

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 997**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

B60H 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2019** **PCT/US2019/054171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2020** **WO20072564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2019** **E 19791025 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3861083**

54 Título: **Composición azeotrópica de HFO-1234yf y etano**

30 Prioridad:

04.10.2018 US 201862741243 P

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

23.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOBAN, MARY E. y
SIMONI, LUKE DAVID

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 978 997 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

Composición azeotrópica de HFO-1234yf y etano

5 **Campo**

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas y casi azeotrópicas de HFO-1234yf y etano (R-170).

Antecedentes

10

La industria automotriz está atravesando un rejuvenecimiento de la plataforma arquitectónica desde el uso de motores de combustión interna (MCI) para la propulsión al uso de baterías eléctricas para la propulsión. Este rejuvenecimiento de la plataforma está limitando seriamente el tamaño del motor de combustión interna (MCI) en los vehículos híbridos enchufables o posiblemente eliminando el MCI por completo en los vehículos eléctricos puros. Algunos vehículos todavía mantienen un MCI y se consideran vehículos eléctricos híbridos (HEV, por sus siglas en inglés), vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV, por sus siglas en inglés) o vehículos eléctricos microhíbridos (MHEV, por sus siglas en inglés). Los vehículos que son totalmente eléctricos y no tienen MCI se denominan vehículos totalmente eléctricos (EV, por sus siglas en inglés). Todos los HEV, PHEV, MHEV y EV usan al menos un motor eléctrico, donde el motor eléctrico proporciona alguna forma de propulsión para los vehículos que normalmente proporciona el motor de combustión interna (MCI) que se encuentra en los vehículos de gasolina/diésel.

15

20

25

30

En los vehículos electrificados, el MCI típicamente se reduce de tamaño (HEV, PHEV o MHEV) o se elimina (EV) para reducir el peso del vehículo, aumentando así el ciclo de conducción eléctrica. Si bien la función principal del MCI es proporcionar propulsión al vehículo, también proporciona el calor necesario a la cabina de pasajeros como función secundaria. Típicamente, se requiere calefacción cuando las condiciones ambientales son de 10 °C o menos. En un vehículo no electrificado, hay un exceso de calor del MCI, que se puede recuperar y usar para calentar la cabina de pasajeros. Cabe señalar que, si bien el MCI puede tardar algún tiempo en calentarse y generar calor, funciona bien a temperaturas de -30 °C. Por lo tanto, en los vehículos electrificados, la reducción o eliminación del tamaño del MCI está creando una demanda de calentamiento eficaz de la cabina de pasajeros usando un fluido tipo bomba de calor, es decir, un fluido de transferencia de calor o fluido de trabajo que es capaz de usarse en el modo de calentamiento, y/o en el modo de enfriamiento ya que las necesidades de la cabina de pasajeros y la gestión de la batería requieren calentamiento y enfriamiento.

35

40

Debido a las presiones ambientales, el refrigerante automotriz actual, R-134a, un hidrofluorocarbono o HFC, se está eliminando gradualmente en favor de refrigerantes con potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) más bajo con GWP <150. Mientras que el HFO-1234yf, una hidrofluoro-olefina, cumple con el requisito de bajo GWP (GWP = 4 por Pappadimitriou y GWP <1 por AR5), tiene menor capacidad frigorífica y no puede satisfacer completamente las necesidades a temperaturas ambientales bajas (-10 °C) a muy bajas (-30 °C) típicamente, sin algún tipo de alteración del sistema o cambio de fluido de trabajo.

45

50

55

60

De manera similar, el calentamiento y el enfriamiento de estructuras residenciales y comerciales estacionarias también adolece de una falta de refrigerantes de bajo GWP adecuados para reemplazar los refrigerantes más antiguos de alto GWP actualmente en uso.

Debido a la manera en que se reparan o se mantienen los vehículos automóviles, el fluido debe tener un deslizamiento bajo o insignificante. En la actualidad, durante el proceso de reparación o mantenimiento del aire acondicionado del vehículo, el refrigerante se manipula a través de máquinas de servicio automotriz específicas que recuperan el refrigerante, lo reciclan a algún nivel de calidad intermitente, eliminando los contaminantes brutos y a continuación recargan el refrigerante de nuevo en el vehículo después de que se hayan completado las reparaciones o el mantenimiento. Estas máquinas se denominan máquinas R/R/R ya que recuperan, reciclan y recargan refrigerante. Es esta recuperación, reciclaje y recarga de refrigerante *in situ* durante el mantenimiento o reparación del vehículo, lo que hace que sea preferible el deslizamiento bajo y sea más preferible un deslizamiento insignificante. Las máquinas de servicio automotriz actuales no están configuradas para manipular refrigerante con alto deslizamiento o deslizamiento. Dado que el refrigerante se manipula "*in situ*" en un taller de reparación de vehículos, no hay oportunidad de reconstituir una mezcla de refrigerante con la composición correcta tal como se hace en un reciclador de refrigerante. Los refrigerantes con mayor deslizamiento a veces pueden requerir "reconstitución" a la formulación original, de lo contrario habrá una pérdida en el rendimiento del ciclo. Dado que un fluido de bomba de calor se manipularía de la misma manera que el fluido de aire acondicionado, este requisito de deslizamiento bajo o nulo también se aplicaría a un fluido de tipo bomba de calor, ya que se manipularía y/o se le haría el mantenimiento de la misma manera que a los fluidos de aire acondicionado tradicionales. Por lo tanto, existe la necesidad de refrigerantes que tengan un deslizamiento bajo o nulo para aplicaciones de automoción.

65

Por lo tanto, existe la necesidad de fluidos de tipo bomba de calor de bajo GWP para satisfacer las necesidades cada vez mayores de vehículos híbridos, microhíbridos, híbridos enchufables y eléctricos, transporte masivo electrificado y estructuras residenciales y comerciales para la gestión térmica que pueda proporcionar enfriamiento y calentamiento.

Sumario

La presente invención se refiere a composiciones de mezclas de refrigerantes ambientalmente mejoradas con GWP ultrabajo (GWP inferior o igual a 10 GWP), baja toxicidad (clase A según la norma ANSI/ASHRAE 34 o la norma ISO 817), y baja inflamabilidad (clase 2 o clase 2L según la norma ASHRAE 34 o ISO 817) con deslizamiento a baja temperatura (inferior a 3 K) o deslizamiento casi insignificante (inferior a 0,75 K) para su uso en vehículos híbridos, microhíbridos, híbridos enchufables o totalmente eléctricos para la gestión térmica (transferencia de calor de una parte del vehículo a la otra) del habitáculo proporcionando aire acondicionado (A/C) o calefacción a la cabina de pasajeros. Estos refrigerantes también se pueden usar para aplicaciones móviles de transporte masivo que se benefician de la calefacción y refrigeración de tipo bomba de calor de las áreas de la cabina de pasajeros. Las aplicaciones móviles de transporte masivo no se limitan a vehículos de transporte tales como ambulancias, autobuses, lanzaderas y trenes.

Las composiciones de la presente invención exhiben un deslizamiento de temperatura bajo sobre las condiciones operativas de los sistemas de gestión térmica del vehículo. Las composiciones refrigerantes incluyen mezclas de HFO-1234yf y etano que exhiben un comportamiento de tipo azeotrópico.

La presente invención se expone en el conjunto de reivindicaciones adjuntas.

Otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de la realización preferida que ilustra, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra las propiedades de equilibrio vapor/líquido de mezclas de HFO-1234yf y etano, de acuerdo con una realización

La figura 2 ilustra las propiedades de equilibrio vapor/líquido de mezclas de HFO-1234yf y etano, de acuerdo con una realización

La figura 3 ilustra un sistema de circuito de enfriamiento o calentamiento reversible, de acuerdo con una realización.

La figura 4 ilustra un sistema de circuito de enfriamiento o calentamiento reversible, de acuerdo con una realización.

La figura 5 ilustra un sistema de circuito de enfriamiento o calentamiento reversible, de acuerdo con una realización.

La figura 6 ilustra un sistema de circuito de enfriamiento o calentamiento reversible, de acuerdo con una realización.

Descripción detallada

Definiciones

Como se usa en el presente documento, el término composición de transferencia de calor significa una composición usada para transportar calor desde una fuente de calor hasta un disipador de calor.

Una fuente de calor se define como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo desde el que es deseable añadir, transferir, mover o eliminar calor. Un ejemplo de fuente de calor en esta realización es el habitáculo del vehículo que requiere aire acondicionado.

Un disipador de calor se define como cualquier espacio, ubicación, objeto o cuerpo capaz de absorber calor. Un ejemplo de disipador de calor en esta realización es el habitáculo del vehículo que requiere calefacción.

Un sistema de transferencia de calor es el sistema (o aparato) que se usa para producir un efecto de calentamiento o enfriamiento en una ubicación particular. Un sistema de transferencia de calor en esta invención implica el sistema de calentamiento o enfriamiento reversible que proporciona calefacción o refrigeración a la cabina de pasajeros. A veces, este sistema se denomina sistema de bomba de calor, circuito de calentamiento reversible o circuito de enfriamiento reversible.

Un fluido de transferencia de calor comprende al menos un refrigerante y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en lubricantes, estabilizantes y supresores de llama.

La capacidad frigorífica (también denominada capacidad de enfriamiento o calentamiento, dependiendo de cuál sea el requisito preferido para el sistema) es un término que define el cambio de entalpía de un refrigerante en un evaporador por kilogramo de refrigerante en circulación, o el calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen de vapor de refrigerante que sale del evaporador (capacidad volumétrica). La capacidad frigorífica es una medida de la capacidad de un refrigerante o composición de fluido de transferencia de calor para producir enfriamiento o calentamiento. Por lo tanto, cuanto mayor sea la capacidad, mayor es el enfriamiento o calentamiento que se produce. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo. La velocidad de calentamiento se refiere al calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

El coeficiente de rendimiento (COP, por sus siglas en inglés) es la cantidad de calor eliminado dividida por la entrada

de energía requerida para que el ciclo funcione. Cuanto mayor sea el COP, mayor será la eficiencia energética del refrigerante o fluido de transferencia de calor. El COP está directamente relacionado con el índice de eficiencia energética (EER), que es la clasificación de eficiencia de los equipos de refrigeración o aire acondicionado en un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

5 El subenfriamiento se refiere a la reducción de la temperatura de un líquido por debajo del punto de saturación de ese líquido para una presión determinada. El punto de saturación del líquido es la temperatura a la que el vapor se condensa completamente a líquido. El subenfriamiento continúa enfriando el líquido a una temperatura más baja a la presión dada. Al enfriar un líquido por debajo de la temperatura de saturación (o temperatura del punto de burbuja),
10 se puede aumentar la capacidad frigorífica neta. El subenfriamiento mejora de este modo la capacidad frigorífica y la eficiencia energética de un sistema. La cantidad de subenfriamiento es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados).

15 El sobrecalentamiento se refiere al aumento de la temperatura de un vapor por encima del punto de saturación de ese vapor para una presión determinada. El punto de saturación del vapor es la temperatura a la que el líquido se evapora completamente hasta convertirse en vapor. El sobrecalentamiento continúa calentando el vapor a una temperatura más alta a una presión determinada. Calentando el vapor por encima de la temperatura de saturación (o temperatura del punto de rocío), se puede aumentar la capacidad frigorífica neta. De este modo, el sobrecalentamiento mejora la capacidad frigorífica y la eficiencia energética de un sistema. La cantidad de sobrecalentamiento es la cantidad de calentamiento por encima de la temperatura de saturación (en grados).
20

25 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 un refrigerante dentro de un intercambiador de calor (evaporador o condensador) de un sistema refrigerante, excluyendo cualquier subenfriamiento o sobrecalentamiento. Este término puede usarse para describir la condensación o evaporación de una composición casi azeotrópica o no azeotrópica. Cuando se hace referencia al deslizamiento de temperatura de un sistema de aire acondicionado o bomba de calor, es común proporcionar el deslizamiento de temperatura promedio como el promedio del deslizamiento de temperatura en el evaporador y el deslizamiento de temperatura en el condensador. El deslizamiento es aplicable para mezclar refrigerantes, es decir, refrigerantes que están compuestos por al menos
30 2 componentes.

35 Como se usa en el presente documento, el término bajo deslizamiento se entenderá como menos de 3 Kelvin (K) en el intervalo operativo de interés. En algunas realizaciones, el deslizamiento puede ser de más de 2,5 K en el intervalo operativo de interés o incluso menos de 0,75 K en el intervalo operativo de interés.

40 Por composición azeotrópica se entiende una mezcla de ebullición constante de dos o más sustancias que se comportan como una sola sustancia. Una forma de caracterizar una composición azeotrópica es que el vapor producido por evaporación parcial o destilación del líquido tenga la misma composición que el líquido del que se evapora o se destila, es decir, la mezcla destila/refluye sin cambio en la composición. Las composiciones de ebullición constante se caracterizan como azeotrópicas porque presentan un punto de ebullición máximo o mínimo, en comparación con el de la mezcla no azeotrópica de los mismos compuestos. Una composición azeotrópica no se fraccionará dentro de un sistema de aire acondicionado o calefacción durante el funcionamiento. Adicionalmente, una composición azeotrópica no se fraccionará tras una fuga de un sistema de aire acondicionado o calefacción.

45 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "composición casi azeotrópica" significa una composición en donde la diferencia entre la presión del punto de burbuja ("PB") y la presión del punto de rocío ("PR") de la composición a una temperatura particular es inferior o igual al 5 por ciento basándose en la presión del punto de burbuja, es decir, $[(PB-PR)/PB] \times 100 \leq 5$.

50 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "composición de tipo azeótropo" significa una composición en donde la diferencia entre la presión del punto de burbuja ("PB") y la presión del punto de rocío ("PR") de la composición a una temperatura particular es inferior o igual al 3 por ciento basándose en la presión del punto de burbuja, es decir, $[(PB-PR)/PB] \times 100 \leq 3$.

55 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "primera composición casi azeotrópica con bajo contenido de HFO-1234yf (NAL1)" significa la concentración más baja de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento casi azeotrópico de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

60 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "primera composición casi azeotrópica con alto contenido de HFO-1234yf (NAH1)" significa la concentración más alta de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento casi azeotrópico de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

65 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "primera composición de tipo azeótropo con bajo contenido de HFO-1234yf (ALL1)" significa la concentración más baja de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento de tipo azeótropo de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "primera composición de tipo azeótropo con alto contenido de HFO-1234yf (ALH1)" significa la concentración más alta de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento de tipo azeótropo de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

- 5 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "segunda composición casi azeotrópica con bajo contenido de HFO-1234yf (NAL2)" significa la concentración más baja de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento casi azeotrópico de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

- 10 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "segunda composición casi azeotrópica con alto contenido de HFO-1234yf (NAH2)" significa la concentración más alta de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento casi azeotrópico de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

- 15 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "segunda composición de tipo azeótropo con bajo contenido de HFO-1234yf (ALL2)" significa la concentración más baja de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento de tipo azeótropo de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

- 20 Como se usa en el presente documento, se entenderá que la expresión "segunda composición de tipo azeótropo con alto contenido de HFO-1234yf (ALH2)" significa la concentración más alta de HFO-1234yf de un intervalo de composición que exhibe un comportamiento de tipo azeótropo de una mezcla de HFO-1234yf/etano.

- 25 Como se usan en el presente documento, los términos y expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden 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 estos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal composición, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una "o" inclusiva y no a una "o" exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se cumple mediante una cualquiera de las siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y A y B son las dos verdaderas (o están presentes).

- 30 La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación, restringirá la inclusión en la reivindicación de materiales distintos a los citados, excepto para las impurezas comúnmente asociadas a los mismos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, limita solo el elemento expuesto en dicha cláusula; otros elementos no se excluyen de la reivindicación en su conjunto.

- 35 La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los divulgados literalmente, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos incluidos adicionales no afecten materialmente a la una o más características básicas y novedosas de la invención reivindicada, especialmente el modo de acción para lograr el resultado deseado de cualquiera de los procesos de la presente invención. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

- 40 Cuando los solicitantes definen una invención, o una de sus partes, con un término abierto, tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) debe interpretarse que la descripción también incluye dicha invención usando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

- 45 Además, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

MEZCLA DE REFRIGERANTE (Clase A2, GWP <10 y 0 ODP)

- 55 El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento global debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas de efecto invernadero particular en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP se puede calcular para diferentes horizontes de tiempo que muestran el efecto del tiempo de vida atmosférico para un gas determinado. El GWP para un horizonte temporal de 100 años es comúnmente el valor al que se hace referencia en la industria y se usará en el presente documento. Para mezclas de fluidos o mezclas de refrigerante, se puede calcular un promedio ponderado basado en los GWP individuales para cada componente. El Panel Intergubernamental sobre Control del Clima (IPCC, por sus siglas en inglés) de las Naciones Unidas proporciona valores verificados para el GWP de los refrigerantes en informes de evaluación oficiales (AR, por sus siglas en inglés). El cuarto informe de evaluación se denomina AR4 y el quinto informe de evaluación se denomina AR5. Los organismos reguladores están usando actualmente AR4 con fines legislativos oficiales.

- 65 El potencial de agotamiento del ozono (ODP, por sus siglas en inglés) es un número que se refiere a la cantidad de

agotamiento del ozono causado por una sustancia. El ODP es la relación entre el impacto de una sustancia química sobre el ozono en comparación con el impacto de una masa similar de R-11 o fluorotriclorometano. El R-11 es un tipo de clorofluorocarbono (CFC) y, como tal, contiene cloro que contribuye al agotamiento del ozono. Además, el ODP de CFC-11 se define que es 1,0. Otros CFC e hidrofluoroclorocarbonos (HCFC) tienen ODP que varían de 0,01 a 1,0.

5 Los hidrocarburos (HC) y las hidrofluoro-olefinas (HFO) que se describen en el presente documento tienen ODP cero porque no contienen cloro, bromo o yodo, especies que se sabe que contribuyen a la degradación y el agotamiento del ozono. Los hidrocarburos (HC) tampoco tienen ODP ya que, por definición, tampoco contienen cloro, bromo o yodo.

10 Las composiciones de mezclas de refrigerantes comprenden al menos una hidrofluoro-olefina, que incluye 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y al menos un hidrocarburo, que incluye etano (R-170).

Los componentes refrigerantes de hidrofluoro-olefina (HFO) insaturados también tienen un GWP muy bajo, teniendo todos los componentes de HFO un GWP <10. El componente refrigerante de hidrocarburo (HC) incluye etano (R-170).

15 El componente de HC también tiene un GWP muy bajo. Por ejemplo, el etano (R-170) tiene un GWP de 6.

Por lo tanto, las mezclas finales tienen ODP 0 y GWP ultrabajo, o GWP <10. La Tabla 1, que se muestra a continuación, es una tabla resumen que muestra el tipo, ODP y GWP según la 4ª y 5ª evaluaciones realizadas por el Panel Intergubernamental sobre Control Climático (IPCC) para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), etano (R-170) y diversas combinaciones de los mismos.

20 Para la mezcla, el GWP se puede calcular como un promedio ponderado de los valores de GWP individuales en la mezcla, teniendo en cuenta la cantidad (por ejemplo, % en peso) de cada ingrediente (1-n) en la mezcla, como se muestra en la Ecuación (1) a continuación.

25 Ecuación (1): Mezcla de GWP = Cantidad1 (GWP del componente 1) + Cantidad2 (GWP del componente 2) + Cantidad n (GWP del componente n)

30 A continuación se indica el GWP resultante para varias mezclas de interés para HFO-1234yf y R-170. Las mezclas con R-170 se limitaron al 36,5 % en peso para que la mezcla resultante cumpliera con los requisitos de inflamabilidad de clase 2 de ASHRAE. Debido a los GWP ultrabajos tanto del HFO-1234yf como del R-170, las mezclas que contienen hasta un 36,5 % en peso de R-170 tendrán un GWP final inferior a 10, e incluso más preferentemente inferior a 5 según el IPCC AR4.

35

Tabla 1				
Refrigerante	Tipo de refrigerante	ODP	GWP AR4 (IPCC)	GWP AR5 (IPCC)
R-12	CFC	1	10900	10200
R-134a	HFC	0	1430	1300
R-1234yf	HFO	0	4	1
R-170 (etano)	HC	0	6	6
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	HFO/HC	0	4,0	1,1
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	HFO/HC	0	4,1	1,3
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	HFO/HC	0	4,2	1,5
R-1234yf/R-170 (63,5 % en peso/36,5 % en peso)	HFO/HC	0	4,7	2,8

Lubricante refrigerante

40 Las composiciones refrigerantes o de transferencia de calor de la presente invención se pueden mezclar con un lubricante y usarse como una "composición de fluido de trabajo completa" de la presente invención. La composición refrigerante de la presente invención que contiene el fluido de transferencia de calor o de trabajo de la presente invención y el lubricante puede contener aditivos públicamente conocidos tales como un estabilizante, un material de detección de fugas y otros aditivos beneficiosos. También es posible que el lubricante afecte al nivel de inflamabilidad del compuesto resultante.

45 El lubricante elegido para esta composición preferentemente tiene suficiente solubilidad en el refrigerante del aire acondicionado del vehículo para garantizar que el lubricante pueda regresar al compresor desde el evaporador. Además, el lubricante tiene preferentemente una viscosidad relativamente baja a bajas temperaturas, de modo que el lubricante pueda pasar a través del evaporador frío. En una realización preferida, el lubricante y el refrigerante del aire

acondicionado son miscibles en un amplio intervalo de temperaturas.

Los lubricantes preferidos pueden ser uno o más lubricantes de tipo poliol éster (POE). Como se usan en el presente documento, los poliol ésteres incluyen compuestos que contienen un éster de un diol o un poliol que tiene de aproximadamente 3 a 20 grupos hidroxilo y se usa preferentemente como poliol un ácido graso que tiene de aproximadamente 1 a 24 átomos de carbono. Un éster que se puede usar como aceite base. (SOLICITUD DE PATENTE EUROPEA publicada de conformidad con el Art. 153(4) EP 2 727 980 A1). En el presente documento, los ejemplos del diol incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 1,7-heptanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol.

Los ejemplos del poliol descrito anteriormente incluyen un alcohol polihídrico tal como trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, di(trimetilolpropano), tri(trimetilolpropano), pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), glicerina, poliglicerina (dímero a eicosámero de glicerina), 1,3,5-pentanotriol, sorbitol, sorbitano, un condensado de sorbitol-glicerina, adonitol, arabitol, xilitol, manitol, etc.; un sacárido tal como xilosa, arabinosa, ribosa, ramnosa, glucosa, fructosa, galactosa, manosa, sorbosa, celobiosa, maltosa, isomaltosa, trehalosa, sacarosa, rafinosa, gentianosa, melecitosa, etc.; y productos parcialmente esterificados y metilglucósidos de los mismos. Entre éstos, un alcohol impedido tal como neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, di(trimetilolpropano), tri(trimetilolpropano), pentaeritritol, di(pentaeritritol) o tri(pentaeritritol) es preferible como el poliol.

Aunque el ácido graso no está particularmente limitado en cuanto a su número de carbonos, en general, se usa un ácido graso que tiene de 1 a 24 átomos de carbono. En el ácido graso que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, es preferible un ácido graso que tiene 3 o más átomos de carbono, es más preferible un ácido graso que tiene 4 o más átomos de carbono, aún es más preferible un ácido graso que tiene 5 o más átomos de carbono, y es el más preferible un ácido graso que tiene 10 o más átomos de carbono desde el punto de vista de las propiedades lubricantes. Adicionalmente, es preferible un ácido graso que no tenga más de 18 átomos de carbono, es más preferible un ácido graso que tenga no más de 12 átomos de carbono, y aún es más preferible un ácido graso que tenga no más de 9 átomos de carbono desde el punto de vista de la compatibilidad con el refrigerante.

Adicionalmente, el ácido graso puede ser un ácido graso lineal o un ácido graso ramificado, y el ácido graso es preferentemente un ácido graso lineal desde el punto de vista de las propiedades lubricantes, mientras que es preferentemente un ácido graso ramificado desde el punto de vista de la estabilidad a la hidrólisis. Además, el ácido graso puede ser de un ácido graso saturado y un ácido graso insaturado. Específicamente, los ejemplos del ácido graso descrito anteriormente incluyen un ácido graso lineal o ramificado tal como ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido icosanoico, ácido oleico, etc.; y un llamado neoácido en el que un grupo carboxílico está unido a un átomo de carbono cuaternario. Más específicamente, los ejemplos preferidos del mismo incluyen ácido valérico (ácido n-pentanoico), ácido caproico (ácido n-hexanoico), ácido enántico (ácido n-heptanoico), ácido caprílico (ácido n-octanoico), ácido pelargónico (ácido n-nonanoico), ácido cáprico (ácido n-decanoico), ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico), ácido isopentanoico (ácido 3-metilbutanoico), ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico. Por otro lado, el poliol éster puede ser un éster parcial en el que los grupos hidroxilo del poliol permanecen sin estar completamente esterificados; un éster completo en el que todos los grupos hidroxilo están esterificados; o una mezcla de un éster parcial y un éster completo, siendo preferible un éster completo.

En el poliol éster, un éster de un alcohol impedido tal como neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, di(trimetilolpropano), tri(trimetilolpropano), pentaeritritol, di(pentaeritritol), tri(pentaeritritol), etc. es más preferible, con un éster de neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano o pentaeritritol siendo aún más preferibles, desde el punto de vista de una estabilidad de hidrólisis superior; y un éster de pentaeritritol es el más preferible desde el punto de vista de una compatibilidad especialmente excelente con el refrigerante y de la estabilidad de la hidrólisis.

Los ejemplos específicos preferidos del poliol éster incluyen un diéster de neopentilglicol con un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos seleccionados de ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido oleico, ácido isopentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico; un triéster de trimetiloletano con un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos seleccionados de ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido oleico, ácido isopentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico; un triéster de trimetilolpropano con un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos seleccionados de ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido oleico, ácido isopentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico; un triéster de trimetilolbutano con un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos seleccionados de ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido oleico, ácido isopentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico; y un tetraéster de

pentaeritritol con un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos seleccionados de ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido oleico, ácido isopentanoico, ácido 2-metilhexanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido 3,5,5-trimetilhexanoico. Por otro lado, el éster con dos o más tipos de ácidos grasos puede ser una mezcla de dos o más tipos de ésteres de un tipo de ácido graso y un poliol, y un éster de un ácido graso mixto de dos o más tipos de los mismos y un poliol, particularmente un éster de un ácido graso mixto y un poliol tiene excelentes propiedades a baja temperatura y compatibilidad con el refrigerante.

En una realización preferida, el lubricante es soluble en el refrigerante a temperaturas entre aproximadamente -35 °C y aproximadamente 100 °C, y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente -30 °C y aproximadamente 40 °C, e incluso más específicamente entre -25 °C y 40 °C. En otra realización, intentar mantener el lubricante en el compresor no es una prioridad y, por lo tanto, no se prefiere la insolubilidad a alta temperatura.

El lubricante utilizado para aplicaciones de aire acondicionado de automóviles electrificados puede tener una viscosidad cinemática (medida a 40 °C, según la norma ASTM D445) de entre 75-110 cSt, e idealmente de aproximadamente 80-100 cSt y mucho más específicamente, entre 85 cSt-95 cSt. Sin embargo, sin querer limitar la invención, cabe señalar que pueden usarse otras viscosidades de lubricante dependiendo de las necesidades del compresor de aire acondicionado del vehículo electrificado.

Para suprimir la hidrólisis del aceite lubricante, es necesario controlar la concentración de humedad en el sistema de calefacción/refrigeración para vehículos de tipo eléctrico. Por lo tanto, el lubricante en esta realización necesita tener baja humedad, típicamente inferior a 100 ppm en peso.

Estabilizantes de refrigerante

Los refrigerantes de tipo HFO, debido a la presencia de un doble enlace, pueden estar sujetos a inestabilidad térmica y descomponerse en situaciones extremas de uso, manipulación o almacenamiento. Por lo tanto, puede haber ventajas al añadir estabilizantes a los refrigerantes de tipo HFO. Los estabilizantes pueden incluir en particular nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como tolutriazol o benzotriazol, compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, hidroquinona *t*-butílica, 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, epóxidos (posiblemente epóxidos de alquilo fluorados o perfluorados o epóxidos de alqueno o aromáticos), tales como *n*-butil glicidil éter, hexanodiol diglicidil éter, alil glicidil éter, butilfenilglicidil éter, terpenos, tales como *d*-limoneno o α y β -pineno, fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tioles y lactonas.

Sin querer ser prescriptivo, las mezclas pueden incluir o no estabilizantes dependiendo de los requisitos del sistema que se esté usando. Si la mezcla de refrigerante incluye un estabilizante, puede incluir cualquier cantidad del 0,01 por ciento en peso hasta el 1 por ciento en peso de cualquiera de los estabilizantes enumerados anteriormente, pero más preferentemente tocoferol o *d*-limoneno.

Inflamabilidad de la mezcla de refrigerante

La inflamabilidad es un término usado que hace referencia a la capacidad de una composición para encender y/o propagar una llama. Para refrigerantes y otras composiciones de transferencia de calor o fluidos de trabajo, el límite inferior de inflamabilidad ("LFL") es la concentración mínima de la composición de transferencia de calor en el aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y el aire en las condiciones de prueba especificadas en la ASTM (American Society of Testing and Materials) E681. El límite superior de inflamabilidad ("UFL") es la concentración máxima de la composición de transferencia de calor en el aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y el aire en las mismas condiciones de prueba.

Para ser clasificado por la ANSI/ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) como (clase 1, sin propagación de llama), un refrigerante debe cumplir las condiciones de ASTM E681 tal como se formula tanto en la fase líquida como de vapor, así como no inflamable tanto en la fase líquida como en la fase de vapor que resultan durante escenarios de fuga.

Para que un refrigerante sea clasificado por la ANSI/ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) como de baja inflamabilidad (clase 2L), el refrigerante: 1) exhibe propagación de llama cuando se ensaya a 140 °F (60 °C) y 14,7 psia (101,3 kPa), 2) tiene un LFL >0,0062 lb/pie³ (0,10 kg/m³), 3) una velocidad de combustión máxima de $\leq 3,9$ pulg./s (10 cm/s) cuando se ensaya a 73,4 °F (23,0 °C) y 14,7 psia (101,3 kPa), y 4) tiene un calor de combustión <8169 Btu/lb (19.000 kJ/kg). El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) tiene una clasificación de inflamabilidad de clase 2L de la norma 34 de la ANSI/ASHRAE.

Para que un refrigerante sea clasificado por la ANSI/ASHRAE como clase 2 de la norma 34, el refrigerante 1) exhibe propagación de llama cuando se ensaya a 140 °F (60 °C) y 14,7 psia (101,3 kPa), 2) tiene un LFL >0,0062 lb/pie³ (0,10 kg/m³) y 3) tiene un calor de combustión <8169 Btu/lb (19.000 kJ/kg).

Para que un refrigerante sea clasificado por la ANSI/ASHRAE como clase 3 de la norma 34, el refrigerante 1) exhibe propagación de llama cuando se ensaya a 140 °F (60 °C) y 14,7 psia (101,3 kPa), 2) tiene un LFL <0,0062 lb/pie³

(0,10 kg/m³) o 3) tiene un calor de combustión >8169 Btu/lb (19.000 kJ/kg).

Cuando el componente de HFO y los componentes de HC se mezclan entre sí en las proporciones correctas, la mezcla resultante tiene inflamabilidad de clase 2 como se define en la norma 34 de la ANSI/ASHRAE e ISO 817. La inflamabilidad de clase 2 es inherentemente menos inflamable (es decir, menor liberación de energía como se ilustra por calor de combustión o valor HOC) que la inflamabilidad de clase 3 y se puede gestionar en sistemas de calefacción/refrigeración de automóviles. La Norma 34 de la ASHRAE proporciona una metodología para calcular el calor de combustión de mezclas de refrigerantes usando una ecuación estequiométrica equilibrada basada en la combustión completa de un mol de refrigerante con suficiente oxígeno para una reacción estequiométrica.

Se puede observar en la tabla a continuación que, basándose en el cálculo del calor de combustión proporcionado en la sección 6.1.3.6 de la Norma 34 de la ASHRAE, es posible combinar del 0,1 % en peso al 36,5 % en peso de etano con HFO-1234yf y aún cumplir con los requisitos de calor de combustión para la inflamabilidad de clase 2 de la ASHRAE (HOC <19 KJ/kg).

Tabla 2

Refrigerantes	Clase de toxicidad según la ASHRAE 34 o estimada según el TLV	Calor de combustión [HOC] (KJ/kg) estimado según el método de la norma 34 de la ASHRAE	Clase de inflamabilidad de la norma 34 de la ASHRAE o clase de inflamabilidad estimada basada en el HOC
R-1234yf	A	10,7	2L
R-170 (Etano)	A	46,9	3
HFO-1234yf (99 %)/Etano (1 %)	A	11,2	2
HFO-1234yf (95 %)/Etano (5 %)	A	12,8	2
HFO-1234yf (90 %)/Etano (10 %)	A	14,8	2
HFO-1234yf (63,5 %)/Etano (36,5 %)	A	19,0	2

Una mezcla que comprendía el 95 % en peso de R-1234yf y el 5 % en peso de R-170 se ensayó según la norma ASTM E681 y se encontró que tenía un LFL del 5 % en vol. El LFL resultante cumple con los requisitos de inflamabilidad clase 2 de la ASHRAE. Véase la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Refrigerantes	Clase de toxicidad según la ASHRAE 34 o estimada según el TLV	LFL (% en vol) según la norma ASTM E681	LFL (kg/m ³)	Calor de combustión [HOC] (KJ/kg) estimado según el método de la norma 34 de la ASHRAE	Clase de inflamabilidad según la norma 34 de la ASHRAE basada en el LFL
R-1234yf	A	6,2	0,289	10,7	2L
R-170 (Etano)	A	3,1	0,038	46,9	3
R-1234yf (95 %)/R-170 (Etano (5 %))	A	5,0	0,206	12,8	2

Cuando el componente de HFO y los componentes de HC se mezclan entre sí en proporciones incluso más precisas, la mezcla resultante tiene inflamabilidad de clase 2L como se define en la norma 34 de la ANSI/ASHRAE e ISO 817. La inflamabilidad de clase 2L es inherentemente mucho menos inflamable (es decir, menor liberación de energía como se ilustra por calor de combustión o valor HOC) que la inflamabilidad de clase 3 y se puede gestionar en sistemas de calefacción/refrigeración de automóviles.

También es posible mezclar el componente de HFO y el componente de HC y añadir un supresor de llama de modo que la mezcla resultante tenga inflamabilidad de clase 2L como se define en la norma 34 de la ANSI/ASHRAE e ISO 817. La inflamabilidad de clase 2L es inherentemente mucho menos inflamable (es decir, menor liberación de energía como se ilustra por calor de combustión o valor HOC) que la inflamabilidad de clase 3 y se puede gestionar en sistemas de calefacción/refrigeración de automóviles. Un ejemplo de esto es añadir CF3I u otro supresor de llama conocido de manera que las propiedades de la mezcla de refrigerante no se vean afectadas y la mezcla resultante sea inflamable de clase 2L. Incluso es posible añadir suficiente supresor de llama para reducir la inflamabilidad, de modo que la

mezcla resultante sea de clase 1 y no exhiba propagación de llama.

La toxicidad de estos componentes también se ha revisado por WEEL o un comité de tipo toxicológico similar y se ha encontrado que tienen valores de toxicidad superiores a 400 ppm y, por lo tanto, están clasificados según la norma 34 de la ANSI/ASHRAE e ISO 817 como clase A o nivel de toxicidad bajo.

Las composiciones de la presente invención tienen propiedades de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas en intervalos de temperatura empleados de manera deseable en sistemas de gestión térmica. Las composiciones de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas exhiben un deslizamiento de temperatura bajo cuando se usan en sistemas de gestión térmica, tales como sistemas de refrigeración o aire acondicionado. En algunas realizaciones, las composiciones exhiben propiedades de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas a las temperaturas operativas deseadas tanto del evaporador como del condensador.

Las composiciones de la presente invención pueden mejorar adicionalmente el rendimiento del sistema de calefacción/refrigeración. En algunas realizaciones, una relación entre la capacidad calorífica de las composiciones de la invención y la capacidad calorífica del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) está entre 1,05 y 1,50 a la misma temperatura y presión.

Las mezclas de HFO-1234yf y etano (R-170) pueden exhibir propiedades de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas en uno o más intervalos de concentración dependiendo de la temperatura y la presión. En algunas realizaciones, una composición refrigerante de HFO-1234yf y etano (R-170) puede exhibir propiedades casi azeotrópicas en un intervalo de concentraciones de etano NAL1 a etano NAH1. En algunas realizaciones, una composición refrigerante de HFO-1234yf y etano (R-170) puede exhibir propiedades de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas en un intervalo de concentraciones de etano NAL2 a etano NAH2. En algunas realizaciones, los intervalos de etano NAL1 a etano NAH1 y de etano NAL2 a etano NAH2 no se superponen.

También se entenderá que las composiciones de la invención que exhiben propiedades casi azeotrópicas pueden poseer concentraciones de HFO-1234yf como parte de las composiciones de HFO-1234yf/etano (R-170) entre la concentración de HFO-1234yf correspondiente al etano NAL1 y la concentración de HFO-1234yf correspondiente al etano NAH1. De manera similar, las composiciones asociadas con etano NAL2, etano NAH2, y las composiciones que exhiben concentraciones de HFO-1234yf casi azeotrópicas entre etano NAL2 y etano NAH2 pueden ser como se han descrito anteriormente.

En algunas realizaciones, una composición refrigerante de HFO-1234yf y etano (R-170) puede exhibir propiedades de tipo azeótropo en un intervalo de concentraciones de etano ALL1 a etano ALH1. En algunas realizaciones, una composición refrigerante de HFO-1234yf y etano (R-170) puede exhibir propiedades de tipo azeótropo y/o casi azeotrópicas en un intervalo de concentraciones de etano ALL2 a etano ALH2. En algunas realizaciones, los intervalos de etano ALL1 a etano ALH1 y de etano ALL2 a etano ALH2 no se superponen.

También se entenderá que las composiciones de la invención que exhiben propiedades casi azeotrópicas pueden poseer concentraciones de HFO-1234yf como parte de las composiciones de HFO-1234yf/etano (R-170) entre la concentración de HFO-1234yf correspondiente al etano AAL1 y la concentración de HFO-1234yf correspondiente al etano AAH1. De manera similar, las composiciones asociadas con etano AAL2, etano AAH2, y las composiciones que exhiben concentraciones de HFO-1234yf casi azeotrópicas entre etano AAL2 y etano AAH2 pueden ser como se han descrito anteriormente.

En la figura 1 se muestra un aspecto de la invención. En el ejemplo de la figura 1, se ilustra la desviación porcentual entre la presión del punto de burbuja y del punto de rocío basándose en la presión del punto de burbuja de R-1234yf/etano a 0 °C. El sistema es casi azeotrópico de un etano NAL1 (710) del 0 a un etano NAH1 (750) de aproximadamente el 15,1 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 100 a aproximadamente el 84,9 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 0 °C. El sistema también es casi azeotrópico de un etano NAL2 (760) de aproximadamente el 99,8 a un etano NAH2 (740) del 100 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 0,2 al 0 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 0 °C.

El sistema es de tipo azeótropo de un etano ALL1 (715) del 0 a un etano ALH1 (720) de aproximadamente el 10 por ciento en peso de R-1234yf y del 100 a aproximadamente el 90 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 0 °C. El sistema también es de tipo azeótropo de un etano ALL2 (730) de aproximadamente el 99,9 a un etano ALH2 (745) del 100 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 0,1 al 0 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 0 °C.

En la figura 2 se muestra otro aspecto de la invención. En el ejemplo de la figura 2, se ilustra la desviación porcentual entre la presión del punto de burbuja y del punto de rocío basándose en la presión del punto de burbuja de R-1234yf/etano a 40 °C. El sistema es casi azeotrópico de un etano NAL1 (710) de aproximadamente el 36 a un etano NAH1 (750) de aproximadamente el 42 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 64 a aproximadamente el 58 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 40 °C. El sistema también es casi azeotrópico de un etano NAL2 (760) de aproximadamente el 99,6 a un etano NAH2 (740) del 100 por ciento

en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 0,4 al 0 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 40 °C.

5 El sistema es de tipo azeótropo de un etano ALL1 (715) del 36 a un etano ALH1 (720) de aproximadamente el 38,9 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 64 a aproximadamente el 61,1 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 40 °C. El sistema también es de tipo azeótropo de un etano ALL2 (730) de aproximadamente el 99,8 a un etano ALH2 (745) del 100 por ciento en peso de R-1234yf y de aproximadamente el 0,2 al 0 por ciento en peso de etano a una temperatura de aproximadamente 40 °C.

10 Si bien el HFO-1234yf se puede usar como refrigerante de aire acondicionado, su capacidad para funcionar como fluido de tipo bomba de calor es limitada, es decir, en modo de enfriamiento y calentamiento o en un sistema de ciclo reversible. Por lo tanto, los refrigerantes mencionados en el presente documento proporcionan únicamente una capacidad mejorada sobre el HFO-1234yf en el intervalo operativo de calentamiento, amplían la capacidad del intervalo de calentamiento inferior sobre el HFO-1234yf a -30 °C, tienen un GWP extremadamente bajo y una inflamabilidad de baja a leve, al mismo tiempo que también exhiben únicamente un deslizamiento bajo o casi insignificante. Por lo tanto, estos refrigerantes son más útiles en aplicaciones de vehículos electrificados, particularmente HEV, PHEV, MHEV, EV y vehículos de transporte masivo que requieren estas propiedades sobre el intervalo de calentamiento final inferior. También cabe señalar que cualquier fluido de tipo bomba de calor también debe funcionar bien en el intervalo de aire acondicionado, es decir, hasta 40 °C, lo que proporciona una mayor capacidad en comparación con HFO-1234yf. Por lo tanto, las mezclas de refrigerantes indicadas en el presente documento funcionan bien en un intervalo de temperaturas, particularmente desde -30 °C hasta +40 °C y pueden proporcionar calentamiento y/o enfriamiento dependiendo del ciclo en el que se usen en el sistema de bomba de calor.

25 Las mezclas de refrigerantes de la presente invención incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano. En algunas realizaciones, las mezclas de refrigerantes pueden consistir en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano. En algunas realizaciones, las mezclas de refrigerantes pueden comprender mezclas casi azeotrópicas, de tipo azeótropo o azeotrópicas que incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano.

30 Las mezclas de refrigerantes pueden usarse en una diversidad de sistemas de calefacción y refrigeración. En la realización de la figura 3, un sistema de calefacción/refrigeración 100 que tiene un circuito de calefacción/refrigeración 110 comprende un primer intercambiador de calor 120, un regulador de presión 130, un segundo intercambiador de calor 140, un compresor 150 y una válvula de cuatro vías 160. El primer y segundo intercambiadores de calor son del tipo aire/refrigerante. A través del primer intercambiador de calor 120 pasa el refrigerante del circuito 110 y la corriente de aire creada por un ventilador. Toda o parte de esta misma corriente de aire también puede pasar a través de un intercambiador de calor o un circuito de refrigeración externo, tal como un motor (no representado en la figura 3). Del mismo modo, a través del segundo intercambiador de calor 140 pasa una corriente de aire creada por un ventilador. Toda o parte de esta corriente de aire también puede pasar a través de otro circuito de refrigeración externo (no representado en la figura 3). La dirección en la que fluye el aire depende del modo de funcionamiento del circuito 110 y de los requisitos del circuito de refrigeración externo. Por lo tanto, en el caso de un motor, cuando el motor está inactivo y el circuito 110 está en modo de bomba de calor, el aire puede calentarse mediante el intercambiador de calor del circuito de refrigeración del motor y a continuación soplar sobre el intercambiador de calor 120 para acelerar la evaporación del fluido del circuito 110 y así mejorar el rendimiento de este circuito. Los intercambiadores de calor del circuito de refrigeración pueden activarse mediante válvulas según las necesidades del motor, tal como, calentando aire que entra al motor o usando de forma productiva la energía producida por este motor.

45 En modo de enfriamiento, el refrigerante puesto en movimiento por el compresor 150 pasa, a través de la válvula 160, a través del intercambiador de calor 120 que actúa como condensador, cede energía térmica al exterior, a continuación, a través de la presión regulador 130, y a continuación a través del intercambiador de calor 140 que actúa como un evaporador enfriando de este modo la corriente de aire destinada a ser soplada al interior de la cabina del vehículo de motor.

50 En el modo de bomba de calor, la dirección del flujo del refrigerante se invierte usando la válvula 160. El intercambiador de calor 140 actúa como un condensador mientras que el intercambiador de calor 120 actúa como un evaporador. A continuación, el intercambiador de calor 140 se puede usar para calentar la corriente de aire destinada a la cabina del vehículo de motor.

60 En la realización de la figura 4, un sistema de calefacción/refrigeración 200 que tiene un circuito de calefacción/refrigeración 210 comprende un primer intercambiador de calor 220, un regulador de presión 230, un segundo intercambiador de calor 240, un compresor 250, una válvula de cuatro vías 260 y una derivación 270 montada, por un lado, a la salida del intercambiador de calor 220 y, por otro lado, a la salida del intercambiador de calor 240 cuando se considera la dirección del flujo del fluido en modo refrigeración. Esta derivación comprende un intercambiador de calor 280 a través del cual pasa una corriente de aire o corriente de gas de escape que está destinada a admitirse en el motor y un regulador de presión 280. El primer y segundo intercambiadores de calor 220 y 240 son del tipo aire/refrigerante. A través del primer intercambiador de calor 220 pasa el refrigerante del circuito 210 y la corriente de aire introducida por un ventilador. Toda o parte de esta misma corriente de aire pasa también a través de un intercambiador de calor del circuito de refrigeración del motor (no representado en la figura 4). Del mismo

modo, el segundo intercambiador 240 lo atraviesa una corriente de aire transportada por un ventilador. Toda o parte de esta corriente de aire pasa también a través de otro intercambiador de calor del circuito de refrigeración del motor (no representado en la figura 4). La dirección en la que fluye el aire depende del modo de funcionamiento del circuito 210 y de los requisitos del motor. A modo de ejemplo, cuando el motor de combustión está inactivo y el circuito 210 está en modo de bomba de calor, el aire puede calentarse por el intercambiador de calor del circuito de refrigeración del motor y a continuación soplar sobre el intercambiador de calor 220 para acelerar la evaporación del fluido del circuito 210 y mejorar el rendimiento de este circuito. Los intercambiadores de calor del circuito de refrigeración pueden activarse mediante válvulas según las necesidades del motor, tal como, calentando aire que entra al motor o usando de forma productiva la energía producida por este motor.

El intercambiador de calor 280 también puede activarse según los requisitos de energía, ya sea en modo de enfriamiento o en modo de bomba de calor. Se pueden instalar válvulas de cierre 290 en la derivación 270 para activar o desactivar esta derivación.

Una corriente de aire transportada por un ventilador pasa a través del intercambiador de calor 280. Esta misma corriente de aire puede pasar a través de otro intercambiador de calor del circuito de refrigeración del motor y también a través de otros intercambiadores de calor colocados en el circuito de gases de escape, en la entrada de aire del motor o en la batería en el caso de automóviles híbridos.

En la realización de la figura 5, un sistema de refrigeración 300 que tiene un circuito de refrigeración 310 comprende un primer intercambiador de calor 320, un regulador de presión 330, un segundo intercambiador de calor 340, un compresor 350 y una válvula de cuatro vías 360. El primer y segundo intercambiadores de calor 320 y 340 son del tipo aire/refrigerante. La forma en que funcionan los intercambiadores de calor 320 y 340 es la misma que en la primera realización representada en la figura 4. Se instalan dos intercambiadores de calor fluido/líquido 370 y 380 tanto en el circuito de refrigeración 310 como en el circuito de refrigeración del motor o en un circuito secundario de glicol-agua. La instalación de intercambiadores de calor fluido/líquido sin pasar por un fluido gaseoso intermedio (aire) contribuye a mejorar el intercambio de calor en comparación con los intercambiadores de calor aire/fluido.

En la realización de la figura 6, un sistema de refrigeración 400 que tiene un circuito de refrigeración 410 comprende una primera serie de intercambiadores de calor 420 y 430, un regulador de presión 440, una segunda serie de intercambiadores de calor 450 y 460, un compresor 470 y una válvula de cuatro vías 480. Una derivación 490 montada, por un lado, a la salida del intercambiador de calor 420 y, por otro lado, a la salida del intercambiador de calor 460, cuando se considera la circulación del fluido en modo refrigerante. Esta derivación comprende un intercambiador de calor 500 por el que pasa una corriente de aire o una corriente de gases de escape destinada a admitirse en un motor de combustión y las válvulas de cierre 510. El funcionamiento de esta derivación es el mismo que en la segunda realización representada en la figura 5.

Los intercambiadores de calor 420 y 450 son del tipo aire/refrigerante y los intercambiadores de calor 430 y 460 son del tipo líquido/refrigerante. El funcionamiento de estos intercambiadores de calor es el mismo que en la tercera realización representada en la figura 3.

Las mezclas de refrigerantes también pueden usarse para reducir las concentraciones relativas de contaminantes brutos de una composición refrigerante. En una realización, una primera composición refrigerante que incluye 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170), que no muestra un comportamiento casi azeotrópico, se mezcla con al menos uno de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170) para formar una segunda composición refrigerante. La adición de al menos uno de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170) reduce las concentraciones relativas de los contaminantes brutos, lo que da como resultado que la segunda composición refrigerante muestre un comportamiento casi azeotrópico.

Ejemplos

Comparación de modelaje termodinámico para sistemas de bomba de calor

MODO DE CALENTAMIENTO: ETANO

Se usó un programa de modelado termodinámico, Thermocycle 3.0, para modelar el rendimiento esperado de la mezcla de HFO-1234yf/Etano en comparación con HFO-1234yf. Las condiciones del modelo usadas para el modo de calentamiento son las siguientes, donde el intercambiador de calor n.º 2 se varió en aumentos de 10 °C:

Condiciones de modelado del ciclo de calentamiento

Intercambiador de calor n.º 1: Cabina interior del vehículo	50 °C
Intercambio de calor n.º 2: Aire exterior (temperatura del aire ambiente)	-30 °C a 10 °C

ES 2 978 997 T3

Gas de retorno calentado	10 °C
Eficiencia del compresor	70 %

Los resultados del modelado para HFO-1234yf/Etano varían del 1 % en peso al 10 % en peso.

Tabla 4

Intercambiador de calor n.º 2										
T = -30 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad calorífica (kJ/m³)	Capacidad calorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP del calentamiento	COP del calentamiento relativo (%) frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	-20	74,8	98,3	1299,7	13,2	831,6	100,0	2,18	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	-20	77,5	102,8	1390,2	13,5	877,8	105,6	2,18	100,0	1,09
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	-20	86,5	122,4	1736,4	14,2	1059,8	127,4	2,15	98,6	3,75
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	-20	95,0	150,1	2139,3	14,3	1284,5	154,5	2,11	96,8	4,77

Tabla 5

Intercambiador de calor n.º 2 = -20 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad calorífica (kJ/m³)	Capacidad calorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP del calentamiento	COP del calentamiento relativo (%) frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (C)
R-1234yf	-10	71,2	149,9	1298,7	8,7	1204,9	100,0	2,53	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	-10	73,6	157,0	1390,2	8,9	1271,9	105,6	2,52	99,6	1,03
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	-10	81,6	187,9	1736,4	9,2	1534,9	127,4	2,48	98,0	3,46
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	-10	88,9	230,9	2139,3	9,3	1854,7	153,9	2,42	95,7	4,27

Tabla 6

Intercambiador de calor n.º 2

T = -10 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad calorífica (kJ/m³)	Capacidad calorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP del calentamiento frente a R-1234yf	COP del calentamiento relativo (%) frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	0	68,4	220,5	1299,7	5,9	1699,1	100,0	3,00	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	0	70,6	231,4	1390,2	6,0	1794,3	105,6	2,99	99,7	0,96
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	0	77,5	278,1	1736,4	6,2	2165,7	127,5	2,93	97,7	3,12
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	0	83,7	342,4	2139,3	6,2	2609,5	153,6	2,85	95,0	3,71

Tabla 7

Intercambiador de calor n.º 2										
T = 0 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad calorífica (kJ/m3)	Capacidad calorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP del calentamiento	COP del calentamiento relativo (%) frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	10	66.2	314,2	1299,7	4,1	2342,3	100,0	3,68	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	10	68.1	330,3	1390,2	4,2	2475,2	105,7	3,65	99,2	0,87
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	10	74,0	399,2	1736,4	4,3	2990,7	127,7	3,56	96,7	2,73
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	10	79.2	492,3	2139,3	4,3	3593,5	153,4	3,47	94,3	3,10

Tabla 8

Intercambiador de calor n.º 2										
T = 10 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad calorífica (kJ/m³)	Capacidad calorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP del calentamiento frente a R-1234yf	COP del calentamiento relativo (%) frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	20	64,5	435,5	1299,7	3,0	3168,1	100,0	4,70	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	20	66,1	458,8	1390,2	3,0	3351,7	105,8	4,66	99,1	0,76
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	20	71,0	557,9	1736,4	3,1	4057,9	128,1	4,53	96,4	2,28
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	20	75,2	688,7	2139,3	3,1	4862,7	153,5	4,40	93,6	2,47

Los resultados del modelado muestran que las mezclas de HFO-1234yf con R-170 del 1 % en peso al 10 % en peso proporcionan una ventaja significativa sobre el HFO-1234yf puro. A temperaturas ambiente de -20 °C y -30 °C, el HFO-1234yf no funciona bien. A -30 °C, la presión de entrada del compresor es subatmosférica (<101,3 kPa) y el aire entraría en el compresor (TABLA 4). Por lo tanto, el uso del HFO-1234yf como fluido de bomba de calor está limitado a -20 °C sin algún tipo de diseño del sistema. Sin embargo, incluso un 1 % en peso de R-170 (etano) mejora significativamente el rendimiento de la mezcla resultante, siendo HFO-1234yf (99 % en peso/R-170 (1 % en peso) capaz de funcionar a temperaturas de hasta -30 °C. Por lo tanto, las mezclas de la invención de HFO-1234yf/R-170 amplían el intervalo de calentamiento en un delta de 10 grados C.

Las mezclas de HFO-1234yf con R-170 (etano) del 1 % en peso al 10 % en peso también proporcionan una ventaja significativa sobre el HFO-1234yf puro en términos de capacidad calorífica mejorada. Los resultados del modelado muestran que incluso un 1 % en peso de R-170 tiene una mejora de más del 5 % en la capacidad calorífica, mientras que hasta un 10 % de etano puede mejorar significativamente la capacidad calorífica relativa hasta un 54 %. La capacidad calorífica mejorada de las mezclas de la invención muestra que los nuevos fluidos pueden usarse fácilmente para proporcionar un calor adecuado a una cabina de pasajeros. Adicionalmente, las mezclas de la invención resultantes generalmente tienen una relación de descarga del compresor similar o reducida en comparación con el HFO-1234yf puro en el intervalo operativo de la bomba de calor.

El modelado muestra que las mezclas de HFO-1234yf y R-170 (etano) del 1 % en peso al 5 % en peso tienen un coeficiente de rendimiento (COP) o rendimiento energético similar en el intervalo de calentamiento de -30 °C a +10 °C. Las mezclas de HFO-1234yf y R-170 (etano) desde >5 % en peso hasta el 10 % en peso tienen un COP adecuado en el intervalo de calentamiento.

Adicionalmente, las mezclas que contienen del 1 al 10 % en peso de R-170 (etano) también presentan un deslizamiento relativamente bajo en el intervalo de calentamiento deseado, es decir, desde -30 °C hasta 10 °C. Sin embargo, dado que se prevé que el mantenimiento típicamente se realice en un taller de servicio y la temperatura ambiente sería del orden de 10 °C o más, las mezclas de R-170 tienen un deslizamiento extremadamente favorable y se les puede hacer el mantenimiento como mezclas casi azeotrópicas.

Por lo tanto, las mezclas de refrigerantes de HFO-1234yf/R-170 indicadas en el presente documento proporcionan únicamente una capacidad mejorada del 5 % al 54 % sobre el HFO-1234yf en el intervalo operativo de calentamiento de -30 °C a +10 °C, amplían la menor capacidad del intervalo de calentamiento sobre el HFO-1234yf en un delta de 10 °C, tienen un GWP extremadamente bajo (menos de 10) y una inflamabilidad de baja a leve (clase 2 a clase 2L), al mismo tiempo que exhiben únicamente un deslizamiento de temperatura bajo o casi insignificante en la zona de temperatura de servicio de automóviles de 10 °C o superior.

Si bien serían deseables todas las mezclas de HFO-1234yf y R-170, las mezclas preferidas con inflamabilidad ventajosa (es decir, clase 2 o clase 2L) para un fluido de bomba de calor son del 99 % en peso de HFO-1234yf al 63,5 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso de R-170 al 36,5 % en peso de R-170, siendo más preferidas mezclas del 99 % en peso de HFO-1234yf al 90 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso al 10 % en peso de R-170 y siendo mucho más preferidas mezclas del 99 % de HFO-1234yf al 93 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso de R-170 al 7 % en peso de R-170.

MODO DE ENFRIAMIENTO: ETANO

Se usó un programa de modelado termodinámico, Thermocycle 3.0, para modelar el rendimiento esperado de la mezcla frente a HFO-1234yf en comparación con HFO-1234yf/etano. Las condiciones del modelo usadas para el modo de enfriamiento son las siguientes, donde el intercambiador de calor n.º 2 se varió en aumentos de 10 °C:

Condiciones de modelado

Intercambiador de calor n.º 1 - Interior de la cabina	0 °C
Intercambio de calor n.º 2: Aire exterior (temperatura del aire ambiente)	20 °C a 40 °C
Supercalentamiento	10 °C
Eficiencia del compresor	70 %

Tabla 14
Intercambiador de calor n.º 2

T = 20 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad frigorífica (kJ/m³)	Cap. frigorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP de enfriamiento	COP de enfriamiento relativo frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	10	33,7	314,2	589,3	1,9	2437,2	100,0	8,58	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	10	34,8	337,8	642,9	1,9	2629,2	107,9	8,41	98,0	0,69
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	10	37,3	436,9	841,6	1,9	3367,0	139,0	8,24	96,0	1,74
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	10	38,9	561,6	1063,5	1,9	4245,5	174,2	8,25	96,2	1,62

Tabla 15

Intercambiador de calor n.º 2										
T = 30 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad frigorífica (kJ/m ³)	Cap. frigorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP de enfriamiento	COP de enfriamiento relativo frente a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	10	44,8	314,2	780,8	2,5	2204,46	100,0	5,36	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	10	46,2	334,5	845,3	2,5	2354,0	106,8	5,28	98,5	0,82
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	10	50,0	421,6	1087,1	2,6	2950,6	133,8	5,15	96,1	2,28
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	10	52,7	536,0	1361,1	2,5	3650,6	165,6	5,10	95,1	2,305

TABLA 16

Intercambiador de calor n.º 2										
T = 40 °C										
Refrigerante	Temp. de entrada del compresor (°C)	Temp. del disco del compresor (°C)	Pres. de entrada del compresor (kPa)	Pres. del disco del compresor (kPa)	Relación de descarga del compresor	Capacidad frigorífica (kJ/m3)	Cap. frigorífica relativa (%) frente a R-1234yf	COP de enfriamiento	COP de enfriamiento relativo a R-1234yf	Deslizamiento prom. (K)
R-1234yf	10	55,6	314,2	1015,6	3,2	1961,48	100,0	3,71	100,0	
R-1234yf/R-170 (99 % en peso/1 % en peso)	10	57,2	332,1	1092,4	3,3	2079,14	106,0	3,7	98,9	0,87
R-1234yf/R-170 (95 % en peso/5 % en peso)	10	62,2	409,2	1383,2	3,4	2543,9	129,7	3,56	96,0	2,60
R-1234yf/R-170 (90 % en peso/10 % en peso)	10	71,4	512,8	1717,3	3,3	2917,4	148,7	3,27	88,1	2,82

Para que cualquier fluido de bomba de calor sea un candidato viable, también debe funcionar bien en el modo de enfriamiento, es decir, en temperaturas ambiente más altas debe proporcionar un enfriamiento adecuado. Los resultados del modelado muestran que las mezclas de HFO-1234yf con R-170 del 1 % en peso al 10 % en peso proporcionan una ventaja significativa sobre el HFO-1234yf puro en el intervalo de enfriamiento desde +20 °C hasta +40 °C ambiente.

Las mezclas de HFO-1234yf con R-170 (etano) del 1 % en peso al 10 % en peso también proporcionan una ventaja significativa sobre el HFO-1234yf puro en términos de capacidad frigorífica mejorada. Los resultados del modelado muestran que incluso un 1 % en peso de R-170 tiene una mejora de más del 6-7 % en la capacidad calorífica, mientras que hasta un 10 % de etano puede mejorar significativamente la capacidad frigorífica relativa hasta un 50-70 %. La capacidad frigorífica mejorada de las mezclas de la invención muestra que los nuevos fluidos pueden usarse fácilmente para proporcionar un enfriamiento (aire acondicionado) adecuado a una cabina de pasajeros. Adicionalmente, las mezclas de la invención resultantes generalmente tienen una relación de descarga del compresor similar en comparación con el HFO-1234yf puro en el intervalo operativo de enfriamiento.

El modelado muestra que las mezclas de HFO-1234yf y R-170 (etano) del 1 % en peso al 10 % en peso tienen un COP o rendimiento energético similar en el intervalo de enfriamiento de +20 °C a +40 °C.

Adicionalmente, las mezclas que contienen del 1 al 10 % en peso de R-170 (etano) también presentan un deslizamiento insignificante en el intervalo de enfriamiento deseado, es decir, de +20 °C a +40 °C. Por lo tanto, a esta mezcla de la invención se le puede hacer el mantenimiento en casi cualquier entorno ambiental.

Por lo tanto, las mezclas de refrigerantes de HFO-1234yf/R-170 indicadas en el presente documento proporcionan únicamente una capacidad mejorada del 2 % al 22 % sobre el HFO-1234yf en el intervalo operativo de enfriamiento de +20 a +40 °C, tienen un GWP extremadamente bajo (menos de 10) e inflamabilidad de baja a leve (clase 2 a clase 2L), al mismo tiempo que exhiben únicamente un deslizamiento casi insignificante para todas las temperaturas operativas de la bomba de calor.

Si bien serían deseables todas las mezclas de HFO-1234yf y R-170, las mezclas preferidas con inflamabilidad ventajosa para un fluido de bomba de calor son del 99 % en peso de HFO-1234yf al 63,5 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso de R-170 al 36,5 % en peso de R-170, siendo más preferidas mezclas del 99 % en peso de HFO-1234yf al 90 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso al 10 % en peso de R-170 y siendo mucho más preferidas mezclas del 99 % de HFO-1234yf al 93 % en peso de HFO-1234yf y del 1 % en peso de R-170 al 7 % en peso de R-170.

REIVINDICACIONES

1. Una composición refrigerante que comprende:
2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170);
5 en donde la composición es casi azeotrópica.
2. La composición de la reivindicación 1:
en donde la composición es de tipo azeótropo.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1:
en donde la concentración de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es superior o igual a la concentración de
2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de un etano NAL1; y
15 en donde la concentración de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es inferior o igual a la concentración de
2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de un etano NAH1.
4. La composición de la reivindicación 1:
en donde la concentración de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es superior o igual a la concentración de
20 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de etano ALL1; y
en donde la concentración de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) es inferior o igual a la concentración de
2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de etano ALH1.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde el etano (R-170) está presente en una cantidad de hasta el 36,5 por
25 ciento en peso basado en la composición refrigerante total, preferentemente, en donde el etano (R-170) está presente
en una cantidad de hasta el 10 por ciento en peso basado en la composición refrigerante total, o en donde el etano
(R-170) está presente en una cantidad del 1 al 7 por ciento en peso basado en la composición refrigerante total, o en
donde el etano (R-170) está presente en una cantidad de hasta el 5 por ciento en peso basado en la composición
30 refrigerante total, o en donde el etano (R-170) está presente en una cantidad de hasta el 1 por ciento en peso basado
en la composición refrigerante total.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capacidad calorífica de la composición
refrigerante es entre el 5 % y el 70 % mayor que la capacidad calorífica del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)
solo, preferentemente, en donde la capacidad calorífica de la composición refrigerante es entre el 5 % y el 54 % mayor
35 que la capacidad calorífica del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) solo.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el GWP de la composición refrigerante
es inferior a 10.
- 40 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición refrigerante tiene un
deslizamiento de temperatura inferior a 3 Kelvin (K) a una temperatura de -30 °C hasta 10 °C.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8:
en donde una relación entre la capacidad calorífica de la composición refrigerante con respecto a la capacidad
45 calorífica del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) está entre 1,05 y 1,50 a la misma temperatura y presión.
10. Un sistema de calefacción o un sistema de refrigeración o un sistema de enfriamiento reversible o un sistema de
calentamiento reversible o un sistema de bomba de calor que comprende, en una disposición en serie:
50 un condensador;
un evaporador; y
un compresor, comprendiendo además el sistema cada uno del condensador, evaporador y compresor conectados
operativamente, circulando la composición refrigerante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a través de
55 cada uno del condensador, evaporador y compresor.
11. El sistema de calefacción o refrigeración de la reivindicación 10:
en donde el sistema es un acondicionador de aire para un sistema automotriz, o
en donde el sistema es un acondicionador de aire para un sistema de enfriamiento estacionario, o
60 que además comprende una válvula de 4 vías, o
en donde el sistema es una bomba de calor para un sistema automotriz, o
en donde el sistema es una bomba de calor para un sistema de calentamiento o enfriamiento estacionario.
12. El uso de la composición refrigerante de la reivindicación 1 en un vehículo eléctrico híbrido (HEV), vehículos
65 eléctricos microhíbridos (MHEV), vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV) o sistemas de bomba de calor de
vehículos eléctricos (EV), preferentemente junto con un sistema eléctrico del vehículo.

13. Un método para dar hacer el mantenimiento de una composición refrigerante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 usando equipos tradicionales de recuperación, reciclaje y recarga automotriz *in situ*.

5 14. Un método para mejorar los contaminantes brutos de una composición refrigerante que comprende:

proporcionar una primera composición refrigerante;
en donde la primera composición refrigerante no es casi azeotrópica e incluye 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170);

10 proporcionar al menos uno de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y etano (R-170) a la primera composición refrigerante para formar una segunda composición refrigerante;
en donde la segunda composición refrigerante es casi azeotrópica.

15 15. El método de la reivindicación 14, en donde la segunda composición refrigerante se forma a partir de la primera composición refrigerante sin el uso de equipos de recuperación, reciclaje y recarga automáticos *in situ* convencionales.

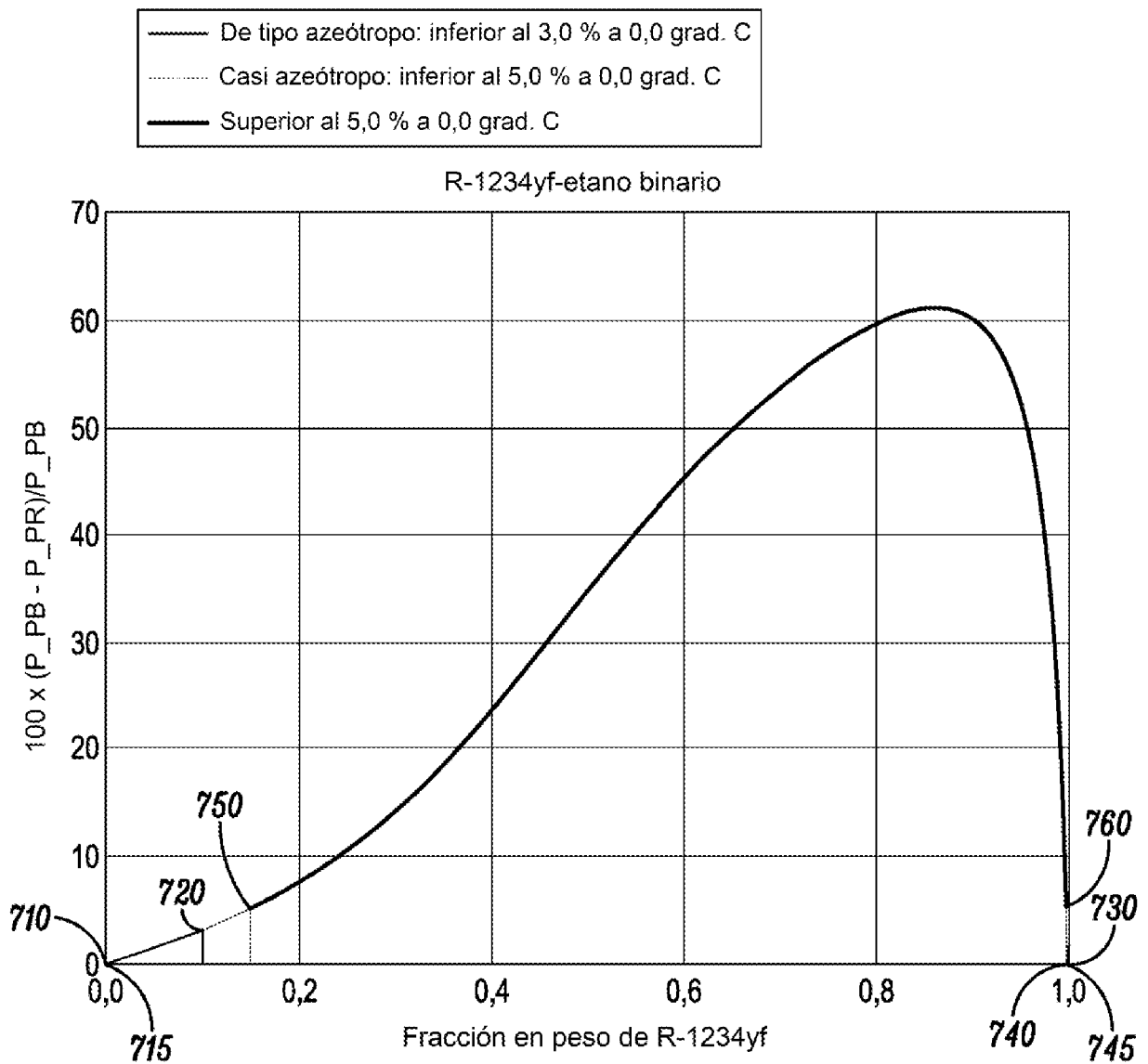


FIG. 1

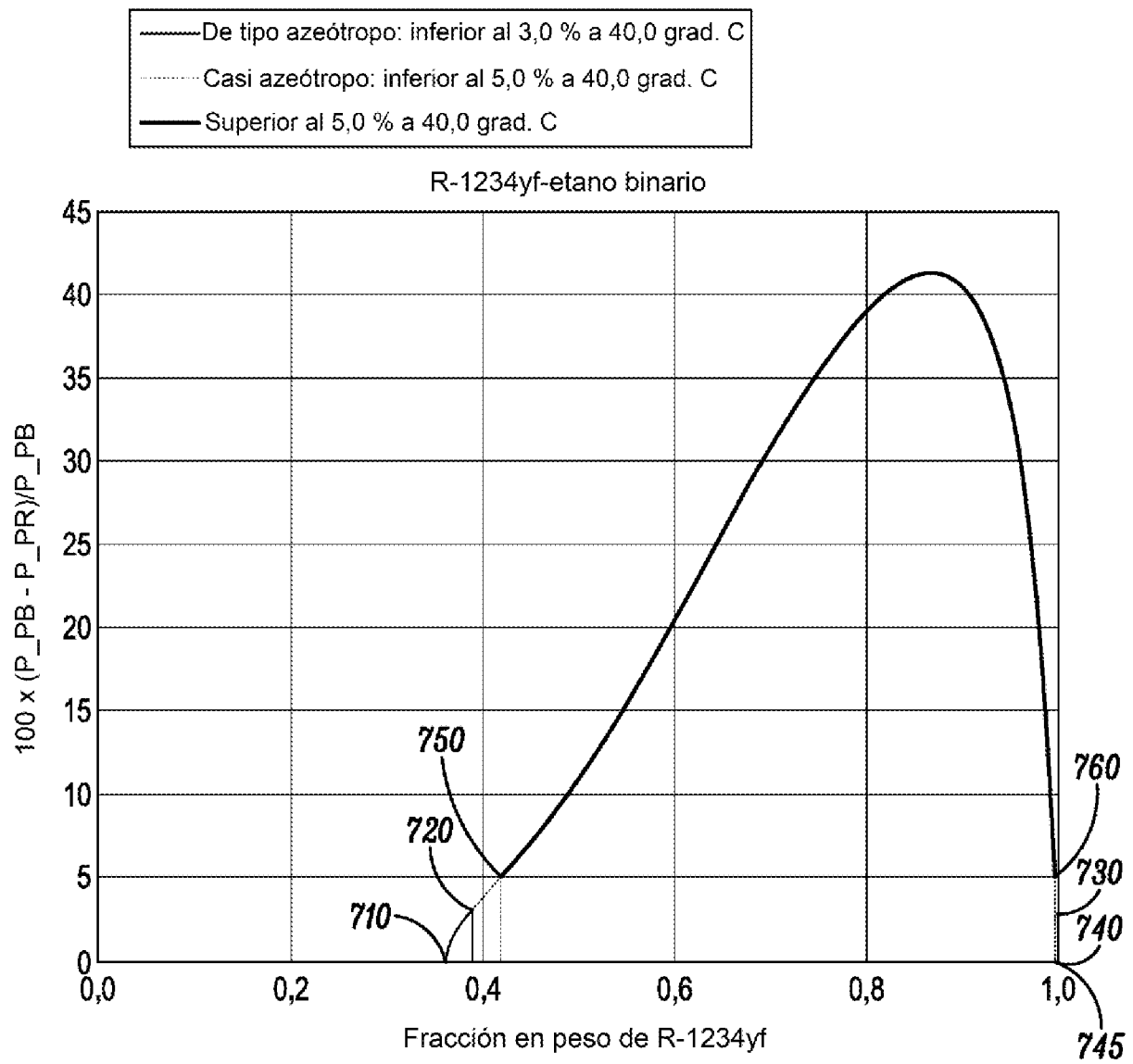


FIG. 2

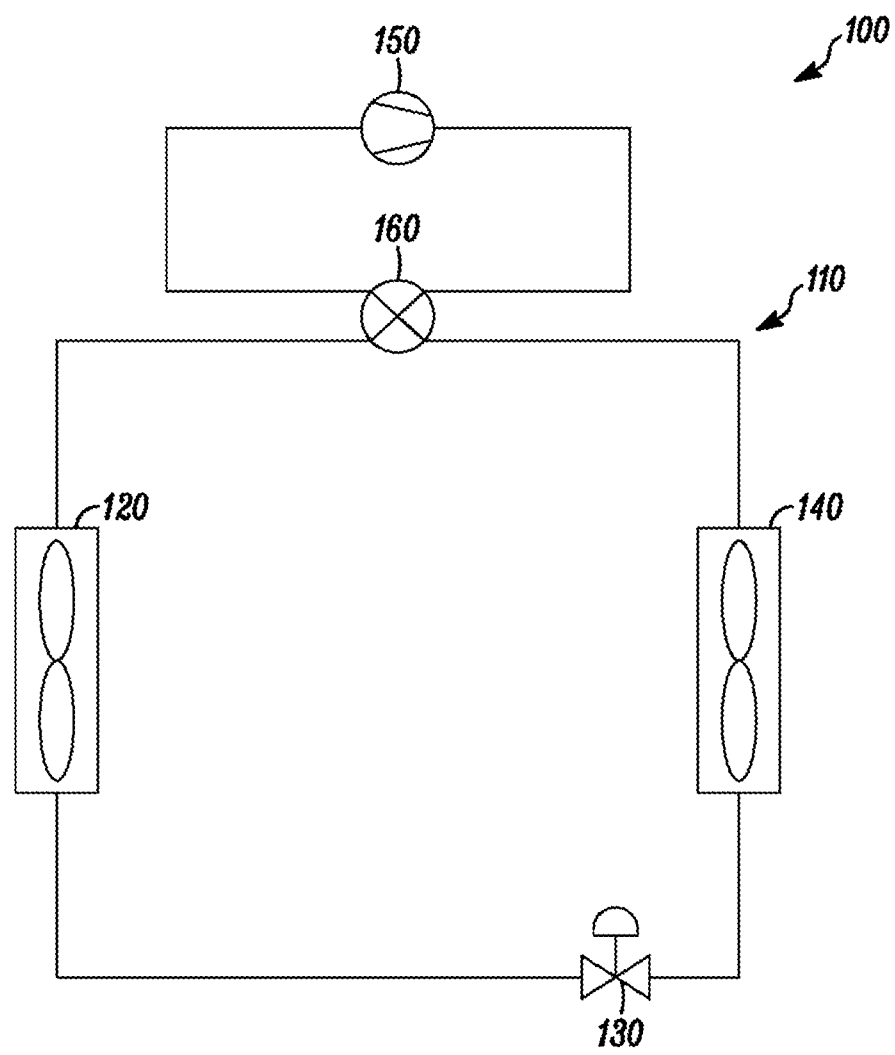


FIG. 3

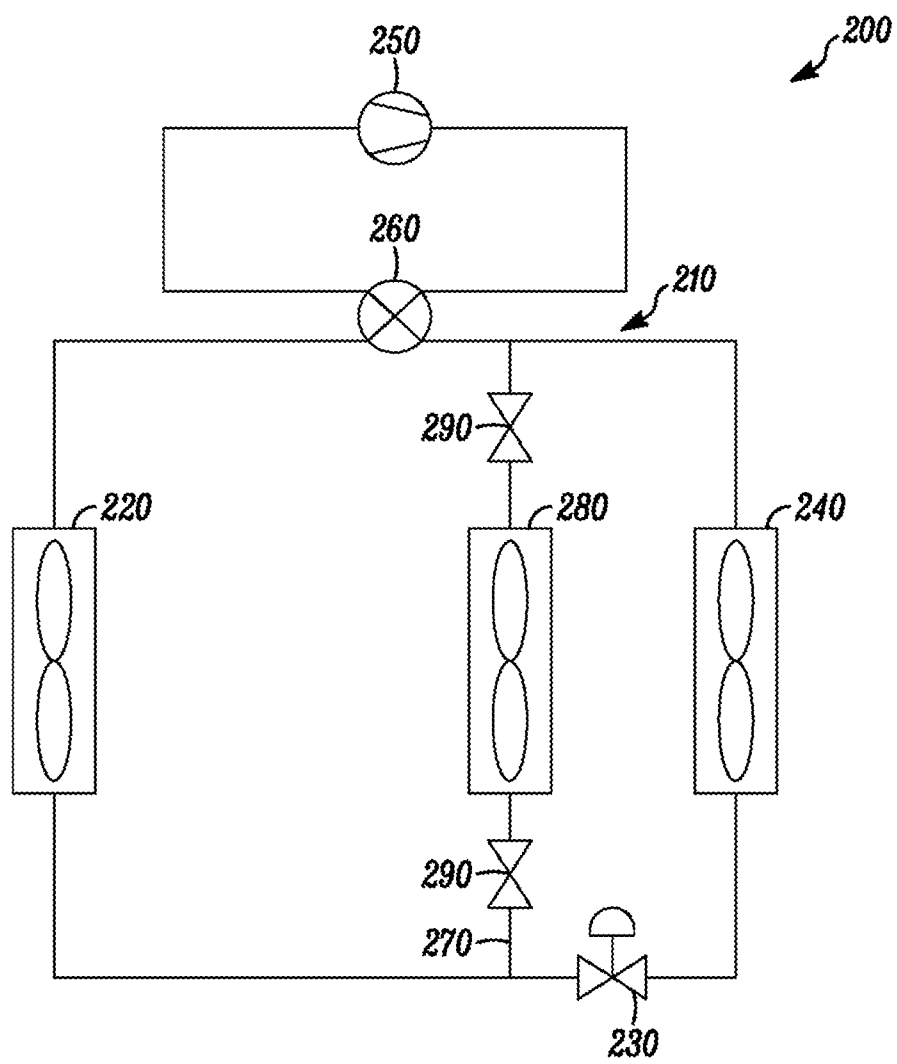


FIG. 4

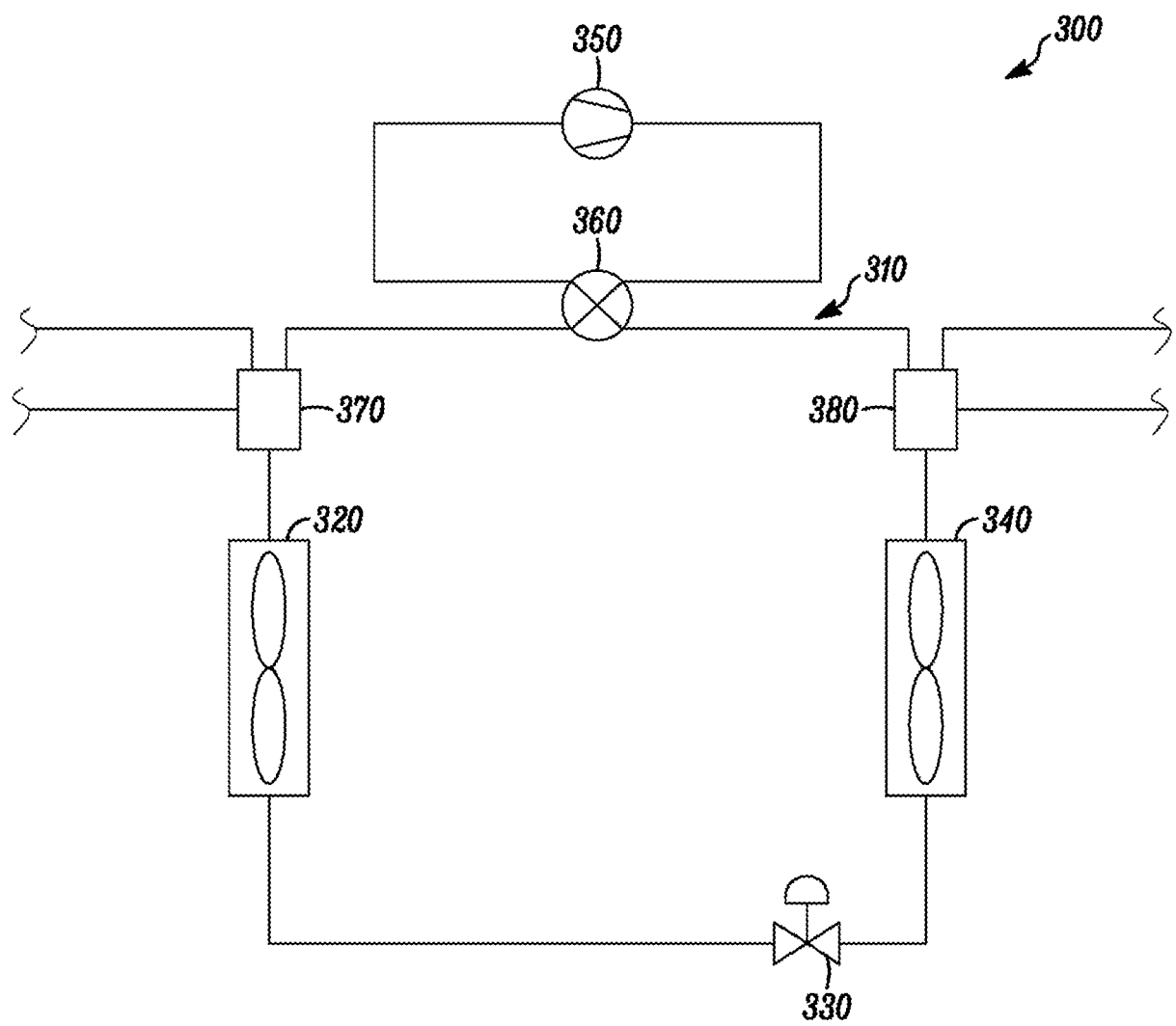


FIG. 5

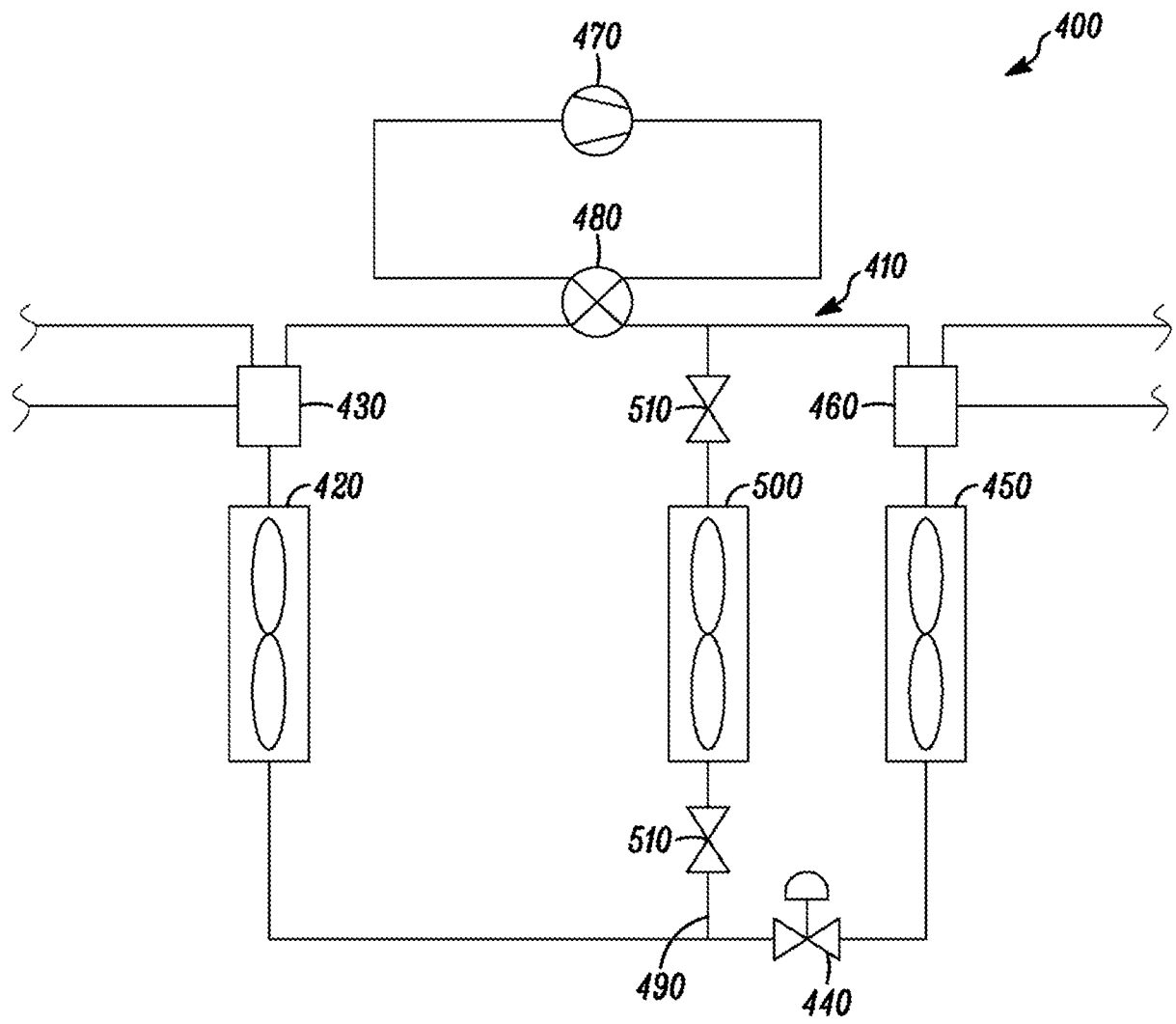


FIG. 6