

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 535**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2012 PCT/CN2012/085802**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14085973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12889432 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2928979**

54 Título: **Composiciones de transferencia de calor con bajo GWP**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2019

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**SEETON, CHRISTOPHER;
LIU, JUN;
NIU, YONGMING y
HULSE, RYAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 726 535 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de transferencia de calor con bajo GWP

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones, métodos y sistemas que tienen utilidad, en particular, en aplicaciones de refrigeración y, en particular, a aspectos con respecto a composiciones refrigerantes útiles en sistemas que utilizan normalmente el refrigerante R-410A y/o R-32 para aplicaciones de calentamiento y enfriamiento.

Antecedentes

10 Los fluidos a base de fluorocarbonos han demostrado ser de uso generalizado en muchas aplicaciones comerciales e industriales, incluso como el fluido de trabajo en sistemas tales como aire acondicionado, bomba de calor y sistemas de refrigeración, entre otros usos como propelentes de aerosoles, como agentes de soplado y como dieléctricos gaseosos.

15 Los fluidos de transferencia de calor, para que sean comercialmente viables, deben cumplir determinadas combinaciones muy específicas y, en determinados casos, muy estrictas propiedades físicas, químicas y económicas. Además, existen muchos tipos distintos de sistemas de transferencia de calor y equipamiento de transferencia de calor y, en muchos casos, es importante que el fluido de transferencia de calor usado en tales sistemas posea una combinación particular de propiedades que coincidan con las necesidades del sistema individual. Por ejemplo, los sistemas en base al ciclo de compresión de vapor implican normalmente el cambio de fase del refrigerante de la fase líquida a la fase de vapor mediante una absorción de calor a una presión relativamente baja y la compresión del vapor a una presión relativamente elevada, condensando el vapor en la fase líquida mediante eliminación de calor a esta presión y temperatura relativamente elevadas y, a continuación, reduciendo la presión para iniciar el ciclo de nuevo.

20 Determinados fluorocarbonos, por ejemplo, han sido un componente preferente en muchos fluidos de intercambio de calor, tales como refrigerantes, durante muchos años en muchas aplicaciones. El uso de los fluoroalcanos, tales como clorofluorometanos y clorofluoroetanos ha ganado popularidad como refrigerantes en aplicaciones que incluyen acondicionamiento del aire y aplicaciones en bombas de calor, dada su combinación única de propiedades químicas y físicas, tales como capacidad de calor, inflamabilidad, estabilidad en condiciones de trabajo y miscibilidad con el lubricante (si lo hay) usado en el sistema. Además, muchos de los refrigerantes utilizados habitualmente en sistemas de compresión de vapor son fluidos de un solo componente o mezclas zeotrópicas, azeotrópicas.

25 En los últimos años, ha aumentado la preocupación sobre el daño potencial a la atmósfera y clima de la Tierra, y en este respecto se han identificado determinados compuestos a base de cloro como particularmente problemáticos. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFC), hidroclofluorocarbonos (HCFC) y similares) como refrigerantes en sistemas de refrigeración y de acondicionamiento de aire, se ha visto desfavorecido debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos de tales compuestos. De este modo, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos de fluorocarbonos e hidrofurocarbonos que ofrezcan alternativas para aplicaciones en refrigeración y bomba de calor. A modo de ejemplo, en determinados aspectos, se ha vuelto deseable modernizar sistemas de refrigeración que contienen cloro sustituyendo refrigerantes que contienen cloro por compuestos refrigerantes que no contienen cloro que no agotarán la capa de ozono, tales como hidrofurocarbonos (HCF).

30 Otra preocupación que rodea muchos de los refrigerantes existentes es la tendencia de muchos tales productos de provocar calentamiento global. Esta característica se mide habitualmente como el potencial de calentamiento global (GWP). El GWP de un compuesto es una medida de la contribución potencial al efecto invernadero del producto químico frente a una molécula de referencia conocida, a saber, CO₂ que tiene un GWP = 1. Por ejemplo, los siguientes refrigerantes conocidos poseen los siguientes Potenciales de Calentamiento Global:

REFRIGERANTE	GWP
R410A	2088
R-507	3985
R404A	3922
R407C	1774

45

Mientras que cada uno de los anteriormente enumerados refrigerantes ha demostrado ser eficaz en muchos aspectos, estos materiales se están volviendo cada vez menos preferentes puesto que es frecuentemente indeseable usar materiales que tienen GWP superior a aproximadamente 1.000. Existe, por lo tanto, la necesidad de sustituidos para estos y otros refrigerantes existentes que tienen GWP indeseable.

5 De este modo, ha habido una necesidad en aumento de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofurocarbonos que sean alternativas atractivas para las composiciones usadas hasta ahora en estas y en otras aplicaciones. Por ejemplo, se ha vuelto deseable modernizar determinados sistemas, incluyendo sistemas de refrigeración que contienen cloro y determinados que contienen HFC sustituyendo los refrigerantes existentes por composiciones refrigerantes que no agotarán la capa de ozono, no provocarán niveles indeseados de calentamiento global y, al mismo tiempo, cumplirán con todos los otros estrictos requisitos de tales sistemas para los materiales usados como el material de transferencia de calor.

Haciendo referencia a las propiedades de rendimiento, los presentes solicitantes han llegado a comprender que cualquier sustituto potencial de refrigerante también debe poseer aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente usados, tales como excelentes propiedades de transferencia de calor, estabilidad química, baja o ninguna toxicidad, inflamabilidad nula y/o compatibilidad con lubricantes, entre otras.

Con respecto a la eficiencia en el uso, es importante señalar que una pérdida en el comportamiento termodinámico del refrigerante o en la eficiencia energética puede tener impactos medioambientales secundarios a través de un mayor uso de combustibles fósiles que surge de una mayor demanda de energía eléctrica.

Además, generalmente se considera deseable que los sustitutos de los refrigerantes sean eficaces sin cambios de ingeniería importantes con respecto a la tecnología de compresión de vapor convencional usada actualmente con refrigerantes existentes, tales como refrigerantes que contienen CFC.

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de transferencia de calor, usar composiciones que no sean inflamables o de inflamabilidad relativamente baja. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determinan que no son inflamables según se determina de acuerdo con el estándar de ASTM E-681, con fecha 2002, que se incorpora en el presente documento como referencia. Desafortunadamente, muchos HFC y HFO que podrían ser de otro modo deseables para su uso en composiciones refrigerantes son inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1 -trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamable y, por lo tanto, no son viables para su uso por sí solos en muchas aplicaciones.

El documento US 2011/204279 describe composiciones que comprenden una olefina fluorada y al menos un compuesto adicional, incluidas composiciones de HFO-1234yz, HFC-32 y R600a.

El documento US 2008/075673 describe composiciones de tipo azeótropo que comprenden HFO-1234ze y al menos un compuesto seleccionado de propano, isobutano, n-butano 2-metilbutano y combinaciones de los mismos.

35 El documento EP2149592 describe composiciones de transferencia de calor que comprenden (a) un primer componente que comprende R32, (b) un segundo componente seleccionado de olefinas multifluoradas C2-C5 y (c) opcionalmente al menos un tercer componente seleccionado de alcanos C2-C3 fluorados, CF₃I y combinaciones de los mismos.

40 De este modo, los solicitantes han llegado a comprender la necesidad de composiciones y, en particular, composición de transferencia de calor, que sean potencialmente útiles en numerosas aplicaciones, incluyendo sistemas y métodos de calentamiento y enfriamiento de compresión de vapor, al mismo tiempo que se evita una o más de las desventajas enumeradas anteriormente.

Compendio

45 En determinados aspectos, la presente invención se refiere a composiciones, métodos usos y sistemas que comprenden o utilizan una mezcla multicomponente que comprende: (a) desde aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 % en peso de HFC-32; (b) desde aproximadamente el 20 % a menos de aproximadamente el 40 % en peso de HFO-1234ze; y (c) desde superior a aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 10 % en peso de n-butano, isobutano y combinaciones de los mismos, siempre y cuando la cantidad del componente (c) sea eficaz para mejorar uno o más del deslizamiento de la composición; capacidad de calentamiento, capacidad de enfriamiento, eficiencia de calentamiento, eficiencia de enfriamiento y/o temperatura de descarga, en comparación con composiciones que carecen de componente (c).

55 En aspectos alternativos, la composición incluye (a) desde aproximadamente el 63 % a aproximadamente el 69 % en peso de HFC-32; (b) desde aproximadamente el 25 % a menos de aproximadamente el 37 % en peso de HFO-1234ze; y (c) desde superior a aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano, isobutano y combinaciones de los mismos siempre y cuando, de nuevo, la cantidad del componente (c) sea eficaz para mejorar uno o más del(de los) deslizamiento(s) de la composición; capacidad de calentamiento, capacidad de enfriamiento,

eficiencia de calentamiento, eficiencia de enfriamiento; y/o temperatura de descarga, en comparación con composiciones que carecen de componente (c).

5 El término HFO-1234ze se usa en el presente documento genéricamente para referirse a 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si se encuentra en la forma cis- o trans-. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se usan en el presente documento para describir las formas cis- y trans- de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno respectivamente. El término "HFO-1234ze" incluye, por lo tanto, dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze y todas las combinaciones y mezclas de estos. En determinados aspectos preferentes, el HFO-1234ze comprende, consiste esencialmente en o consiste en transHFO-1234ze.

10 En aspectos adicionales de lo precedente, los componentes (a), (b) y/o (c) se pueden proporcionar en cantidades eficaces para formar un azeótropo o composiciones de tipo azeótropo. Es decir, en determinados aspectos, butano o isobutano y HFO-1234ze se proporcionan en cantidades eficaces para formar un azeótropo o una composición de tipo azeótropo. En aspectos adicionales, butano e isobutano y HFC-32 se proporcionan en cantidades eficaces para formar un azeótropo o una composición de tipo azeótropo e incluso, en aspectos adicionales, butano o isobutano, HFC-32 y HFO-1234ze se proporcionan en cantidades eficaces para formar un azeótropo o una composición de tipo azeótropo.

15 La presente invención también proporciona métodos y sistemas que utilizan las composiciones de la presente invención, incluyendo métodos y sistemas para transferir calor y métodos y sistemas para sustituir un fluido de transferencia de calor en un sistema de transferencia de calor existente, así como métodos de selección de un fluido de transferencia de calor de acuerdo con la presente invención para sustituir uno o más fluidos de transferencia de calor existentes. Mientras que en determinadas realizaciones las composiciones, métodos y sistemas de la presente invención se pueden usar para sustituir cualquier fluido de transferencia de calor conocido y, en algunos casos realizaciones preferentes, se pueden usar las composiciones de la presente aplicación como sustituyente de R-410A y/o R-32.

20 Los sistemas de refrigeración contemplados de acuerdo con la presente invención incluyen, aunque no de forma limitante, sistemas de aire acondicionado de automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas de congelación residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas de congelación comerciales, sistemas de aire acondicionado enfriadores, sistemas de refrigeración enfriadores, sistemas de bomba de calor, y combinaciones de dos o más de estos. En determinadas realizaciones preferentes, los sistemas de refrigeración incluyen sistemas fijos de refrigeración y sistemas de bomba de calor o cualquier sistema en el que se usa R-410A y/o R-32 como el refrigerante.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 ilustra el cambio a una composición de R32/R1234ze/Butano según avanza una pérdida de fase de vapor de refrigerante.

35 La FIG. 2 ilustra el cambio a una composición de R32/R1234ze/Isobutano según avanza una pérdida de fase de vapor de refrigerante

La FIG. 3 ilustra la velocidad de combustión de R32/R1234ze/Butano (67/28/5).

Descripción detallada de realizaciones preferentes

40 R-410A se usa comúnmente en sistemas de aire acondicionado, en particular, unidades fijas de aire acondicionado y sistemas de bomba de calor. Tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de 2088 que es mucho superior al deseado o requerido. Los solicitantes han hallado que las composiciones de la presente invención cumplen de un modo excepcional e inesperado la necesidad de nuevas composiciones para tales aplicaciones, en particular, mediante sistemas no exclusivamente de aire acondicionado y de bomba de calor, que tienen un rendimiento mejorado con respecto al impacto medioambiental mientras que al mismo tiempo proporcionan otras características de rendimiento importantes, tales como, aunque no de forma limitante a, capacidad, eficiencia, inflamabilidad y toxicidad. En realizaciones preferentes, las presentes composiciones proporcionan alternativas y/o sustituciones de refrigerantes que se usan actualmente en tales aplicaciones, en particular y preferentemente R-410A que, a la vez, tienen valores de GWP inferiores y que tienen una gran coincidencia en la capacidad de calentamiento y enfriamiento con respecto a R-410A en tales sistemas.

50 Composiciones de transferencia de calor

Las composiciones de la presente invención son, en general, adaptables para su uso en aplicaciones de transferencia de calor, es decir, como un medio de calentamiento y/o enfriamiento, pero están particularmente bien adaptadas para su uso, tal como se ha mencionado anteriormente, en sistemas de AC y de bomba de calor que se han usado, hasta ahora, R-410A y/o R-32. Los solicitantes han hallado que el uso de componentes de la presente invención dentro de los intervalos indicados resulta importante para lograr lo importante pero complicado para lograr

combinaciones de propiedades mostradas por las presentes composiciones, en particular, en los sistemas y métodos preferentes.

5 En determinadas realizaciones, el HFC-32 está presente en las composiciones de la invención en una cantidad de desde aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de las composiciones. En determinadas realizaciones preferentes, el HFC-32 está presente en las combinaciones de la invención en una cantidad de desde aproximadamente el 63 % en peso a aproximadamente el 69 % en peso.

10 En realizaciones adicionales, el HFO-1234ze está presente en las composiciones en cantidades de desde aproximadamente el 20 % a aproximadamente o menos de aproximadamente el 40 % en peso. En realizaciones adicionales, este componente se proporciona en una cantidad de desde aproximadamente el 25 % a aproximadamente o menos de aproximadamente el 37 % en peso. En determinadas realizaciones, el segundo componente comprende, consiste esencialmente en o consiste en transHFO-1234ze.

15 En determinadas realizaciones, las composiciones de la invención incluyen al menos n-butano, en una cantidad de superior a aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso. En realizaciones adicionales, se proporciona n-butano en una cantidad desde superior a aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso. En realizaciones adicionales, las composiciones de la presente invención pueden incluir entre, aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 8 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 8 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 8 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 8 % en peso de n-butano; desde aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano; o aproximadamente el 5 % en peso de n-butano.

25 En incluso realizaciones adicionales, las composiciones de la invención incluyen al menos isobutano, en una cantidad de superior a aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso. En realizaciones adicionales, se proporciona isobutano en una cantidad desde superior a aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 6 % en peso. En realizaciones adicionales, las composiciones de la presente invención pueden incluir desde aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano; desde aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano; desde aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano; desde aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano; o aproximadamente el 5 % en peso de isobutano.

30 En aspectos adicionales, las cantidades de dos o más de HFO-1234ze (en particular, transHFO-1234ze), HFC-32 y un butano (incluyen o bien isobutano o n-butano) se proporcionan cada una en la composición en cantidades eficaces para formar un azeótropo o composición de tipo azeótropo. Tal como se usa en el presente documento, "tipo azeótropo" se prevé en su amplio sentido para incluir tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por su presión, temperatura, composición líquida y composición de vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en los que la composición líquida y la composición de vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica tienen una ebullición constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

35 40 Las composiciones de tipo azeótropo tienen una ebullición constante o son esencialmente de ebullición constante. En otras palabras, para las composiciones de tipo azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es idéntica o sustancialmente idéntica a la composición líquida original. De este modo, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, solamente cambia, si lo hace, en un grado mínimo o despreciable. Esto contrasta con las composiciones no de tipo azeótropo, en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial.

45 De ello se desprende que otra característica de las composiciones de tipo azeótropo es que hay un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo o de ebullición constante. Todas tales composiciones se pretende que estén cubiertas por los términos "tipo azeótropo" y "de ebullición constante". Como ejemplo, es bien conocido que a presiones distintas, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, según lo hace el punto de ebullición de la composición. De este modo, un azeótropo de A y B representa un único tipo de relación pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o presión. De ello se desprende que, en composiciones de tipo azeótropo, hay un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo o de ebullición constante. Todas tales composiciones se pretende que estén cubiertas por el término tipo azeótropo tal como se usa en el presente documento.

55 La expresión "cantidades eficaces" tal como se usa en el presente documento con respecto a composiciones de tipo azeótropo y azeotrópicas se refiere a la cantidad de cada componente la cual cuando se combina con el otro componente, da como resultado la formación de una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Con

respecto a composiciones que no son necesariamente composiciones de tipo azeótropo, la expresión "cantidades eficaces" se refiere a aquellas cantidades que lograrán las propiedades deseadas para la aplicación particular.

En determinados aspectos de la invención, los solicitantes han hallado sorprendente e inesperadamente que la inclusión de n-butano y/o isobutano en una composición a base de 1234/32 disminuye el deslizamiento resultante; mejora la capacidad y eficiencia de calentamiento; mejora la capacidad y eficiencia de enfriamiento y/o mejora la temperatura de descarga en una o ambas de aplicación de calentamiento y enfriamiento (en particular, en condiciones de funcionamiento extremas). Tal como se usa en el presente documento "deslizamiento" se refiere a la diferencia entre las temperaturas de inicio y finalización de un proceso de cambio de fase por un refrigerando dentro de un sistema de refrigeración. Un aumento en el deslizamiento fuerza normalmente el sistema a que trabaje a presiones de aspiración inferiores, lo que da como resultado una disminución en su rendimiento. Los solicitantes demuestran en el presente documento que la adición de n-butano y/o isobutano a composiciones que incluyen HFO-1234 y HFC-32 disminuye sorprendente e inesperadamente el deslizamiento de la composición mejorando, de este modo, la capacidad del sistema, eficiencia y/o temperatura de descarga. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que estas características se proporcionan porque las cantidades de componentes (a)-(c) son eficaces para formar uno o más de un azeótropo o composiciones de tipo azeótropo, en particular, aunque no exclusivamente, uno o más del siguiente azeótropo o composiciones de tipo azeótropo: HFC-32 y n-butano; HFC-32 e isobutano; HFO-1234ze y n-butano; y HFO-1234ze e isobutano.

Las composiciones de la presente invención también son ventajosas por tener un GWP bajo. A modo de ejemplo no limitante, la siguiente Tabla A ilustra la sustancial superioridad de GWP de determinadas composiciones de la presente invención, que se describen en paréntesis en términos de fracción en peso de cada componente, en comparación con el GWP de R-410A que tiene un GWP de 2088.

Tabla A

Nombre	Composición	GWP	GWP % R410A
410A	R32/R125 (0,50/0,50)	2088	
A	R32/1234ze(E)/Butano (0,68/0,27/0,05)	459	22%
B	R32/1234ze(E)/Isobutano (0,68/0,27/0,05)	461	22%

Las composiciones de la presente invención pueden incluir otros componentes con el fin de potenciar o proporcionar determinada funcionalidad a la composición o, en algunos casos, para reducir los costes de la composición. Por ejemplo, composiciones refrigerantes de acuerdo con la presente invención, especialmente las que se usan en sistemas de compresión de vapor, incluyen un lubricante, en general, en cantidades de desde aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de la composición y, en algún caso, posiblemente en una cantidad superior a aproximadamente el 50 por ciento y, en otros casos, en cantidades tan bajas como aproximadamente el 5 por ciento.

Se pueden usar lubricantes de refrigeración comúnmente empleados tales como ésteres de poliol (POE) y éteres de polivinilo (PVE), aceites PAG, aceites minerales, alquibencenos, polialfaolefinas (PAO) y aceites de silicona que se usan en maquinaria de refrigeración con refrigerantes de hidrofluorocarbonos (HFC) con las composiciones refrigerantes de la presente invención. Ésteres comercialmente disponibles incluyen dipelargonato de neopentilglicol, que está disponible como Emery 2917 (marca comercial registrada) y Hatcol 2370 (marca comercial registrada). Otros ésteres útiles incluyen ésteres de fosfato, ésteres de ácido dibásico y fluoroésteres. Lubricantes preferentes incluyen POE y PVE. Por supuesto, se pueden usar distintas mezclas de distintos tipos de lubricantes.

Métodos y sistemas de transferencia de calor

Los presentes métodos, sistemas y composiciones son adaptables, de este modo, para su uso en conexión con una amplia variedad de sistemas de transferencia de calor en general y sistemas de refrigeración en particular, tales como sistemas de aire acondicionado (incluidos sistemas de aire acondicionado tanto fijos como móviles), de refrigeración, de bomba de calor y similares. En general, tales sistemas de refrigeración contemplados de acuerdo con la presente invención incluyen, aunque no de forma limitante, sistemas de aire acondicionado de automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas de congelación residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas de congelación comerciales, sistemas de aire acondicionado enfriadores, sistemas de refrigeración enfriadores, sistemas de bomba de calor y combinaciones de dos o más de estos.

En determinadas realizaciones preferentes, las composiciones de la presente invención se usan en sistemas de refrigeración diseñados originalmente para su uso con un refrigerante de HCFC, tal como, por ejemplo, R-410A y/o

R-32. Tales sistemas de refrigeración pueden incluir, aunque no están limitados a, sistemas fijos de refrigeración y sistemas de bomba de calor o cualquier sistema en el que se usa R-410A y/o R-32 como el refrigerante.

Las composiciones preferentes de la presente invención tienden a mostrar muchas de las características deseables de R-410A y/o R-32 pero tienen un GWP que es sustancialmente inferior al de R-410A y/o R-32 mientras que al mismo tiempo tienen una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente y, preferentemente, es tan elevado o superior a R-410A y/o R-32. En particular, los solicitantes han reconocido que determinadas realizaciones preferentes de las presentes composiciones tienden a mostrar potenciales de calentamiento global ("GWP") relativamente bajos, preferentemente, inferiores a 1.500, preferentemente no superiores a 1.000, más preferentemente no superiores a aproximadamente 700 y, más preferentemente no superiores a 500. Los solicitantes también han reconocido sorprendente e inesperadamente que tales composiciones tienen valores de inflamabilidad y peligrosidad significativamente reducidos.

Se contempla que en determinadas realizaciones la presente invención proporciona métodos de retroadaptación que comprenden la sustitución del fluido de transferencia puro (tal como un refrigerante) en un sistema existente con una composición de la presente invención, sin modificación sustancial del sistema. En determinadas realizaciones preferentes la etapa de sustitución es una sustitución directa en el sentido de que no se requiere rediseño sustancial alguno del sistema y no precisa ser reemplazada pieza principal alguna del equipo a fin de acomodar el fluido refrigerante de la presente invención como el fluido de transferencia de calor. En determinadas realizaciones preferentes, los métodos comprenden una sustitución directa en la cual la capacidad del sistema es al menos aproximadamente el 70 %, preferentemente al menos aproximadamente el 85 %, incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 90 % e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 95 % de la capacidad del sistema antes de la sustitución y, preferentemente, no superior a aproximadamente el 130 %, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 115 %, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 110 % e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 105 %. En determinadas realizaciones preferentes, los métodos comprenden una sustitución directa en la que la presión de aspiración y/o la presión de descarga del sistema e incluso más preferentemente ambas, es/son al menos de aproximadamente el 70 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 90 % e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 95 % de la presión de aspiración y/o la presión de descarga antes de la sustitución y preferentemente no superior a aproximadamente a aproximadamente el 130 %, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 115, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 110 % e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 105 %. En determinadas realizaciones preferentes, los métodos comprenden una sustitución directa en la que el flujo másico del sistema es al menos aproximadamente el 80 %, incluso más preferentemente al menos el 90 % e incluso más preferentemente al menos el 95 % del flujo másico antes de la sustitución y, preferentemente, no superior a aproximadamente el 130 %, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 115, incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 110 % e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente el 105 %. En determinadas otras realizaciones preferentes, las composiciones de refrigeración de la presente invención pueden usarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante usado convencionalmente con R-410A y/o R-32, tales como aceites de poliéster y similares, o pueden usarse con otros lubricantes tradicionalmente usados con refrigerantes de HFC, tal como se describe en mayor detalle anteriormente, incluyendo, aunque no limitado a, éteres de polivinilo (PVE), aceites PAG, aceite mineral, alquilbencenos, polialfaolefinas (PAO) y aceites de silicona. Tal como se usa en el presente documento la expresión "sistema de refrigeración" se refiere, en general, a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de tal sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar calentamiento o enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración de aire, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, congeladores o cualquiera de los sistemas identificados en el presente documento o, de otro modo, conocidos en la técnica.

45 Ejemplos

Ejemplo 1 - Rendimiento de bomba de calor de mezclas de R32/HFO-1234ze(E)/Butano

Se sometió a ensayo una bomba de calor reversible aire-aire representativa diseñada para R410A. Esta unidad de conductos se sometió a ensayo en Honeywell's Buffalo, laboratorio de aplicación de Nueva York. La unidad de conductos es 13 SEER (3,8 de factor de rendimiento estacional de enfriamiento, SPF) de 3 toneladas (10,5 kW de capacidad de enfriamiento) con una capacidad de calentamiento de 10,1 kW y un HSPF de 8,5 (SPF de calentamiento nominal de ~ 2,5), equipado con un compresor de espiral. Este sistema tiene intercambiadores de calor de tubos y aletas, válvulas de inversión y válvulas de expansión termostática para cada modo de funcionamiento. Debido a las distintas presiones y densidades de los refrigerantes sometidos a ensayo, algunos de los ensayos requerían el uso de válvulas de expansión electrónica (EEV) para reproducir los mismos grados de recalentamiento observado con los refrigerantes originales.

Los ensayos que se muestran en las tablas 1 y 2 se realizaron usando condiciones de funcionamiento estándar [AHRI, 2008]. Todos los ensayos se realizaron dentro de cámaras ambientales equipadas con instrumentación para medir parámetros tanto del lado del aire como del lado del refrigerante. El flujo de refrigerante se midió usando el medidor de flujo Coriolis mientras que el flujo de aire y capacidad se midió usando un túnel de entalpía de aire diseñado de acuerdo con los estándares de la industria [ASHRAE, 1992]. Todos los sensores principales se calibraron a $\pm 0,25$ °C para temperaturas y $\pm 0,25$ psi para presión. Las incertidumbres experimentales con respecto

ES 2 726 535 T3

a capacidad y eficiencia fueron de promedio $\pm 5\%$. Los valores de capacidad representan las mediciones del lado del aire, que se calibraron cuidadosamente usando el fluido de referencia (R-410A). La mezcla de desarrollo, HDR-90 (R32/R1234ze/butano: 27/68/5) se sometió a ensayo en esta bomba de calor en modos tanto de enfriamiento como de calentamiento con el refrigerante de valor basal R-410A.

5

Tabla 1 Condiciones de funcionamiento estándar en modo de enfriamiento

Condiciones de funcionamiento (modo de enfriamiento)				
Condición de ensayo	Ambiente interior		Ambiente exterior	
	DB (°C)	WB (°C)	DB (°C)	WB (°C)
AHRI Std. A	26,7	19	35	24
AHRI Std. B	26,7	19	27,8	18
AHRI Std. MOC	26,7	19	46,1	24

Tabla 2 Condiciones de funcionamiento estándar en modo de calentamiento

Condiciones de funcionamiento (modo de calentamiento)				
Condición de ensayo	Ambiente interior		Ambiente exterior	
	DB (°C)	WB (°C)	DB (°C)	WB (°C)
AHRI Std. H1	21,1	15,6	8,3	6,1
AHRI Std. H3	21,1	15,6	-8,3	-9,4

Tabla 3 Evaluaciones de capacidad

Refrigerante	Características			Capacidad en modo de calentamiento		Capacidad en modo de enfriamiento
	Comp.	GWP	Ev. de deslizamiento	Clasificación (H1)	Baja temperatura (H3)	Clasificación (A)
R410A	R32/R125(50/50)	2088		100%	100%	100%
R32	R32 (100)	675	0	105%	102%	108%
HDR-89	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	93%	90%	95%
HDR-89 (*)	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	101%	98%	101%
HDR-90	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	97%	92%	97%
HDR-90(*)	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	103%	103%	104%

10

ES 2 726 535 T3

En las tablas 3, 4 y 5 los refrigerantes marcados con un (*) representan ensayos usando un compresor de desplazamiento más grande (11 %). Cantidades inferiores de R32 aumentan el deslizamiento, lo que afecta el rendimiento especialmente en el modo de calentamiento cuando funciona en una condición de baja temperatura (H3). Esto se observa claramente en la capacidad de HDR-89 que es del 90 % en la condición H3.

- 5 Cuando se añade butano, uno esperaría que la capacidad fuese inferior puesto que estamos añadiendo un componente de capacidad inferior en la mezcla. También esperamos que el deslizamiento aumente debido a la adición de un componente de presión inferior en la mezcla. En cambio, hemos observado un aumento de capacidad en todas las condiciones de funcionamiento (del 2 % al 5 %) y una ligera disminución del deslizamiento.

- 10 El beneficio de añadir butano también se muestra después de la completa recuperación de capacidad en condiciones de funcionamiento estándar (A y H1) sin problemas de rendimiento.

Tabla 4 – Eficiencia

Refrigerante	Características			Eficiencia en modo de calentamiento	Eficiencia en modo de enfriamiento
	Comp.	GWP	Ev. de deslizamiento	Clasificación (H1)	Clasificación (B)
R410A	R32/R125(50/50)	2088		100%	100%
R32	R32 (100)	675	0	100%	101%
HDR-89	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	103%	103%
HDR-89 (*)	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	100%	100%
HDR-90	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	103%	102%
HDR-90(*)	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	101%	99%

Todos los refrigerantes mantienen su eficiencia después de la recuperación de capacidad

Tabla 5 Fiabilidad en condiciones de funcionamiento extremas (AHRI MOC)

Refrigerante	Características			Temperatura de descarga (grados C)
	Comp.	GWP	Ev. de deslizamiento	Clasificación (H1)
R410A	R32/R125(50/50)	2088		95,5
R32	R32 (100)	675	0	119,4
HDR-89	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	107,7
HDR-89 (*)	R32/1234ze (68/32)	459	4,4	112,2
HDR-90	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	106,1
HDR-90(*)	R32/1234ze/Butano (68/27/5)	459	4,2	108,3

15

La condición AHRI MOC somete a ensayo el equipamiento a temperaturas ambiente extremas para verificar que todos los parámetros no superan los límites de diseño del equipamiento. Uno de los parámetros importantes es la

temperatura de descarga, que debe ser inferior a 115 grados C si se usan tecnologías de compresor actuales. La Tabla 5 muestra claramente que las composiciones que contienen una cantidad inferior de R32 (ejemplo: HDR90 con 68 % ± 2 %) mantienen este parámetro dentro del intervalo aceptable.

Ejemplo 2 - Rendimiento de bomba de calor de mezclas de R32/HFO-1234ze(E)/isobutano

5 A. Modo de enfriamiento

A continuación, en la Tabla 6, se dan a conocer los datos para un sistema de bomba de calor ejemplar que funciona en modo de enfriamiento, la temperatura de condensador se establece a 45,0 °C, que se corresponde, en general, con una temperatura exterior de aproximadamente 35,0 °C. El grado de subenfriamiento en la entrada del dispositivo de expansión se establece a 5,55 °C. La temperatura de evaporación se establece en 7,0 °C, que se corresponde con una temperatura ambiente interior de aproximadamente 20,0 °C. El grado de recalentamiento en la salida del evaporador se establece en 5,55 °C. La eficiencia del compresor se establece al 70 % y la eficiencia volumétrica se establece al 100 %. La caída de presión y la transferencia de calor en las líneas de conexión (líneas de aspiración y de líquido) se consideran despreciables y la pérdida de calor a través de la carcasa del compresor se ignora. Se determinan varios parámetros de funcionamiento para las composiciones identificadas anteriormente de acuerdo con la presente invención y estos parámetros de funcionamiento se dan a conocer a continuación, basándose en R410A con un valor COP de 1,00 y un valor de capacidad de 1,00.

Tabla 6

Fluido	GWP	Ev. de deslizamiento (grados C)	Q	COP	Temperatura de descarga (grados C)
R410A	2088	0,1	100 %	100 %	76
R32	675	0,0	109 %	102 %	93
R1234ze	6	0,0	34%	108%	57
R600a	4	0,0	24 %	111 %	55
R32/R1234ze (0,68/0,32)	461	4,4	89 %	103 %	86
R32/R1234ze/R600a (0,68/0,27/0,05)	461	4,0	90 %	102 %	84

20 Tal como se ilustra, la adición de isobutano (R600a) a la mezcla binaria de R32 y R1234ze reduce el deslizamiento lo que lleva a la mejora en capacidad. Este resultado es inesperado puesto que el isobutano tiene una capacidad inferior distinta a R1234ze en condiciones similares. La adición de isobutano también reduce la temperatura de descarga.

25 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta reducción en deslizamiento, capacidad mejorada y temperatura de descarga observados con el bajo nivel de adición de isobutano a R32 y R1234ze se debe, al menos en parte, a la formación de un azeótropo o de tipo azeótropo entre isobutano y R1234ze.

B. Modo de calentamiento

30 Para el mismo sistema que trabaja en el calentamiento, la temperatura de condensador se establece a 40,0 °C, que se corresponde, en general, con una temperatura interior de aproximadamente 21,1 °C. El grado de subenfriamiento en la entrada del dispositivo de expansión se establece a 5,5 °C. La temperatura de evaporación se establece en 2,0 °C, que se corresponde con una temperatura ambiente exterior de aproximadamente 8,3 °C. El grado de recalentamiento en la salida del evaporador se establece en 5,55 °C. La eficiencia isentrópica del compresor se establece al 70 % y la eficiencia volumétrica se establece al 100 %. La caída de presión y la transferencia de calor en las líneas de conexión (líneas de aspiración y de líquido) se consideran despreciables y la pérdida de calor a través de la carcasa del compresor se ignora. Se determinan varios parámetros de funcionamiento para las composiciones identificadas anteriormente de acuerdo con la presente invención y estos parámetros de funcionamiento se dan a conocer a continuación, basándose en R410A con un valor COP de 1,00 y un valor de capacidad de 1,00.

Tabla 7

Fluido	GWP	Ev. de deslizamiento (grados C)	Q	COP	Temperatura de descarga (grados C)
R410A	2088	0,1	100 %	100 %	72
R32	675	0,0	108 %	101 %	90
R1234ze	6	0,0	32 %	106 %	53
R600a	4	0,0	23 %	107 %	51
R32/R1234ze (0,68/0,32)	461	4,4	87 %	102 %	83
R32/R1234ze/R600a (0,68/0,27/0,05)	461	4,0	89 %	101 %	80

5 Tal como se ilustra en la Tabla 7, y similar a los resultados del modo de enfriamiento, la adición de isobutano (R600a) a la mezcla binaria de R32 y R1234ze reduce el deslizamiento lo que lleva a una mejora en la capacidad con una reducción en la temperatura de descarga.

De nuevo, sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta reducción en deslizamiento y capacidad mejorada y temperatura de descarga observados con el bajo nivel de adición de isobutano a R32 y R1234ze se debe a la formación de un azeótropo o de tipo azeótropo entre isobutano y R1234ze.

10 C. Condiciones de funcionamiento extremas

15 Para el mismo sistema que trabaja en temperaturas ambiente extremas, la temperatura de condensador se establece a 57,0 °C, que se corresponde, en general, con una temperatura ambiente exterior de aproximadamente 46,0 °C. El grado de subenfriamiento en la entrada del dispositivo de expansión se establece a 5,5 °C. La temperatura de evaporación se establece a 7,0 °C, que se corresponde con una temperatura interior de aproximadamente 20,0 °C. El grado de recalentamiento en la salida del evaporador se establece a 5,55 °C. La eficiencia isentrópica del compresor se establece al 70 % y la eficiencia volumétrica se establece al 100 %. La caída de presión y la transferencia de calor en las líneas de conexión (líneas de aspiración y de líquido) se consideran despreciables y la pérdida de calor a través de la carcasa del compresor se ignora. Uno de los parámetros importantes en estas condiciones es la temperatura de descarga, que debe ser inferior a 115 grados C si se usan
20 tecnologías de compresor actuales.

Tabla 8

Fluido	GWP	Temperatura de descarga (grados C)
R410A	2088	95
R32	675	117
R1234ze	6	70
R600a	4	67
R32/R1234ze (0,68/0,32)	461	106
R32/R1234ze/R600a (0,68/0,27/0,05)	461	104

Los resultados en la Tabla 8 muestran claramente que la mezcla que contiene isobutano mantiene su parámetro dentro del intervalo aceptable.

Ejemplo 3 - Rendimiento en aplicaciones de temperatura media de refrigeración fija (refrigeración comercial)

5 Se evaluó el rendimiento de algunas composiciones preferentes frente a otras composiciones refrigerantes en condiciones típicas de refrigeración de temperatura media. Esta aplicación cubre la refrigeración de alimentos frescos. Las condiciones en las que se evaluaron las composiciones se muestran en la Tabla 9:

Tabla 9

Temperatura de evaporación	20 °F (-6,7 °C)
Temperatura de condensación	110 °F (43,3 °C)
Recalentamiento del evaporador	10 °F (5,5 °C)
Subenfriamiento del condensador	9°F (5°C)
Desplazamiento del compresor	1,0 pies ³ /min (0,028 m ³ /min)
Ef. isentrópica del compresor	65 %
Temp. de retorno del compresor	45 °F (7,2 °C)

10 La Tabla 10 compara composiciones de interés con el refrigerante de valor basal, R-410A, una mezcla casi azeotrópica 50/50 de R-32 y R-125 en aplicación típica de temperatura media.

Tabla 10

Nombre	Composición	Capacidad rel. a R-410A	Eficiencia rel. a R-410A	Capacidad con desplaz. aumentado
HDR 89	R32/R1234ze (68/27)	89 %	104 %	99 %
HDR 90	R32/R1234ze/n-butano (68/27/5)	90 %	104 %	101 %
HDR99	R32/R1234ze/isobutano (68/27/5)	90 %	103 %	101 %

15 Como se puede observar, las composiciones superan la eficiencia del refrigerante de valor basal, R410A y se encuentran dentro del 10 % de la capacidad. Además, con un modesto aumento del 12 % en el desplazamiento del compresor se alcanza una capacidad equivalente.

Ejemplo 4 - Rendimiento en aplicaciones de temperatura baja de refrigeración fija (refrigeración comercial):

Se evaluó el rendimiento de algunas composiciones preferentes frente a otras composiciones refrigerantes en condiciones típicas de refrigeración de temperatura baja. Esta aplicación cubre la refrigeración de alimentos congelados. Las condiciones en las que se evaluaron las composiciones se muestran en la Tabla 11:

20

Tabla 11

Temperatura de evaporación	-15 °F (-26,1 °C)
Temperatura de condensación	110 °F (-43,3 °C)

Recalentamiento del evaporador	10 °F (5,5 °C)
Subenfriamiento del condensador	9 °F (5 °C)
Desplazamiento del compresor	1,0 pies ³ /min (0,028 m ³ /min)
Ef. isentrópica del compresor	65 %
Temp. de retorno del compresor	30 °F (-1,1 °C)

La Tabla 12 compara composiciones de interés con el refrigerante de valor basal, R-410A, una mezcla casi azeotrópica 50/50 de R-32 y R-125 en aplicación típica de temperatura media.

Tabla 12

Nombre	Composición	Capacidad rel. a R-410A	Eficiencia rel. a R-410A	Capacidad con desplaz. aumentado
HDR89	R32/R1234ze/n-butano (68/27/5)	88%	105%	98%
HDR90	R32/R1234ze/n-butano (68/27/5)	89%	105%	100%
HDR99	R32/R1234ze/isobutano (68/27/5)	90%	104%	101%

5

Como se puede observar de nuevo, las composiciones superan la eficiencia del refrigerante de valor basal, R-410A y se encuentran dentro del 11% de la capacidad. Además, con un modesto aumento del 12 % en el desplazamiento del compresor se alcanza una capacidad equivalente en condiciones de baja temperatura.

Ejemplo 5 - Miscibilidad con lubricantes de compresor comunes

10 Una de las composiciones de interés, HDR-90 (68 % de R-32 / 27% R-1234ze(E) / 5 % de n-butano) se evaluó experimentalmente para determinar su miscibilidad con un lubricante suministrado por la división de Emerson's Copeland denominado lubricante POE "Ultra 22" que tiene una viscosidad de 22 cSt a 40 °C. Mostró una mejora notable sobre R-32 puro con una inmiscibilidad por encima de este intervalo sometido a ensayo (de -40 °C a 70 °C) excepto para pequeñas cantidades de refrigerante (<5 % de refrigerante en aceite entre 12 °C y 62°C). La mezcla de
 15 73 % de R-32 / 27 % de 1234ze(E) fue miscible entre -5 °C a 65 °C pero HDR-90 mostró miscibilidad hasta -26 °C y hasta 76 °C para todas las concentraciones y mostró miscibilidad hasta -40 °C para un 5 % de refrigerante en aceite. Esta miscibilidad mejorada a baja temperatura resulta especialmente importante para aplicaciones de bomba de calor y de refrigeración.

Ejemplo 6 - Fraccionamiento (cambio de composición) de pérdida de refrigerante

20 Para conseguir la seguridad de una mezcla de refrigerante, se desea que sea o bien no inflamable o bien que mantenga la clase 2L de ASHRAE (calor de combustión inferior a 19.000 kJ/kg y velocidad de combustión inferior a 10 cm/s). Resulta sorprendente que la adición de butano o isobutano no provoque que el material enriquezca significativamente la fase líquida o bien de vapor con una composición que cambia el material a una clase de clasificación más inflamable butano e isobutano son ambos materiales inflamables de clase 3 (calor combustión
 25 superior a 19.000 kJ/kg).

Tabla 13

Refrigerante	Punto de ebullición normal a 1 atm	Clasificación de inflamabilidad de ASHRAE (estándar ASHRAE 34-2010)	Velocidad de combustión (cm/s)
R-32	-51,6 °C	2L	6,7
R1234ze	-19,0 °C	2L	~0
isobutano	-11,7 °C	3	45
n-butano	-0,5 °C	3	40

5 La Figura 1 y Figura 2 muestran que según progresa la pérdida de fase de vapor con la mezcla de R32/R1234ze/Butano o R32/R1234ze/Isobutano la concentración del hidrocarburo permanece la misma mientras que R32 se agota y la concentración de R1234ze se enriquece. Esto resulta importante e inesperado puesto que según progresa la pérdida, la fase líquida no crece en concentración de butano o isobutano lo que también controla la inflamabilidad puesto que R1234ze no muestra límites de llama a temperatura ambiente y el peor caso de inflamabilidad se puede definir como la composición mezclada inicial.

10 Para ser un refrigerante definido de 2L de ASHRAE y estar caracterizado por tener una inflamabilidad leve la velocidad de combustión debe mantenerse por debajo de 10 cm/s. Aunque el butano y el isobutano tienen puntos de ebullición muy superiores a tanto R32 como R1234ze, la fase líquida no se enriquece según progresa la pérdida de fase de vapor lo que uno no esperaría basándose en una mezcla de fluido normal. La velocidad de combustión se ha determinado para el peor caso de composición fraccionada de 8,8 cm/s como se observa en la Figura 3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de transferencia de calor que comprende:
 - (a) desde aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 % en peso de HFC-32;
 - (b) desde aproximadamente el 20 % a menos de aproximadamente el 40 % en peso de HFO-1234ze; y
 - (c) desde superior a aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 10 % en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en n-butano, isobutano y combinaciones de los mismos,
- 5 siempre y cuando la cantidad de componente (c) sea eficaz para mejorar uno o más del (de los) deslizamiento(s) de la composición; capacidad de calentamiento, capacidad de enfriamiento, eficiencia de calentamiento, eficiencia de enfriamiento y/o temperatura de descarga, en comparación con composiciones que carecen de componente (c).
- 10 2. La composición de transferencia de calor de la reivindicación 1, en donde (a) se proporciona en una cantidad de desde aproximadamente el 63 % a aproximadamente el 69 % en peso; el componente (b) se proporciona en una cantidad de desde aproximadamente el 25 % a menos de aproximadamente el 37 % en peso; y el componente (c) se proporciona en una cantidad de superior de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 6 % en peso.
- 15 3. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el HFO-1234ze es trans-HFO-1234ze.
4. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano.
- 20 5. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 2% a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano.
6. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 3% a aproximadamente el 6 % en peso de n-butano.
7. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano.
- 25 8. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 2% a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano.
9. La composición de transferencia de calor de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho componente (c) comprende desde aproximadamente el 3% a aproximadamente el 6 % en peso de isobutano.
- 30 10. Un método de transferencia de calor a o desde un fluido o cuerpo que comprende provocar un cambio de fase en una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 e intercambiar calor con dicho fluido o cuerpo durante dicho cambio de fase.
- 35 11. Un sistema de refrigeración que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, dicho sistema seleccionándose del grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado de automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas de congelación residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas de congelación comerciales, sistemas de aire acondicionado enfriadores, sistemas de refrigeración enfriadores, sistemas de bomba de calor y combinaciones de dos o más de estos.

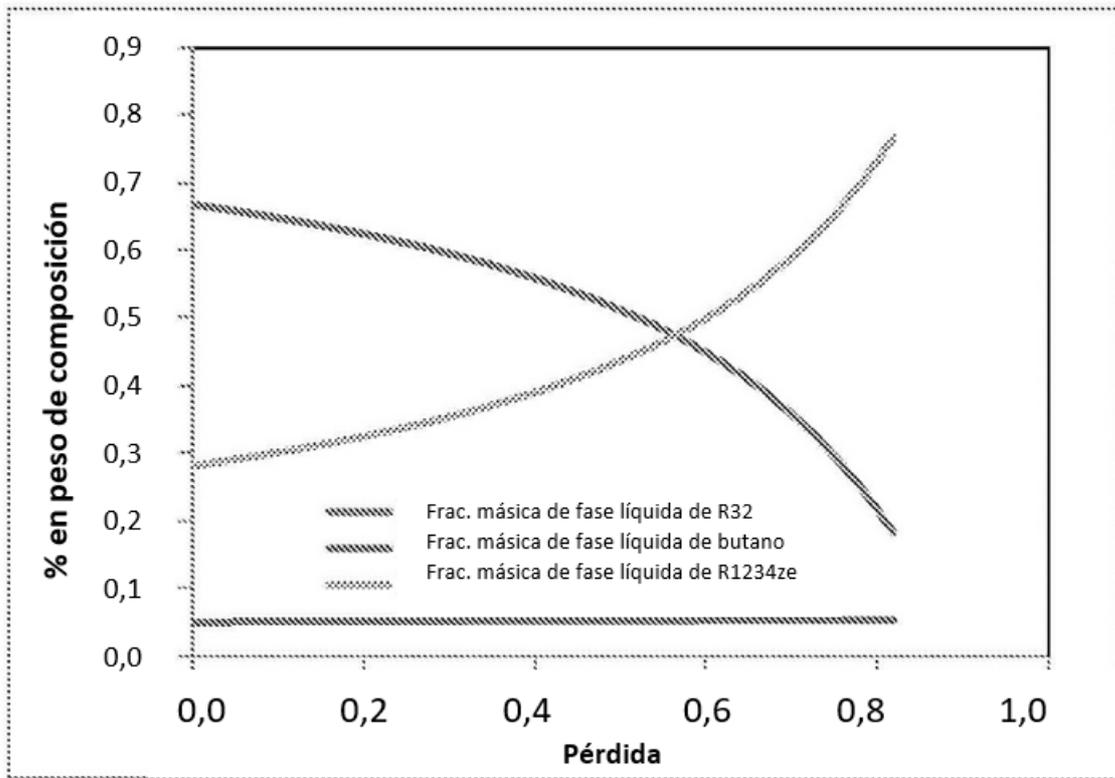


FIG. 1

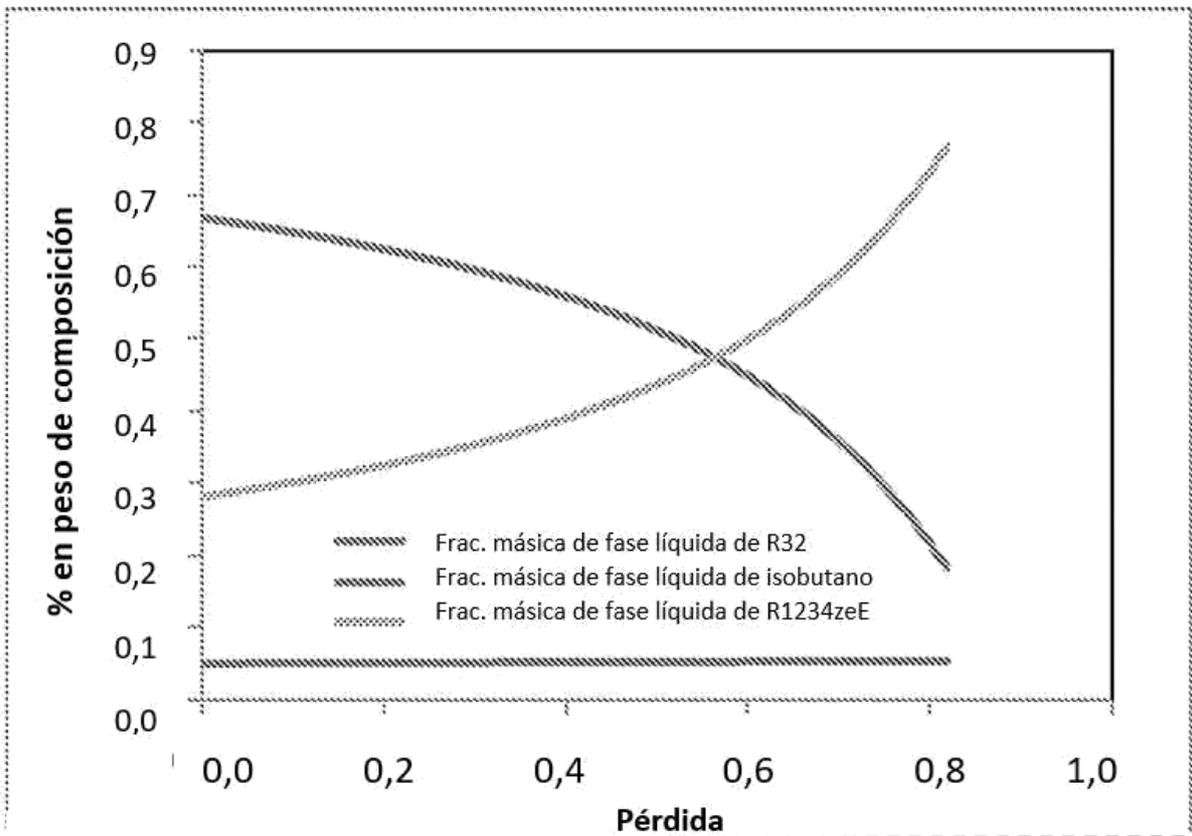


FIG. 2

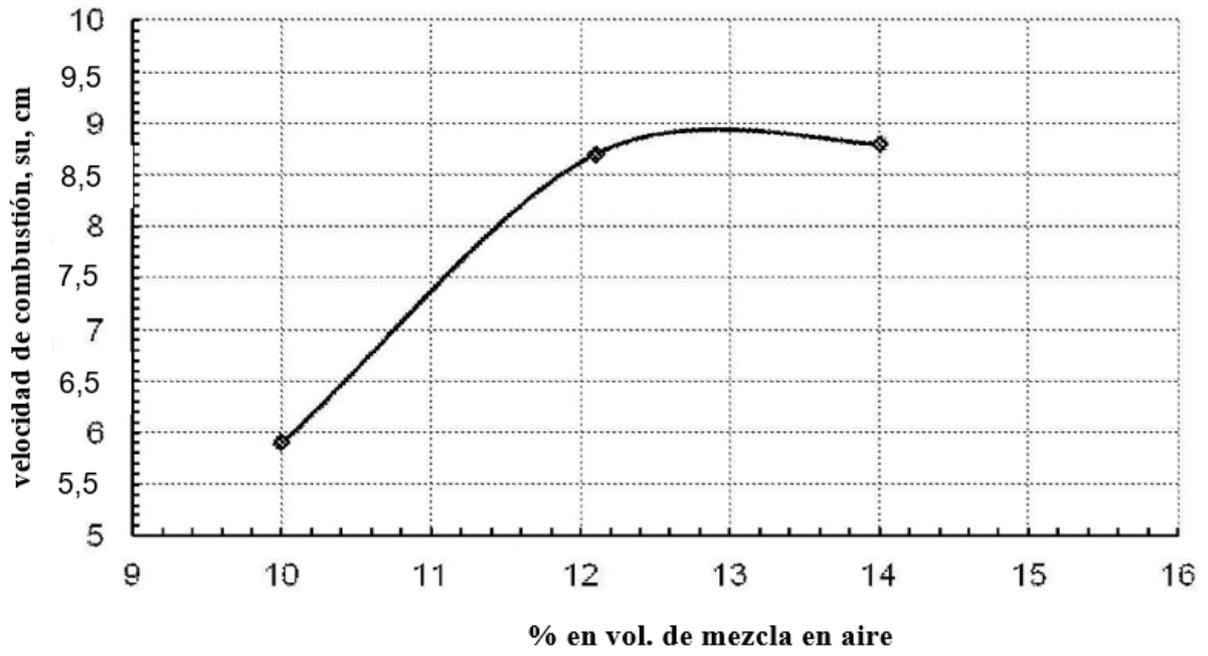


FIG. 3