

丙烷与 POE 润滑油气液相平衡的实验研究

贾秀璨¹, 王建², 孙艳军², 王晓坡¹, 胡余生^{3,4}, 史正良⁴, 郭小青⁴

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安交通大学建筑环境与可持续技术研究所, 710049, 西安; 3. 空调设备及系统运行节能国家重点实验室, 519070, 广东珠海; 4. 珠海格力电器股份有限公司, 519070, 广东珠海)

摘要: 为了研究环保制冷剂丙烷(R290)与多元醇酯类(POE)润滑油的相平衡性质,通过气相色谱质谱方法对多元醇酯类润滑油 POE22 的组分和各组分所占的摩尔分数进行了分析,在此基础上使用等体积饱和法在 278.15~348.15 K 的温度范围内对 R290 在 POE 润滑油中的溶解度进行了测定,并采用活度系数 NRTL 模型对实验结果进行了关联。结果表明:POE22 润滑油中主要含有 4 种酯类化合物和 3 种添加剂,这 7 种成分在润滑油中占比 99.49%。由模型计算得到的 R290 与 POE22 二元混合物理论平衡压力值和实验平衡压力值的平均绝对偏差为 0.565%,最大相对偏差为 2.934%。此外,在温度范围 278.15~348.15 K 内未发现制冷剂 R290 与润滑油存在化学反应或不互溶的现象。将实验结果与文献中报道的 R290 在两种矿物油(ISO VG12 和 NM100P)中的溶解度进行了对比,发现 POE 油更适合 R290。

关键词: 相平衡; 实验; 二元混合物; 丙烷; POE 润滑油

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2020)02-0078-09

Experimental Study on Vapor-Liquid Equilibrium of Propane and POE Lubricant Oil

JIA Xiucan¹, WANG Jian², SUN Yanjun², WANG Xiaopo¹, HU Yusheng^{3,4},
SHI Zhengliang⁴, GUO Xiaoqing⁴

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Institute of Building Energy & Sustainability Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. State Key Laboratory of Air-Conditioning Equipment and System Energy Conservation, Zhuhai, Guangdong 519070, China; 4. Gree Electric Appliances Inc. of Zhuhai, Zhuhai, Guangdong 519070, China)

Abstract: The gas chromatography mass spectrometry method is used to analyze the components and the share of each component in POE22 and to study the phase equilibrium properties of the environmental refrigerant propane (R290) and polyol ester (POE) lubricant. Then the isochoric saturation method is used to measure the solubilities of R290 in POE22 at 278.15-348.15 K, and the NRTL model is used to correlate the experiment results. The results show that POE22 is mainly composed of four ester compounds and three additives, and the seven components accounts for 99.49% in POE22. The absolute average deviation and the maximum relative deviation between the calculated theoretical pressure value and the experimental pressure value are 0.565% and 2.934%, respectively. Moreover, no chemical reaction or immiscibility phenomenon between

R290 and oil are found in the temperature range from 278. 15 to 348. 15 K. Experimental results are compared with the reported solubility of R290 in two mineral oils (ISO VG12 and NM100P), and it is found that POE oil is more suitable for R290.

Keywords: phase equilibrium; experiment; binary mixture; propane; POE lubricant

对环境保护和全球变暖的日益关注使得寻求和开发低 ODP(臭氧消耗潜力)、低 GWP(全球变暖潜力)的高效环保的制冷工质成为制冷和空调行业可持续发展的关键问题。在众多替代制冷剂中,丙烷(R290)作为一种天然制冷剂,由于其具有零 ODP、较低的 GWP、较好的导热性能和较高的容积制冷量^[1],而成为一种很有前景的制冷剂,替代了在空调中经常使用的 R22 或 R410A^[2]。

在压缩式制冷系统中,制冷剂与润滑油直接接触,部分制冷剂会溶解在润滑油当中。制冷剂在润滑油中的溶解度会影响润滑油的润滑性能,进而影响压缩机性能和制冷系统稳定性^[3]。因此,了解制冷剂和润滑油混合物的相平衡性质十分重要。空调和冷冻设备压缩机润滑油分为矿物油和合成油两种,其中具有代表性的矿物油是环烷基类(MO)润滑油,而合成油主要分为 5 大类:聚 α 烯烃类(PAO)、多元醇酯类(POE)、醚类(PVE)、聚醚类(PAG)以及烷基苯类(AB)。POE 润滑油也称为聚酯油,具有耐高温、无毒、挥发量小、抗磨性好等特点,广泛用于制冷系统。目前已经有一些学者对 R290 与润滑油的相平衡进行了研究。Li 等报道了 293. 15、313. 15、333. 15 和 353. 15 K 4 个温度下 R290 在三菱电机提供的 NM100P 润滑油中的溶解度,在实验温度和压力范围内,R290 在混合物中的质量分数为 0~0. 5^[4]。Gao 等采用 R290/冷冻油作为空冷废热驱动吸收式制冷系统的工作液,并报道了 313. 15、333. 15、353. 15、373. 15 和 393. 15 K 5 个温度下,质量分数为 0~0. 3 范围内 R290 在合成聚烯烃油 PZ46M 中的溶解度^[5]。熊爱凌等研究了 253. 15~313. 15 K 的温度范围内,3 种润滑油与 R290 的混合物在不同含油量下的蒸气压力^[1]。Fukuta 等报道了 293. 15、313. 15、333. 15、353. 15 K 4 个温度下 R290 在矿物油 ISO VG12 中的溶解度^[6],但在这些研究中,润滑油的有效成分和比例都是未知的。鉴于此,本文在分析气相色谱质谱对润滑油的有效成分和比例的基础上,在温度 278. 15~348. 15 K 的范围内,采用等体积饱和法对 R290 在 POE22 润滑油中的溶解度进行了测定,为制冷剂 R290 选用合适的润滑油以及润滑油的配制提供了一定的参考^[7]。

1 实验方法

1. 1 实验样品

本文所用制冷剂 R290 纯度(质量分数)高于 99. 99%,使用前不再提纯。润滑油为珠海格力集团有限公司提供的 POE22 润滑油,油品物性参数如表 1 所示。此外,由于 POE22 润滑油为混合物,其密度无法直接查询获得,因此在实验前使用安东帕公司生产的 DMA 5000M 振动管密度计测量油品的密度。

表 1 POE22 润滑油的物性参数

酸值/ (mg · g ⁻¹)	水分的 体积分 数/%	运动黏度/ (10 ⁻⁵ m ² · s ⁻¹)		倾点 /℃	闪点 /℃
		40℃	100℃		
≤0. 05	≤0. 5	1. 8~2. 0	0. 40~0. 46	≤-50	>210

1. 2 实验系统

气液相平衡的实验方法可分为直接法和间接法。直接法通过实验直接测量温度、压力和各相组成等,实验方法分为蒸馏法、静态法、流动法、循环法及泡露点法等。蒸馏法的误差较大,现已很少使用。流动法的主要缺点是所需样品量太大,无法准确控制进出物料流速,因而目前也已很少采用。泡露点法虽然试剂消耗量少,但实验操作比较复杂,且精度不高。静态法直接取气相进行分析,一旦操作不当易造成较大的误差。循环法适用于常温常压下不易挥发物质,对于易挥发物质则需要采用特殊的分析方法和装置,如在线分析方法等,操作较为烦琐。为了避免以上可能出现的问题,本实验采用间接法对气液相平衡进行测量。间接法先通过实验测量得到溶液的饱和蒸气压(或沸点),再通过合理的算法求解相平衡。其中,饱和蒸气压法是在恒温条件下,通过测定一定组成溶液在不同温度下的饱和蒸气压,得到一系列气液平衡数据,再通过模型推算不同状态下的相平衡性质。该方法在经过严格脱气处理的条件下有较高的精度。

在此基础上,基于等体积饱和法,先将一定质量的润滑油注入体积经过标定的平衡釜中,再将一定物质的量的制冷剂气体充入体积经过标定的气体腔

体,稳定后记录初始温度和压力,接着连通平衡釜和气体腔体,稳定后记录制冷剂和润滑油混合溶液的饱和蒸气压。通过以上步骤,测定不同温度和压力条件下 R290 在 POE22 润滑油的溶解度。相平衡实验装置如图 1 所示,主要包括恒温系统、平衡釜、温度、压力测量与采集系统、磁力搅拌系统、气体充注系统以及真空处理系统等。

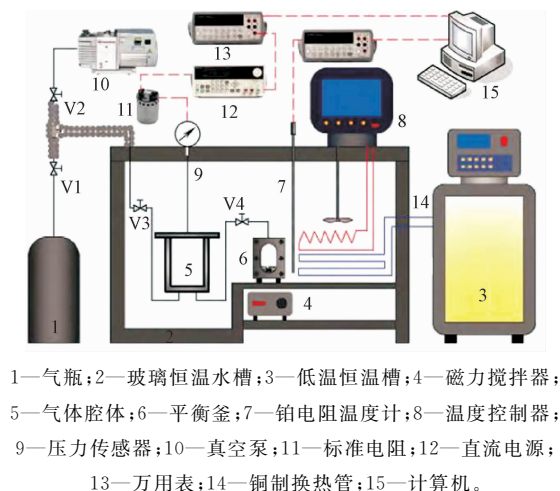


图 1 相平衡实验装置

恒温系统由主恒温系统与低温恒温系统构成。主恒温系统包括 Lauda ECO 温度控制器和玻璃恒温槽,温度控制范围为环境温度到 473.15 K。在实验过程中,主恒温系统中起加热和搅拌两种作用。低温恒温系统由 Lauda DLK45 恒温槽和循环装置组成,循环装置为铜制换热管,温控范围为 233.15~373.15 K。低温恒温系统通过换热管与主恒温系统相连,当实验温度低于室温时,需将低温恒温系统打开,Lauda DLK45 恒温槽中的低温乙醇通过换热管对玻璃水槽里的水进行降温,以保证系统温度的稳定。实验本体包括不锈钢气体腔体和带有玻璃观察窗口的平衡釜。小型磁力转子和磁力搅拌器共同构成磁力搅拌系统,其中小型磁力转子放置于平衡釜中,在磁力搅拌器的驱动下旋转,以缩短制冷剂与润滑油达到相平衡的时间,提高实验效率。相平衡系统的温度由 Fluke 公司生产的 100 Ω 铂电阻温度计测量,压力由瑞士生产的 Keller 压力传感器测量,其最大量程为 5.5 MPa。温度和压力信号通过万用表采集,并通过 LabVIEW 程序在计算机上读取。经计算,实验系统的温度和压力不确定度分别为 0.03 K、2.0 kPa。

1.3 实验步骤

利用气相色谱质谱联用仪对润滑油的组分和各

组分的摩尔分数进行分析。选用的仪器为 ther-mofisher trace1300-ISQ,色谱柱的型号为 TR-5MS,尺寸为 30 m $\times$ Φ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m(柱长 $\times$ 内径 $\times$ 膜厚),进样口温度为 250 $^{\circ}$ C,分流比为 20:1,载气流量为 1.3 mL/min,离子源为 EI 源。

实验开始前,首先对质量分数高于 99.99% 的 CO₂ 气体通过称重法对平衡釜和气体腔体的容积进行标定。经标定,平衡釜的容积为 (33.59 $\pm$ 0.02) cm³,金属气体腔体的容积为 (103.60 $\pm$ 0.02) cm³。

实验开始时,先使用分析天平 (METTLER TOLEDO ME204) 称取一定质量的润滑油 (大约 5 g),通过注射器将润滑油注入平衡釜中,并将盛油的平衡釜用密封环进行密封。密封完成后,将平衡釜放到玻璃恒温槽中与实验系统相连。打开阀门 V1、V2、V3 和 V4,开启真空泵,对整个实验系统进行抽真空,抽至系统的绝对压力不高于 0.1 Pa。真空处理完成之后,先关闭阀门 V2,再关闭阀门 V1、V3 和 V4,后关闭真空泵,并通过恒温系统将系统温度调至所需的实验温度。待系统温度稳定后,打开阀门 V1 和 V3,让气瓶中的制冷剂流入气体腔体中,直至气体腔体中的压力达到实验所需的压力,关闭阀门 V3 和 V1,待压力传感器示数稳定,记录此时的压力值。然后开启阀门 V4,让气体腔体中的待测制冷剂流入平衡釜中,合理调节磁力搅拌子转速。当系统压力达到稳定值后,记录此时的压力值,至此完成了一个实验数据点的测量。将恒温系统的温度调至下一个温度点,重复上述步骤,直到实验所需的所有温度点都测量完成。

1.4 溶解度的计算方法

在本文研究的温度范围内,POE22 润滑油的饱和蒸气压很低,因此当实验体系达到相平衡时,平衡釜的气相空间中制冷剂气体的摩尔分数近似等于 1,而在液相空间中,制冷剂在混合物中的摩尔分数

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

式中: n_2 为润滑油 r 物质的量,通过平衡釜中润滑油的质量除以其平均摩尔质量计算求得; n_1 为溶解在润滑油中的制冷剂的物质的量,通过下式^[8]计算

$$n_1 = \left(\frac{V_{\text{sys}}}{V_{\text{gas, equil}}} - \frac{V_{\text{sys}}}{V_{\text{gas, equil}}} + \frac{V_{\text{e2, cell}} - V_{\text{cell}}}{V_{\text{gas, equil}}} \right) / \left(1 - \frac{v_{\text{abs, gas}}}{v_{\text{gas, equil}}} \right) \quad (2)$$

其中 V_{sys} 为存储制冷剂的金属气体腔体的有效容积, V_{cell} 为平衡釜的有效容积, $V_{\text{e2, cell}}$ 为注入润滑油的体积,通过润滑油的质量和密度计算得到,润滑油密

度的获取将在后文详细说明, T_{ini} 为制冷剂气体腔体的初始温度, p_{ini} 为制冷剂气体腔体的初始压力, T_{equilib} 和 p_{equilib} 分别是制冷剂与润滑油达到相平衡状态时系统的温度和压力, $v_{\text{gas,ini}}$ 为初始温度和初始压力下制冷剂的摩尔体积,通过 REFPROP9.1 软件查询得到, $v_{\text{gas,equilib}}$ 为平衡状态下制冷剂的摩尔体积, $v_{\text{abs,gas}}$ 为系统温度下制冷剂 R290 吸收的饱和液相摩尔体积^[9],通过 REFPROP9.1 软件查询得到。

溶解于 POE 润滑油中的制冷剂 R290 的质量分数

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} \tag{3}$$

式中: m_1 为溶解于 POE 润滑油中的制冷剂 R290 的质量; m_2 为平衡釜中 POE 润滑油的质量; M_1 为 R290 的摩尔质量,取为 44.096 g/mol; M_2 为 POE22 润滑油的平均摩尔质量,取为 376.447 g/mol。

在上述实验方法中,可能对液相摩尔分数造成误差的源头有温度计、压力传感器、平衡釜标定体积、天平精度、制冷剂和润滑油密度方程精度等。实验所用装置和仪器的精度列于表 2。

表 2 实验所用装置和仪器的精度

实验装置或仪器	精度
温度测量系统	±0.03 K
压力测量系统	±2.0 kPa
平衡釜	±0.02 cm ³
制冷剂气体腔体	±0.02 cm ³
分析天平 METTLER TOLEDO ME204	±0.2 mg
DMA 5000M 密度计	1 μg/cm ³

液体摩尔分数的相对扩展不确定度 $U_r(x)$ 的表达式为

$$U_r(x) = k \left[\left(\frac{\partial x}{\partial n_2} \right)^2 u^2(n_2) + \left(\frac{\partial x}{\partial V_{\text{sys}}} \right)^2 u^2(V_{\text{sys}}) + \right.$$

$$\left. \left(\frac{\partial x}{\partial V_{\text{cell}}} \right)^2 u^2(V_{\text{sys}}) + \left(\frac{\partial x}{\partial V_{\text{L}}} \right)^2 u^2(V_{\text{L}}) + \left(\frac{\partial x}{\partial \rho_1} \right)^2 u^2(\rho_1) + \left(\frac{\partial x}{\partial \rho_2} \right)^2 u^2(\rho_2) \right]^{1/2} \tag{4}$$

式中: $u(n_2)$ 、 $u(V_{\text{sys}})$ 、 $u(V_{\text{cell}})$ 、 $u(V_{\text{L}})$ 、 $u(\rho_1)$ 和 $u(\rho_2)$ 分别是 n_2 (润滑油的物质的量)、 V_{sys} (气体腔体的体积)、 V_{cell} (平衡釜的体积)、 V_{L} (液体混合物的体积)、 ρ_1 (气态制冷剂的密度)和 ρ_2 (润滑油的密度)的标准不确定度。根据计算结果,可以得到液相组成的总不确定度为 0.03~0.05。

2 结果与分析

不同保留时间下 POE22 润滑油由气相色谱质谱联用仪分析出的组分的相对丰度如图 2 所示。经色谱分析,该润滑油中主要包含 4 种酯类化合物、1 种抗氧剂、1 种活性稀释剂及 1 种阻燃剂,这 7 种确定组分的摩尔分数达到 99.49%,其他物质的摩尔分数为 0.51%。各组分的分子式、结构式、CAS 号、摩尔分数、摩尔质量及性质如表 3 所示。根据各组分的摩尔质量以及其在混合物中的摩尔分数,可以计算得到该润滑油的平均摩尔质量为 376.447 g/mol。

图 3 所示是典型 POE 润滑油基础油的结构式,包括二元酸酯和多元醇酯。实验所用的 POE22 润滑油中的 C₂₅H₄₄O₈ (CAS No. 5178-17-6)为四元醇酯, C₁₄H₂₆O₄ (CAS No. 645-69-2)为二元酸酯, C₁₆H₂₈O₆ (CAS No. 125476-46-2)为三元醇酯, C₁₀H₁₈O₄ (CAS No. 105-72-6)为二元醇酯,以上 4 种酯类成分具有典型性且在润滑油中占比很高,表明所选取的样品具有一定的代表性。

不同温度下 POE22 润滑油的密度如表 4 所示。根据测量得到的数据回归得到润滑油密度随温度的变化关系^[10-11]为

$$\rho = -0.764\ 5T + 1\ 218.823 \tag{5}$$

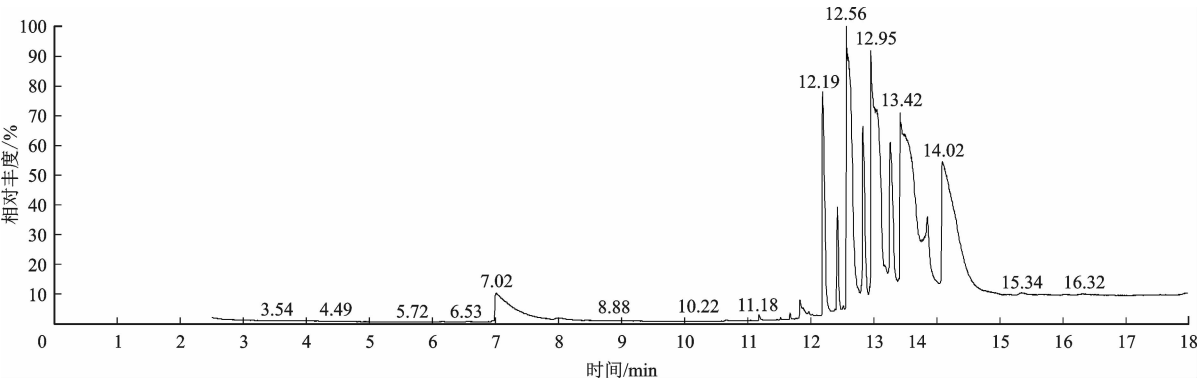


图 2 不同保留时间下 POE22 润滑油由气相色谱质谱联用仪分析出的组分的相对丰度

表 3 润滑油中各组分的特性

分子式	CAS 号	摩尔分 数/%	摩尔质量/ (g · mol ⁻¹)	性质
C ₂₅ H ₄₄ O ₈	5178-17-6	53.61	472.624	酯类
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	645-69-2	20.93	258.360	酯类
C ₁₆ H ₂₈ O ₆	125476-46-2	13.93	316.398	酯类
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	105-72-6	7.76	202.253	酯类
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	2461-15-6	2.31	186.296	活性稀释剂
C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	115-86-6	0.87	325.279	阻燃剂
C ₁₅ H ₁₄ O	128-37-0	0.08	220.356	抗氧剂
其他物质	—	0.51	—	—

表 4 不同温度下 POE22 润滑油的密度

温度/K	密度/(kg · m ⁻³)
278.15	1 006.434
283.15	1 002.543
293.15	994.818
303.15	987.120
313.15	979.456
323.15	971.820
333.15	964.201
343.15	956.600
353.15	949.013

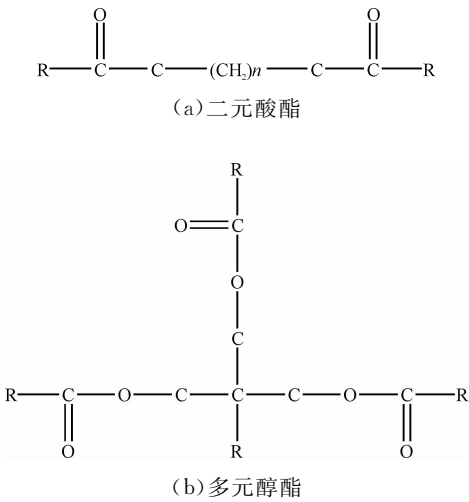


图 3 典型 POE 润滑油基础油的结构式

式中: ρ 为 POE 润滑油的密度, kg/m³; T 为温度, K。

制冷剂 R290 在温度 278.15~348.15 K 时在制冷剂与润滑油混合物中的质量分数如表 5 所示, R290 和 POE22 润滑油混合物在温度 278.15~348.15 K 时的平衡压力如表 6 所示。从表 5 和表 6 可以看出, 在实验温度和压力范围内, 当温度一定时,

随着压力的增大, 制冷剂 R290 在 POE22 润滑油中的溶解度也随之增大。此外, 在实验范围内, 制冷剂和润滑油既没有出现分层现象, 也没有发生变色或出现沉淀物, 表明制冷剂 R290 与 POE22 润滑油在不同比例下都是互溶的。

令制冷剂为组分 1, 润滑油为组分 2, 液相为非理想溶液, 气相为非理想气体, 因此在计算过程中需考虑逸度系数^[12]。逸度系数为气体逸度与气体压力的比值, 可以理解为压力的校正系数。对于制冷剂相, 其关联方程为

$$\varphi_1 y_1 p = \gamma_1 x_1 p_1^s \tag{6}$$

式中: p_1^s 是系统温度下制冷剂的饱和蒸气压, kPa; x_1 是液相空间中制冷剂的摩尔分数; y_1 是气相空间中制冷剂的摩尔分数; γ_1 是制冷剂的活度系数^[13]; p 是平衡压力, kPa; φ_1 为逸度系数, 可以通过下式计算^[14]

$$\varphi_1 = \exp\left[\frac{(B_1 - v_1^l)(p - p_1^s)}{RT}\right] \tag{7}$$

式中: B_1 是制冷剂在系统温度下的第二维里系数^[15], m³/mol; v_1^l 是制冷剂在系统温度下的液相摩

表 5 不同温度下制冷剂 R290 在混合物中的质量分数

R290 的质量分数/%								
278.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K	348.15 K
2.78	2.59	2.26	1.96	1.73	1.53	1.36	1.22	1.17
6.62	6.23	5.30	4.65	4.05	3.56	3.15	2.82	2.68
11.94	11.08	9.47	8.07	6.96	6.05	5.33	4.74	4.49
18.81	17.60	15.13	12.80	10.89	9.35	8.13	7.17	6.77
31.51	29.79	25.77	21.40	17.45	14.42	12.16	10.40	9.74
42.08	40.70	37.23	32.70	27.27	22.08	17.99	14.92	13.92
52.17	51.23	48.83	45.50	40.90	34.74	27.84	22.30	20.25
61.04	60.43	58.90	56.79	53.86	49.52	43.12	34.62	30.52

表 6 不同温度下制冷剂 R290 和 POE22 润滑油混合物的平衡压力

平衡压力/MPa								
278.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K	348.15 K
0.120	0.127	0.142	0.156	0.169	0.181	0.192	0.203	0.208
0.254	0.271	0.309	0.340	0.371	0.400	0.427	0.452	0.464
0.362	0.396	0.461	0.522	0.577	0.627	0.673	0.716	0.737
0.447	0.498	0.602	0.702	0.791	0.871	0.943	1.009	1.041
0.507	0.577	0.729	0.882	1.020	1.135	1.235	1.327	1.368
0.524	0.603	0.782	0.985	1.197	1.388	1.549	1.688	1.747
0.533	0.613	0.802	1.027	1.287	1.568	1.836	2.057	2.152
0.537	0.619	0.810	1.043	1.318	1.639	1.996	2.353	2.510

尔比体积, m^3/mol ; R 为理想气体常数, 取为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为相平衡系统温度, K 。

由于实验温度内润滑油的饱和蒸气压极低^[16-17], 相比于制冷剂, 润滑油在气相空间中的占比非常小, 在不影响计算精度的情况下, 计算过程中认为 $p_2^s=0$ 且 $y_2=0$, 因此有 $y_1=1$, 此时式(6)可以表示为

$$\gamma_1 = \frac{p\varphi_1}{x_1 p_1^s} = \frac{p \exp\{[(B_1 - v_1^L)(p - p_1^s)]/RT\}}{x_1 p_1^s}$$

(8)

制冷剂 R290 在不同温度下的 B_1 、 v_1^L 、 p_1^s 通过 REF-PROP 9.1 计算得到。本文使用 NRTL 方程计算 γ_1 ^[18] 和 γ_2

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

(9)

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

(10)

式中: γ_1 是组分 1 的活度系数; γ_2 是组分 2 的活度系数; x_1 是组分 1 的摩尔分数; x_2 是组分 2 的摩尔分数; τ_{12} 和 τ_{21} 是 NRTL 方程的参数; G_{12} 和 G_{21} 通过下式计算^[19]

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

(11)

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

(12)

其中 α 也是 NRTL 方程的参数, τ_{12} 和 τ_{21} 可看作是 关于温度的函数, 计算方法如下^[20]

$$\tau_{12} = \tau_{12,0} + \tau_{12,1}(T - 273.15) + \tau_{12,2}(T - 273.15)^2$$

(13)

$$\tau_{21} = \tau_{21,0} + \tau_{21,1}(T - 273.15) + \tau_{21,2}(T - 273.15)^2$$

(14)

T 是相平衡系统的温度(K); α 、 $\tau_{12,0}$ 、 $\tau_{12,1}$ 、 $\tau_{12,2}$ 、 $\tau_{21,0}$ 、 $\tau_{21,1}$ 和 $\tau_{21,2}$ 通过拟合实验得到, 列于表 7。

表 7 拟合得到的参数值

参数	数值
α	0.689 67
$\tau_{12,0}$	-0.343 03
$\tau_{12,1}$	-0.004 844 2
$\tau_{12,2}$	-0.000 004 884 7
$\tau_{21,0}$	2.800 7
$\tau_{21,1}$	0.000 612 93
$\tau_{21,2}$	-0.000 041 047

通过拟合得到的参数值, 可以得出平衡压力 p 随制冷剂在混合物中的质量分数 w_1 和摩尔分数 x_1 的变化关系。平衡压力 p 与质量分数 w_1 的关系曲线如图 4 所示, 平衡压力 p 与摩尔分数 x_1 的关系曲线如图 5 所示。

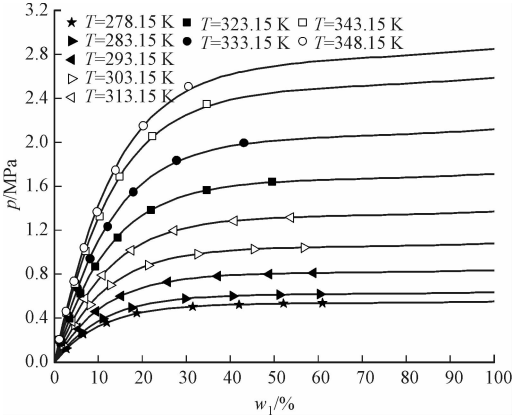


图 4 平衡压力 p 与制冷剂质量分数 w_1 的关系

图 6 和图 7 分别给出了不同质量分数 w_1 和摩尔分数 x_1 下理论压力值与实验压力值的偏差。经计算, 实验值与理论值的平均绝对偏差为 0.565% , 最大相对偏差为 2.934% , 理论计算结果与实验结果吻合较好, 说明选用的理论计算模型能够很好地

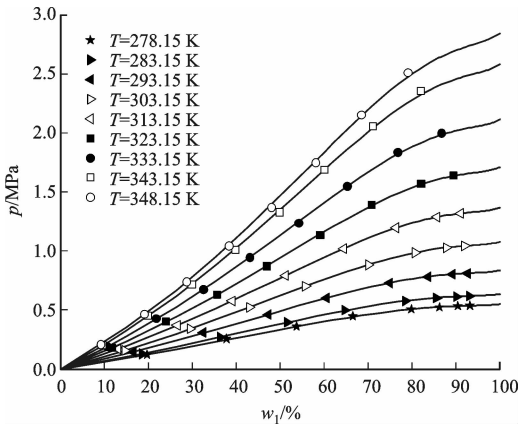


图 5 平衡压力 p 与制冷剂摩尔分数 x_1 的关系

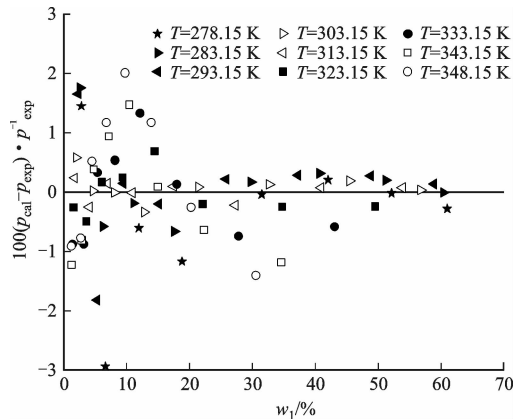


图 6 不同制冷剂质量分数下理论压力与实验压力的误差图

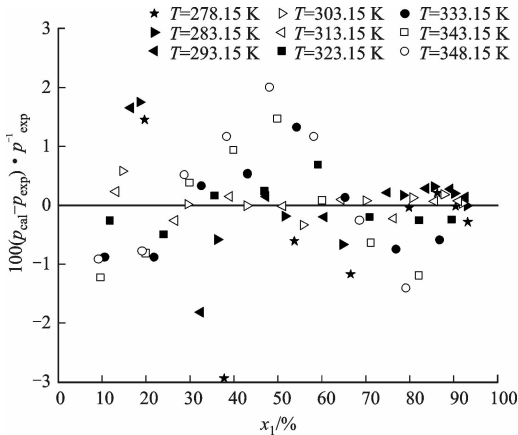


图 7 不同制冷剂摩尔分数下理论压力与实验压力的误差图

描述制冷剂 R290 与 POE22 润滑油的相平衡。观察不同温度下溶解度随压力的变化曲线可以发现,当温度不变时,溶解度随着体系压力的增大而增大,且随着温度的升高,这种趋势更加明显;而在同一压力下,溶解度随温度的升高而降低。此外,在一定温度下,当压力升高时,制冷剂在混合物中的质量分数

对压力的变化越来越敏感,在图上表现为曲线越来越平缓。

前文提及,冷冻润滑油按照制造工艺分为矿物油和合成油。本文所研究的 POE 润滑油属于合成油。为了比较制冷剂 R290 与矿物油和合成油的相平衡性质,本文将 R290 与 POE 润滑油在不同溶解度下的压力与文献中发表的 R290 与两种矿物油 (ISO VG12^[6] 和 NM100P^[4]) 在不同溶解度下的压力进行了对比。图 8 给出了 POE22 和 ISO VG12 的压力对比,图 9 给出了 POE22 和 NM100P 的压力对比。观察图 8 和图 9 可以发现,在相同的温度和压力条件下,制冷剂 R290 在 POE 油中的质量分数比在 ISO VG12 和 NM100P 两种油中的质量分数大很多,说明 R290 与 POE 合成油有更好的互溶性。此外,R290 在 NM100P 润滑油中的溶解度大于在 ISO VG12 中的溶解度。

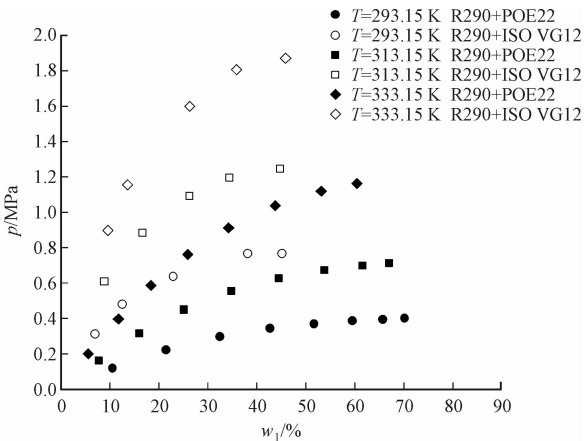


图 8 不同制冷剂摩尔分数下 R290 与 POE22 及 ISO VG12 的混合物的平衡压力对比

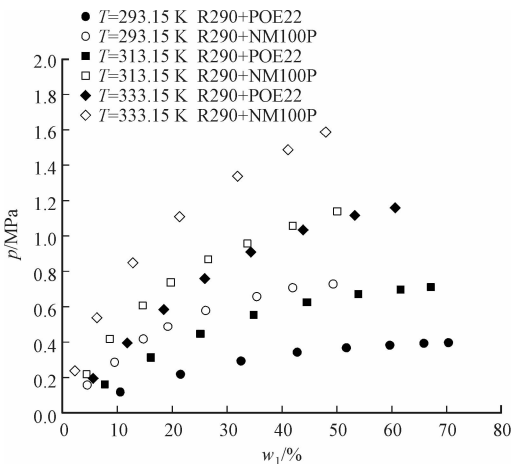


图 9 不同制冷剂摩尔分数下 R290 与 POE22 及 NM100P 的混合物的平衡压力对比

3 结 论

本文通过气相色谱质谱法获得润滑油的主要成分及比例,在此基础上,采用等体积饱和法对新型环保制冷剂 R290 与多元醇酯类润滑油 POE22 的相平衡性质进行了实验研究,实验温度范围为 278.15~348.15 K。在整个实验过程中,制冷剂与润滑油有较好的互溶性,未发现存在化学反应或出现不互溶的现象。采用 NRTL 模型对实验数据进行了关联,结果表明该模型能够很好地描述制冷剂 R290 与 POE22 润滑油的相平衡性质。分析实验结果发现,当温度一定时,随着压力的升高,R290 在 POE22 润滑油中的溶解度增大,且温度越高这种趋势越明显;当压力一定时,随着温度的升高,R290 在 POE22 润滑油中的溶解度也随之降低。在一定温度下,当压力升高时,制冷剂在混合物中的质量分数对压力的变化越来越敏感。本文的研究结果可为 R290 制冷系统中 POE 润滑油的选型和合理的配制提供一定的参考。此外,本文对 R290 在 POE 润滑油中的溶解度实验结果与两种矿物油(ISO VG12 和 NM100P)的实验结果进行了对比,结果发现 POE 合成油更适合 R290。

参考文献:

- [1] 熊爱凌,韩厚德,曹红奋. R290 及其冷冻油混合物互溶特性研究 [J]. 上海海事大学学报, 2004(3): 66-70.
XIONG Ailing, HAN Houde, CAO Hongfen. Study on intersolubility of R290 and its refrigerated oil mixture [J]. Journal of Shanghai Maritime University, 2004(3): 66-70.
- [2] CHOUDHARI C S, SAPALI S N. Performance investigation of natural refrigerant R290 as a substitute to R22 in refrigeration systems [J]. Energy Procedia, 2017, 109: 346-352.
- [3] MOISES A, MARCELINO N, BARBOSA J R. Solubility, density and viscosity of mixtures of isobutane (R-600a) and a linear alkylbenzene lubricant oil [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 292(1/2): 7-12.
- [4] LI Keqiao, CAI Dehua, LIU Yue, et al. Thermodynamic analysis of a novel exhaust heat-driven non-adiabatic ejection-absorption refrigeration cycle using R290/oil mixture [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 244-253.
- [5] GAO Yu, HE Guogeng, CHEN Peidong, et al. Energy and exergy analysis of an air-cooled waste heat-driven absorption refrigeration cycle using R290/oil as working fluid [J]. Energy, 2019, 173: 820-832.

- [6] FUKUTA M, YANAGISAWA T, IWATA H, et al. Performance of compression/absorption hybrid refrigeration cycle with propane/mineral oil combination [J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25(7): 907-915.
- [7] 王晓坡,孙艳军,龚娜,等. DME 与 POE 基础油溶解度的实验与理论研究 [J]. 工程热物理学报, 2015, 36(5): 937-940.
WANG Xiaopo, SUN Yanjun, GONG Na, et al. Experimental and theoretical study on solubility of DME and POE basic oil [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(5): 937-940.
- [8] WANG Xiaopo, SUN Yanjun, KANG Kai. Experimental investigation for the solubility of R1234ze(E) in pentaerythritol tetrahexanoate and pentaerythritol tetraoctanoate [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 400: 38-42.
- [9] FU Yidong, HAN Lizhong, ZHU Mingshan. PVT properties, vapor pressures and critical parameters of HFC-32 [J]. Fluid Phase Equilibria, 1995, 111(2): 273-286.
- [10] ROSHANI G H, ROSHANI S, NAZEMI E, et al. Online measuring density of oil products in annular regime of gas-liquid two phase flows [J]. Measurement, 2018, 129: 296-301.
- [11] 张笑云,杨昇. 3 种常用润滑油密度与温度关系的研究 [J]. 物理通报, 2017, 36(12): 88-90.
ZHANG X Y, YANG Y. Study on the relation between density and temperature of three common lubricating oils [J]. Physics Bulletin, 2017, 36(12): 88-90.
- [12] HU Jiawen, WANG Rong, MAO Shide. Some useful expressions for deriving component fugacity coefficients from mixture fugacity coefficient [J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 268(1/2): 7-13.
- [13] YU Y, LI Y, HOSSAIN N, et al. Nonrandom two-liquid activity coefficient model for aqueous polyelectrolyte solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 497: 1-9.
- [14] FANG Lingyun, GAO Zanjun, WANG Xiaoyu, et al. Solubility and miscibility for the mixture of (ethyl fluoride+alkylbenzene oil) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(5): 1636-1642.
- [15] GIOVANNI D N, GIANLUCA C, MARIANO P, et al. A semi-empirical correlation for the estimation of the second virial coefficients of refrigerants [J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 68: 242-251.

(下转第 136 页)