

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200980000520.X

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101688107A

[22] 申请日 2009.3.6

[21] 申请号 200980000520.X

[30] 优先权

[32] 2008.3.7 [33] US [31] 61/034,513

[86] 国际申请 PCT/US2009/036266 2009.3.6

[87] 国际公布 WO2009/151669 英 2009.12.17

[85] 进入国家阶段日期 2010.1.4

[71] 申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 B·L·范霍恩 P·波内特

B·B·陈 M·Y·艾尔希科

R·M·克鲁克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 项 丹

权利要求书4页 说明书18页

[54] 发明名称

具有改进的油返回的卤代烯热传输组合物

[57] 摘要

本发明涉及热传输介质以及热传输组合物，它们包括促进油的流动并提供改进的油返回的烃类润滑油以及卤代烯热传输流体。这些热传输组合物在不同的热传输系统中是有用的，如制冷、冷却、空气调节、冷却器的运行。

1. 一种制冷剂组合物, 包括: (1) 至少一种选自下组的卤代烯热传输流体, 该组的构成为: 3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、氢氟氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、以及它们的混合物, 以及(2) 一种选自下组的烃类润滑油, 该组的构成为: 矿物油、烷基苯油、合成环烷类、合成石蜡类、聚(α 烯烃类)、或它们的混合物, 其中, 所述至少一种卤代烯与所述烃类润滑油是可混溶的。

2. 如权利要求 1 所述的制冷剂组合物, 进一步包括一种氢氟烷、一种氢氟烯烃、一种烃、二氧化碳、二甲醚、一种氟化醚、或它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的制冷剂组合物, 其中, 该氢氟氟烯烃是选自下组, 其构成为: 一氟氟丙烯、二氟氟丙烯、以及它们的混合物。

4. 如权利要求 4 所述的制冷剂组合物, 其中, 该一氟氟丙烯是选自下组, 其构成为: 1-氟-3,3,3-三氟丙烯、2-氟-3,3,3-三氟丙烯、以及它们的混合物。

5. 如权利要求 5 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述 1-氟-3,3,3-三氟丙烯包括从大于 70 wt%到约 100 wt%的反式 1-氟-3,3,3-三氟丙烯。

6. 如权利要求 1 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述 1,3,3,3-四氟丙烯主要是反式 1,3,3,3-四氟丙烯。

7. 如权利要求 2 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述氢氟烷是选自下组, 其构成为: 二氟甲烷(HFC-32); 1-氟代乙烷(HFC-161); 1,1-二氟乙烷(HFC-152a); 1,2-二氟乙烷(HFC-152); 1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a); 1,1,2-三氟乙烷(HFC-143); 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a); 1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134); 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125); 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa); 1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca); 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa); 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea); 1,1,1,3,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc), 以及它们的混合物。

8. 如权利要求 2 所述的制冷剂组合物, 其中, 该氢氟烷是选自下组, 其构成为: 二氟甲烷(HFC-32); 1,1-二氟乙烷(HFC-152a); 1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a); 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a); 1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125); 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、以及它们的混合物。

9. 如权利要求 2 所述的制冷剂组合物, 其中, 该烃包括一种 C3-C5 的烃或它们的组合物。

10. 如权利要求 10 所述的制冷剂组合物, 其中, 该 C3-C5 的烃是选自下组, 其构成为: 丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、以及它们的混合物。

11. 如权利要求 1 所述的制冷剂组合物, 进一步包括一种选自下组的氧化的润滑油, 该组的构成为: 聚亚烷基二醇类、多元醇酯油、以及它们的混合物, 其中, 烃类油的分数相对于所述氧化的润滑油是大于约 50 wt%。

12. 如权利要求 11 所述的制冷剂组合物, 其中, 烃类润滑油的分数相对于所述氧化的润滑油是大于约 70 wt%。

13. 如权利要求 11 所述的制冷剂组合物, 其中, 烃类润滑油的分数相对于所述氧化的润滑油是大于约 80 wt%。

14. 如权利要求 2 所述的制冷剂组合物, 其中, 该氢氟烯烃是选自 C3 和 C4 的氢氟烯烃所构成的组, 这些氢氟烯烃包含至少一个氟原子、至少一个氢原子、以及至少一个烯键。

15. 如权利要求 16 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述氢氟烯烃是选自下组, 其构成为: 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFO1225ye) 以及 E-和/或 Z-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯 (HFO-1336mzz)。

16. 如权利要求 8 所述的制冷剂组合物, 包括从大于约 1 wt%至小于约 99 wt%的所述卤代烯热传输流体以及从大于约 1 wt%至小于约 99 wt%的所述氢氟烷。

17. 如权利要求 18 所述的制冷剂组合物, 进一步包括小于约 4 wt%的选自下组的一种烃, 该组的构成为: 丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、以及它们的混合物。

18. 如权利要求 18 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述卤代烯热传输流体是一种氢氯氟烯烃。

19. 如权利要求 20 所述的制冷剂组合物, 进一步包括从约 4 wt%至小于约 99 wt%的所述氢氯氟烯烃以及从大于约 1 wt%至小于约 96 wt%的所述氢氟烷。

20. 如权利要求 20 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述氢氯氟烯烃是选自下组, 其构成为: 1-氯-3,3,3-三氟丙烯、2-氯-3,3,3-三氟丙烯、以及它们的混合物。

21. 如权利要求 18 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述的卤代烯热传输流体包括 3,3,3-三氟丙烯并且所述氢氟烷是选自下组, 其构成为: HFC-134a、HFC-125、HFC-227ea、以及 HFC-245fa 这样该制冷剂组合物具有比单独的 3,3,3-三氟丙烯更小的可燃性。

22. 如权利要求 23 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述氢氟烷是选自下组, 其构成为: HFC-134a 以及 HFC-125。

23. 如权利要求 23 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 85 wt%的 3,3,3-三氟丙烯。

24. 如权利要求 23 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 75 wt%的 3,3,3-三氟丙烯。

25. 如权利要求 23 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 50 wt%的 3,3,3-三氟丙烯。

26. 如权利要求 18 所述的制冷剂组合物, 其中所述卤代烯热传输流体是选自下组, 其构成为: 1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯以及它们的混合物, 并且其中所述氢氟烷是选自下组, 其构成为: HFC-134a、HFC-125、HFC-227ea、以及 HFC-245fa 这样该制冷剂组合物具有比单独的 2,3,3,3-四氟丙烯更小的可燃性。

27. 如权利要求 28 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述氢氟烷是选自下组, 其构成为: HFC-134a 以及 HFC-125。

28. 如权利要求 28 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 95 wt%的所述卤代烯热传输流体。

29. 如权利要求 28 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 90 wt%的所述卤代烯热传输流体。

30. 如权利要求 28 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 80 wt%的所述卤代烯热传输流体

31. 如权利要求 28 所述的制冷剂组合物, 包括小于约 75 wt%的所述卤代烯热传输流体

32. 如权利要求 18 所述的制冷剂组合物, 其中, 所述卤代烯热传输介质是 2,3,3,3-四氟丙烯并且所述氢氟烷是 HFC-32。

33. 如权利要求 34 所述的制冷剂组合物, 包括从约 20 wt%至约 80 wt%的 2,3,3,3-四氟丙烯以及从约 80 wt%至约 20 wt%的 HFC-32。

34. 如权利要求 34 所述的制冷剂组合物, 包括从约 40 wt%至约 70 wt%的 2,3,3,3-四氟丙烯以及从约 60 wt%至约 30 wt%的 HFC-32。

35. 如权利要求 34 所述的制冷剂组合物, 包括从约 55 wt%至约 65 wt%的 2,3,3,3-四氟丙烯以及从约 45 wt%至约 35 wt%的 HFC-32。

36. 如权利要求 34 所述的制冷剂组合物, 进一步包括 HFC-125。

37. 如权利要求 34 所述的制冷剂组合物, 进一步包括 HCFO-1233zd。

38. 如权利要求 39 所述的制冷剂组合物, 其中, 从约 1%至 5%的所述卤代的热传输介质是 HCFO-1233zd。

39. 改进以下类型的一种制冷系统的油返回的一种方法, 该类型的制冷系统包含一种高的全球变暖潜能的制冷剂以及一种润滑剂, 该润滑剂包括矿物油、烷基苯油、合成的环烷类、合成的石蜡类、聚(α 烯烃类)、或它们的混合物, 该方法包括以下步骤: (a) 从所述制冷系统中除去所述高全球变暖潜能的制冷剂同时在所述系统中留下所述润滑剂的一个实质性的部分; 并且 (b) 向在所述系统中留下的所述润滑剂中引入选自下组的至少一种卤代烯, 该组的构成为: 3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、氢氟烯烃类、氢溴氟烯类、以及它们的混合物。

具有改进的油返回的卤代烯热传输组合物

技术领域

本发明涉及热传输介质以及热传输组合物，它们包括烃润滑油类以及改进可混溶性的卤代烯类。这些热传输介质和组合物具有的益处是提供改进的油返回性能而不需要氧化的油类或油的增溶剂/表面活性剂。这些热传输组合物在不同的热传输系统中是有用的，如制冷、冷却、空气调节、以及冷却器的运行。这些包括烃类润滑油以及改进可混溶性的卤代烯类的热传输介质改进了油的流动并且提供了在热传输系统中矿物油润滑剂从非压缩机的区域回到一个压缩机区域的有效回流。

背景技术

大多数冷冻压缩机使用矿物油润滑剂与氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)制冷剂。除了是便宜且稳定的润滑剂，矿物油也与CFC和HCFC是可混溶的，这在提供良好的油返回中是重要的。在一个具有差的油返回的系统中，离开压缩机的油在该制冷系统中的不同的点聚集而不返回该压缩机，导致阻塞、不良的润滑作用、以及降低的效率。

随着限制使用消耗臭氧层物质的持续的法规压力，制冷工业已经转向基于无消耗臭氧层的氢氟烷(HFC)的制冷剂类。然而，大多数HFC缺乏必须的与传统的润滑剂(如矿物油)的可混溶性来提供足够的性能。这已经导致了氧化的润滑剂(如多元醇酯(POE)油、聚亚烷基二醇(PAG)油、以及聚乙烯基醚(PVE)油)的实施或表面活性剂/增溶剂与矿物油一起使用。这些新的润滑剂与传统的矿物油润滑剂相比可能是在相当大的程度上更昂贵并且可能是极度吸湿的。它们与水的组合可以导致所不希望的酸类的生成，这些酸可以腐蚀该制冷系统的部件并导致形成油泥。结果，存在一个需求和机会来解决这个低溶解度以及油返回的问题，这样制冷工业可以利用卤代烯热传输介质与烃润滑油类(如矿物油和/或烷基苯类油)，单独地或与少量氧化的润滑剂类相结合。

为了改进与矿物油的可混溶性并由此改进油返回的目的,已经开发了几种制冷剂组合物,掺入了小部分低沸点的烃类,如丁烷类或戊烷类。然而,为了安全起见,已经公认的是烃在制冷剂组合物中的量值必须被最小化以减小该制冷剂组合物的可燃性,如在 US 6,655,160 以及 US 5,688,432 中所讲授的。在本发明中,发现了制冷剂组合物,它们在减小与烃类制冷剂相关的可燃性的风险的同时提供了可接受的油返回。

US 6,516,837 披露了在那些用不含氯的制冷剂取代含氯的制冷剂的系统中将表面活性剂类和/或增溶剂类与环境方面令人希望的制冷剂一起使用。该专利披露了需要表面活性剂/增溶剂,因为许多不含氯的制冷剂(包括 HFC)在传统使用的多种类型的润滑剂(如矿物油和烷基苯类或聚烯烃类)中是相对不可溶的和/或不可混溶的。

WO 2007/002625 披露了不同的四氟丙烯在多种应用(包括热传输系统)中的使用。披露了润滑剂类(任选地与一种增容剂一起来辅助该润滑剂的相容性和/或溶解度)的使用。披露了不同的四氟丙烯与润滑剂类(如矿物油、聚烷基苯、聚亚烷基二醇油以及类似物)的使用。

US 5,710,352 披露了制备 1,1,1,3,3-五氟丙烷、1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法以及它们作为溶剂、泡沫发泡剂、制冷剂、清洗剂、气溶胶喷射剂、热传输介质、电介质、灭火组合物以及动力循环工作流体的用途。

WO 2006/094303 披露了为数众多的制冷剂组合物,包括所选氢氟烯烃类(它包括 3,3,3-三氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、和 1,3,3,3-四氟丙烯,以及其他的氢氟烯烃)、所选氢氟烷类、所选烃类、二甲醚、二氧化碳、CF₃I 以及 CF₃SCF₃ 的不同组合。该申请进一步披露了制冷剂组合物与润滑油的组合,润滑油包括多元醇酯类、聚亚烷基二醇类、聚乙烯基醚类、矿物油类、烷基苯类、合成的石蜡类、合成的环烷类、聚(α 烯烃类)。该申请披露了所描述的制冷剂与为氢氟烷制冷剂(如多元醇酯类、聚亚烷基二醇类、以及聚乙烯基醚类)所设计的润滑剂是易混合的。

矿物油或烷基苯油之外的油类与更加环境友好的制冷剂类一起使用导致了增加的成本,这既是因为氧化油类的更高的成本也是因为在包含矿物油的现有设备中由于不相容性而出现的问题。本发明通过特殊的卤代烯热传输流体的发现着手解决制冷工业的这些需求,该热传输流体与烃润滑油类是更加可混溶

的,由此改进了油的流动且允许改进的润滑油通过一个热传输系统运输并且允许润滑油从其他的系统区域返回至该系统的压缩机而不需要表面活性剂/增溶剂或氧化油类。

发明内容

本发明通过提供热传输组合物着手解决了这些需求,该组合物包括:(1)至少一种卤代烯热传输流体以及(2)一种烃类润滑油,其中,该卤代烯热传输流体提供了在该烃类润滑油中的改进的可混溶性。组分(1)的卤代烯优选是:一种氢氟烯烃(HFO),特别地是三氟丙烯和/或四氟丙烯,包括HFO-1243zf(3,3,3-三氟丙烯)、HFO-1234ze(1,3,3,3-四氟丙烯)、和/或HFO-1234yf(2,3,3,3-四氟丙烯);一种氢氯氟烯烃(HCFO),特别是HCFO-1233zd(1-氯-3,3,3-三氟丙烯)和HCFO-1233xf(2-氯-3,3,3-三氟丙烯);一种氢溴氟烯烃、或它们的混合物。该热传输组合物可以任选地包括氢氟烷类(HFC),包括二氟甲烷(HFC-32)、1-氟代乙烷(HFC-161)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,2-二氟乙烷(HFC-152)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);C3至C6的烃类,包括丙烷、环丙烷、异丁烷、正丁烷、环丁烷、正戊烷、新戊烷、异戊烷、环戊烷;其他的HFO,如HFO-1225ye(1,2,3,3,3-五氟丙烯)、HFO-1336mzz(1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯),以及它们的混合物。该热传输组合物可以任选地包括二氧化碳、二甲醚、CF₃SCF₃、氢氟醚类、氟酮类以及它们的混合物。

已经发现本发明所实施的制冷剂组合物是出乎意料的在烃润滑油类(如矿物油以及烷基苯类)中易于混合的、并且可以对其提供有效的油返回,而不像氢氟烷类制冷剂。

该润滑剂可以任选地包含少量的、小于50 wt%的氧化的润滑剂如POE油、PAG油、PVE油、以及它们的混合物。

组分(1)的烃类润滑油可以包括在压缩制冷润滑领域里通常称为“矿物

油”和/或“合成油”的那些。“矿物油”包括石蜡（即直链以及支链的、饱和的烃类）、环烷类（即环的石蜡类）以及芳香族化合物（即不饱和的、含一个或多个环的具有交互双键特征的环烃类）。“合成油”包括烷芳基（即直链以及支链烷基的烷基苯类）、合成的石蜡类和环烷类、以及聚(α 烯烃类)。

具体实施方式

本发明是针对热传输流体,这些热传输流体包括一种或多种卤代烯与一种烃类润滑油的一个组合,这些热传输流体展现了改进的油返回而不需要油的增溶剂/表面活性剂。该组合作为一种热传输组合物是有用的。该卤代烯优选是:一种氢氟烯烃(HFO),特别是HFO-1243zf(3,3,3-三氟丙烯)、HFO-1234ze(1,3,3,3-四氟丙烯)、和/或HFO-1234yf(2,3,3,3-四氟丙烯);一种氢氯氟烯烃(HCFO),特别是HCFO-1233zd(1-氯-3,3,3-三氟丙烯)和/或HCFO-1233xf(2-氯-3,3,3-三氟丙烯);一种氢溴氟烯烃或它们的混合物。该热传输组合物可以任选地包括氢氟烷类(HFC),特别是二氟甲烷(HFC-32)、1-氟代乙烷(HFC-161)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,2-二氟乙烷(HFC-152)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,2,2,3-五氟丙烷(HFC-245ca)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);C₃至C₆的烃类,包括丙烷、环丙烷、异丁烷、正丁烷、环丁烷、正戊烷、新戊烷、异戊烷、环戊烷;其他的HFO,如HFO-1225ye(1,2,3,3,3-五氟丙烯)、HFO-1336mzz(1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯),以及它们的混合物。这些热传输组合物可以任选地包括二氧化碳、二甲醚、CF₃SCF₃、以及它们的混合物。

本发明的烃润滑油类可以包括在压缩制冷润滑领域通常被称为“矿物油”的那些。矿物油包括石蜡类(即直链以及支链的、饱和的烃类)、环烷类(即环的石蜡类)以及芳香族化合物(即不饱和的、含一个或多个环的具有交互双键特征的环烃类)。本发明的烃润滑油类进一步包括在压缩制冷润滑领域通常被称为“合成油”的那些。合成油包括烷芳基(即直链的以及支链烷基的烷基苯)、合成的石蜡类和环烷类、以及聚(α 烯烃)。

本发明的组合物还可以包括另外的组分，如粘度改进剂类、抗氧化剂类、稳定剂类、染料类、消泡剂类、发泡剂类、表面活性剂类、纳米颗粒、腐蚀抑制剂类、自由基清除剂类、酸清除剂类、其他的润滑剂、等等。该组合物还可以包括在矿物油中不是可混溶的热传输介质，只要如此形成的组合在矿物油中是充分可混溶的以提供足够的油返回。

虽然制冷剂与润滑剂之间的完全可混溶性可能是令人希望的，但通常并不需要。人们已知制冷剂 R-408A（它是 7 wt% 的 HFC-125（五氟乙烷）、46 wt% 的 HFC-143a（1,1,1-三氟乙烷）、以及 47wt % 的 HCFC-22（氯二氟甲烷）的一个共混物）在矿物油中具有低的可混溶性但是可以在使用矿物油的制冷系统中使用。然而，仅包含 HFC 类（如 R-404A、R-407C、和 R-410A）的制冷剂共混物倾向于在矿物油中具有非常低的可混溶性，这样它们通常与氧化的润滑剂类（如多元醇酯类油、聚亚烷基二醇类、以及聚乙烯醚类）一起使用。

随着已经开发出新的制冷剂来满足对环境可持续性的增长的要求，以此从氯氟烃类到氢氟氯烃类向氢氟烃类的转变来减小制冷剂的消耗臭氧层的潜能，趋势已经是开发出更加高级的润滑剂来满足由于同之前几代润滑油的不相容性而产生的需求。预计该趋势随着下一代卤代烯的低的全局变暖的制冷剂而继续。

2006 ASHRAE Handbook: Refrigeration, 第 7 章 “Lubricants in Refrigeration Systems,” 披露了氯氟烃 R-11、R-12、以及 R-113 被认为在矿物油中在所有百分比和温度下都是完全可混溶的；氢氯氟烃趋于显示不同程度的部分可混溶性，在一个临界共溶温度之上是互相可溶解的：R-123 被认为是在矿物油中高度可混溶的。R-22 被认为具有中等的混溶性，如在一个使用一种环烷基矿物油的实例中说明的（150 SUS），其中临界共溶温度是在 30°F 和 40°F（-1°C 和 4°C）之间。R-115（一种 CFC）被认为在矿物油中具有低的可混溶性。

诸位发明人发现了本发明的热传输流体可以与烃类润滑油一起使用，从而提供改进的油返，而同时具有一个低的全局变暖潜能以及低的消耗臭氧层潜能。在本发明的一个优选实施方案中，这些卤代烯热传输流体包括三氟丙烯和四氟丙烯，更优选是 3,3,3-三氟丙烯（R-1243zf）、2,3,3,3-四氟丙烯（R-1234yf）、E-和/或 Z-1,3,3,3-四氟丙烯（R-1234ze）、以及它们的混合物。在本发明的另一个优选的实施方案中，这些卤代烯热传输流体是一氟氟丙烯类、二氟氟丙烯类、以及它们的混合物，甚至

更优选的是 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (R-1233zd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (R-1233xf)、以及它们的混合物,而且还更优选的是反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。本发明的氢氯氟丙烯类出乎意料地显示出在该烃润滑油类中一个宽的温度范围内的完全可混溶性。在本发明的另一个实施方案中,该卤代烯热传输流体是一种氢溴氟丙烯,优选是 2-溴-1,3,3,3-四氟丙烯。

当为了改进油返回的目的而向一种现有的制冷剂组合物中加入本发明的一种卤代烯热传输流体时,可能令人希望的是限制对于制冷剂组合物的热力学的以及热学的物理性质的改变,如蒸汽压或理论容量以及性能。在此类情况下,优选的是将掺入该制冷剂组合物的卤代烯热传输流体的量值最小化,即使可燃性不是一种担心。为提供与烃润滑油类一起的可接受的油返回所要求的本发明的卤代烯热传输流体的最小量值将取决于制冷剂组合物中的任何其他的热传输流体并且取决于所使用的制冷或热传输设备。

在本发明的一个优选的实施方案中,已经发现氢氯氟烯烃类(特别是 R-1233zd、R-1233xf、以及它们的混合物)在烃类润滑油中一个宽的温度范围内将是完全可混溶的并且由此可以有效地作为热传输流体在使用烃润滑油类的系统中使用。还已经发现一小部分的氢氯氟烯热传输流体(特别是 R-1233zd、R-1233xf、以及它们的混合物)可以加入到一种传统的 HFC 制冷剂或制冷剂共混物中以便在与包括烃润滑油的润滑剂一起使用时改进油返回。此类 HFC 制冷剂以及制冷剂共混物的非限制性的实例包括 R-134a、R-404A、R-427A、R-407C、R-407A、R-410A、R-32、R-143a、R-125、R-152a、R-245fa、以及它们的混合物。

本发明的优选的氢氯氟丙烯类具有低的可燃性并且因此能够掺入 HFC 制冷剂达到一个高分数而具有低的增加热传输流体可燃性的风险。这同将烃类热传输流体(如丁烷类或戊烷类)掺入 HFC 制冷剂时形成对比,其中已知掺入该制冷剂中的烃热传输流体的量值必须被最小化以减小增加该制冷剂可燃性的风险。这样一种包含 HFC 制冷剂共混物的烃热传输流体的一个非限制性的实例是 R-422D,它包含 65.1% 的 R-125、31.5% 的 R-134a、以及 3.4% 的 R-600a(异丁烷)。

本发明的氢氯氟丙烯类(特别是 R-1233zd、R-1233xf、以及它们的混合物)可以被掺入含烃的 HFC 制冷剂以便促进油的流动并改进油返回,特别是当该含烃

的 HFC 制冷剂表现出在一个给定的制冷或热传输设备中的边际性 (marginal) 油返回时。

在本发明的一个优选的实施方案中, 为改进一种热传输流体 (包括氢氟烷、任选地包括烃类热传输流体) 的油返回所需要的氢氯氟丙烯类的量值是大于约 0.5% 至小于约 50%, 更优选地大于约 1 wt% 且小于约 20 wt%, 还更优选是大于约 1% 且小于约 10%, 而且还更加优选是大于约 1% 且小于约 6%。在具有边际性油返回的情况下, 向一种基于 HFC 的制冷剂中掺入小至 0.5% 到 1% 的本发明的氢氯氟丙烯将足以提供适当的油返回, 虽然可能会要求更多。

本发明的氢氯氟烯烃类, 特别是 R-1233zd 和/或 R-1233xf, 还可以用来促进油的流动并且改进其他的低 GWP 制冷剂的油返回, 这些低 GWP 制冷剂包括但不限于 HFO-1225ye、HFO-1234yf、HFO-1234ze、HFO-1243zf、HFO-1336mzz、二氧化碳、以及它们的混合物。

在本发明的另一个实施方案中, 已经发现 3,3,3-三氟丙烯 (R-1243zf) 具有与烃润滑油类出乎意料地良好的可混溶性, 特别是与烷基苯油, 这样它可以用于包括烃类润滑油的制冷组合物中同时提供足够的油返回。在本发明的另一个实施方案中, R-1243zf 在烃类润滑油中的可混溶性是足够高的, 以至于为了促进油的流动以及改进油返回的目的它可以掺入其他与烃润滑油类具有更低的可混溶性的热传输流体。此类在烃类润滑油中具有更低的可混溶性的热传输流体包括氢氟烷类, 包括但不限于 HFC-32、HFC-143a、HFC-134a、HFC-134、HFC-125、HFC-245fa、以及它们的混合物。因为 R-1243zf 是可燃的, 如果所希望的是一种不可燃的制冷剂组合物, 它可以与不可燃的热传输流体共混。例如, 如果希望拥有一种低可燃性的到不可燃的热传输流体用于一种由烃类润滑油类组成的制冷剂组合物中, 其中该热传输流体是由 R-1243zf、R-134a 组成, 然后优选的是该热传输流体包括不超过 50 wt% 的 R-1243zf、更优选地不超过 25 wt% 的 R-1243zf, 而且更优选是不超过 15 wt% 的 R-1243zf。对于一种低可燃性的到不可燃的由 R-1243zf 和 R-125 组成的热传输流体, 优选的是它包含不超过 50 wt% 的 R-1243zf, 而且更优选是不超过 25 wt% 的 R-1243zf。其他有用的、非限制性的、低可燃性到不可燃的包括 R-1243zf 的热传输流体可以任选地包含其他的 HFC, 如 R-143a、R-152a、R-32、R-245a; 其他的 HFO, 如 R-1234yf、R-1234ze、R-1225ye、R-1336mzz; 烃类, 如丁烷、异丁烷、戊烷类、

以及它们的混合物；优选是其中此类热传输流体的可燃性不超过由大约 50%的 R-134a 和 50%的 R-1243zf 组成的一种热传输流体的可燃性。如果可以忍受一个更高层次的可燃性，就可以使用包括高达 100%的 R-1243zf 的热传输流体。因为 R-1243zf 不及许多烃类热传输流体可燃，如丁烷类和戊烷类，它可以在热传输流体中以更高的分数来使用。

在本发明的另一个实施方案中，已经发现四氟丙烯类（优选是 2,3,3,3-四氟丙烯（R-1234yf）、更优选是 1,3,3,3-四氟丙烯（R-1234ze））具有出乎意料地良好的与烃润滑油类的可混溶性，特别是烷基苯油，这样它可以在包括烃类润滑油的制冷剂组合物中使用同时提供足够的油返回。已经发现本发明的四氟丙烯类与矿物油的可混溶性是显著地高于标准 HFC 制冷剂，如 R-134a、R-404a、R-407C。出人意料地，R-1234yf 和 R-1234ze 在矿物油和烷基苯油中的可混溶性高于 R-134a。在本发明的另一个实施方案中，R-1234yf 和 R-1234ze 在烃类润滑油中的可混溶性是足够高以至为了促进油的流动并且改进油返回的目的它们可以掺入其他与烃类润滑油更低的可混溶性的热传输流体。R-1234yf 和 R-1234ze 具有非常低可燃性的特性并且因此可以将其与其他低可燃性的或不可燃的制冷剂进行组合而不创造出一种高度可燃的热传输流体。如果要求一种不可燃的热传输流体，可以将 R-1234yf 和/或 R-1234ze 与不可燃的热传输流体进行共混。例如，如果希望拥有一种不可燃的热传输流体用于一种包含烃类润滑油的制冷剂组合物中，其中该热传输流体是由 R-1234yf 和/或 R-1234ze 以及 R-134a 组成，然后优选的是该热传输流体包括不超过 90 wt%的 R-1234yf 和/或 R-1234ze，更优选不超过 80 wt%的 R-1234yf 和/或 R-1234ze、并且还要更优选是不超过 75 wt%的 R-1234yf 和/或 R-1234ze。对于一种由 R-1234yf 和/或 R-1234ze 以及 R-125 组成的不可燃的热传输流体，优选的是它包含不超过 90 wt%的 R-1234yf 和/或 R-1234ze，而且更优选是不超过 80 wt%的 R-1234yf 和/或 R-1234ze。其他有用的、非限制性的、低可燃性的到不可燃的包括 R-1234yf 和/或 R-1234ze 的热传输流体可以任选地包含其他的 HFC，如 R-143a、R-152a、R-32、R-245a；其他的 HFO，如 R-1243zf、R-1225ye、R-1336mzz；烃类，如丁烷、异丁烷、戊烷类；以及它们的混合物。

特别有意义的是在低温应用中所使用的不可燃的至低可燃性的热传输流体组合物。本发明优选的不可燃组合物包括 R-1234yf 和/或 R-1234ze、R-32、以及 R-125，

任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf; 更优选包括 R-1234yf、R-32、以及 R-125, 任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf; 并且还要更加优选是包括从 30%到 50%的 R-1234yf 以及足够的 R-125 来使得该热传输流体不可燃, 任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf。更优选的低 GWP 的用于低温应用中的热传输流体是包括 R-1234yf 和 R-32 的低可燃性的组合物, 它任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf; 更优选包括从大约 20%到大约 80%的 R-1234yf 以及从约 80%到约 20%的 R-32, 任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf; 还要更优选是包括从约 40%到 70%的 R-1234yf 以及从约 60%到 30%的 R-32, 任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf; 并且还要更优选是包括从约 55%到 65%的 R-1234yf 以及从约 45%到约 35%的 R-32, 任选地包含 R-1233zd 和/或 R-1233xf。其他有用的组合物是包括 R-1234yf、R-32、以及 R-125 的热传输流体; 优选地包含从约 20%到约 80%的 R-1234yf、更优选地从约 40%到约 60%的 R-1234yf, 以及足够的 R-125 来使得该共混物不可燃。其他低可燃性的热传输流体还可以任选地掺入 R-1243zf、R-1234ze、R-152a、R-143a、R-134a、丁烷类、丙烷、二氧化碳、以及它们的混合物。

本发明的另一个实施方案是用于改进一个现有的制冷、空气调节、或热传输系统的油返回的一种方法, 其中向现有设备中加入本发明的卤代烯热传输流体。这可以任选地包括首先除去已经存在于所述的现有制冷、空气调节、或热传输设备中的部分或全部的热传输流体。本发明的卤代烯类热传输流体可以任选地在加入现有制冷、空气调节、或热传输流体之前与一种载体润滑剂相结合。

对于典型的应用, 制冷矿物油中为数众多的化合物可以分组为以下结构:

(1) 石蜡类, (2) 环烷类(环烷烃类), (3) 芳香族化合物, 以及(4) 非烃类。石蜡类由所有直链的以及支链的饱和的烃类组成。环烷类也是完全饱和的但由环的或成环的结构组成。芳香族化合物是不饱和的包含一个或多个环的具有交替双键特征的环烃类, 苯是一个典型的实例。

上述结构的组分不必要以纯态存在。实际上, 一个石蜡链经常是连接在一个环烷的或芳香族的结构上。相似地, 一个环烷基环(一个石蜡族的链连接其上)可以进而连接在一个芳香族分子上。因为这些复杂关系, 矿物油组合物通常用碳类型以及分子分析来描述。

在碳类型分析中, 测定了石蜡族链、环烷结构、以及芳环上的碳原子的数

目并且表示为总数中的一个百分比。因此，% C_P（具有一个石蜡族构型的碳原子的百分比）不仅包括游离的石蜡类也包括连接在环烷的或芳香族的环上的石蜡族链。相似地，% C_N包括游离的环烷类上的碳原子以及连接至芳环的环烷基环上的那些，并且% C_A代表芳环上的碳。碳分析以其基本结构描述了一种润滑剂，并且关联并预测了该润滑剂的许多物理性质。

油类（如石蜡族的或环烷的）的传统分类涉及精炼的润滑剂中石蜡族的或环烷的分子数目。石蜡族原油包含更高比例的石蜡，并且因此具有比环烷基原油更高的粘度指数和倾点。

烷基苯类润滑油具有烷基侧链，该链或是分支的或是直链的，链长分布典型地从10个至20个碳，虽然其他的烷基链长分布是可能的。另一种优选的烷基苯类润滑油包括至少一种具有以下化学式烷基苯： $(C_6H_5)-C(CH_3)(R_1)(R_2)$ ，其中(C₆H₅)是一个苯环并且R₁和R₂是饱和的烷基，优选包含至少一个isoC₃基团，更优选从1到6个isoC₃基团。R₁或R₂可以是一个氢原子，但优选地并非两者都是。

本发明的烃类润滑油类具有范围从非常低至高的粘度，优选地具有100°F下从15 cSt,到800 cSt的粘度，并且更优选是从20 cSt到100 cSt。用于本发明的典型的制冷润滑油具有100°F下15 cSt、32 cSt、68 cSt、以及100 cSt的粘度。本发明基于矿物油的烃类润滑油优选是环烷基油类，具有优选地小于50%的% C_P。优选的矿物油中环烷部分的环烷基环可以包含一个碳长度分布，但优选包含大部分C₅至C₇的环烷基环。如果使用一种石蜡族矿物油，本发明的卤代烯热传输流体优选是一种氢氟烯烃，更优选是一种氯三氟丙烯，并且更优选1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

特此提供以下非限制性实例作为参考：

实例

在以下实例中使用的制冷剂的非限制性清单包括：

R-22 是制冷剂 HCFC-22（氯二氟甲烷）

R-404A，一种制冷剂共混物，包含 44%的 R-125（五氟乙烷）、52%的 R-143a（1,1,1-三氟乙烷）、以及 4%的 R-134a（1,1,1,2-四氟乙烷）

R-408A，一种制冷剂共混物，包含 7%的 R-125、46%的 R-143a、以及 47%的

R-22。

R-422D, 一种制冷剂共混物, 包含 65.1%的 R-125、31.5%的 R-134a、以及 3.4%的 R-600a (异丁烷)。

R-407C, 一种制冷剂共混物, 包含 23%的 R-32、25%的 R-125、以及 52%的 R-134a。

R-1243zf 是 3,3,3-三氟丙烯

R-1234yf 是 2,3,3,3-四氟丙烯

R-1234ze 是反式-1,3,3,3-四氟丙烯

R-1233zd 是 1-氯-3,3,3-三氟丙烯, 主要地或基本上是反式异构体

R-1233xf 是 2-氯-3,3,3-三氟丙烯

在这些实例中使用的常见润滑油的非限制性清单包括:

MO-150: 150 SUS 粘度的矿物油 (National Refrigerants Inc., 由 Witco Corp 生产)

MO-300: 300 SUS 粘度的矿物油 (National Refrigerants Inc., 由 Witco Corp 生产)

AB-150: 150 SUS 粘度的合成烷基苯类油 (National Refrigerants Inc., 或来自 Nu-Calgon 公司的 Zerol 150, CAS# 68855-24-3)

PAG-150: 150 ISO 粘度双端封端的聚亚烷基二醇 (Temperature Control Division, Four Seasons Part No. 59003)。

制冷剂/油的可混溶性测试

为测定在一种润滑剂中一种低沸点的制冷剂的可混溶性限度, 向一个带刻度的玻璃压力容器中装填一个已知量的润滑剂。在该容器上施加轻度真空以除去过剩的空气。使用一个高压注射泵, 增加地将制冷剂加入该压力容器中。在加入每种液体制冷剂之后, 将该制冷剂与润滑剂进行混合并然后允许其保持几分钟, 在此之后目视观察该压力容器中液相的数目。混合物从一个相转变到两个不同的液相时的构成即是可混溶性的限度, 并且它被报告为制冷剂在该液体组合物中的重量百分比

(wt%)。该可混溶性限度还可以通过以下方法来确定，该方法为从包含过量制冷剂的一个两相混合物开始，由此将制冷剂小心地从该容器中以多个增量排出直至获得一种单一相的组合物。这些测试是在环境温度下进行的。

对于高沸点的制冷剂（具有在环境温度左右或之上的沸点），通过简单地加至所希望的构成而制成该制冷剂与润滑剂的混合物。

基于 HFC 与 HCFC 的制冷剂在润滑油中的可混溶性

对比实例 1 至 6

使用以上描述的制冷剂/油可混溶性测试，测试了几种 HFC 与 HCFC 制冷剂和制冷剂共混物在矿物油、烷基苯油、以及多元醇酯的油中的可混溶性，结果在表 1 中由对比实例 1 至 6 示出。在对比实例 1 中，发现了 R-404A 具有在矿物油中非常低的可混溶性。在对比实例 5 中，发现了 R-407C 与矿物油基本上是不可混溶的。如在对比实例 2、3、以及 4 中示出的，发现了 R-134a 在矿物油中具有非常低的可混溶性、在烷基苯油中具有低的但略高一些的可混溶性、以及在聚亚烷基二醇油中良好的可混溶性。在对比实例 7 中，发现了 R-408A 具有与矿物油的部分可混溶性、在 MO-150 中具有大约 20 wt% 的可观测到的可混溶性限度。

HFO、HCFO、以及 HCO 在润滑油中的可混溶性

实例 7-13

使用以上描述的制冷剂/油的可混溶性测试，测试了所选氢氟烯烃、氢氯氟烯烃、以及本发明中实施的氢氯烯烃在矿物油、烷基苯油、聚亚烷基二醇油、以及多元醇酯油中的可混溶性，结果如表 1 中的对比实例 7 至 13 所示。实例 12 至 13 显示 R-1233zd（反式异构体）在所有润滑剂（它在其中测试）中是基本完全可混溶的，并且因此预计其在与具有润滑剂中更低可混溶性的其他制冷剂共混时或在作为一种制冷剂单独使用时是特别有效的油返回剂。

出人意料的是尽管发现 R-1234yf 具有在 PAG-150 油中比 R-134a 更低的溶解性，本发明的氢氟烯烃类，包括 R-1243zf、R-1234ze、以及 R-1234yf 却被发现具有在矿物油并且特别是在烷基苯类油中比 HFC 显著更高的可混溶性。R-1234yf、R-1234ze、并且特别是 R-1243zf 在矿物油和烷基苯油中的可混溶性限度被发现是

在 R-408A 在矿物油中的溶解性限度的左右或之上。因此，R-1234yf、R-1234ze、以及 R-1243zf 可以在具有矿物油和/或烷基苯类油的热传输组合物中使用来促进油的流动并改进油返回。

表 1 制冷剂在润滑剂中的可混溶性限度

实例	制冷剂	润滑剂	可混溶性限度 (润滑剂 中的 wt%)
1	R-404A	MO-150	5至6
2	R-134a	MO-150	< 3
3	R-134a	PAG-150	66
4	R-134a	AB-150	8
5	R-407C	MO-150	< 5
6	R-408A	MO-150	20
7	R-1234yf	MO-150	15
8	R-1234yf	PAG-150	47
9	R-1234yf	AB-150	28
10	R-1234ze	MO-150	18
11	R-1243zf	MO-150	22
12	R-1233zd	MO-150	> 99
13	R-1233zd	AB-150	> 90

R-1233zd 在不同温度下的可混溶性:

实例 14

向一个干净的样品小瓶中加入 3.87 克的 R-1233zd (70%的反式异构体, 30%的顺式异构体)。增加地加入 MO-150 矿物油以提供范围从油的 0.3 wt%至 87.5 wt%的组合物。在每次加入之后将样品小瓶密封, 然后震荡使其混合, 然后允许其在环境温度下保持几分钟以达到平衡。然后目视查看相的数目。接着矿物油的第三次加入, 在环境温度下目测相的数目之后, 将样品小瓶置于一个维持在-20°下的冰箱中并允许其达到平衡。然后在-20°C 下查看相的数目。然后将样品小瓶从冰箱中移出, 为矿物油的另一次加入做准备。在这组添加期间所达到的最终组合物是 87.5 wt%

的油。这提供了环境温度（约 20°C）下从 0.3 wt%到 87.5 wt%的油以及-20°C 下 1.8 wt%到 87.5 wt%的油的混溶性数据。制备了两个独立的样品：一个是通过将 0.15 g 的 R-1233zd 加入一个含 5.18g 的 MO-150 的样品小瓶中以产生含有 97.2 wt%的油的一种组合物，而另一个是通过将 4.55g 的 R-1233zd 加入一个含 6.41g 的 MO-150 的样品小瓶中以产生含有 41.5%的 R-1233zd 的一种组合物。在环境温度、-20°C、-35°C 下查看这两种组合物的外观。环境温度以及-20°C 下的结果在表 2 中示出。在实例 14 的所有情况下，只有一个相被观测到，这两种混合物在-20°C 下是非常轻微地浑浊的。这些结果表明 R-1233zd 具有在从-35°C 到室温下与矿物油的非常高的到完全的可混溶性。

表 2R-1233zd 在矿物油中的可混溶性

矿物油的 wt%	相的数目 (20°C/-20°C)	外观 (20°C/-20°C)
0.3	1 /	澄清/
1.0	1 /	澄清/
1.8	1 / 1	澄清/澄清
8.9	1 / 1	澄清/澄清
19.5	1 / 1	澄清/澄清
28.5	1 / 1	澄清/澄清
37.3	1 / 1	澄清/澄清
41.5	1 / 1	澄清/澄清
45.2	1 / 1	澄清/澄清
62.0	1 / 1	澄清/澄清
71.4	1 / 1	澄清/浑浊
87.5	1 / 1	澄清/浑浊
97.2	1 / 1	澄清/澄清

实例 15

向一个干净的样品小瓶中加入 42.32 g 的 R-1233xf 以及 39.92 g 的 MO-150，以产生含有 51.5%的 R-1233xf 的一种组合物。将该样品小瓶密封并在环境温度下混合。在环境温度（23°C）下该组合物是可混溶的，具有一个单一的、澄清的相。将该样品置于一个恒温的冰箱内并维持在-20°C 下直到达到平衡。在-20°C 下该组

合物是可混溶的，具有一个单一的、澄清的相。然后将该样品维持在-35°C 直到达到平衡。在-35°C 下该组合物是可混溶的，具有一个单一的、澄清的相。

对比实例 16

向一个干净的玻璃压力容器中加入 29.4 g 的 MO-150 以及 17.8 g 的 R-22，以产生含有 37.7%的 R-22 的一种组合物。将该样品在环境温度下混合。在环境温度（23°C）下该组合物是可混溶的，具有一个单一的、澄清的相。将该样品置于一个恒温的冰箱内并维持在-20°C 直到达到平衡。在-20°C 下该组合物的相被分离，具有一个澄清的油富集的上层相以及一小部分澄清的制冷剂富集的下层相。然后将该样品维持在-35°C 并允许保持 2 小时。在-35°C 下，该组合物的相被分离，具有一个油富集的上层相以及一个小部分的制冷剂富集的下层相。油富集的相的下半部分是非常浑浊的而油富集的相的上半部分相对澄清的。对比实例 16 示出了一种常见的氢氯氟烃，R-22，可以与矿物油在室温下是可混溶的但将在低温下发生相分离，然而 R-1233zd 和 R-1233xf，见实例 13 和 14 中，被发现在非常低的温度下在矿物油中是可混溶的。因此 R-1233zd 和 R-1233xf 是有效的油返回剂，即使在低温制冷中。

油返回测试

使用一个如下的油返回测试装置模拟了制冷剂与润滑剂的油返回性能：一个标准的 10mm 的铜管盘，具有总直径 165mm 五个盘圈围绕垂直轴线盘绕，制冷剂从该盘管的底部进入。在该盘管的出口是一个大约 230mm 的 1/4"的标准铜油管的垂直立管。在测试开始之前，向盘管中加入大约 10 g 的润滑剂。然后将整个盘管淹没在一个维持在 0°C 的恒温浴中。为传送液体而将该盘管的进口连接到一个制冷剂筒上。在测试开始时，液体制冷剂穿过该盘管，这里它可能溶解或逐出一些润滑剂。然后带有润滑剂的液体制冷剂被传送到一个收集容器中，该容器具有一个制冷剂蒸气的出口。在收集容器之前使用一个计量阀将制冷剂的流速维持在大约 0.25 m³/hr。该测试进行 15 分钟，在此之后停止制冷剂的进料并收集油。油返回被估算为在 15 分钟的测试时间内向收集容器输送的油的百分比。

对比实例 17、18、以及 19

以上描述的油返回测试是使用 MO-300 进行的。对于对比实例 17，制冷剂是 R-408A；对于对比实例 18，制冷剂是 R-134a；并且对于对比实例 19，制冷剂是 R-422D。使用 R-134a 时输送的油的百分比小于大约 5.4%（基于 5 条流线（run）的平均值）。该实例显示一种低可混溶性的制冷剂如何具有差的油返回。使用 R-408A，一种具有与矿物油充足的可混溶性的制冷剂共混物来在很多情况下提供充分的油返回，输送的油的百分比只有 23.4%。R-422D 被认为是一种对矿物油耐受的制冷剂共混物，其中，小部分的烃热传输流体中添加了氢氟烷类制冷剂。使用 R-422D 时，输送的矿物油的百分比仅有 5.4%，略高于使用 R-134a 时的。

实例 20、21 和 22

用 R-134a 和 R-1233zd（基本是反式异构体）制备制冷剂共混物。该共混物包含 20 wt% 的 R-1233zd（例 20）、10 wt% 的 R-1233zd（例 21）、和 6 wt% 的 R-1233zd（例 22）。使用回流测试在该制冷共混物中进行测试，如在对比实例 17 中。仅以 6 wt% 的 R-1233zd 时，输送的油的百分比与 R-422D 的相似。输送的油的百分比随着 R-1233zd 在共混物中的分数的增加而增加。该实例显示 R-1233zd 在促进油的流动并改进回流是有效的，甚至是在一种制冷剂共混物中以非常小的组分来使用时。

实例 23

用 41 wt% 的 R-32 和 59 wt% 的 R-1234yf 制备一种制冷剂共混物。使用回流测试来在该制冷共混物中进行测试，如在对比实例 17 中（除了所使用的油是 AB-150）。油返回百分比高于使用 R-134a 或 R-422D 与 MO-300 时并且与使用 R-408A 与 MO-300 时相似，见表 3。

实例 24

用 50 wt% 的 R-134a 以及 50 wt% 的 R-1243zf 制备一种制冷剂共混物。使用回流测试来在该制冷共混物中进行测试，如在对比实例 17 中。油返回百分比高于使用 R-134a 或 R-422D 时，见表 3。

实例 25

进行如实例 17 中的油返回测试，除了制冷剂是 R-1234yf 而且润滑剂是 MO-150。测试的采样周期仅为 13 分钟 40 秒，而不是通常的 15 分钟。即便使用一个缩短的采样周期，也输送了高百分比的油，大于使用 R-134a、R-422D、或 R-408A 与 MO-300 时。

实例 26

如实例 17 中进行油返回测试，除了该制冷剂是 94%的 R-422D 与 6%的 R-1233zd 的一个共混物。输送的油的百分比是 10.3%，大于使用单独的 R-422D 与 MO-300 时。

表 3 使用制冷剂和润滑剂的油返回测试

实例	制冷剂	油	输送油的%
17	R-408A	MO -300	24.3
18	R-134a	MO -300	< 5.4
19	R-422D	MO -300	5.4
20	R-134a/R-1233zd (80/20)	MO -300	16.5
21	R-134a/R-1233zd (90/10)	MO -300	6.3
22	R-134a/R-1233zd (94/6)	MO -300	5.4
23	R-32/R-1234yf (41/59)	AB- 150	23.9
24	R-134a/R-1243zf (50/50)	MO -300	16.6
25	R-1234yf	MO -150	53*
26	R-422D/R-1233zd (94/6)	MO -300	10.3

实例 27

R-1243zf 和 R-134a 各自在密封管实验中使用 AB-150 根据 ASHRAE Standard 97 测试。将密封管在 175°C 下维持 14 天，在此之后目视观察其降解和相分离的迹象，然后通过气相色谱法（GC）以及离子色谱法（IC）根据修正的 ASTM 664 测试液体含量获得总酸值（TAN）。发现了 R-1243zf 在 AB-150 中是稳定的。发现了 R-1243zf 室温下在 AB-150 中是可混溶的，同时 R-134a 形成了一个分离相。

实例 28

在密封管实验中用 AB-150 根据 ASHRAE Standard 97 测试了 50% 的 R-1243zf 与 50% 的 R-134a 的共混物。将该密封管在 175°C 下维持 14 天，在此之后目视观察其降解作用和相分离的迹象，并通过气相色谱法（GC）以及离子色谱法（IC）根据修正的 ASTM 664 测试液体含量获得总酸值（TAN）。1243zf 和的 R-134a 的共混物被发现在 AB-150 中是稳定的。在样品中观测到两个液相：主要是 R-134a 的一个下部的液相以及主要是 AB-150 和 R-1243zf 的一个上部的液相。