



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110016377 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201810022924.X

(22)申请日 2018.01.10

(71)申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9
号中国石油大厦

(72)发明人 王鹏 李雁秋 张秀娟 张毅涛

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006

代理人 王玉双 鲍俊萍

(51) Int. Cl.

C10M 107/34(2006.01)

C10N 40/30(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/08(2006.01)

C10N 30/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种合成冷冻机油组合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供一种合成冷冻机油组合物,包含基础油和添加剂,以基础油重量为100%计,所述基础油由80-90wt%的聚 α 烯烃合成润滑油基础油和10-20wt%的油溶性聚醚组成,所述油溶性聚醚为环氧丙烷与环氧丁烷共聚或环氧丁烷均聚而成的高分子化合物,其40°C运动粘度为32-68mm²/s。本发明提供的冷冻机油由于加入了油溶性聚醚,与氨制冷剂(R717)具有良好的化学稳定性,具有较高的粘度指数,较低的絮凝点、良好的热氧化安定性以及优异的抗磨损性能,特别是具有特殊的高水含量条件下的低温流动性的优良表现。特别适合以氨为制冷剂的冷冻机油,也可以用于氟烃、氢氯氟烃、异丁烷为制冷剂的冷冻机油,可以达到降低低温粘度、提高节能性的目的,而且抗磨性优异。

1. 一种合成冷冻机油组合物, 包含基础油和添加剂, 其特征在于, 以基础油重量为100%计, 所述基础油由80-90wt%的聚 α 烯烃合成润滑油基础油和10-20wt%的油溶性聚醚组成, 所述油溶性聚醚为环氧丙烷与环氧丁烷共聚或环氧丁烷均聚而成的高分子化合物, 其40°C运动粘度为32-68mm²/s。

2. 根据权利要求1所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 聚 α 烯烃合成润滑油基础油为碳原子数为6-20的 α 烯烃的低聚物或将 α 烯烃的低聚物氢化所得的物质。

3. 根据权利要求1所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述聚 α 烯烃合成润滑油基础油的100°C运动粘度为4-20mm²/s, 倾点小于-45°C, 粘度指数大于100。

4. 根据权利要求1所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述添加剂为抗氧化剂、抗磨剂、金属减活剂和抗泡剂中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述抗氧化剂的加入量为基础油重量的0.1-1%。

6. 根据权利要求4所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述金属减活剂的加入量为基础油重量的0.005-0.05%。

7. 根据权利要求4所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述抗磨剂的加入量为基础油重量的0.1-1%。

8. 根据权利要求3所述的冷冻机油组合物, 其特征在于, 所述抗泡剂的加入量为基础油重量的200-300mg/Kg。

9. 权利要求1-8中任一项所述的冷冻机油组合物的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

步骤1), 聚 α 烯烃合成润滑油基础油和油溶性聚醚加入到混合反应釜内, 加热至液体温度为50~60°C;

步骤2), 将添加剂溶解于烷基苯中, 制得复合添加剂;

步骤3), 将复合添加剂加入到步骤1)的混合反应釜内得混合液体, 继续使混合液体升温至65~70°C, 在该温度下搅拌40~60min;

步骤4), 将步骤3)的混合液体移送至降温沉淀釜内, 沉淀降温至40-45°C, 制得成品。

10. 根据权利要求9所述的冷冻机油组合物的制备方法, 其特征在于, 所述烷基苯为100°C运动粘度为4-8mm²/s, 倾点小于-40°C, 粘度指数大于60的直链重烷基苯。

11. 权利要求1-8中任一项所述的冷冻机油组合物在使用氨系、氯氟烃、氢氯氟烃或异丁烷为制冷剂的冷冻机中的应用。

12. 权利要求1-8中任一项所述的冷冻机油组合物在以R717为制冷工质、蒸发温度为-50°C以上的开式及半封闭式深冷压缩机组中的应用。

一种合成冷冻机油组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于润滑油技术领域,涉及一种以氨(R717)为主要制冷工质、蒸发温度为-60℃以上的开式及半封闭式深冷压缩机组用合成冷冻机油的生产方法。

背景技术

[0002] 常用的制冷剂有:氟里昂、氨、溴化锂、氯甲烷等,其中氟里昂按其气化温度及化学分子式的不同有氟11(R-11)、氟12(R-12)、氟13(R-13)、氟21(R-21)、氟22(R-22)、氟113(R-113)、氟114(R-114)、氟142(R-142)等多种。上述制冷剂可分别用于低压(冷凝压力小于0.3-0.3MPa)高温(蒸发温度大于0℃)、中压(冷凝压力1-2MPa)中温(蒸发温度0--50℃)及高压(冷凝压力大于2MPa)低温(蒸发温度小于-50℃)的制冷系统里。

[0003] 国家环保法规的持续推进,氟氯烃(CFCs)制冷剂的使用受到严格限制,而具有低的OPD值(大气臭氧层损耗潜能值)及较小的GWP值(全球变暖潜值)的氢氟氯烃(HCFCs,如R22)、氢氟烃(HFCs,如R134a)、烃类(HC,如R600a)、氨(R717)和二氧化碳制冷剂在制冷行业中获得了运用。在种类繁多的制冷剂中,R717是工业制冷行业使用最为广泛的制冷剂品种。

[0004] 氨是目前使用最为广泛的一种中压中温制冷剂。氨的凝固温度为-77.7℃,标准蒸发温度为-33.3℃,在常温下冷凝压力一般为1.1~1.3MPa,即使当夏季冷却水温高达30℃时也绝不可能超过1.5MPa。氨的单位标准容积制冷量大约为520kcal/m³。

[0005] 氨有很好的吸水性,即使在低温下水也不会从氨液中析出而冻结,故系统内不会发生“冰塞”现象。氨对钢铁不起腐蚀作用,但氨液中含有水分后,对铜及铜合金有腐蚀作用,且使蒸发温度稍许提高。因此,氨制冷装置中不能使用铜及铜合金材料,并规定氨中含水量不应超过0.2%。

[0006] 氨的比重和粘度小,放热系数高,价格便宜,易于获得。但是,氨有较强的毒性和可燃性。若以容积计,当空气中氨的含量达到0.5%~0.6%时,人在其中停留半个小时即可中毒,达到11%~13%时即可点燃,达到16%时遇明火就会爆炸。因此,氨制冷机房必须注意通风排气,并需经常排除系统中的空气及其它不凝性气体。

[0007] 综上所述,氨作为制冷剂的优点是:易于获得、价格低廉、压力适中、单位制冷量大、放热系数高、几乎不溶解于油、流动阻力小,泄漏时易发现。其缺点是:有刺激性臭味、有毒、可以燃烧和爆炸,对铜及铜合金有腐蚀作用。

[0008] 冷冻机油是制冷剂压缩机的专用润滑油。冷冻机油要有良好的低倾点,与制冷剂有好的相溶性及热和氧化稳定性等。目前用量最大的是矿物油型,一般采取环烷基基础油,它具有倾点低、不含蜡,低温流动性好的特点。冷冻机油的主要功能有:

- [0009] (1) 润滑摩擦面,使摩擦面完全被油膜分隔开来,从而降低摩擦功、摩擦热和磨损;
- [0010] (2) 冷冻机油的流动带走摩擦热,使摩擦零件的温度保持在允许范围内;
- [0011] (3) 在密封部位充满油,保证密封性能,防止制冷剂的泄漏;
- [0012] (4) 油的运动带走金属摩擦产生的磨屑,起到清洗摩擦面的作用;
- [0013] (5) 为卸载机构提供液压的动力。

[0014] 聚 α 烯烃基础油从分类上应划分为合成基础油,其有别于物理蒸馏方法从石油中提炼出的矿物油基础油。合成型基础油是由来自原油中的瓦斯气或天然气所分散出来的乙烯、丙烯,经聚合、催化等繁复的化学反应炼制成的大分子组成的基础油。聚 α 烯烃是合成基础油中的一种。聚 α 烯烃(PAO)是由乙烯经聚合反应制成 α 烯烃,再进一步经聚合及氢化而制成。它是最常用的合成润滑油基础油,使用范围最广泛。聚 α -烯烃合成油(简称PAO)具有良好的粘温性能和低温流动性,是配制高档、专用润滑油较为理想的基础油。若此 α 烯烃为癸烯,则又称之为聚癸烯;若此 α 烯烃为十二烯,则又称之为聚十二烯。

[0015] 根据粘度的不同,可以分为低粘度PAO,中粘度PAO和高粘度PAO;低粘度:PAO2, PAO2.5, PAO4, PAO5, PAO6, PAO7, PAO8, PAO9, PAO10等;中粘度:包括PAO25等;高粘度:包括PAO40, PAO100, PAO150, PAO300等。根据单体分类可以分为聚癸烯:PAO2, PAO4, PAO6, PAO8, PAO25;聚十二烯:PAO2.5, PAO5, PAO7, PAO9;十和十二混合烯聚合物:PAO40, PAO100。

[0016] 聚 α 烯烃基础油具有很好的高、低温性能,工作温度范围大,闪点及燃点高,使用安全,蒸发率低,结焦少,使用寿命长,粘度指数高,粘温性能好,抗乳化、抗泡性能优异,良好的电气性能和热稳定性及化学稳定性,无毒、无刺激性。适宜于调制高低温航空润滑油,高低温润滑脂基础油,寒区及严寒区内燃机油,齿轮油,液压油,冷冻机油,自动传动液,高粘度航空润滑油,数控机床用油,空气压缩机油,长寿命润滑油,变压器油,绝缘油,高压开关油,金属加工液,导热油等。

[0017] 冷冻机油根据压缩机的使用工况和制冷剂的类型选取。其中聚 α 烯烃合成冷冻机油(简称PAO)冷冻机油产品,通常用于以氨(R717)为制冷工质工业制冷机组,由于具有的高剪切稳定粘度指数和低温流动性,可用于传统矿物油无能为力的严苛操作条件。但随着制冷设备制造技术的进步,对设备用油提出更高的“抗磨损”、“化学稳定性”、“高温成焦抑制性”要求。

[0018] CN1054154介绍一种冷冻机油组合物,含有粘度10-150mm²/s的软蜡裂解C₅-C₁₈混合 α 烯烃聚合油,其中还可以加入环氧化合物稳定剂、磷酸酯类润滑剂和酚型抗氧化剂,该油与氟氯氢烃具有很好的互溶性,絮凝点低、粘度指数高、闪点较高。

[0019] CN106147925A介绍一种冷冻机油组合物及其应用,含有35-75wt%聚 α 烯烃合成润滑油基础油;20-60wt%环烷基矿物润滑油基础油;1-5wt%烷基苯合成润滑油基础油;该冷冻机油与氨制冷剂(如R717)具有良好的化学稳定性,且具有较高的粘度指数,较低的絮凝点以及良好的热氧化安定性,特别适合以氨为制冷剂的冷冻机油,也可以用于氟氯烃、氢氯氟烃、异丁烷为制冷剂的冷冻机油,可以达到降低低温粘度、提高节能性的目的,而且抗磨性能优异。

[0020] CN106398829A公开了一种空气压缩机油组合物,其中油溶性聚醚类基础油20-40份、聚 α -烯烃40-50份、再加入各类添加剂,所获得的空气压缩机油组合物环境友好,具有优良的抗氧化安定性、抗研磨性、抗乳化性、抗腐防锈性、极好的消泡性和优异的粘温性能等优点,用于空气压缩系统机械设备等。

[0021] CN106010744A涉及一种螺杆空气压缩机油,其组成为:95-98%重量的油溶性聚醚与偏苯三酸酯类复合物基础油、1.5-2.5%重量的抗氧组合物、0.2-2.0%重量的极压抗磨剂、0.005-0.02%重量的破乳剂、0.0005-0.001%重量的抗泡剂。该螺杆空气压缩机油,能与矿物油、合成烃、合成酯等不同类型压缩机油相容,具有冷却性好、抗氧化性能优、换油周

期长的特点,可很好地满足螺杆空气压缩机的冷却与润滑要求。

[0022] CN104130842A公开了一种可油溶性聚醚螺杆式空气压缩机油,按质量份数计,由20-40份或10-20份的油溶性聚醚类基础油、60-80份或80-90份的聚 α -烯烃与、0.1-1.4份烷基化二苯胺、0.8-2份硼酸酯类抗氧化剂、1.2-2.2份高温无灰抗磨剂、0.5-1.8份山梨糖醇脂肪酸酯、0.001-0.05份丙烯酸酯和醚的共聚物。所获得的可油溶性聚醚螺杆式空压机油环境友好,具有优良的抗氧化安定性、抗乳化性、抗腐防锈性、极好的消泡性和优异的粘温性能等优点,使其性能指标达到46号压缩机油标准,用于空气压缩系统机械设备等。

[0023] US2003/0104951A1公开了一种具有良好密封性能的氨制冷剂的润滑剂,其组成为:高粘度油溶性聚醚类基础油占比1-15%、聚 α -烯烃、再加入各类添加剂。如实施例3所示润滑剂由PAO10和基于润滑剂质量10%的油溶性聚醚PAG200组成,PAG200是40℃粘度为100cst的壬基酚丙氧化物,具有9-11个环氧丙烷的重复单元。该冷冻机油,能有效解决聚醚和氨相互溶解而造成的油品粘度下降度问题,具有良好橡胶材料兼容性和密封性能。

[0024] 到目前为止,没有采用低粘度油溶性聚醚基础油OSP和聚 α 烯烃合成基础油混合物作为冷冻机油基础油的报道。由于油溶性聚醚基础油具有优异的积碳和油泥控制能力、良好的氧化安定性、优异的摩擦学性能和高的导热性,混合一定量的聚 α 烯烃合成基础油后,能提高润滑油的氧化安定性、抗磨损性能和导热性,因此该混合物是制备高档润滑油的良好基础油。

发明内容

[0025] 本发明的目的在于提供一种合成冷冻机油组合物,以解决现有技术中没有使用低粘度油溶性聚醚基础油作为冷冻机油基础油的缺陷。

[0026] 本发明的目的还在于提供一种合成冷冻机油组合物的制备方法。

[0027] 本发明的目的还在于提供一种合成冷冻机油组合物的应用。

[0028] 为实现上述目的,本发明提供一种合成冷冻机油组合物,包含基础油和添加剂,以基础油重量为100%计,所述基础油由80-90wt%的聚 α 烯烃合成润滑油基础油和10-20wt%的油溶性聚醚组成,所述油溶性聚醚为环氧丙烷与环氧丁烷共聚或环氧丁烷均聚而成的高分子化合物,其40℃运动粘度为32-68mm²/s。

[0029] 本发明所述的冷冻机油组合物,聚 α 烯烃合成润滑油基础油为碳原子数为6-20的 α 烯烃的低聚物或将 α 烯烃的低聚物氢化所得的物质。

[0030] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述聚 α 烯烃合成润滑油基础油的100℃运动粘度为4-20mm²/s,倾点小于-45℃,粘度指数大于100。

[0031] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述添加剂为抗氧化剂、抗磨剂、金属减活剂和抗泡剂中的一种或多种。

[0032] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述抗氧化剂的加入量为基础油重量的0.1-1%。

[0033] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述金属减活剂的加入量为基础油重量的0.005-0.05%。

[0034] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述抗磨剂的加入量为基础油重量的0.1-1%。

[0035] 本发明所述的冷冻机油组合物,所述抗泡剂的加入量为基础油重量的200-300mg/Kg。

- [0036] 为实现上述目的,本发明还提供一种冷冻机油组合物的制备方法,包括如下步骤:
- [0037] 步骤1),聚 α 烯烃合成润滑油基础油和油溶性聚醚加入到混合反应釜内,加热至液体温度为50-60℃;
- [0038] 步骤2),将添加剂溶解于烷基苯中,制得复合添加剂;
- [0039] 步骤3),将复合添加剂加入到步骤1)的混合反应釜内得混合液体,继续使混合液体升温至65~70℃,在该温度下搅拌40~60min;
- [0040] 步骤4),将步骤3)的混合液体移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至40-45℃,制得成品。
- [0041] 本发明所述的冷冻机油组合物的制备方法,所述烷基苯为100℃运动粘度为4-8mm²/s,倾点小于-40℃,粘度指数大于60的直链重烷基苯。
- [0042] 为实现上述目的,本发明还提供一种冷冻机油组合物在使用氨系、氯氟烃、氢氯氟烃或异丁烷为制冷剂的冷冻机中的应用。
- [0043] 为实现上述目的,本发明还提供一种冷冻机油组合物在以R717为制冷工质、蒸发温度为-60℃以上的开式及半封闭式深冷压缩机组中的应用。
- [0044] 本发明的有益效果是:
- [0045] 通过油溶性聚醚(OSP)与PAO基础油混溶后,大大提高了冷冻机油的抗磨损性能、低温流动性、各添加剂之间的相容性,以及冷冻机油与氨制冷剂之间的化学稳定性,增长了润滑油的使用寿命,特别是具有特殊的高水含量条件下的低温流动性的优良表现;也就是说,与传统润滑油组合物配方相比,本发明通过加入油溶性聚醚(OSP)以及与各组分的搭配使得新配方具有以下优势:1)具有卓越的油泥、积炭等沉积物控制能力;2)具有优异的抗热氧化安定性能;3)具有优异的抗磨损性能;4)具有更卓越的低温流动性能。

附图说明

- [0046] 图1为本发明冷冻机油组合物的制备流程图。

具体实施方式

- [0047] 本发明提供一种冷冻机油组合物,采用聚 α 烯烃合成机油和油溶性聚醚作为基础油,复配多种添加剂组分,其与氨制冷剂具有良好的化学稳定性,具有较高的粘度指数,优异的抗磨损性能以及良好的热氧化安定性和高温成焦性能,适合作为氨制冷剂的冷冻机油。
- [0048] 本发明提供一种冷冻机油组合物,以基础油重量为基准,包括以下组分:
- [0049] 1) 80~90wt%聚 α 烯烃合成润滑油基础油;
- [0050] 2) 10~20wt%油溶性聚醚基础油;
- [0051] 3) 有效量的添加剂。
- [0052] 其中聚 α 烯烃合成基础油,是由 α 烯烃聚合得到, α 烯烃可以是石蜡裂解的烯烃,也可以是乙烯齐聚得到的6-20碳数烯烃。聚 α 烯烃合成润滑油基础油100℃运动粘度在2.0mm²/s以上,优选4~20mm²/s之间,倾点在-45℃以下,优选-50℃以下粘度指数在110以上,优选120以上。
- [0053] 本发明在冷冻机油润滑油中加入油溶性聚醚(OSP)。油溶性聚醚OSP是由环氧丙烷

与环氧丁烷共聚或环氧丁烷均聚而成的高分子化合物,可溶于大部分矿物油与合成油,可在保持传统聚醚优异性能的前提下,克服其在油溶性方面的不足。OSP作为冷冻机油基础油的添加组分是改善冷冻机油性能的有效途径;随着OSP含量的增加,润滑油的粘度指数增加,可以带来卓越的油泥、积炭控制能力,改善摩擦学性能,而且其具有非常优良的相溶性、热稳定性和氧化安定性,是生产长寿命合成油、高温润滑油的好材料。

[0054] 油溶性聚醚OSP的40℃运动粘度在 $32\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,优选 $32\text{--}68\text{mm}^2/\text{s}$ 之间,倾点在 -45°C 以下,优选 -50°C 以下,粘度指数在140以上,优选150以上。

[0055] 所说的添加剂是冷冻机油中通常使用的添加剂,例如抗氧化剂、金属减活剂、抗磨剂和抗泡剂等。其中抗氧化剂选用酚型或胺型抗氧化剂,或者是两类抗氧剂复合。酚型抗氧化剂包括二烷基取代的苯酚,或者是多烷基取代的苯酚,例如2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基酚、4,4-亚甲基双-(2,6-二叔丁基酚)。胺型抗氧剂包括氨基甲酸酯类化合物和芳胺类化合物,例如辛基丁基二苯胺,N-苯基-N'-仲丁基丁苯二胺,二异辛基二苯胺。抗氧化剂的加入量为基础油重量的0.1-1wt%。

[0056] 抗磨剂包括含磷抗磨剂、含硫抗磨剂或者它们的复合。含磷抗磨剂包括磷酸酯、氨基磷酸酯和磷酸酯胺盐。含硫抗磨剂包括硫化物、二硫化物、三硫化物。抗磨剂的加入量为0.1-1wt%。

[0057] 抗泡剂为二甲基硅油,加入量为1-100ppm,或非硅型复合抗泡剂,加入量为50~400ppm。

[0058] 本发明提供的冷冻机油组合物适用的制冷剂是氨(R717),也可以是低分子烷烃制冷剂,如异丁烷等。

[0059] 本发明提供的冷冻机油与氨制冷剂具有良好的化学稳定性,具有较高的粘度指数,较低的絮凝点以及良好的热氧化安定性、抗磨损性能。特别适合用于以氨(R717)为制冷工质、蒸发温度为 -60°C 以上的开式及半封闭式深冷压缩机组。

[0060] 所述一种冷冻机油组合物,其制备方法包括以下步骤:

[0061] 步骤(1):将PAO基础油和油溶性聚醚OSP加入混合反应釜内,加热时液体温度至 $50\text{--}60^\circ\text{C}$;

[0062] 步骤(2),将添加剂溶解于烷基苯中,制得复合添加剂;

[0063] 步骤(3),将复合添加剂加入到步骤(1)的混合反应釜内得混合液体,继续使混合液体升温至 $65\text{--}70^\circ\text{C}$,在该温度下搅拌40~60min;

[0064] 步骤(4),将步骤(3)的混合液体移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至 $40\text{--}45^\circ\text{C}$,制得成品

[0065] 下面通过实例对本发明做进一步说明。

[0066] 实例1

[0067] 将85g聚 α 烯烃合成润滑油基础油(软蜡裂解工艺 $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{15}\alpha$ 烯烃的低聚物,100℃运动粘度 $10.5\text{mm}^2/\text{s}$,倾点在 -51°C ,粘度指数在115)和15g油溶性聚醚(环氧丙烷与环氧丁烷共聚的高分子化合物,40℃运动粘度为 $65.45\text{mm}^2/\text{s}$)加入到混合反应釜内,加热至液体温度为 50°C ,调成40℃运动粘度 $67.96\text{mm}^2/\text{s}$ 的基础油a;

[0068] 将0.4g的2,6-二叔丁基酚,0.2g辛基丁基二苯胺,0.2g磷酸酯,0.001g二甲基硅油溶解于1.2g烷基苯(直链型LAB合成烷基苯,100℃运动粘度 $4.52\text{mm}^2/\text{s}$,倾点在 -45°C ,粘度

指数在89)中,制得复合添加剂;

[0069] 将复合添加剂加入到基础油a中,继续升温至65℃,在该温度下搅拌45min;然后移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至40℃,制得冷冻机油A。

[0070] 实例2

[0071] 将90g聚 α 烯烃合成润滑油基础油(软蜡裂解工艺 C_8-C_{20} α 烯烃的低聚物,100℃运动粘度15.3mm²/s,倾点在-46℃以下,粘度指数在117)和10g油溶性聚醚(环氧丙烷与环氧丁烷共聚的高分子化合物,40℃运动粘度为45.2mm²/s)加入到混合反应釜内,加热至液体温度为55℃,调成40℃运动粘度70.34mm²/s的基础油b;

[0072] 将0.3g的2,6-二叔丁基对甲酚,0.2g N-苯基-N'-仲丁基丁苯二胺,0.2g氨基磷酸酯,0.03g非硅型复合抗泡剂解于1.2g烷基苯(直链型LAB合成烷基苯,100℃运动粘度6.52mm²/s,倾点在-40℃,粘度指数在85)中,制得复合添加剂;

[0073] 将复合添加剂加入到基础油b中,继续使混合液体升温至70℃,在该温度下搅拌40min,然后移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至45℃,制得冷冻机油B。

[0074] 实例3

[0075] 将90g聚 α 烯烃合成润滑油基础油(乙烯齐聚工艺, C_6-C_{12} α 烯烃的低聚物,100℃运动粘度12.4mm²/s,倾点在-47℃,粘度指数在121)和10g油溶性聚醚(环氧丁烷共聚的高分子化合物,40℃运动粘度为63.8mm²/s)加入到混合反应釜内,加热至液体温度为60℃,调成40℃运动粘度65.61mm²/s的基础油c;

[0076] 将0.3g的2,6-二叔丁基酚,0.3g二异辛基二苯胺,0.3g磷酸酯胺盐,0.03g非硅型复合抗泡剂解于1.2g烷基苯(直链型LAB合成烷基苯,100℃运动粘度4.34mm²/s,倾点在-40℃,粘度指数在85)中,制得复合添加剂;

[0077] 将复合添加剂加入到基础油c中,继续使混合液体升温至65℃,在该温度下搅拌45min,然后移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至40℃,制得冷冻机油C。

[0078] 实例4

[0079] 将80g聚 α 烯烃合成润滑油基础油(乙烯齐聚工艺, $C_{10}-C_{20}$ α 烯烃的低聚物,100℃运动粘度18.9mm²/s,倾点在-46℃,粘度指数在132)和20g油溶性聚醚(环氧丙烷与环氧丁烷共聚的高分子化合物,40℃运动粘度为33.6mm²/s)加入到混合反应釜内,加热至液体温度为55℃,调成40℃运动粘度63.71mm²/s的基础油d;

[0080] 将0.3g的4,4-亚甲基双-(2,6-二叔丁基酚),0.3g二异辛基二苯胺,0.3g二烷基硫代硫酸锌盐,0.03g非硅型复合抗泡剂解于1.2g烷基苯(直链型LAB合成烷基苯,100℃运动粘度6.52mm²/s,倾点在-40℃,粘度指数在85)中,制得复合添加剂;

[0081] 将复合添加剂加入到基础油d中,继续使混合液体升温至65℃,在该温度下搅拌45min,然后移送至降温沉淀釜内,沉淀降温至40℃,制得冷冻机油D。

[0082] 对比例1:

[0083] 用100%的聚 α 烯烃合成基础油PA010(来自于市售美孚PA010产品),40℃运动粘度68.38mm²/s的基础油e,将0.3g的2,6-二叔丁基酚,0.2g磷酸酯,0.03g非硅型复合抗泡剂加入到100g基础油e中,搅拌均匀,制得冷冻机油E。

[0084] 以氨(R717)、HCFC22为制冷剂,分别对目前市场上常用的冷冻机油F(商品名DRA68,中国石油生产)、G(商品名KHT68,中国石油生产)、H(商品名CP4600-68,美国CPI公司

生产)以及上述五种冷冻机油进行测试,结果见表1和表2。

[0085] 表1冷冻机油实例和对比例试验结果

[0086]

分析项目	A	B	C	D	E	F	G	H	试验方法
基础油名称	a	b	c	d	e	/	/	/	/
40℃运动粘度/(mm ² /s)	63.33	64.83	64.51	63.02	67.13	67.16	62.64	65.00	GB/T265
粘度指数	130	135	141	143	125	5	97	126	GB/T2541
倾点/℃	-57	-57	-53	-51	-48	-27	-36	-50	GB/T3535
闪点/℃	254	252	256	252	248	202	225	245	GB/T3536
酸值/(mgKOH/g)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	GB/T4945
絮凝点/℃	-55	-55	-55	-55	-55	-42	-45	-52	GB/T12577
铜片腐蚀(T2铜片,100℃,3h)/级	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	GB/T5096
与冷媒的化学稳定性(175℃,14d,R22)/号	小于0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.0	0.5	SH/T 0698
氧化安定性 (140℃,空气,24h 强化试验)	酸 值 mgKOH/g	0.01	0.02	0.03	0.02	0.08	0.25	0.13	SH/T0196
	沉淀 %	0.002	0.002	0.005	0.003	0.012	0.068	0.032	

[0087] 由表1可以看出,采用实例1、2、3、4获得了优于对比例及参比油的油品“倾点”、“粘度指数”、“与R22冷媒化学稳定性”性能参数。

[0088] 表2冷冻机油实例与对比例的关键性能对比数据

[0089]

分析项目	A	B	C	D	E	F	G	H	试验方法	
基础油名称	a	b	c	d	e	/	/	/		
冷冻机油耐氨 性能测试 (120℃,168h)	颜色 / 号	0.5	0.5	1.0	0.5	1.5	2.0	1.5	2.0	DIN51538
	碱 值 mgKOH/g	<0.01	0.03	0.04	0.01	0.05	0.05	0.03	0.05	
	沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	
冷冻机油耐氨 性能测试 (120℃,336h, 强化试验)	颜色 / 号	1.0	1.0	1.0	0.5	3.0	3.5	3.5	4.0	
	碱 值 mgKOH/g	0.03	0.05	0.08	0.02	0.19	0.54	0.16	0.37	
	沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	沉淀	沉淀	沉淀	沉淀	
极压性能(法莱克斯A法,失效负荷)/N	3026	3115	3026	3240	2592	2392	2724	2647	SH/T0187	
高温成焦性能 (成焦板实验,板温320℃, 油温100℃,实验时间2h,连续式)/mg	6	15	11	3	59	135	54	35	高温成焦板 模拟实验	

[0090] 耐氨性能:德国标准DIN51538:1998《Testing of lubricants for refrigeration compressors for resistance to ammonia》(冷冻机油耐氨性能的测试方

法)为国外测试冷冻机油耐氨性能唯一的试验方法,其实验结果在国际上得到广泛认可。

[0091] 高温成焦性能:为了进一步比较油样在高温条件下的性能变化情况(模拟排气阀工况),实验室用成焦板法进行了油品在高温时的性状变化情况实验,实验条件为板温320℃,油温100℃,实验时间2h,连续式。

[0092] 由表1和表2的实施例与对比例可以看出,与不加油溶性聚醚相比,本发明在配方中加入油溶性聚醚OSP后,其氨氧化性能、极压性能和高温成焦性能明显更好,因此特别适合于使用氨系、氯氟烃(CFC)、氢氯氟烃(HCFC)、异丁烷为制冷剂的冷冻机油。

[0093] 由表2可以看出,采用实例1、2、3、4获得了优于对比例及参比油的油品“耐氨稳定性”、“成胶倾向抑制性”性能参数。

[0094] 油品吸湿条件下,“低温性能-倾点”的变化:

[0095] 在500ml抽滤瓶中称入200g(精确到1g)试验样品,在60℃±1℃条件下抽真空1h,密封保存至室温后,采用ASTM D6304卡尔费歇尔滴定法,测试样品脱水后水含量,然后将待测油样在温度为40℃,湿度为80%的恒温恒湿试验机中连续储存24h后,测定试验前后油样的水含量变化,根据试验后水含量实际数值大小判断样品吸湿性能的强弱。

[0096] 表3样品的吸湿性能数据性试验

[0097]

实验条件/样品		A	B	C	D	E	F	G	H
空白样	实验前	20	23	32	21	18	13	21	17
	倾点/℃	-57	-57	-53	-51	-48	-27	-36	-50
吸湿试验 ASTMD 6304(水含量/ mg/Kg)	40℃×80%×24 小时	35	30	40	32	22	41	35	36
	40℃×80%×48 小时	52	61	66	58	36	85	60	71
	40℃×80%×72 小时	67	65	73	71	59	106	96	102
	40℃×80%×120 小时	95	85	92	88	83	187	156	130
240 小时吸湿试验 后油品含水量及倾 点变化	40℃×80%×240 小时	212	180	195	186	185	380	268	260
	倾点/℃	-55	-55	-51	-50	-35	-10	-28	-40

[0098] 由表3可以看出,采用实例1、2、3、4,对油品的吸水后造成的低温流动性的影响较小,油品“倾点”性能参数的变化较为直观的反映了这一特征,即油品含水量的增加对油品的倾点没有明显影响。

[0099] 通过上述数据可以看出,通过油溶性聚醚(OSP)与PAO基础油混溶后,大大提高了冷冻机油的抗磨损性能、低温流动性、各添加剂之间的相容性,以及冷冻机油与氨制冷剂之间的化学稳定性,增长了润滑油的使用寿命,特别是具有特殊的高水含量条件下的低温流动性的优良表现;也就是说,与传统润滑油组合物配方相比,本发明通过加入油溶性聚醚(OSP)以及与各组分的搭配使得新配方具有以下优势:1)具有卓越的油泥、积炭等沉积物控制能力;2)具有优异的抗热氧化安定性能力;3)具有优异的抗磨损性能;4)具有更卓越的低温流动性能。

[0100] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

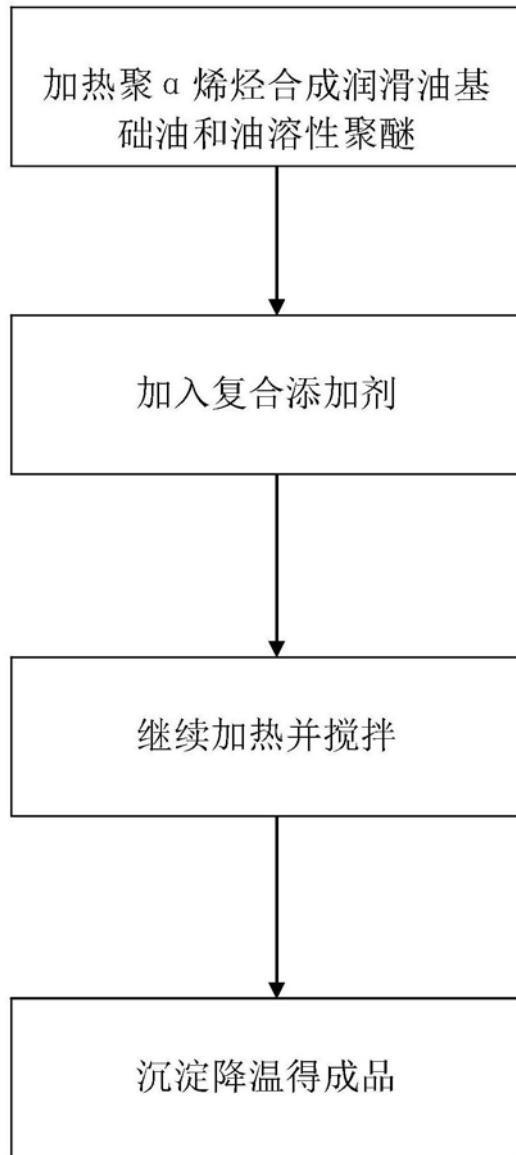


图1