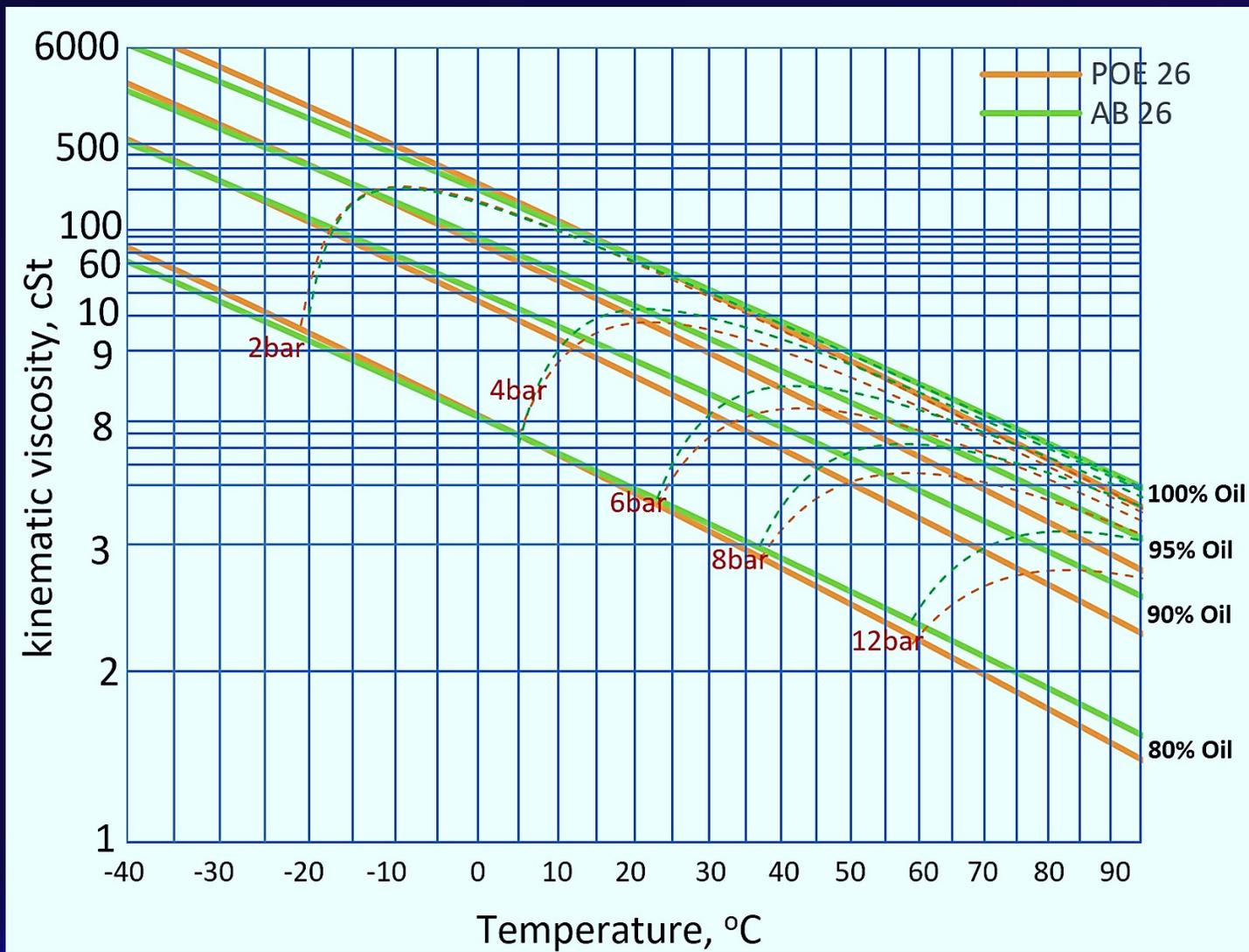
vivo X60 · ZEISS

2021/06/07 14:36

配方的优化、表征及选择



配方的优化、表征及选择



PART FOUR

结 论

04

重要测量仪器



漆膜指数



自动粘度2000



FT-IR红外光谱



卡尔费休水分



介电常数



Ruler



GC气象色谱



四球摩擦试验机

重要测量仪器



自动粘度3000



比热容/传热系数



电感耦合等离子体光谱



氧化诱导期



PVT



全自动GC

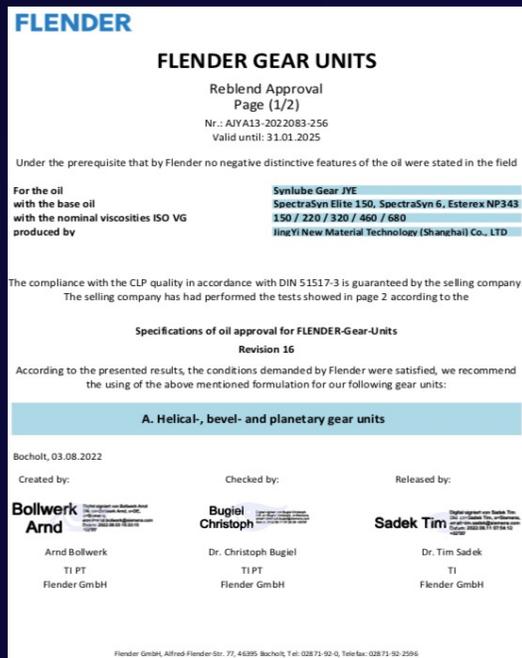


高效液相色谱HPLC



GC-MS 气质联用

公司资质



FLENDER 认证



申报专利 20+ 项



CNAS 认证比对



高新技术企业

结 论

- 通过对基础油测试比对，烷基苯、PAG皆可作为R290及其混合烃类工质压缩机润滑剂
- 不同烷基苯及添加剂配方，有明显理化差异
- 使用烷基苯润滑剂作为替代POE在R290压缩机上使用，COP 和耐久测试表现良好
- 无论是酯的本地化生产还是烷基苯的大量供应优势为未来制冷剂的更迭做好了充分准备

感谢观看

易书理

yishuli@jylube.com

上海旌屹新材料科技有限公司

中国·上海