

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 267**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/US2014/059257**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15054110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14789696 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3055379**

54 Título: **Composiciones que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno y usos de las mismas**

30 Prioridad:

10.10.2013 US 201361889077 P
03.12.2013 US 201361911114 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2020

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

KONTOMARIS, KONSTANTINOS;
LECK, THOMAS JOSEPH y
NAICKER, PAVANANDAN KISTA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 754 267 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 que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno y usos de las mismas

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones, métodos y sistemas que tienen utilidad en numerosas aplicaciones y, en particular, en bombas de calor, incluyendo bombas de calor de alta temperatura, y acondicionamiento de aire, incluyendo acondicionamiento de aire para entornos de alta temperatura ambiente.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones de la presente invención son parte de una investigación continuada para la siguiente generación de materiales de bajo potencial de calentamiento global. Tales materiales deben tener un bajo impacto medioambiental, según se mide mediante un bajo potencial de calentamiento global o un potencial de agotamiento de ozono que sea cero o insignificante. Son necesarios nuevos fluidos de trabajo para acondicionamiento de aire y bombas de calentamiento.

15

El calentamiento se requiere en una amplia diversidad de aplicaciones, incluyendo calentamiento de espacios, calentamiento de agua para servicio doméstico u otros servicios, secado de alimentos, calentamiento de procesos, etc. En la actualidad, este calentamiento se proporciona en mayor medida a través de calentadores que usan combustibles fósiles (por ejemplo, petróleo pesado, gas natural, etc.). De ese modo, son necesarios fluidos de trabajo que puedan proporcionar calentamiento en bombas de calor de energía eficaz.

20

25

El acondicionamiento de aire es necesario para edificaciones residenciales y de mayor tamaño. En particular, en regiones con altas temperaturas ambientales, no todos los refrigerantes podrán proporcionar la eficacia de energía necesaria. De ese modo, son necesarios nuevos refrigerantes y fluidos de trabajo de bajo GWP para el acondicionamiento de aire.

30

Los documentos de Patente US 2013/193369 y US 2011/219815 desvelan composiciones de transferencia de calor que comprenden, entre otros, difluorometano, pentafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Los documentos de Patente US 2013/247597 y US 2012/216551 desvelan composiciones de transferencia de calor binarias que comprenden E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, en el primer caso combinadas con uno u otro de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano y en el segundo caso combinadas con una molécula compañera seleccionada entre difluorometano, pentafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

35

Sumario de la invención

La presente divulgación se refiere a sistemas y métodos para acondicionamiento de aire y bombas de calor que usan composiciones que comprenden difluorometano; pentafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano y opcionalmente 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, como fluido de trabajo.

40

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición. La composición comprende (a) de un 1 a un 29 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 1 a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 9 a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano o una mezcla de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 a un 68 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de los mismos; en la que la proporción del componente (a) con respecto al componente (b) es como máximo 1,5:1; y en la que la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es al menos 0,04:1.

45

50

Las composiciones son útiles en métodos para la producción de refrigeración y calentamiento, métodos para la producción de acondicionamiento de aire, métodos para el reemplazo de HCFC-22, R-410A, R-407C, HFC-134a, CFC-12, y HCFC-124 y en sistemas de tratamiento de calor que incluyen bombas de calor y acondicionadores de aire. En particular, las composiciones son útiles en métodos y aparatos para el calentamiento en bombas de aire y acondicionamiento de aire a alta temperatura y en entornos de alto ambiente.

55

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de evaporador inundado que utiliza una composición que comprende difluorometano; pentafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano y opcionalmente 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno como fluido de trabajo.

60

65

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de expansión

directa que utiliza una composición que comprende difluorometano; pentafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano y opcionalmente 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno como fluido de trabajo.

5 La Figura 3 es un diagrama esquemático de un sistema de bomba de calor de cascada que usa una composición que comprende difluorometano; pentafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano y opcionalmente 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y opcionalmente E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno como fluido de trabajo en al menos una etapa.

10 Descripción detallada de realizaciones preferentes

Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen posteriormente, se definen o aclaran algunos términos.

15 El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para la estimación de la contribución relativa al calentamiento global debida a la emisión atmosférica de 1 kg de un gas de efecto invernadero particular en comparación con la emisión de 1 kg de dióxido de carbono. El GWP se puede calcular para diferentes horizontes de tiempo mostrando el efecto del tiempo de vida atmosférico para un gas dado. El GWP para el horizonte de tiempo de 100 años es habitualmente el valor de referencia.

20 El potencial de agotamiento de ozono (ODP) se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project," sección 1.4.4, páginas 1.28 a 1.31 (véase el primer párrafo de esta sección). El ODP representa el grado de agotamiento de ozono en la estratosfera esperado para un compuesto basado en masa frente a masa con respecto al fluorotriclorometano (CFC-11).

25 La capacidad de refrigeración (denominada en ocasiones capacidad de enfriamiento) es un término que define el cambio en la entalpía de un refrigerante en un evaporador por unidad de masa de refrigerante en circulación. La capacidad de refrigeración volumétrica se refiere a la cantidad de calor retirada por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen de vapor de refrigerante que sale del evaporador. La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante o composición de transferencia de calor para producir refrigeración. La tasa de refrigeración se refiere al calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

30 Del mismo modo, la capacidad de calentamiento volumétrica es un término que define la cantidad de calor suministrada por el refrigerante o el fluido de trabajo en el condensador por unidad de volumen de vapor de refrigerante o fluido de trabajo que entra en el compresor. Cuanto mayor es la capacidad de calentamiento volumétrica del refrigerante o el fluido de trabajo, mayor es la tasa de calentamiento que se produce en el condensador con el máximo caudal volumétrico que se puede conseguir con un compresor dado.

35 El coeficiente de rendimiento (COP) es la cantidad de calor retirada en el evaporador dividida por la energía requerida para operar el compresor. Cuanto mayor es COP, mayor es la eficacia energética de un fluido de trabajo en un sistema. El COP está relacionado directamente con la relación de eficacia energética (EER), es decir, la tasa de eficacia para un equipo de refrigeración o acondicionamiento de aire para un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

40 Como se usa en el presente documento, un medio de transferencia de calor comprende una composición que se usa para transportar calor desde una fuente de calor (por ejemplo, desde un cuerpo que se enfría) al calentador del fluido de trabajo de la bomba de calor (por ejemplo, el evaporador) o desde el calentador del fluido de trabajo de la bomba de calor (por ejemplo, el condensador o un refrigerador de fluido de trabajo supercrítico) a un cuerpo que se calienta.

45 Como se usa en el presente documento, un fluido de trabajo comprende un compuesto o una mezcla de compuestos que funcionan para transferir calor en un ciclo en el que el fluido de trabajo experimenta un cambio de fase de un líquido a un vapor y vuelve a un líquido en un ciclo que se repite.

50 El subenfriamiento es la reducción de la temperatura de un líquido por debajo del punto de saturación de ese líquido para una presión dada. El punto de saturación es la temperatura a la que una composición de vapor se condensa completamente en un líquido (también denominado punto de burbujeo). Pero el subenfriamiento continúa enfriando el líquido a un líquido de temperatura inferior a una presión dada. La cantidad de subenfriamiento es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados) o cuánto se enfría una composición líquida por debajo de su temperatura de saturación.

55 Sobrecalentamiento es un término que define cuánto se calienta una composición de vapor por encima de su temperatura de vapor de saturación (la temperatura a la que, si se enfría la composición, se forma la primera gota de líquido, también denominada "punto de rocío").

60 El deslizamiento de temperatura (a veces denominado simplemente "deslizamiento") es el valor absoluto de la

diferencia entre las temperaturas inicial y final de un proceso de cambio de fase por parte de un refrigerante dentro de un componente de un sistema refrigerante, exclusive de cualquier subenfriamiento o sobrecalentamiento. Este término se puede usar para describir la condensación o la evaporación de un azeótropo cercano o una composición no azeotrópica.

5 Como se usa en el presente documento, un intercambiador de calor es un componente de una bomba de calor o un aparato de acondicionamiento de aire en el que se transfiere calor. Un intercambiador de calor puede ser un enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador), que transfiere calor desde el fluido de trabajo a un medio de transferencia de calor de aire a aire para un calentamiento o enfriamiento confortable o para que un cuerpo se caliente o se enfríe. Cuando el fluido de trabajo sufre condensación durante el enfriamiento, el enfriador de fluido de trabajo es un condensador. Un intercambiador de calor puede ser un calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, un evaporador), en el que se transfiere calor al fluido de trabajo. Cuando el fluido de trabajo se evapora durante un ciclo de calentamiento o enfriamiento, el calentador de fluido de trabajo es un evaporador.

15 Como se usa en el presente documento, los términos y expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos que no están expresamente listados o son inherentes a dicha composición, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente de otro modo, "o" se refiere a o inclusive y no a o exclusive. Por ejemplo, una condición A o B se satisface mediante cualquiera de los siguientes supuestos: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y ambos A y B son verdaderos (o están presentes).

25 La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado. Si en la reivindicación, esto cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de los mencionados excepto las impurezas comúnmente asociadas con el mismo. Cuando la expresión "que consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente el preámbulo, limita solo el elemento que se expone en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

30 La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se utiliza para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes, elementos, además de los que se desvelan literalmente, siempre que estos materiales adicionales incluidos, etapas, características, componentes, o elementos afecten materialmente a las características básicas o novedosas de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

35 Cuando los solicitantes hayan definido una invención o una parte de la misma con un término abierto tal como "que comprende", se ha de entender fácilmente que (a menos que se indique de otro modo) la descripción se debe interpretar para describir también dicha invención usando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

40 Además, el uso de "un", "uno" o "una" se emplea para describir elementos y componentes que se describen en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción se ha de leer para que incluya uno o al menos uno y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que significa lo contrario.

45 A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos que se usan en el presente documento tienen el mismo significado que entienda de forma habitual un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los que se describen en el presente documento en la práctica o el ensayo las realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

50 El difluorometano (HFC-32 o R32) está disponible en el mercado o se puede preparar mediante métodos que se conocen en la técnica, tales como clorofluoración de cloruro de metileno.

55 El pentafluoroetano (HFC-125 o R125) está disponible en el mercado o se puede preparar mediante métodos que se conocen en la técnica, tales como clorofluoración de 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.399.549.

60 El 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) está disponible en el mercado en diversos productores y distribuidores de refrigerante o se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica. HFC-134a se puede preparar mediante la hidrogenación de 1,1-dicloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (es decir, CCl_2FCF_3 o CFC-114a) en 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Además, el 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134, CHF_2CHF_2) se puede preparar mediante la hidrogenación de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ o CFC-114) en 1,1,2,2-tetrafluoroetano.

El E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (E-HFO-1234ze o trans-HFO-1234ze) se puede preparar por deshidrofluoración de un 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$) o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$). La reacción de deshidrofluoración puede tener lugar en fase de vapor en presencia o ausencia de catalizador, y también en fase líquida por reacción con una base cáustica, tal como NaOH o KOH. Estas reacciones se describen con mayor detalle en el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º2006/0106263. HFO-1234ze puede existir en forma de uno de dos isómeros configuracionales, E o Z (también denominados isómeros trans y cis, respectivamente). E-HFO-1234ze está disponible en el mercado en ciertos fabricantes de fluorocarbonos (por ejemplo, Honeywell International Inc., Morristown, NJ).

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también se puede denominar HFO-1234yf, HFC-1234yf, o R1234yf. HFO-1234yf se puede preparar mediante métodos que se conocen en la técnica, tales como mediante deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). HFO-1234yf también está disponible en el mercado en ciertos fabricantes de fluorocarbonos (por ejemplo, E.I. Du Pont de Nemours, Wilmington, DE).

Composiciones

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En una realización, las composiciones comprenden (a) de un 1 a un 29 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 1 a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 9 a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano o una mezcla de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 a un 68 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de los mismos; en la que la proporción del componente (a) con respecto al componente (b) es como máximo 1,5:1; y en la que la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es al menos 0,04:1.

En otra realización, la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es al menos 0,23:1.

En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En una realización de las composiciones que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno, la proporción del componente (a) con respecto al componente (b) es al menos 1:1. En otra realización, la proporción del componente (a) con respecto al componente (b) varía de 1:1 a 1,5:1.

En una realización de las composiciones que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno, la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es como máximo 0,80:1. En otra realización, la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es de 0,04:1 a 0,80:1. En otra realización, la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) varía de 0,23:1 a 0,80:1. En otra realización, la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es de 0,04:1 a 0,23:1.

En una realización, las composiciones proporcionan una capacidad de calentamiento volumétrica que es al menos un 105 % de la capacidad de calentamiento volumétrica de HFC-134a para un conjunto de condiciones de ciclo representativas de las aplicaciones pretendidas.

En una realización, las composiciones son no inflamables según se determina mediante la norma ASTM-E681 a 60 °C. En algunas aplicaciones son deseables los refrigerantes no inflamables.

En una realización, la composición tiene un GWP de menos de 1000.

En una realización, las composiciones comprenden (a) de un 3 por ciento en peso a un 23 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 2 por ciento en peso a un 16 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 26 por ciento en peso a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 por ciento en peso a un 53 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En una realización, las composiciones comprenden (a) de un 10 por ciento en peso a un 28 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 6 por ciento en peso a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 16 por ciento en peso a un 25 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 38 por ciento en peso a un 58 por

ciento en peso de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 En una realización, las composiciones comprenden (a) de un 10-14 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 13-16 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 2-30 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 0-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) un 40-50 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, las composiciones comprenden (a) un 11-13 por ciento en peso de difluorometano; (b) un 14-15 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) un 5-28 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y un 15-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) un 44-46 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra
10 realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

15 En ciertas realizaciones, la composición refrigerante comprende difluorometano, pentafluoroetano, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,2,2-tetrafluoroetano o mezclas de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en la que la proporción en peso de difluorometano con respecto a pentafluoroetano varía de 1:0,9 a 1:1,6 (que es lo mismo que de 1,11:1 a 0,62:1). En otras realizaciones, la proporción en peso de difluorometano con respecto a pentafluoroetano varía de 1:1,20 a 1:1,4 (que es lo mismo que de 0,83:1 a 0,71:1).

20 En otras realizaciones, la composición refrigerante comprende difluorometano, pentafluoroetano, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,2,2-tetrafluoroetano o mezclas de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en la que la proporción en peso del total de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,1,2,2-tetrafluoroetano con respecto a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno varía de 1:1,37 a 1:1,9 (que es lo mismo que de 0,73:1 a 0,52:1). En otras realizaciones, la proporción en peso del total de 1,1,1,2-tetrafluoroetano y 1,1,2,2-tetrafluoroetano con respecto a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno varía de 1:1,4 a 1:1,6 (que es lo mismo que de 0,71:1 a 0,62:1).
25

En otras realizaciones, la composición refrigerante comprende difluorometano; pentafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en la que la proporción en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano con respecto a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno varía de 1:1,3 a 1:23 (que es lo mismo que de 0,77:1 a 0,043:1). En otras realizaciones, la proporción en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano con respecto a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno varía de 1:5,5 a 1:10 (que es lo mismo que de 0,18:1 a 0,10:1).
30

En algunas realizaciones, la composición refrigerante no es inflamable. En algunas realizaciones, la composición refrigerante tiene un deslizamiento promedio de aproximadamente 5 K o menos cuando se usa en equipos de acondicionamiento de aire. En algunas realizaciones, la composición refrigerante tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de menos de aproximadamente 1000. En algunas realizaciones, la composición refrigerante es no inflamable y tiene un deslizamiento promedio de aproximadamente 5 K o menos cuando se usa en equipos de acondicionamiento de aire. En algunas realizaciones, la composición refrigerante es no inflamable y tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de menos de aproximadamente 1000. En algunas realizaciones, la composición refrigerante tiene un deslizamiento promedio de aproximadamente 5 K o menos cuando se usa en equipos de acondicionamiento de aire, y tiene potencial de calentamiento global (GWP) de menos de aproximadamente 1000. En algunas realizaciones, la composición del refrigerante no es inflamable, tiene un deslizamiento promedio de aproximadamente 5 K o menos cuando se usa en equipos de acondicionamiento de aire, y tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de menos de aproximadamente 1000.
35

45 En algunas realizaciones, además del difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano, y tetrafluoropropeno, las composiciones que se describen pueden comprender componentes opcionales no refrigerantes.

En algunas realizaciones, los componentes no refrigerantes opcionales (que también se denominan en el presente documento aditivos) en las composiciones que se desvelan en el presente documento pueden comprender uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en lubricantes, colorantes (incluyendo colorantes UV), agentes solubilizantes, compatibilizadores, estabilizantes, trazadores, perfluoropoliéteres, agentes antidesgaste, agentes de presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, reductores de energía superficial de metales, desactivadores de superficies de metales, secuestradores de radicales libres, agentes de control de espuma, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de fluidez, detergentes, ajustadores de la viscosidad, y las mezclas de los mismos. De hecho, muchos de estos componentes opcionales no refrigerantes están encuadrados en una o más de estas categorías y pueden tener cualidades que se prestan por sí mismas para lograr una o más características de rendimiento.
50

En algunas realizaciones, uno o más componentes no refrigerantes están presentes en pequeñas cantidades con respecto a la composición en su conjunto. En algunas realizaciones, la cantidad de concentración del aditivo o aditivos en las composiciones que se desvelan es menos de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 5 por ciento en peso de la composición total. En algunas realizaciones de la presente invención, los aditivos están presentes en las composiciones que se desvelan en una cantidad entre aproximadamente un 0,1 por ciento en peso y aproximadamente un 5 por ciento en peso de la composición total o en una cantidad entre aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a un alrededor de un 3,5 por ciento en peso. El componente o componentes de aditivo seleccionado para la composición que se desvela se seleccionan en función
60

de la utilidad y/o los componentes del equipo individual o los requisitos del sistema.

Las composiciones que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno también puede comprender y/o se pueden usar en combinación con al menos un lubricante seleccionado entre el grupo que
5 consiste en polialquilenglicoles, ésteres de poliol, poliviniléteres, aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas.

Los lubricantes útiles incluyen los adecuados para su uso con aparatos de bomba de calor de alta temperatura. Entre estos lubricantes se encuentran los que se usan de forma convencional en aparatos de refrigeración por
10 compresión de vapor que usan refrigerantes de clorofluorocarbono. En una realización, los lubricantes comprenden los que se conocen habitualmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación por refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos de cadena recta y cadena de carbono ramificada, saturados), naftenos (es decir parafinas cíclicas) y compuestos aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos). En
15 una realización, los lubricantes comprenden los que se conocen habitualmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación por refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos de alquilos lineales y ramificados), parafinas sintéticas y naftenos, y poli(alfa)olefinas). Los lubricantes convencionales representativos son BVM 100 N disponible en el mercado (aceite mineral parafínico comercializado por BVA Oils), aceite mineral nafténico comercializado por Crompton Co. con las marcas comerciales Suniso® 3GS y Suniso® 5GS, aceite mineral nafténico comercializado por Pennzoil con la marca comercial Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico disponible en el mercado en Calumet Lubricants con la marca comercial Calumet® RO-30, alquilbenceno lineal disponible en el mercado en Shrieve Chemicals con las marcas comerciales Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500, y HAB 22 (alquilbenceno ramificado comercializado por Nippon Oil).

Los lubricantes útiles también pueden incluir los que se han diseñado para su uso con refrigerantes de hidrofurocarbono y son miscibles con refrigerantes de la presente invención bajo refrigeración por compresión y condiciones de funcionamiento del aparato de acondicionamiento de aire. Dichos lubricantes incluyen, pero no se limitan a, ésteres de poliol (POE) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG) tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), éteres de polivinilo. (PVE), y policarbonatos (PC).
25
30

Los lubricantes se seleccionan teniendo en cuenta los requisitos de un compresor dado y el entorno al que estará expuesto el lubricante.

Son de interés los lubricantes de alta temperatura con estabilidad a altas temperaturas. La temperatura más alta que alcanzará la bomba de calor determinará qué lubricantes se requieren. En una realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 50 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 75 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 100 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 125 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 150 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 155 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 175 °C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 200 °C.
35
40

Son de interés particular los lubricantes de polialfaolefina (POA) con estabilidad de hasta aproximadamente 200 °C y los lubricantes de éster de poliol (POE) con estabilidad a temperaturas de hasta aproximadamente 200 a 220 °C. También son de interés particular los lubricantes de perfluoropoliéter que tienen estabilidad a temperaturas de aproximadamente 220 a aproximadamente 350 °C. Los lubricantes de PFPE incluyen los que están disponibles en DuPont (Wilmington, DE) con la marca registrada Krytox®, tal como la serie XHT con estabilidad térmica de hasta aproximadamente 300 a 350 °C. Otros lubricantes de PFPE incluyen los que se comercializan con la marca registrada Demnum™ de Daikin Industries (Japón) con una estabilidad térmica de hasta aproximadamente 280 a 330 °C, y disponibles en Ausimont (Milán, Italia), con las marcas registradas Fomblin® y Galden® tales como los que están disponibles con la marca registrada Fomblin®-Y Fomblin®-Z con estabilidad térmica de hasta aproximadamente 220 a 260 °C.
45
50

Para la operación de ciclos que exponen el fluido de trabajo a altas temperaturas (por ejemplo, ciclos asociados a elevaciones de alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) serán ventajosas las formulaciones de fluido de trabajo (por ejemplo, fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno) y los lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con enfriamiento con aceite u otros enfoques de mitigación). Para la operación con elevación de alta temperatura, pueden ser preferentes la compresión de etapas múltiples con inyección de fluido entre etapas (por ejemplo, cuando parte del refrigerante líquido que sale del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) se expande a una presión intermedia entre las etapas de compresión para sobrecalentar al menos parcialmente los vapores que salen de la primera etapa de compresión). En una realización, las composiciones pueden comprender además de aproximadamente un 0,01 por ciento en peso a aproximadamente un 5 por ciento en peso de un estabilizante (por ejemplo, un eliminador de radicales libres, un eliminador de ácidos o un antioxidante) para evitar la degradación causada a altas temperaturas. Tales otros aditivos incluyen, entre otros, nitrometano, fenoles impedidos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos, o lactonas. Son de interés las composiciones en las que las
55
60
65

composiciones comprenden de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 3 por ciento en peso de un estabilizante. Se pueden usar estabilizantes individuales o combinaciones.

Opcionalmente, en otra realización, se pueden añadir ciertos aditivos de sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, según se desee, a los fluidos de trabajo que se describen en el presente documento para mejorar el rendimiento y la estabilidad del sistema. Estos aditivos son conocidos en el campo de la refrigeración y el acondicionamiento de aire, e incluyen, entre otros, agentes antidesgaste, lubricantes de presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de superficies metálicas, captadores de radicales libres y agentes de control de espuma. En general, estos aditivos pueden estar presentes en los fluidos de trabajo en pequeñas cantidades con respecto a la composición en su conjunto. Por lo general, se utilizan concentraciones de menos de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso a aproximadamente un 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan en función de los requisitos individuales del sistema. Estos aditivos incluyen miembros de la familia del triaril fosfato de aditivos de lubricidad de EP (presión extrema), tales como trifenil fosfatos butilados (BTPP), u otros ésteres de triaril fosfato alquilados, por ejemplo Syn-0-Ad 8478 de Akzo Chemicals, tricresil fosfatos y compuestos relacionados. Además, los dialquil ditiofosfatos metálicos (por ejemplo, dialquil ditiofosfato de zinc (o ZDDP); Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de productos químicos, se pueden usar en las composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos de lubricación de polihidroxiilo asimétricos, tales como Synergol TMS (International Lubricants). Del mismo modo, se pueden emplear estabilizantes tales como antioxidantes, secuestradores de radicales libres y secuestradores de agua. Los compuestos en esta categoría pueden incluir, pero no se limitan a, hidroxitolueno butilado (BHT), epóxidos, y las mezclas de los mismos. Los inhibidores de corrosión incluyen ácido dodecil succínico (DDSA), fosfato de amina (AP), oleoil sarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Los desactivadores de la superficie de metales incluyen areoxalil bis(bencilideno)hidrazida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoil)hidrazina, 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato, N,N'-(disalicilideno)-1,2-diaminopropano y ácido etilendiaminotetraacético y sus sales, y las mezclas de los mismos.

Son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 50 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 75 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 85 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 100 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 118 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas superiores a 137 °C. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 150 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 175 °C o superiores. También son de interés los estabilizantes que evitan la degradación a temperaturas de 200 °C o superiores.

Son de interés los estabilizantes que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotiofosfatos butilados, organofosfatos, fosfitos, aril alquil éteres, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido divinil tereftálico, ácido difenil tereftálico, líquidos iónicos, y las mezclas de los mismos. Los compuestos estabilizantes representativos incluyen, pero no se limitan a, tocoferol; hidroquinona; t-butil hidroquinona; monotiofosfatos; y ditiofosfatos, comercializados por Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en adelante "Ciba", con la marca comercial Irgalube® 63; ésteres de dialquiltiofosfato, comercializados por Ciba con las marcas comerciales Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotiofosfatos butilados, comercializados por Ciba con la marca registrada Irgalube® 232; fosfatos de amina, comercializados por Ciba con la marca comercial Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, comercializados por Ciba como Irgafos® 168; un fosfato tal como (Tris-(di-terc-butilfenilo), disponible en el mercado en Ciba con la marca registrada Irgafos® OPH; (fosfito de di-n-octilo); y difenilfosfito de iso-decilo, disponible en el mercado en Ciba con la marca registrada Irgafos® DDDP; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-dietoxibenceno; 1,3,5-trimetoxibenceno; d-limoneno; retinal; pineno; mentol; Vitamina A; terpineno; dipenteno; licopeno; betacaroteno; bornano; óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,2-butileno; n-butil glicidil éter; trifluorometiloxirano; 1,1-bis(trifluorometil)oxirano; 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)-oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etilhexiloxi)metil)-oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metanotiol (metilmercaptano); etanotiol (etilmercaptano); Coenzima A; ácido dimercaptosuccínico (DMSA); mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol)); cisteína (ácido (R)-2-amino-3-sulfanil-propanoico); lipoamida (1,2-ditioilano-3-pentanamida); 5,7-bis(1,1-dimetiletíl)-3-[2,3 (o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzo-furanona, disponible en el mercado en Ciba con la marca registrada Irganox® HP-136; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tiopropionato de dioctadecilo, comercializado por Ciba con la marca comercial Irganox® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de didodecilo, disponible en el mercado en Ciba con la marca comercial Irganox® PS 800; sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), disponible en el mercado en Ciba con la marca Tinuvin® 770; succinato de poli(N-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo, disponible en el mercado en Ciba con la marca Tinuvin® 622LD (Ciba); metil bis sebo amina; bis sebo amina; fenol alfa-naftilamina; bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil)silano (TTMSS); viniltrióxidosilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenobenceno; 2-clorobenzofenona; sulfuro de bencilo y fenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos; y otros.

También son de interés los estabilizantes de líquido iónico que comprenden al menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidas o tienen puntos de fusión por debajo de 100 °C. En otra realización, los estabilizantes de líquido iónico comprenden sales que contienen cationes seleccionados entre el grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolío; y aniones seleccionados entre el grupo que consiste en [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [HCF₂CF₂SO₃]⁻, [CF₃HFCCF₂SO₃]⁻, [HCCIFCF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [CF₃CO₂]⁻, y F⁻. Los estabilizantes de líquido iónico representativos incluyen emim BF₄ (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); bmim BF₄ (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio); emim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y bmim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos los cuales están disponibles en Fluka (Sigma-Aldrich).

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier método conveniente que incluye la mezcla o la combinación de las cantidades deseadas. En una realización de la presente invención, se puede preparar una composición por pesada de las cantidades de componentes deseadas y a continuación su combinación en un recipiente apropiado.

Métodos de bomba de calor

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la producción de calentamiento en una bomba de calor. El método comprende extraer calor de un fluido de trabajo, en un refrigerador de fluido de trabajo (que puede ser un condensador), produciendo de ese modo un fluido de trabajo enfriado; en el que dicho fluido de trabajo comprende (a) de un 1 a un 29 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 1 a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 9 a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano o una mezcla de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 a un 68 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de los mismos.

En una realización del método para producir calentamiento en una bomba de calor, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que hace funcionar el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 50 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 65 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 75 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 100 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 125 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 150 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 175 °C. En otra realización del método, el refrigerador de fluido de trabajo, donde se extrae el calor del fluido de trabajo, funciona a temperaturas superiores a aproximadamente 200 °C.

En ciertas realizaciones del método, el fluido de trabajo es un condensador. De ese modo, se proporciona un método para la producción de calentamiento en una bomba de calor que comprende la condensación de un fluido de trabajo de vapor que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno, en un condensador, para producir de ese modo un fluido de trabajo líquido. Son de interés los métodos en los que se condensa un fluido de trabajo de vapor que consiste esencialmente en difluorometano, pentafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano y E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, el fluido de trabajo consiste en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización, el fluido de trabajo consiste en difluorometano, pentafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización el fluido de trabajo contiene tanto 1,1,2,2-tetrafluoroetano como 1,1,1,2-tetrafluoroetano. En otra realización, el fluido de trabajo contiene tanto E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En este ciclo convencional, la presión del fluido de trabajo se mantiene por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo en la totalidad del ciclo completo.

Además, en otra realización, son deseables fluidos de trabajo de bajo GWP en el método para la producción de calentamiento en una bomba de calor. Son de interés los fluidos de trabajo que comprenden (a) de un 1 a un 29 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 1 a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 9 a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano o una mezcla de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 a un 68 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de los mismos, que tienen un GWP de menos de 1000 que son útiles en los métodos de la presente invención.

En otra realización, los fluidos de trabajo de uso en el método para la producción de calentamiento comprenden (a) de un 3 por ciento en peso a un 23 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 2 por ciento en peso a un 16 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 26 por ciento en peso a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 por ciento en peso a un 53 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, los fluidos de trabajo consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

- 5 En otra realización, los fluidos de trabajo de uso en el método para la producción de calentamiento comprenden (a) de un 10 por ciento en peso a un 28 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 6 por ciento en peso a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 16 por ciento en peso a un 25 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 38 por ciento en peso a un 58 por ciento en peso de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, los fluidos de trabajo consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 10 En otra realización, los fluidos de trabajo de uso en el método para la producción de calentamiento comprenden (a) de un 10-14 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 13-16 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 2-30 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y un 0-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) un 40-50 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, los fluidos de trabajo comprenden (a) un 11-13 por ciento en peso de difluorometano; (b) un 14-15 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) un 5-28 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y un 15-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y (d) un 44-46 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, los fluidos de trabajo consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 15
- 20 El método para la producción de calentamiento puede comprender además hacer pasar un primer medio de transferencia de calor a través del refrigerador de fluido de trabajo mediante el cual dicha extracción de calor del fluido de trabajo calienta el primer medio de transferencia de calor, y hacer pasar el primer medio de transferencia de calor calentado desde el refrigerador de fluido de trabajo a un cuerpo que se calienta.
- 25 En los métodos para la producción de calentamiento en una bomba de calor, un cuerpo que se calienta puede ser cualquier espacio, objeto, flujo de proceso o fluido que se pueda calentar. En una realización, un cuerpo que se calienta puede ser una habitación, un apartamento o un edificio, tal como un edificio de apartamentos, dormitorio universitario, casa adosada, u otra casa adjunta o casa unifamiliar, edificio de oficinas, supermercado, colegio o aula universitaria o edificios administrativos. En otra realización, el cuerpo que se calienta puede ser el habitáculo de un automóvil. Alternativamente, en otra realización, un cuerpo que se calienta puede ser un fluido de circuito secundario, medio de transferencia de calor o fluido de transferencia de calor.
- 30
- 35 En una realización, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo que se calienta es agua. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo que se calienta es aire para calefacción. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es un líquido de transferencia de calor industrial y el cuerpo que se calienta es una corriente de proceso químico. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo que se calienta es aire para el secado o deshumidificación.
- 40 En otra realización del método para la producción de calentamiento, el método comprende además la expansión del fluido de trabajo enfriado y el calentamiento del fluido de trabajo enfriado expandido en un calentador. En algunas realizaciones, en la que el fluido de trabajo enfriado se expande a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo, el calentador es un evaporador. De ese modo, en otra realización, el método para la producción de calentamiento comprende además la expansión del fluido de trabajo enfriado y el calentamiento del fluido de trabajo en un calentador de fluido de trabajo (que puede ser un evaporador), para producir de ese modo un vapor de fluido de trabajo.
- 45
- 50 En otra realización más, el método para la producción de calentamiento comprende además comprimir el vapor de fluido de trabajo en un compresor dinámico (por ejemplo, axial o centrífugo) o un compresor de desplazamiento positivo (por ejemplo, de movimiento alternativo, tornillo o espiral). La etapa de compresión puede comprimir el vapor del fluido de trabajo a una presión inferior o superior a la presión crítica del fluido de trabajo. Si la etapa de compresión comprime el fluido de trabajo desde una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo a una presión por encima de la presión crítica del fluido de trabajo, entonces el ciclo se puede denominar ciclo transcrito.
- 55 En una realización, el calentamiento se produce en una bomba de calor que comprende dicho refrigerador de fluido de trabajo, comprendiendo además hacer pasar un primer medio de transferencia de calor para que se caliente a través de dicho refrigerador de fluido de trabajo, calentando de ese modo el primer medio de transferencia de calor. En una realización, el primer medio de transferencia de calor es aire, y pasa del refrigerador de fluido de trabajo a un espacio para que se caliente. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es una parte de una corriente de proceso, y se pasa desde el refrigerador de fluido de trabajo de vuelta al proceso.
- 60
- 65 En algunas realizaciones, el primer medio de transferencia de calor se puede seleccionar entre agua o glicol (tal como etilenglicol o propilenglicol). De interés particular es una realización en la que el primer medio de transferencia de calor es agua que extrae calor de un cuerpo que se enfría tal como aire para el enfriamiento de espacios.

proceso, tales como columnas de destilación. En otra realización, un medio de transferencia de calor puede ser un líquido de transferencia de calor industrial, en el que el cuerpo que se calienta es una corriente de proceso químico, incluyendo equipos de proceso tales como reactores químicos, secadores, cristalizadores, evaporadores, calderas y bombas de líquidos. Son de interés los líquidos industriales de transferencia de calor, incluyendo los líquidos iónicos, diversas soluciones salinas tales como cloruro de calcio o cloruro de sodio acuoso, glicoles tales como propilenglicol o etilenglicol, metanol, amoníaco, tricloroetileno, d-limoneno, cloruro de metileno y otros medios de transferencia de calor tales como los que se enumeran en la sección 4 del Manual de la ASHRAE de 2006 sobre refrigeración.

En una realización de este método, el fluido de trabajo se calienta en un calentador de fluido de trabajo (que puede ser un evaporador) mediante un segundo medio de transferencia de calor para formar un fluido de trabajo calentado. El segundo medio de transferencia de calor es un líquido caliente, tal como agua, que se transporta al calentador de fluido de trabajo desde una fuente de calor a baja temperatura. El segundo medio caliente de transferencia de calor se enfría en el calentador de fluido de trabajo y vuelve a la fuente de calor de baja temperatura o se hace pasar a un cuerpo que se enfría, tal como un edificio. El fluido de trabajo calentado se comprime en un compresor para producir un fluido de trabajo a alta presión. El fluido de trabajo a alta presión se enfría a continuación en un refrigerador de fluido de trabajo mediante un primer medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado traído desde las proximidades de un cuerpo que se calienta (disipador de calor). En este método, también se puede usar una bomba de calor para calentar agua doméstica o de servicio o una corriente de proceso. En este método, también se puede usar una bomba de calor para calentar agua para calefacción urbana. En otra realización, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de ese modo una temperatura de refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador, cuando se usa en un ciclo subcrítico) superior a aproximadamente 50 °C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de ese modo una temperatura de refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) por encima de aproximadamente 75 °C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de ese modo una temperatura de refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) por encima de aproximadamente 100 °C.

En otra realización del método para la producción de calentamiento, se hace pasar un fluido de trabajo líquido a un calentador de fluido de trabajo (que puede ser un evaporador cuando se usa en un ciclo subcrítico) en el que se calienta mediante un segundo medio de transferencia de calor líquido que se evapora para producir un vapor de fluido de trabajo calentado. El segundo medio líquido de transferencia de calor se enfría calentando el fluido de trabajo y se hace pasar desde el calentador de fluido de trabajo a una fuente de calor de baja temperatura o un cuerpo que se enfría. El vapor de fluido de trabajo calentado se comprime en un compresor para producir un vapor de fluido de trabajo de alta presión. El vapor del fluido de trabajo a alta presión se enfría a continuación en un refrigerador de fluido de trabajo mediante un primer medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado traído desde las proximidades de un cuerpo que se calienta (disipador de calor) para formar de ese modo un líquido fluido de trabajo enfriado. En este método, también se puede usar una bomba de calor para calentar agua doméstica o de servicio o una corriente de proceso. En este método, también se puede usar una bomba de calor para calentar agua para calefacción urbana. En otra realización, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene una temperatura del condensador superior a aproximadamente 50 °C. En otra realización, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de ese modo una temperatura de refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) superior a aproximadamente 75 °C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de ese modo una temperatura de refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) por encima de aproximadamente 100 °C.

En una realización del método para la producción de calefacción, la bomba de calor incluye un compresor que es un compresor de desplazamiento dinámico o positivo. Los compresores dinámicos incluyen compresores axiales y centrífugos. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen de movimiento alternativo, tornillo y desplazamiento.

El ciclo de calentamiento convencional que se ha descrito anteriormente en el que la presión del fluido de trabajo no excede la presión crítica del fluido de trabajo se puede denominar ciclo de calentamiento subcrítico. En un ciclo de calentamiento subcrítico, el líquido de trabajo líquido se evapora en el evaporador (un intercambiador de calor o calentador de fluido de trabajo) y se condensa en el condensador (un intercambiador de calor diferente o un enfriador de fluido de trabajo), haciendo de ese modo que se produzca una transición entre líquido y vapor de trabajo de forma repetida a medida que se repite el ciclo.

En un ciclo de calentamiento transcrito, el fluido de trabajo que se usa en el ciclo recibe calor (o se puede decir que se calienta) a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo al evaporarse en un calentador de fluido de trabajo (correspondiente al evaporador de un ciclo subcrítico). El vapor del fluido de trabajo se comprime a continuación a una presión mayor que la presión crítica del fluido de trabajo y a continuación se enfría sin condensación en un enfriador de fluido de trabajo (correspondiente al condensador en un ciclo subcrítico) liberando de ese modo calor para producir un fluido de trabajo enfriado. La presión de este fluido de trabajo enfriado se reduce por debajo de su presión crítica. De ese modo, la presión del fluido de trabajo excede su presión crítica durante solo una parte de (pero no durante todo) el ciclo.

Un ciclo de calentamiento supercrítico opera a presiones superiores a la presión crítica del fluido de trabajo durante todo el ciclo y comprende los siguientes pasos: compresión del fluido de trabajo, enfriamiento, expansión y calentamiento.

5 En otra realización de la invención, se proporciona un método para la producción de calentamiento en una bomba de calor en la que el calor se intercambia entre al menos dos etapas de calentamiento en cascada. El método comprende absorber calor en un primer fluido de trabajo a una temperatura inferior seleccionada en una primera etapa de calentamiento en cascada y transferir este calor a un segundo fluido de trabajo desde una segunda etapa de calentamiento en cascada que expulsa calor a una temperatura de fluido de trabajo más alta; en la que al menos uno del primer fluido de trabajo o el segundo fluido de trabajo comprende una composición que contiene difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. Los sistemas de bomba de calor de etapas múltiples (o sistemas de bomba de calor en cascada) permiten elevar el calor a baja temperatura a niveles más altos aumentando el calor a través de más de un ciclo o etapa en cascada.

15 La temperatura máxima posible de funcionamiento del refrigerador de fluido de trabajo (o condensador) depende de las propiedades del fluido de trabajo utilizado (por ejemplo, la temperatura a la que la tasa de descomposición química, isomerización u otro cambio químico del fluido se convierte en inaceptablemente alta; la temperatura crítica del fluido; la presión de saturación del fluido), así como de ciertas limitaciones del equipo (por ejemplo, la presión máxima de trabajo de diseño o temperatura máxima de descarga permitida del compresor). Las presentes composiciones podrían permitir elevar la temperatura del calor suministrado en el enfriador de fluido (por ejemplo, el condensador) de bombas de calor diseñadas originalmente para funcionar con otros fluidos de trabajo que tienen temperaturas críticas más bajas o presiones más altas, tales como HCFC-22, R-410A, R-407C, o HFC-134a.

De acuerdo con la presente invención, es posible reemplazar un fluido de trabajo de bomba de calor de alta temperatura (por ejemplo, en un sistema diseñado originalmente para dicho fluido de trabajo de bomba de calor de alta temperatura) con un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. De ese modo, se proporciona un método para reemplazar el fluido de trabajo HCFC-22, R-410A, R-407C, HFC-134a, o CFC-12 en una bomba de calor de alta temperatura diseñada para dicho fluido de trabajo que proporciona un fluido de trabajo de reemplazo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización, el método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización, el método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En una realización del método para reemplazar HCFC-22, R-410A, R-407C, HFC-134a, o CFC-12, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene un refrigerador o condensador de fluido de trabajo que opera a una temperatura por encima de aproximadamente 50 °C. En otra realización del método, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene un refrigerador o condensador de fluido de trabajo que opera a una temperatura por encima de aproximadamente 75 °C. En otra realización del método, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene un refrigerador o condensador de fluido de trabajo que opera a una temperatura por encima de aproximadamente 100 °C.

En una realización, se proporciona un método para el suministro simultáneo de calentamiento y refrigeración en un sistema de bomba de calor en cascada. En una realización, el método comprende proporcionar una etapa en cascada a baja temperatura (o etapa inferior) que contiene un fluido de trabajo seleccionado entre el grupo que consiste en HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFO-1234ze-E, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-134a, HFC-134, HFC-152a, HFC-245cb, propileno, propano, ciclopropano, CO₂, NH₃ y sus mezclas; y proporcionar una etapa en cascada a alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno de la presente invención; en el que dicha etapa en cascada a baja temperatura y dicha etapa en cascada a alta temperatura están en contacto térmico.

En otra realización, el método comprende proporcionar una etapa en cascada a baja temperatura (etapa inferior) que contiene un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno de la presente invención, y proporcionar una etapa en cascada a alta temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado entre el grupo que consiste en isobutano, n-butano, neopentano, ciclobutano, isopentano, n-pentano, ciclopentano, HCFO-1233xf, HC-FO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HFC-245cb, HFC-134, HFC-227ca, HFC-227ea, HFC-236ca, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-356mff, HFC-245ca, HFC-245ea, HFC-365mfc, HFC-43-10mee, HFE-7000, HFE- E347mcc, HFO-1225ye-E, HFO-1234yc, HFO-1234ye-E, HFO-1336mcyf, HFO-1243yf, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1234ze-E, HFO-1438mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1243ye-E, HFO-1438mzz-Z y sus mezclas; en el que dicha etapa en cascada a baja temperatura y dicha etapa en cascada a alta temperatura están en contacto térmico.

De acuerdo con la presente invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno en un sistema diseñado originalmente como refrigerador que usa un fluido de trabajo de refrigerador convencional (por ejemplo, un refrigerador que usa HFC-134a o HCFC- 22 o HFC-245fa) para convertir el sistema en un sistema de bomba de calor. Por ejemplo, se puede reemplazar un fluido de trabajo de refrigerador convencional en un sistema de refrigerador existente con un fluido de trabajo que

comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno para lograr este fin.

5 De acuerdo con la presente invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno en un sistema diseñado originalmente como refrigerador que usa un fluido de trabajo de enfriador que contiene un HFO (por ejemplo, HFO-1234yf o E-HFO- 1234ze) para convertir el sistema en un sistema de bomba de calor. Por ejemplo, se puede reemplazar un fluido de trabajo de refrigerador que contiene un HFO en un sistema de refrigerador existente con un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno para lograr este fin.

10 De acuerdo con la presente invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno en un sistema diseñado originalmente como un sistema de bomba de calor de calefacción de confort (es decir, baja temperatura o residencial) que usa un fluido de trabajo de bomba de calor de calentamiento de confort convencional (por ejemplo, una bomba de calor que utiliza HFC-134a, HCFC-22, R-410A o R-407C,) con el fin de convertir el sistema en un sistema de bomba de calor de alta temperatura con temperaturas de condensador de aproximadamente 50 °C o superiores. Por ejemplo, se puede reemplazar un fluido de trabajo de bomba de calor de calentamiento de confort convencional en un sistema de bomba de calor de calentamiento de confort existente con un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno para lograr este fin.

20 Un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno puede permitir el diseño y la operación de bombas de calor dinámicas (por ejemplo, centrífugas) o de desplazamiento positivo (por ejemplo, de tornillo o desplazamiento) para mejorar el calor disponible a bajas temperaturas para satisfacer las demandas de calentamiento a temperaturas más altas. El calor disponible a baja temperatura se suministraría al evaporador y el calor a alta temperatura se extraería en el condensador. Por ejemplo, podría estar disponible calor residual para que se suministre al evaporador de una bomba de calor que funciona a 25 °C en un lugar (por ejemplo, un hospital) donde el calor del condensador, que funcione a 85 °C, se podría usar para calentar agua (por ejemplo para calefacción hidrónica u otro servicio).

30 En algunos casos, el calor puede estar disponible de otras fuentes diversas (por ejemplo, calor residual de corrientes de proceso, calor geotérmico o calor solar) a temperaturas más altas que las sugeridas anteriormente, mientras que puede ser necesario calentar a temperaturas aún más altas. Por ejemplo, el calor residual puede estar disponible a 75 °C mientras que puede ser necesario el calentamiento a 130 °C para una aplicación industrial. El calor a temperatura más baja se podría suministrar al calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, un evaporador) de una bomba de calor dinámica (por ejemplo, una centrífuga) o de desplazamiento positivo para que se eleve a la temperatura deseada de 130 °C y se entregue en el refrigerador de fluido de trabajo.

Métodos de acondicionamiento de aire

40 En una realización, se proporciona un método para la producción de refrigeración que comprende la evaporación de una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno en la vecindad de un cuerpo que se enfría y después de eso la condensación de dicha composición. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es particularmente útil en regiones en las que la temperatura ambiente puede exceder de al menos 35 °C.

45 En las áreas geográficas con altas temperaturas ambientales, en las que el aire acondicionado se convierte en esencial, son deseables composiciones refrigerantes con altas temperaturas críticas y alta estabilidad térmica. Los refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC) disponibles en la actualidad, tales como R-410A, R-407C o R-32, tienen temperaturas críticas relativamente bajas. En consecuencia, estos refrigerantes no funcionan bien en ambientes calurosos. La eficacia energética de un refrigerante disminuye generalmente a medida que la temperatura de condensación se aproxima a la temperatura crítica del refrigerante durante el funcionamiento a altas temperaturas ambiente. Además, R-32 es un gas inflamable de Clase 2L de acuerdo con la ASHRAE (Sociedad Americana de Ingenieros de Calefacción, Refrigeración y Aire Acondicionado) sujeto a limitaciones de uso para ciertas aplicaciones en ciertas regiones impuestas por los códigos actuales de construcción y seguridad. En climas cálidos, R-22 ha seguido siendo la opción de refrigerante para muchas aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración, ya que no es inflamable y tiene una temperatura crítica más alta, por lo que ofrece una mayor capacidad de refrigeración y una mayor eficacia energética en climas cálidos en comparación con R- 410A o R-32. Sin embargo, R-22 es una sustancia que agota el ozono de acuerdo con el Protocolo de Montreal para reducir el agotamiento del ozono. Como tal, el R-22 ha sido regulado y legislado para su eliminación gradual de fabricación para uso en acondicionamiento de aire y refrigeración. Hay interés en encontrar un refrigerante con el GWP directo más bajo posible, pero que cumpla con los requisitos básicos de seguridad de no inflamabilidad y baja toxicidad y que también funcione bien en regiones de clima cálido (o alta temperatura ambiente).

65 En el método para la producción de refrigeración, el cuerpo que se enfría se puede definir como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo para el cual es deseable proporcionar refrigeración. Algunos ejemplos incluyen espacios, abiertos o cerrados, que requieren refrigeración, tales como una residencia, tales como un apartamento o un edificio de apartamentos, un dormitorio universitario, una casa adosada u otra casa adjunta, o una vivienda unifamiliar; o el

cuerpo que se enfría puede ser cualquier otro edificio, tal como un edificio de oficinas, supermercado, colegio o aula universitaria o edificios administrativos.

- 5 En otra realización, se proporciona un método para la producción de acondicionamiento de aire a altas temperaturas ambientales. El método comprende la evaporación de una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno y después de eso la condensación de dicha composición. El método es particularmente útil en regiones en las que las temperaturas ambientales pueden exceder de 35 °C o más.
- 10 En otra realización, se proporciona un método para el reemplazo de HCFC-22 en un aparato de acondicionamiento de aire a alta temperatura ambiente que comprende proporcionar una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno a dicho aparato. El método de reemplazo de HCFC-22 es particularmente útil en regiones en las que las temperaturas ambientales pueden exceder de 35 °C o más.
- 15 Del mismo modo, en algunas aplicaciones de acondicionamiento de aire industrial se debe liberar calor a entornos de alta temperatura ambiental. Se ha usado HCFC-124 como fluido de trabajo en tales aplicaciones. HCFC-124 también está controlado de acuerdo con el protocolo de Montreal como sustancia que agota la capa de ozono y son deseables reemplazos que sean más sostenibles medioambientalmente. De ese modo, se proporciona un método para el reemplazo de HCFC-124 en un aparato de acondicionamiento de aire industria, que comprende la provisión de una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno a dicho aparato. El método de reemplazo de HCFC-124 es particularmente útil en regiones en las que las temperaturas ambientales pueden exceder de 35 °C o más.
- 20 En otra realización, el método para la producción de refrigeración y el método para el reemplazo de HCFC-22 o HCFC-124 son útiles para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 40 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 45 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 50 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 55 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 60 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 35-50 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 35-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 40-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 45-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 50-60 °C.

Sistemas de transferencia de calor

- 40 En una realización, se proporciona un sistema de transferencia de calor. El sistema de transferencia de calor comprende un evaporador, compresor, refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) y un dispositivo de expansión; y dicho sistema de transferencia de calor contiene una composición que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización, el sistema de transferencia de calor contiene una composición que consiste esencialmente de difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización, el sistema de transferencia de calor contiene una composición que consiste en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno.
- 50 En una realización, el sistema de transferencia de calor es un aparato de bomba de calor. En una realización, el sistema de transferencia de calor es una bomba de calor de alta temperatura. Las bombas de calor de alta temperatura pueden producir temperaturas máximas de funcionamiento del refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) superiores a aproximadamente 50 °C.
- 55 En una realización de la presente invención se proporciona un aparato de bomba de calor de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. También son de interés las realizaciones en las que el fluido de trabajo consiste esencialmente en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. También son de interés las realizaciones en las que el fluido de trabajo consiste en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno.
- 60 Una bomba de calor es un tipo de aparato para producir calentamiento y/o refrigeración. La bomba de calor comprende un calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, un evaporador), un compresor, un enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) y un dispositivo de expansión. Un fluido de trabajo circula a través de estos componentes en un ciclo repetitivo. El calentamiento se puede producir en el refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) donde la energía (en forma de calor) se extrae del fluido de trabajo a medida que se enfría para formar fluido de trabajo enfriado. Se puede producir la refrigeración en el calentador del fluido de trabajo (por ejemplo, un evaporador) donde se absorbe energía para calentar (principalmente, evaporar) el fluido de trabajo para
- 65

formar un fluido de trabajo calentado (principalmente un vapor de fluido de trabajo). La realización en la que el fluido de trabajo se condensa y evapora se puede denominar ciclo subcrítico y un aparato utilizado para dicho ciclo subcrítico incluye un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión como se ha descrito anteriormente.

5 En un ciclo de calentamiento transcrito, el líquido del fluido de trabajo utilizado en el ciclo recibe calor en un evaporador y se evapora a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo. A continuación, el vapor del fluido de trabajo calentado se comprime a una presión por encima de su presión crítica. El fluido de trabajo
10 ingresa a continuación en el refrigerador de fluido de trabajo en forma de un fluido por encima de su presión crítica y se enfría (sin condensación) para producir un fluido de trabajo enfriado. Después de que el fluido de trabajo enfriado haya salido del refrigerador, su presión se reduce a una presión por debajo de su presión crítica. El fluido de trabajo en un ciclo transcrito, por lo tanto, está a una presión más alta que su presión crítica para una parte del ciclo y a una presión más baja que su presión crítica para otra parte del ciclo.

15 En un ciclo de calentamiento supercrítico, el fluido de trabajo utilizado en el ciclo recibe calor en un calentador a una presión más alta que la presión crítica del fluido de trabajo. El fluido de trabajo se comprime a una presión aún mayor y se enfría en un refrigerador de fluido de trabajo, liberando de ese modo calor. A continuación, la presión del fluido de trabajo se reduce a la presión del calentador y, por lo tanto, la presión del fluido de trabajo permanece más alta que la presión crítica del fluido de trabajo. De ese modo, la presión del fluido de trabajo permanece más alta que
20 su presión crítica durante todo el ciclo supercrítico.

Las bombas de calor pueden incluir evaporadores inundados, una realización de los cuales se muestra en la Figura 1, o evaporadores de expansión directa, una realización de los cuales se muestra en la Figura 2.

25 Las bombas de calor pueden utilizar compresores de desplazamiento positivo o compresores dinámicos. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen compresores alternantes, de tornillo y de desplazamiento. Son de interés las bombas de calor que utilizan compresores de tornillo. Los compresores dinámicos incluyen compresores axiales y centrífugos. También son de interés las bombas de calor que utilizan compresores centrífugos.

30 Las bombas de calor residenciales se utilizan para producir aire caliente para calentar una residencia o viviendas (incluyendo viviendas unifamiliares o viviendas múltiples adosadas) y producen temperaturas máximas de funcionamiento de condensador de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C.

Son de interés las bombas de calor de alta temperatura que se pueden usar para calentar aire, agua, otro medio de
35 transferencia de calor o alguna parte de un proceso industrial, tal como una pieza de equipo, área de almacenamiento o flujo de proceso. Estas bombas de calor de alta temperatura pueden producir temperaturas máximas de funcionamiento del refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) superiores a aproximadamente 50 °C. La temperatura de funcionamiento máxima del refrigerador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) que se puede lograr en una bomba de calor de alta temperatura dependerá del fluido de
40 trabajo utilizado. La temperatura de funcionamiento máxima del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) está limitada por las características de ebullición normales del fluido de trabajo y también por la presión a la que se diseña el compresor de la bomba de calor para elevar la presión del fluido de trabajo de vapor. La presión de trabajo de diseño máxima permitida también limita la temperatura de funcionamiento máxima para cualquier fluido de trabajo utilizado en la bomba de calor.

45 Son de interés particular las bombas de calor de alta temperatura que funcionan a temperaturas de enfriamiento de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) de al menos aproximadamente 50 °C. Las composiciones que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno permiten el diseño y la operación de bombas de calor centrífugas o de desplazamiento positivo, operadas a temperaturas de refrigeración
50 de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) comparables a, o más altas que, las accesibles con numerosos fluidos de trabajo en uso en la actualidad. Son de interés las realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno operados a temperaturas de refrigeración de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) de hasta aproximadamente 65 °C. También son de interés las realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno operados a temperaturas de refrigeración de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) de hasta aproximadamente 75 °C. También son de interés las realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno operados a temperaturas de refrigeración de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) de hasta aproximadamente 100 °C. También son de interés las realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno operados a temperaturas de refrigeración de fluido de trabajo de hasta aproximadamente 125 °C. También son de interés las realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno operados a temperaturas de refrigeración de fluido de trabajo de hasta aproximadamente 150 °C. También son de interés las bombas de calor que se utilizan para producir simultáneamente calentamiento y refrigeración. Por ejemplo, una sola unidad de bomba
60 de calor puede producir agua caliente para uso doméstico y también puede producir refrigeración para el acondicionamiento de aire de confort en verano.

- Las bombas de calor, que incluyen un evaporador tanto inundado como de expansión directa, se pueden acoplar a un sistema de manipulación y distribución de aire para proporcionar acondicionamiento de aire de confort (refrigeración y deshumidificación del aire) y/o calentamiento a las residencias (viviendas unifamiliares o adosadas) y grandes edificios comerciales, incluyendo hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares. En otra realización, se pueden utilizar bombas de calor de alta temperatura para calentar agua. En otra realización, las bombas de calor de alta temperatura se pueden usar para calentar edificios residenciales multifamiliares (por ejemplo, edificios de apartamentos de gran altura).
- Para ilustrar la forma en la que funcionan las bombas de calor de alta temperatura, se hace referencia a las Figuras. Una bomba de calor de tipo evaporador inundado se muestra en la Figura 1. En esta bomba de calor, entra un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido caliente, que comprende agua, y, en algunas realizaciones, aditivos u otros medios de transferencia de calor, tales como un glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol). La bomba de calor transporta calor desde una fuente de baja temperatura, tal como un sistema de manipulación de aire del edificio o agua calentada desde condensadores de una planta refrigeradora que fluye hacia la torre de enfriamiento, que se muestra entrando en la flecha 3, a través de un haz de tubos o bobina 9, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El segundo medio caliente de transferencia de calor se suministra al evaporador, donde se enfría con un fluido de trabajo líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador. El fluido de trabajo líquido se evapora a una temperatura más baja que el segundo medio caliente de transferencia de calor que fluye a través del haz de tubos o bobina 9. El segundo medio enfriado de transferencia de calor vuelve a circular a la fuente de calor de baja temperatura como se muestra en la flecha 4, a través de una parte de retorno del haz de tubos o bobina 9. El fluido de trabajo líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador 6 de la Figura 1, se vaporiza y arrastra a un compresor 7, lo que aumenta la presión y la temperatura del vapor de fluido de trabajo. El compresor comprime este vapor de fluido de trabajo para que se pueda condensar en un condensador 5 a una presión y temperatura más altas que la presión y la temperatura del vapor de fluido de trabajo cuando sale del evaporador. Un primer medio de transferencia de calor entra en el condensador a través de un haz de tubos o bobina 10 en el condensador 5 desde un lugar donde se proporciona calor a alta temperatura ("disipador de calor") tal como un calentador de agua doméstico o de servicio o un sistema de calefacción hidrónico en la flecha 1 de la Figura 1. El primer medio de transferencia de calor se calienta en el proceso y regresa a través de un haz de tubos de retorno o bobina 10 y la flecha 2 al disipador de calor. Este primer medio de transferencia de calor enfría el vapor del fluido de trabajo en el condensador y hace que el vapor se condense en líquido de trabajo líquido, de modo que haya líquido de trabajo líquido en la parte inferior del condensador tal como se muestra en la Figura 1. El fluido de trabajo líquido condensado en el condensador fluye de regreso al evaporador a través de un dispositivo de expansión 8, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo de expansión 8 reduce la presión del fluido de trabajo líquido, y convierte el fluido de trabajo líquido parcialmente en vapor, es decir, el fluido de trabajo líquido se evapora instantáneamente cuando la presión cae entre el condensador y el evaporador. La evaporación instantánea enfría el fluido de trabajo, es decir, tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor del fluido de trabajo a la temperatura saturada a la presión del evaporador, de modo que tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor del fluido de trabajo estén presentes en el evaporador.
- Mientras que la descripción de la Figura 1 anterior se refiere a ciclos de bomba de calor subcríticos, las realizaciones en las que el ciclo es un ciclo de bomba de calor transcrito o un ciclo de bomba de calor supercrítico están destinadas a entrar dentro del ámbito de la presente invención. En un ciclo transcrito, el condensador se reemplazaría por un refrigerador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se enfriaría en el refrigerador sin condensación. En un ciclo supercrítico, el condensador se reemplazaría con un refrigerador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se enfriaría en el refrigerador sin condensación; y además el evaporador se reemplazaría con un calentador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se calentaría en el calentador sin evaporación. En algunas realizaciones, el vapor de fluido de trabajo se comprime a un estado supercrítico y el recipiente 5 de la Figura 1 representa un refrigerador de gas donde el vapor del fluido de trabajo se enfría a estado líquido sin condensación.
- En algunas realizaciones, el segundo medio de transferencia de calor que se usa en el aparato representado en la Figura 1 es agua fría que regresa de un edificio en el que se proporciona aire acondicionado o algún otro cuerpo que se enfría. Se extrae calor del segundo medio de transferencia de calor de retorno al evaporador 6 y el segundo medio de transferencia de calor enfriado se devuelve al edificio u otro cuerpo que se enfría. En esta realización, el aparato representado de la Figura 1 funciona para enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor que proporciona refrigeración a un cuerpo que se enfría (por ejemplo, el aire del edificio) y calienta el primer medio de transferencia de calor que proporciona calentamiento a un cuerpo que se calienta (por ejemplo, agua doméstica o de servicio o un flujo de proceso).
- Se entiende que el aparato representado en la Figura 1 puede extraer calor en el evaporador 6 desde una amplia diversidad de fuentes de calor, incluyendo energía solar, geotérmica y calor residual y suministrar calor desde el condensador 5 a una amplia gama de disipadores de calor.
- Una realización de una bomba de calor de expansión directa se ilustra en la Figura 2. En la bomba de calor que se ilustra en la Figura 2, el segundo medio líquido de transferencia de calor, que es un líquido caliente, tal como agua tibia, entra en un evaporador 6' por la entrada 14. El fluido de trabajo en su mayor parte líquido (con una pequeña

cantidad de vapor de fluido de trabajo) entra en una bobina 9' en el evaporador en la flecha 3' y se evapora. Como resultado, el segundo medio líquido de transferencia de calor se enfría en el evaporador, y un segundo medio líquido de transferencia de calor enfriado sale del evaporador por la salida 16, y se envía a una fuente de calor de baja temperatura (por ejemplo, agua caliente que fluye a una torre de enfriamiento). El vapor de fluido de trabajo sale del evaporador en la flecha 4' se envía a un compresor 7', donde se comprime y sale en forma de vapor de fluido de trabajo a alta temperatura y alta presión. Este vapor de fluido de trabajo entra en un condensador 5' a través de una bobina de condensador o haz de tubos 10' en 1'. El vapor del fluido de trabajo se enfría mediante un primer medio líquido de transferencia de calor, tal como agua, en el condensador y se convierte en líquido. El primer medio líquido de transferencia de calor entra en el condensador a través de la entrada 20 del medio de transferencia de calor del condensador. El primer medio líquido de transferencia de calor extrae calor del vapor del fluido de trabajo de condensación, que se convierte en fluido de trabajo líquido, y esto calienta el primer medio líquido de transferencia de calor en el condensador. El primer medio líquido de transferencia de calor sale del condensador a través de la salida 18 del medio de transferencia de calor del condensador. El fluido de trabajo condensado sale del condensador a través de la bobina inferior o haz de tubos 10' como se muestra en la Figura 2 y fluye a través de un dispositivo de expansión 12, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo de expansión 12 reduce la presión del fluido de trabajo líquido. Una pequeña cantidad de vapor, producida como resultado de la expansión, entra en el evaporador con el líquido de trabajo líquido a través de la bobina 9' y el ciclo se repite.

En algunas realizaciones, el vapor de fluido de trabajo se comprime a un estado supercrítico y el recipiente 5' de la Figura 2 representa un refrigerador de gas en el que el vapor del fluido de trabajo se enfría a estado líquido sin condensación.

En algunas realizaciones, el segundo medio de transferencia de calor que se usa en el aparato representado en la Figura 2 es agua fría que regresa de un edificio en el que se proporciona aire acondicionado o algún otro cuerpo que se enfría. Se extrae calor del segundo medio de transferencia de calor de retorno en el evaporador 6' y el segundo medio de transferencia de calor enfriado se devuelve al edificio u otro cuerpo que se enfría. En esta realización, el aparato representado en la Figura 2 tienen la función de enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor que proporciona refrigeración a un cuerpo que se enfría (por ejemplo, el aire del edificio) y calienta el primer medio de transferencia de calor que proporciona calentamiento a un cuerpo que se calienta (por ejemplo, agua doméstica o de servicio o un flujo de proceso) .

Se ha de entender que el aparato representado en la Figura 2 puede extraer calor en el evaporador 6' desde una amplia diversidad de fuentes de calor, incluyendo energía solar, geotérmica y calor residual y suministrar calor desde el condensador 5' a una amplia gama de disipadores de calor.

Los compresores útiles en la presente invención incluyen compresores dinámicos. A modo de ejemplo, los compresores dinámicos son compresores centrífugos. Un compresor centrífugo utiliza elementos giratorios para acelerar el fluido de trabajo de forma radial, y por lo general incluye un impulsor y un difusor alojado en una carcasa. Los compresores centrífugos generalmente toman fluido de trabajo en el ojo del impulsor, en la entrada central de un impulsor giratorio, y lo aceleran de forma radial hacia el exterior. Se produce un cierto aumento de la presión estática en la sección del impulsor, pero la mayor parte del aumento de la presión se produce en la sección del difusor, donde la velocidad se convierte en presión. Cada conjunto impulsor-difusor es una etapa de compresor. Los compresores centrífugos se construyen con 1 a 12 o más etapas de compresores, dependiendo de la presión final deseada y el volumen de refrigerante que se maneja.

La proporción de presión, o proporción de compresión, de un compresor es la proporción de la presión de descarga absoluta con respecto a la presión de entrada absoluta. La presión suministrada por un compresor centrífugo es prácticamente constante en un intervalo de capacidades relativamente amplio. La presión que puede desarrollar un compresor centrífugo depende de la velocidad de la punta del impulsor. La velocidad de la punta es la velocidad del impulsor medida en sus puntas relacionadas con el diámetro del impulsor y sus revoluciones por minuto. La velocidad de punta requerida en una aplicación específica depende del trabajo del compresor requerido para elevar el estado termodinámico del fluido de trabajo desde el evaporador hasta las condiciones del condensador. La capacidad de flujo volumétrico de los compresores centrífugos está determinada por el tamaño de los pasos a través del impulsor. Esto hace que el tamaño del compresor sea más dependiente de la presión requerida que la capacidad de flujo volumétrico requerida.

También son de interés como ejemplos de compresores dinámicos los compresores axiales. Un compresor en el que el fluido entra y sale en la dirección axial se denomina compresor de flujo axial. Los compresores axiales son compresores giratorios basados en palas de perfil aerodinámico en los que el fluido de trabajo fluye principalmente en paralelo al eje de rotación. Esto está en contraste con otros compresores giratorios, tales como los compresores centrífugos o de flujo mixto, en los que el fluido de trabajo puede entrar axialmente pero tendrá un componente radial significativo al salir. Los compresores de flujo axial producen un flujo continuo de gas comprimido, y tienen los beneficios de altas eficacia es y una gran capacidad de flujo másico, en particular con respecto a su sección transversal. Sin embargo, requieren diversas filas de perfiles para lograr grandes aumentos de presión, lo que los hace complejos y costosos en comparación con otros diseños.

Los compresores útiles en la presente invención también incluyen compresores de desplazamiento positivo. Los compresores de desplazamiento positivo atraen vapor a una cámara, y la cámara disminuye en volumen para comprimir el vapor. Después de comprimirse, el vapor se expulsa de la cámara al disminuir aún más el volumen de la cámara a cero o casi cero.

5 Son de interés como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores alternativos. Los compresores alternativos utilizan pistones accionados por un cigüeñal. Pueden ser estacionarios o portátiles, pueden ser simples o de múltiples etapas, y se pueden accionar mediante motores eléctricos o motores de combustión interna. Los pequeños compresores alternativos de 5 a 30 CV (3,7 a 22,5 kW) se ven en aplicaciones de automoción
10 y son por lo general para servicio intermitente. Los compresores alternativos más grandes de hasta 100 CV (75 kW) se encuentran en grandes aplicaciones industriales. Las presiones de descarga pueden variar de presión baja a muy alta (superior a 5000 psi o 35 MPa).

15 También son de interés como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de tornillo. Los compresores de tornillo utilizan dos tornillos helicoidales giratorios de desplazamiento positivo de malla para forzar el gas a un espacio más pequeño. Los compresores de tornillo son generalmente para operación continua en aplicaciones comerciales e industriales y pueden ser estacionarios o portátiles. Su aplicación puede ser de 5 CV (3,7 kW) a más de 500 CV (375 kW) y desde presión baja presión a muy alta (superior a 1200 psi u 8,3 MPa).

20 También son de interés como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de desplazamiento. Los compresores de desplazamiento son similares a los compresores de tornillo e incluyen dos rollos en forma espiral intercalados para comprimir el gas. La salida es más pulsada que la de un compresor de tornillo giratorio.

25 En una realización, el aparato de bomba de calor puede comprender más de un circuito de calentamiento (o ciclo o etapa). El rendimiento (coeficiente de rendimiento para calefacción y capacidad de calefacción volumétrica) de las bombas de calor operadas con difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno como fluido de trabajo mejora de forma drástica cuando el calentador de fluido de trabajo funciona a las temperaturas cercanas a la temperatura del enfriador de fluido de trabajo requeridas por la solicitud.

30 Cuando el calor está disponible a temperaturas relativamente cercanas (por ejemplo, dentro de aproximadamente 50 °C) a la temperatura a la que se requiere el calentamiento, puede ser preferente una bomba de calor de una sola etapa (o circuito cerrado) que funcione con difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. Por ejemplo, el calor a 75 °C de un proceso de una fuente geotérmica de baja calidad se puede elevar con una
35 bomba de calor de una sola etapa que funciona con difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno para satisfacer una demanda de calentamiento a 90 °C.

40 Cuando el calor disponible es a temperaturas sustancialmente más bajas que la temperatura a la que se requiere el calentamiento (por ejemplo, en más de 75 °C), puede ser preferente una bomba de calor con dos o más etapas en una configuración en cascada. En una realización, los fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno se pueden usar en la cascada superior. En esta realización, la etapa (o ciclo) en cascada a baja temperatura contendría un fluido de trabajo seleccionado entre el grupo que consiste en CO₂, HFC-32, R-410A (una mezcla de un 50 por ciento en peso de HFC-32 y un 50 por ciento en peso de HFC-125), mezclas de HFC-32 y HFO-1234yf, y mezclas de HFC-32 y E-HFO-1234ze. El fluido de trabajo
45 preferente para la etapa o etapas en cascada de temperatura inferior dependería de la temperatura de la fuente de calor disponible. En otra realización, la etapa (o ciclo) de cascada superior contendría un fluido de trabajo seleccionado entre el grupo que consiste en E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze, E-HFO-1336mzz (E-1,1,1,4,4,4,-hexafluoro-2-buteno), Z-HFO-1336mzz (Z-1,1,1,4,4,4,-hexafluoro-2-buteno), mezclas de E-HFO-1234ze y HFC-134, E-HCFO-1233zd (E-1-cloro-3,3,3-tetrafluoropropeno), y HFC-245fa (1,1,3,3,3-pentafluoropropano); y la etapa (o
50 ciclo) de cascada de temperatura inferior contendría un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno.

En otra realización, para fuentes de calor de baja temperatura (por ejemplo, aire ambiental en invierno) serían ventajosos fluidos de trabajo con bajos puntos de ebullición (o presiones de vapor equivalentemente altas) tales como CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a y sus mezclas. Por ejemplo, el calor del aire ambiente en invierno a -10 °C se puede elevar para producir agua caliente a 65-85 °C para uso doméstico u otro servicio utilizando una bomba de calor en cascada de dos etapas con fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno en el etapa de cascada superior y un fluido de trabajo de la etapa de cascada inferior
55 seleccionado entre HFC-32, CO₂, R-410A, mezclas de HFC-32 y HFO-1234yf, y mezclas de HFC-32 y E-HFO-1234ze. El circuito de baja temperatura (o circuito o etapa en cascada de baja temperatura) del ciclo en cascada recibe el calor de baja temperatura disponible en el evaporador, eleva el calor recibido a una temperatura intermedia entre la temperatura del calor de baja temperatura disponible y la temperatura más alta del trabajo de calentamiento requerido y transfiere el calor a la etapa alta o circuito de alta temperatura (o circuito de alta temperatura) del sistema
60 en cascada en un intercambiador de calor en cascada. A continuación, el circuito de alta temperatura, operado con difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno, eleva aún más el calor recibido en el
65

intercambiador de calor en cascada a la temperatura requerida del enfriador de fluido de trabajo para cumplir con el trabajo de calentamiento previsto. El concepto de cascada se puede extender a configuraciones con tres o más circuitos que elevan el calor en intervalos de temperatura más amplios y usan diferentes fluidos en diferentes intervalos de temperatura para optimizar el rendimiento.

5 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un aparato de bomba de calor que tiene al menos dos etapas de calentamiento dispuestas en forma de un sistema de calentamiento en cascada, circulando en cada etapa un fluido de trabajo a través de la misma, en la que el calor se transfiere a una etapa final desde la etapa anterior y en la que al menos un fluido de trabajo en una de las etapas comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización del aparato de bomba de calor que tiene al menos dos etapas de calentamiento, el fluido de trabajo en una de las etapas consiste esencialmente en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno. En otra realización del aparato de bomba de calor que tiene al menos dos etapas de calentamiento, el fluido de trabajo en una de las etapas consiste en difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno.

15 En una realización, la etapa en cascada inferior (o ciclo de temperatura más baja) de una bomba de calor en cascada de dos etapas que funciona con un fluido de trabajo como se ha descrito anteriormente podría proporcionar refrigeración, mientras que la etapa superior que funciona con difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno podría proporcionar simultáneamente calefacción. De ese modo, se proporciona un método para suministrar simultáneamente calefacción y refrigeración en un sistema de bomba de calor en cascada que comprende proporcionar una etapa en cascada a baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado entre el grupo que consiste en CO₂, HFC-32, R-404A; mezclas de HFC-32 y HFO-1234yf, mezclas de HFC-32 y E-HFO-1234ze; y proporcionar una etapa en cascada a alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno.

25 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema de bomba de calor en cascada que tiene al menos dos circuitos de calentamiento que hacen circular un fluido de trabajo a través de cada circuito. Una realización de dicho sistema en cascada se muestra en términos generales en 110 de la Figura 3. El sistema de bomba de calor en cascada de la presente invención tiene al menos dos ciclos, que incluyen un primer ciclo inferior 112 como se muestra en la Figura 3, que es un ciclo a baja temperatura, y un segundo ciclo superior 114 como se muestra en la Figura 3, que es un ciclo 114 a alta temperatura. Cada uno hace circular un fluido de trabajo a través del mismo.

30 Como se muestra en la Figura 3, el sistema de bomba de calor en cascada incluye un primer dispositivo 116 de expansión. El primer dispositivo de expansión tiene una entrada 116a y una salida 116b. El primer dispositivo de expansión reduce la presión y la temperatura de un primer líquido fluido de trabajo que circula a través del primer circuito de baja temperatura.

40 El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un evaporador 118. El evaporador tiene una entrada 118a y una salida 118b. El primer líquido fluido de trabajo del primer dispositivo de expansión entra en el evaporador a través de la entrada del evaporador y se evapora en el evaporador para formar un primer vapor de fluido de trabajo. El primer vapor de fluido de trabajo circula a continuación hacia la salida del evaporador.

45 El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un primer compresor 120. El primer compresor tiene una entrada 120a y una salida 120b. El primer vapor de fluido de trabajo del evaporador circula hacia la entrada del primer compresor y se comprime, aumentando de ese modo la presión y la temperatura del primer vapor de fluido de trabajo. El primer vapor de fluido de trabajo comprimido circula a continuación hacia la salida del primer compresor.

50 El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un sistema 122 de intercambiador de calor en cascada. El intercambiador de calor en cascada tiene una primera entrada 122a y una primera salida 122b. El primer vapor de fluido de trabajo del primer compresor entra en la primera entrada del intercambiador de calor y se condensa en el intercambiador de calor en cascada para formar un primer líquido de fluido de trabajo, expulsando de ese modo calor. El primer líquido fluido de trabajo circula a continuación hacia la primera salida del intercambiador de calor en cascada. El intercambiador de calor en cascada también incluye una segunda entrada 122c y una segunda salida 122d. Un segundo líquido de fluido de trabajo circula desde la segunda entrada a la segunda salida del intercambiador de calor en cascada y se evapora para formar un segundo vapor de fluido de trabajo, absorbiendo de ese modo el calor expulsado por el primer fluido de trabajo (cuando se condensa). El segundo vapor de fluido de trabajo circula a continuación hacia la segunda salida del intercambiador de calor en cascada. De ese modo, en la realización de la Figura 3, el calor expulsado por el primer fluido de trabajo se absorbe directamente por parte del segundo fluido de trabajo. El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un segundo compresor 124. El segundo compresor tiene una entrada 124a y una salida 124b. El segundo vapor de fluido de trabajo del intercambiador de calor en cascada se introduce en el compresor a través de la entrada y se comprime, aumentando de ese modo la presión y la temperatura del segundo vapor de fluido de trabajo. El segundo vapor de fluido de trabajo circula a continuación hacia la salida del segundo compresor.

El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un condensador 126 que tiene una entrada 126a y una salida 126b. El segundo fluido de trabajo del segundo compresor circula desde la entrada y se condensa en el condensador para formar un segundo fluido de trabajo líquido, produciendo de ese modo calor. El segundo líquido fluido de trabajo sale del condensador a través de la salida.

5 El sistema de bomba de calor en cascada que se muestra en la Figura 3 también incluye un segundo dispositivo 128 de expansión que tiene una entrada 128a y una salida 128b. El segundo líquido fluido de trabajo pasa a través del segundo dispositivo de expansión, lo que reduce la presión y la temperatura del segundo líquido de fluido de trabajo que sale del condensador. Este líquido se puede vaporizar parcialmente durante esta expansión. El segundo líquido de fluido de trabajo de presión y temperatura reducidas circula hacia la segunda entrada del sistema de intercambio de calor en cascada desde el dispositivo de expansión.

15 Además, en el caso de que los fluidos de trabajo que comprenden difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno sean químicamente estables a temperaturas superiores a su temperatura crítica, entonces estos fluidos de trabajo permiten el diseño de bombas de calor operadas de acuerdo con un ciclo supercrítico y/o transcrito en el que se expulsa calor por parte del fluido de trabajo en estado supercrítico y está disponible para su uso en un intervalo de temperaturas (incluyendo temperaturas más altas que la temperatura crítica de un fluido de trabajo que comprende difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno). El fluido supercrítico se enfría a un estado líquido sin pasar por una transición de condensación isotérmica.

20 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado a altas elevaciones de temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) podrían ser ventajosas formulaciones de fluido de trabajo (por ejemplo, mezclas de difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno) y lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con refrigeración de aceite u otros enfoques de mitigación).

25 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado a altas elevaciones de temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor), podría ser ventajoso el uso de compresores centrífugos magnéticos (por ejemplo, de tipo Danfoss-Turbocor) que no requieren el uso de lubricantes.

30 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado a altas elevaciones de temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor), también puede ser necesario el uso de materiales de compresor (por ejemplo, sellos del eje, etc.) con alta estabilidad térmica.

35 En otra realización, el sistema de transferencia de calor puede ser un sistema de acondicionamiento de aire.

40 Los sistemas de acondicionamiento de aire de compresión de vapor incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de refrigeración reutiliza el refrigerante en múltiples etapas produciendo un efecto de enfriamiento en una etapa y un efecto de calentamiento en una etapa diferente. El ciclo se puede describir de forma sencilla como sigue a continuación. El refrigerante líquido entra en un evaporador a través de un dispositivo de expansión, y el refrigerante líquido ebulle en el evaporador, al extraer calor del ambiente, a baja temperatura para formar un gas y producir refrigeración. A menudo, el aire o un fluido de transferencia de calor fluye sobre o alrededor del evaporador para transferir el efecto de enfriamiento causado por la evaporación del refrigerante en el evaporador a un cuerpo que se enfría. El gas de baja presión entra en un compresor donde se comprime el gas para elevar su presión y temperatura. El refrigerante gaseoso de mayor presión (comprimado) entra a continuación en el condensador en el que el refrigerante se condensa y descarga su calor al medio ambiente. El refrigerante regresa al dispositivo de expansión a través del cual el líquido se expande desde el nivel de presión más alta en el condensador hasta el nivel de presión baja en el evaporador, para repetir de ese modo el ciclo.

50 En particular, los sistemas de acondicionamiento de aire que contienen composiciones que comprenden mezclas de difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno son útiles en regiones con altas temperaturas ambientales. Por lo tanto, la presente invención también proporciona un sistema de transferencia de calor que comprende un sistema de acondicionamiento de aire diseñado para su uso en temperaturas ambientales superiores a 35 °C. En particular, estas composiciones refrigerantes son útiles para sistemas que operan a temperaturas ambientales a 35 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 40 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 45 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 50 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 55 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 60 °C o superiores. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 35-50 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 35-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 40-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas ambientales de 45-60 °C. En otra realización, el método para la producción de refrigeración es útil para sistemas que operan a temperaturas

ambientales de 50-60 °C.

Para condiciones de temperaturas ambientales elevadas, la temperatura del condensador se puede aproximar a aproximadamente 10 °C por encima de la temperatura ambiente. De ese modo, una temperatura ambiente de 35 °C requeriría una temperatura de condensador de aproximadamente 45 °C.

En una realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 45 °C o superior. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 50 °C o superior. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 55 °C o superior. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 60 °C o superior. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 65 °C o superior. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 70 °C o superior.

En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 45-70 °C. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 50-70 °C. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 55-70 °C. En otra realización, el condensador del sistema de acondicionamiento de aire se opera a una temperatura de 60-70 °C.

En una realización, para su uso en sistemas de acondicionamiento de aire en regiones de altas temperaturas ambientales, las composiciones comprenden (a) de un 3 por ciento en peso a un 23 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 2 por ciento en peso a un 16 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 26 por ciento en peso a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 34 por ciento en peso a un 53 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En otra realización, para su uso en sistemas de acondicionamiento de aire en regiones de altas temperaturas ambientales, las composiciones comprenden (a) de un 10 por ciento en peso a un 28 por ciento en peso de difluorometano; (b) de un 6 por ciento en peso a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano; (c) de un 16 por ciento en peso a un 25 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y (d) de un 38 por ciento en peso a un 58 por ciento en peso de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, las composiciones consisten en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Las composiciones de la presente invención que comprenden mezclas de difluorometano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano y tetrafluoropropeno se pueden usar en sistemas de transferencia de calor en combinación con tamices moleculares para ayudar en la eliminación de la humedad. Los desecantes pueden estar compuestos de alúmina activada, gel de sílice o tamices moleculares basados en zeolita. En algunas realizaciones, los tamices moleculares son más útiles con un tamaño de poro de aproximadamente 3 Angstroms, 4 Angstroms, o 5 Angstroms (30 nm, 40 nm, o 50 nm). Algunos tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

Ejemplos

Los conceptos que se describen en el presente documento se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el ámbito de la presente invención.

En los siguientes ejemplos, las denominaciones de las composiciones son las que siguen a continuación:

Tabla 1

Denominación de la composición	R-32 (% en peso)	R-125 (% en peso)	R-134a (% en peso)	R-134 (% en peso)	R-1234yf (% en peso)	R-1234ze (% en peso)
A	11	14,5	23	7,5	44	0
B	11	14	24	6,5	44,5	0
C	11	14	24	7	44	0
D	13	15	0	28	44	0
E	12	14	23	6	45	0
F	12	14	15	14	45	0
G	13	16	0	30	41	0

(continuación)

Denominación de la composición	R-32 (% en peso)	R-125 (% en peso)	R-134a (% en peso)	R-134 (% en peso)	R-1234yf (% en peso)	R-1234ze (% en peso)
H	14	13	14	14	45	0
I	13	15	14	14	44	0
J	10	16	14	14	46	0
K	10	13	14	13	50	0
L	11	13	25	5	46	0
M	10	14	29	2	45	0
N	12	14,5	23	6,5	44	0
O Comparativa	28,45	18,97	9,83	0	0	42,75
P	27,1	18,06	0	16,51	0	38,33
Q	23,33	15,55	0	26,89	34,23	0
R Comparativa	9,9	6,6	15,61	0	0	67,89
S	10,32	6,88	0	24,92	0	57,88
T	3,74	2,5	0	41,25	52,51	0
U Comparativa	20,24	13,49	27,17	0	39,1	0
V Comparativa	1,61	1,08	39,9	0	57,41	0

Ejemplo 1

5 Rendimiento de refrigeración

El rendimiento de refrigeración en condiciones de acondicionamiento de aire habituales para las composiciones de la presente invención se determina y se presenta en la Tabla 2 en comparación con R-22 y R-410A. Las temperaturas de descarga del compresor, COP (eficacia energética) y capacidad de refrigeración (cap) se calculan a partir de mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas:

10

Temperatura del evaporador	7 °C
Temperatura del condensador	47 °C
Cantidad de subenfriamiento	12 K
Gas de retorno sobrecalentado	13 K
Eficacia del compresor	70 %

También se calculó GWP basándose en los valores de IPCC AR4 cuando se encontraban disponibles.

15

Tabla 2

	GWP (AR4)	Deslizamiento med., K	Temp. de desc., °C	Cap. de refrigeración (kJ/m ³)	Cap. con respecto a R-22, %	COP de refrigeración	COP con respecto a R-22, %
R-22	1810	0	80,8	4300	100	4,299	100
R-410A	2088	0,14	82,9	6225	145	4,040	94
A	996	4,2	66	3733	86,8	4,271	99
B	982	4,2	67	3730	86,7	4,271	99
C	988	4,3	66	3727	86,7	4,273	99
D	928	5,0	67	3748	87,2	4,283	100
E	969	4,4	67	3789	88,1	4,267	99

(continuación)

	GWP (AR4)	Deslizamiento med., K	Temp. de desc., °C	Cap. de refrigeración (kJ/m³)	Cap. con respecto a R-22, %	COP de refrigeración	COP con respecto a R-22, %
F	944	4,5	67	3749	87,2	4,275	99
J	986	4,3	66	3669	85,3	4,274	99
K	870	4,3	65	3627	84,3	4,278	99
L	945	4,2	66	3722	86,6	4,272	99
M	996	4,0	65,4	3695	85,9	4,270	99
N	992	4,4	66,5	3794	88,2	4,267	99

Los datos demuestran que las composiciones de la presente invención son capaces de proporcionar refrigeración en equipos de aire acondicionado en condiciones de aire acondicionado habituales con un rendimiento cercano al de R-22 y lo hacen con un GWP inferior a 1000. De hecho, las composiciones de la presente invención están más cerca del rendimiento de R-22 que el refrigerante R-410A convencional. Se ha de tener en cuenta que, en todos los casos, la temperatura de descarga del compresor es inferior a la del R-22 en comparación con una temperatura de descarga más alta para el R-410A. Además, el COP (una medida de la eficacia energética) coincide bastante con el R-22, mientras que en el R-410A es considerablemente más bajo. El deslizamiento de temperatura promedio para las composiciones reivindicadas en el presente documento es aceptable para la mayoría de los sistemas de acondicionamiento de aire.

Ejemplo 2

15 Rendimiento de refrigeración a alta temperatura ambiental

El rendimiento de refrigeración en condiciones de acondicionamiento de aire para altas temperaturas ambientales para las composiciones de la presente invención se determina y se presenta en la Tabla 3 en comparación con R-22. Las temperaturas de descarga del compresor, COP (eficacia energética) y capacidad de refrigeración (cap) se calculan a partir de mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas:

Temperatura del evaporador	0 °C
Temperatura del condensador	50 °C
Cantidad de subenfriamiento	10 K
Gas de retorno sobrecalentado	5 K
Eficacia del compresor	70 %

También se calculó GWP basándose en los valores de IPCC AR4 cuando se encontraban disponibles.

25

Tabla 3

	GWP (AR4)	Deslizamiento med., K	Temp. de desc., °C	Cap. de refrigeración (kJ/m³)	Cap. con respecto a R-22, %	COP de refrigeración	COP con respecto a R-22, %
R-22	1810	0	97	3269	100	3,147	100
A	996	3,9	74,7	2722	83,2	3,067	97,5
B	982	3,9	74,6	2720	83,2	3,067	97,5
E	969	4,1	75,2	2764	84,5	3,063	97
F	944	4,2	75,2	2737	83,7	3,071	98
G	985	4,7	76,4	2741	83,8	3,084	98
I	972	4,4	75,9	2789	85,3	3,066	97,4
N	992	4,1	75,3	2768	84,7	3,063	97

Los datos muestran que, en estas condiciones, las composiciones de la presente invención proporcionan un deslizamiento de temperatura y COP (eficacia energética) aceptables en un pequeño porcentaje de R-22. Además,

la capacidad de refrigeración está dentro de un 20 % de R-22 y la temperatura de descarga es aún menor que la del R-22 (la temperatura ambiente se aproxima a unos 10 grados por debajo de la temperatura del condensador, y de ese modo, aproximadamente 40 °C de temperatura ambiental o 104 °F).

5 Ejemplo 3

Rendimiento de refrigeración a mayor temperatura ambiental (por ejemplo, tropical)

10 El rendimiento refrigeración en condiciones de acondicionamiento de aire, tales como las que se experimentan en regiones ecuatoriales y tropicales, para las composiciones de la presente invención se determina y se presenta en la Tabla 4 en comparación con R-22. Las temperaturas de descarga del compresor, COP (eficacia energética) y capacidad de refrigeración (cap) se calculan a partir de mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas:

Temperatura del evaporador 17 °C
 Temperatura del condensador 58 °C
 Cantidad de subenfriamiento 10 K
 Gas de retorno sobrecalentado 5 K
 Eficacia del compresor 70 %

15

También se calculó GWP basándose en los valores de IPCC AR4 cuando se encontraban disponibles.

Tabla 4

	GWP (AR4)	Deslizamiento med., K	Temp. de desc., °C	Cap. de refrigeración (kJ/m³)	Cap. con respecto a R-22, %	COP de refrigeración	COP con respecto a R-22, %
R-22	1810	0	94,4	5262	100	4,126	100
A	996	3,8	78,3	4521	85,9	4,040	97,9
B	982	3,8	78,3	4517	85,9	4,040	97,9
E	969	3,9	78,7	4582	87,1	4,031	97,7
F	944	4,0	78,7	4540	86,3	4,044	98,0
G	985	4,5	79,6	4552	86,5	4,063	98,5
I	972	4,2	79,3	4619	87,8	4,035	97,8
N	992	3,9	78,8	4589	87,2	4,032	97,7

20 Incluso en las condiciones extremas de estas altas temperaturas ambientales (la temperatura ambiental se aproxima a aproximadamente a 10 grados por debajo de la temperatura del condensador, y de ese modo, aproximadamente 48 °C de temperatura ambiental o 118 °F) las composiciones de la presente invención proporcionan opciones no inflamables, no tóxicas, y medioambientalmente sostenibles para reemplazar a R-22 con un deslizamiento de temperatura razonable, temperaturas de descarga más bajas, una capacidad de refrigeración en un 15 % de la del R-22 y una COP (eficacia energética) en un 3 % de la del R-22.

25

Ejemplo 4

Rendimiento de calentamiento

30

El rendimiento de calentamiento en una bomba de calor residencial para las composiciones de la presente invención se determina y se presenta en la Tabla 5 en comparación con R-22. La COP de calentamiento (eficacia energética) y la capacidad de calentamiento (cap) se calculan a partir de mediciones de propiedades físicas para las siguientes condiciones específicas:

35

Temperatura del evaporador 7 °C
 Temperatura del condensador 35 °C
 Cantidad de subenfriamiento 10 K
 Gas de retorno sobrecalentado 5 K

Eficacia del compresor 70 %

También se calculó GWP basándose en los valores de IPCC AR4 cuando se encontraban disponibles.

Tabla 5

	GWP (AR4)	Cap. de calentamiento (kJ/m ³)	Cap. con respecto a R- 22, %	COP de calentamiento	COP con respecto a R-22, %
R-22	1810	5340	100	7,429	100
A	996	4803	89,9	7,488	101
B	982	4799	89,9	7,488	101
E	969	4876	91,3	7,482	101
G	985	4811	90,1	7,496	101
I	972	4911	92,0	7,482	101
N	992	4882	91,4	7,482	101

5 Las composiciones de la presente invención proporcionan opciones de bajo GWP, no inflamables, no tóxicas, medioambientalmente sostenibles para reemplazar a R-22 en bombas de calor para calefacción que proporcionan una capacidad de calentamiento dentro de aproximadamente un 10 % de la de R-22 y una eficacia energética (COP) para un calentamiento mejorado con respecto a la eficacia energética posible cuando la bomba de calor funciona con R-22.

Ejemplo 5

Rendimiento de calentamiento

15 El rendimiento de las composiciones de la presente invención en un ciclo de calentamiento se resume en la Tabla 6 y la Tabla 7. En las tablas, CAP_h es la capacidad de calentamiento, T_{cr} es la temperatura crítica, y P_{cond} es la presión en el condensador. Los datos se calculan para las siguientes condiciones:

Temperatura de evaporación	-10 °C
Temperatura de condensación	65 °C
Vapor sobrecalentado en la entrada del compresor	5 K
Líquido subenfriado en la salida del condensador	10 K
Eficacia del compresor	0,70

Tabla 6

	134a	O (comparativa)	P	Q	U (comparativa)
HFO-1234yf, % en peso		0	0	34,23	39,1
HFO-1234ze-E, % en peso		42,75	38,33	0	0
HFC-134, % en peso		0	16,51	26,89	0
HFC-134a, % en peso	100	9,83	0	0	27,17
HFC-32, % en peso		28,45	27,1	23,33	20,24
HFC-125, % en peso		18,97	18,06	15,55	13,49
CAP _h [kJ/m ³]	1822	2842	2738	2811	2774
GWP ₁₀₀	1430	999	999	999	999
T _{cr} (Celsius)	101	88,62	90,77	86,5	84,14
P _{Cond} (kPa)	1,895	2.849	2.732	2.730	2.847

(continuación)

	134a	O (comparativa)	P	Q	U (comparativa)
Deslizamiento del evaporador	0	6,07	6,02	4,16	3,27
Deslizamiento del condensador	0	6,17	6,61	4,64	3,76
Temperatura de descarga del compresor, °C		118,45	118,11	109,51	105,79
COP _h	2,699	2,612	2,644	2,593	2,559

Tabla 7

	134a	R (comparativa)	S	T	V (comparativa)
HFO-1234yf, % en peso		0	0	52,51	57,41
HFO-1234ze-E, % en peso		67,89	57,88	0	0
HFC-134, % en peso		0	24,92	41,25	0
HFC-134a, % en peso	100	15,61	0	0	39,9
HFC-32, % en peso		9,9	10,32	3,74	1,61
HFC-125, % en peso		6,6	6,88	2,5	1,08
CAP _h de la mezcla [kJ/m ³]	1822	1,912	1,912	1,912	1,912
GWP ₁₀₀ de la mezcla	1430	524	593	577	622
T _{cr} (Celsius)	101	100,44	102,59	100,07	94,96
P _{Cond} (kPa)	1.895	2.002	1.978	1.997	2.030
Deslizamiento del evaporador	0	3,5	3,34	1,28	0,41
Deslizamiento del condensador	0	5,83	5,72	1,99	0,86
Temperatura de descarga del compresor, °C		102,04	103,04	90,19	87,7
COP _h	2,699	2,684	2,709	2,631	2,605

- 5 Se espera que las composiciones reivindicadas en el presente documento sean no inflamables tal como se formulan. Los resultados de las Tablas 6 y 7 demuestran que las composiciones de la presente invención con GWP de significativamente a moderadamente reducidas con respecto a HFC-134a pueden proporcionar capacidades de calentamiento de moderadamente a significativamente más altas que HFC-134a mientras que mantienen las COP para el calentamiento en gran medida comparables a las de HFC- 134a. Además, las composiciones de la presente invención tienen temperaturas críticas significativamente más altas que las composiciones comparativas, U y V para valores comparables de GWP y capacidad de calentamiento volumétrico. De ese modo, las composiciones de la presente invención podrían proporcionar temperaturas de condensación más altas en aplicaciones de calentamiento. En particular, entre las composiciones de la presente invención, las composiciones que contienen las mayores proporciones de HFO-1234ze-E y HFC-134 (por ejemplo, las composiciones P y S de la Tabla 6 y la Tabla 7) podrían proporcionar las temperaturas críticas más altas y, por lo tanto, podrían permitir las temperaturas más altas de calentamiento para valores comparables de GWP y capacidad de calentamiento volumétrico.

Ejemplo 6

20 **Rendimiento de refrigeración a alta temperatura ambiental**

El rendimiento de refrigeración en condiciones de acondicionamiento de aire a altas temperaturas ambientales para las composiciones de la presente invención se resume en la Tabla 8. Los datos se calculan para las siguientes condiciones:

25

Temperatura de evaporación	0 °C
Temperatura de condensación	50 °C
Vapor sobrecalentado en la entrada del compresor	5 K

(continuación)

Líquido subenfriado en la salida del condensador	10 K
Eficacia del compresor	0,70

Tabla 8

	HFC-134a	E	E frente a HFC-134a [%]	F	F frente a HFC-134a [%]
HFO-1234yf, % en peso		0		52,51	
HFO-1234ze-E, % en peso		57,88		0	
HFC-134, % en peso		24,92		41,25	
HFC-134a, % en peso	100	0		0	
HFC-32, % en peso		10,32		3,74	
HFC-125, % en peso		6,88		2,5	
COP _{refrigeración} [kJ/m ³]	2.060,30	2.191,70	6,4	2.178,70	5,7
GWP ₁₀₀	1,430	593	-58,5	577	-59,7
P _{Cond} (MPa)	1,32	1,39		1,41	
Deslizamiento del evaporador	n/a	4,84		1,8	
Deslizamiento del condensador	n/a	6,48		2,34	
Temperatura de descarga del compresor, °C	72,85	78,82		69,36	
COP _{refrigeración}	3,182	3,192	0,3	3,127	-1,7

- 5 La composición E ofrece un 6,4 % más de capacidad de refrigeración y un 0,3 % más de COP de refrigeración con respecto a HFC-134a al tiempo que reduce el GWP en 58,55. La composición F ofrece un rendimiento comparable a HFC-134a y un bajo deslizamiento de evaporador y condensador, mientras que reduce el GWP en un 59,7 %.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 a. de un 1 a un 29 por ciento en peso de difluorometano;
 b. de un 1 a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano;
 c. de un 9 a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano o una mezcla de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y
 10 d. de un 34 a un 68 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de los mismos;

en la que la proporción del componente (a) con respecto al componente (b) es como máximo de 1,5:1; y en la que la proporción del componente (c) con respecto al componente (d) es al menos de 0,04:1.

- 15 2. La composición de la reivindicación 1 que consiste en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

3. La composición de la reivindicación 1 que consiste en (a) difluorometano, (b) pentafluoroetano, (c) 1,1,2,2-tetrafluoroetano y (d) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

- 20 4. La composición de la reivindicación 1, que comprende

- a. de un 3 por ciento en peso a un 23 por ciento en peso de difluorometano;
 b. de un 2 por ciento en peso a un 16 por ciento en peso de pentafluoroetano:
 25 c. de un 26 por ciento en peso a un 42 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y
 d. de un 34 por ciento en peso a un 53 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5. La composición de la reivindicación 1, que comprende

- 30 a. de un 10 por ciento en peso a un 28 por ciento en peso de difluorometano;
 b. de un 6 por ciento en peso a un 19 por ciento en peso de pentafluoroetano:
 c. de un 16 por ciento en peso a un 25 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y
 d. de un 38 por ciento en peso a un 58 por ciento en peso de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

35 6. La composición de la reivindicación 1, que comprende

- a. un 10-14 por ciento en peso de difluorometano;
 b. un 13-16 por ciento en peso de pentafluoroetano;
 c. un 2-30 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y un 0-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano;
 40 y
 d. un 40-50 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

7. La composición de la reivindicación 6, que comprende

- 45 a. un 11-13 por ciento en peso de difluorometano;
 b. un 14-15 por ciento en peso de pentafluoroetano;
 c. un 5-28 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y un 15-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y
 d. un 44-46 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

50 8. Un método para producir calentamiento en una bomba de calor que comprende extraer calor de un fluido de trabajo que comprende una composición de la reivindicación 1, en un refrigerador de fluido de trabajo, para producir de ese modo un fluido de trabajo enfriado.

55 9. Un método para producir calentamiento en una bomba de calor en la que el calor se intercambia entre al menos dos etapas de calentamiento en cascada, que comprende absorber calor en un primer fluido de trabajo a una temperatura inferior seleccionada en una primera etapa de calentamiento en cascada y transferir este calor a un segundo fluido de trabajo de una segunda etapa de calentamiento en cascada que expulsa calor a una temperatura de fluido de trabajo superior; en donde al menos uno del primer fluido de trabajo o el segundo fluido de trabajo comprende una composición de la reivindicación 1.

60 10. Un método para producir refrigeración, que comprende evaporar una composición de la reivindicación 1 en la vecindad de un cuerpo que se enfría y a continuación condensar dicha composición.

65 11. Un método para producir acondicionamiento de aire a altas temperaturas ambientales que comprende evaporar una composición de la reivindicación 1 y a continuación condensar dicha composición.

12. Un sistema de transferencia de calor que comprende un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión; en donde dicho sistema contiene una composición de la reivindicación 1.
- 5 13. Una composición refrigerante que comprende difluorometano, pentafluoroetano, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,2,2-tetrafluoroetano o mezclas de 1,1,2,2-tetrafluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, en donde la composición comprende:
- 10 A. un 10-14 por ciento en peso de difluorometano;
B. un 13-16 por ciento en peso de pentafluoroetano;
C. un 0-29 por ciento en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano;
D. un 2-30 por ciento en peso de 1,1,2,2-tetrafluoroetano; y
E. un 40-50 por ciento en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y en donde dicha composición se usa en un equipo de acondicionamiento de aire a una temperatura ambiental de 35 °C o superior.
- 15 14. Un método para producir refrigeración, que comprende evaporar la composición de la reivindicación 13 en la vecindad de un cuerpo que se debe enfriar y a continuación condensar dicha composición.

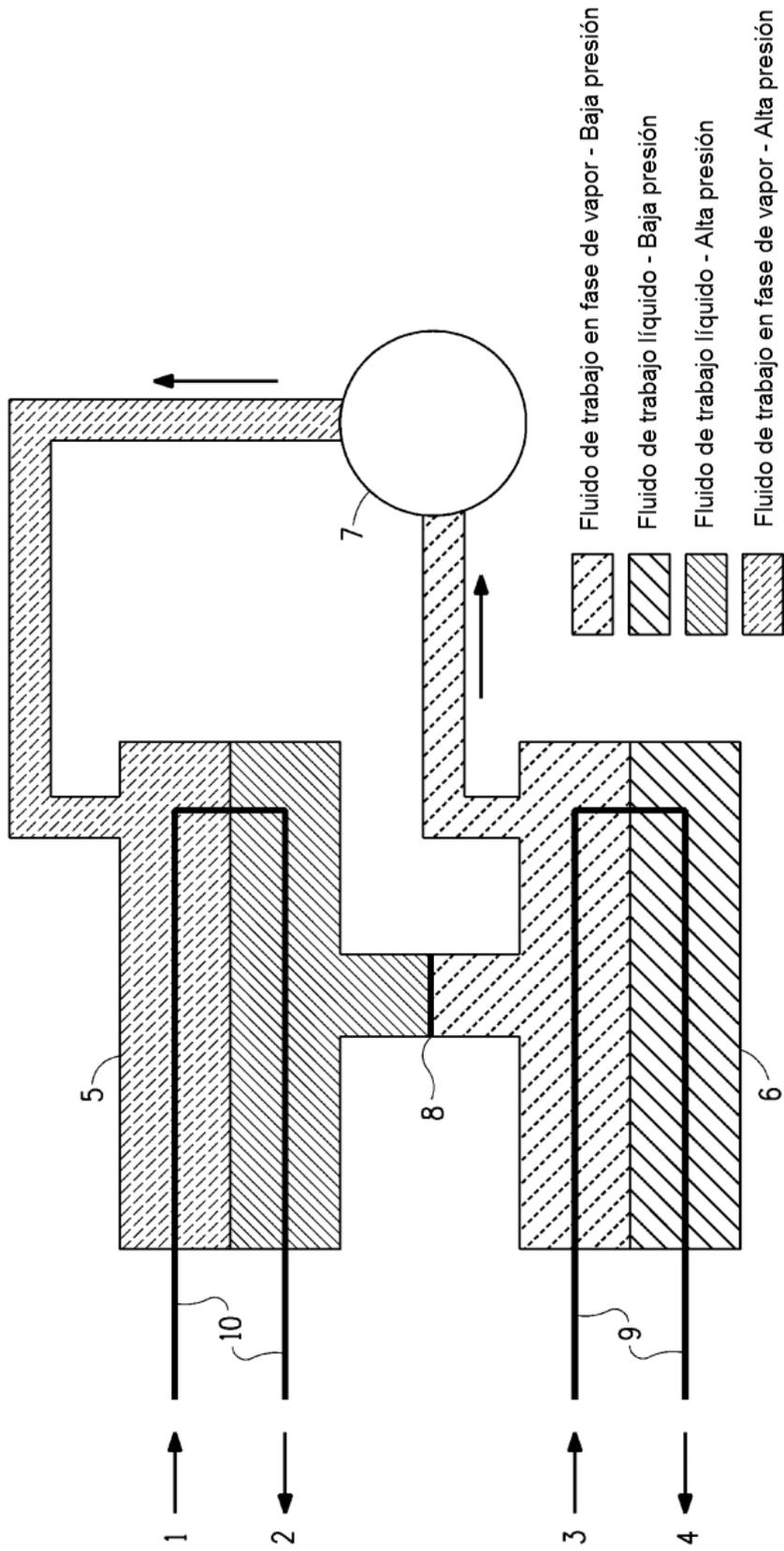


FIG. 1

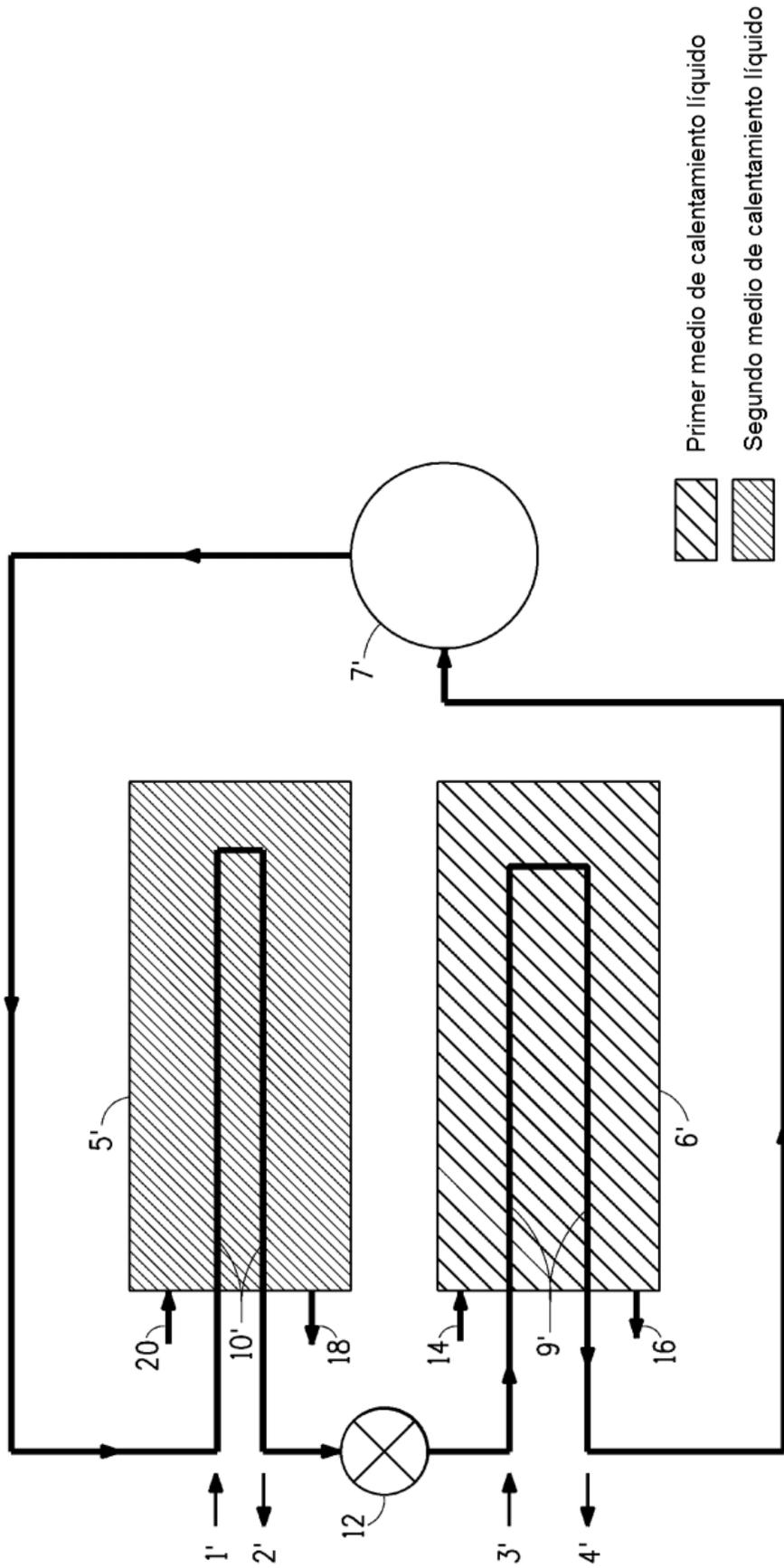


FIG. 2

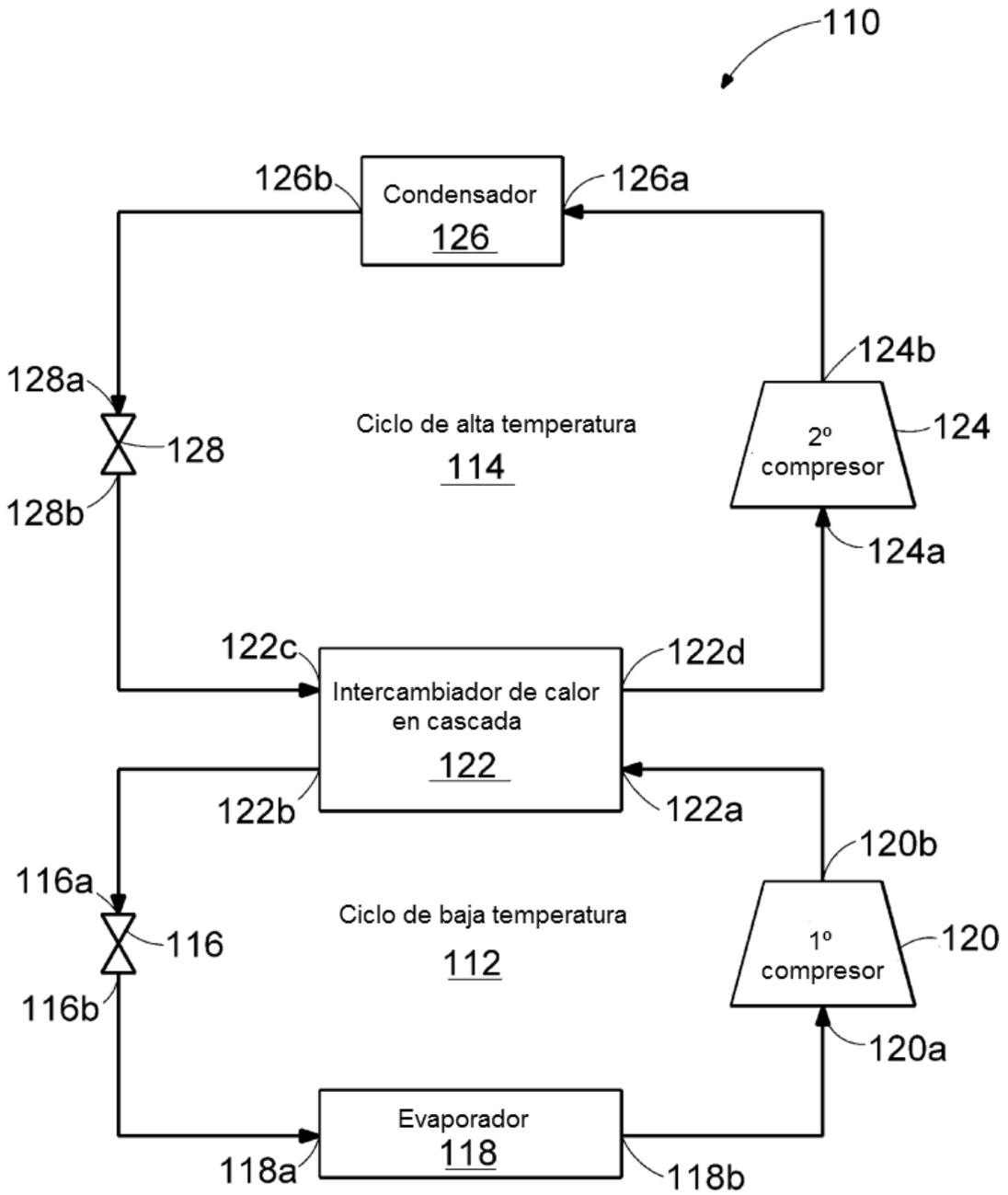


FIG. 3