

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2003.10.27	(73) Titular(es): HONEYWELL INTERNATIONAL INC. 101 COLUMBIA ROAD MORRISTOWN, NJ 07960 US
(30) Prioridade(s): 2002.10.25 US 421263 P 2002.10.25 US 421435 P	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.08.17	(72) Inventor(es): DAVID P. WILSON US RAJIV R. SINGH US HANG T. PHAM US RAYMOND H. THOMAS US
(45) Data e BPI da concessão: 2012.05.02 102/2012	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES CONTENDO OLEFINAS SUBSTITUÍDAS COM FLÚOR**

(57) Resumo:

É DIVULGADA A UTILIZAÇÃO DE PENTAFLUOROPROPENO (HFO-1225) E TETRAFLUOROPROPENO (HFO-1234) EM EQUIPAMENTOS DE REFRIGERANTES PARA AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO, COMO AGENTES DE EXPANSÃO, COMO PROPULSORES DE AEROSSÓIS, COMO COMPOSIÇÕES SOLVENTES, E COMO AGENTES EXTINTORES E SUPRESSORES DE FOGO.

RESUMO

"COMPOSIÇÕES CONTENDO OLEFINAS SUBSTITUÍDAS COM FLÚOR"

É divulgada a utilização de pentafluoropropeno (HFO-1225) e tetrafluoropropeno (HFO-1234) em equipamentos de refrigeração. Estes materiais são geralmente úteis como refrigerantes para aquecimento e arrefecimento, como agentes de expansão, como propulsores de aerossóis, como composições solventes, e como agentes extintores e supressores de fogo.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES CONTENDO OLEFINAS SUBSTITUÍDAS COM FLÚOR"

DOMÍNIO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a composições com utilidade em sistemas de refrigeração, e a métodos e sistemas que empregam essas composições.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Fluidos à base de fluorocarbonetos têm aplicação alargada em muitas aplicações comerciais e industriais. Por exemplo, fluidos à base de fluorocarbonetos são frequentemente utilizados como fluido de trabalho em sistemas tais como aplicações de ar condicionado, bombas de calor e refrigeração. O ciclo de compressão de vapor é um dos métodos-tipo mais habitualmente utilizados para se obter arrefecimento ou aquecimento num sistema de refrigeração. O ciclo de compressão de vapor envolve habitualmente a mudança de fase do refrigerante da fase líquida para a de vapor através de absorção de calor a uma pressão relativamente baixa, e depois da fase de vapor para a líquida através de remoção de calor a uma pressão e temperatura relativamente baixas, comprimindo o vapor para uma pressão relativamente elevada, condensando o vapor para a fase líquida através de remoção de calor a esta pressão e temperatura relativamente elevadas, e depois reduzindo a pressão para iniciar novamente o ciclo.

Enquanto a principal finalidade da refrigeração é remover calor de um objeto ou outro fluido a uma temperatura relativamente baixa, a principal finalidade de uma bomba de

calor é adicionar calor a uma temperatura mais elevada relativamente ao ambiente.

Certos fluorocarbonetos têm sido um componente preferido em muitos fluidos de permuta de calor, como refrigerantes, ao longo de muitos anos em muitas aplicações. Por exemplo, fluoroalcanos, como derivados de clorofluorometano e clorofluoroetano, têm tido utilização crescente como refrigerantes em aplicações que incluem aplicações de ar condicionado e bombas de calor, devido à sua combinação única de propriedades químicas e físicas. Muitos dos refrigerantes habitualmente utilizados em sistemas de compressão de vapor são fluidos de componentes isolados ou misturas azeotrópicas.

Em anos recentes têm aumentado as preocupações sobre potenciais danos para a atmosfera e clima da Terra e certos compostos à base de cloro têm sido identificados como sendo particularmente problemáticos a este respeito. A utilização de composições contendo cloro (como clorofluorocarbonetos (CFC's), hidroclorofluorocarbonetos (HCF's) e afins) como refrigerantes em sistemas de ar condicionado e refrigeração tem sido desfavorecida devido às propriedades de depleção de ozono associadas a muitos desses compostos. Assim, têm sido cada vez mais necessários novos compostos e composições de fluorocarbonetos e hidrofluorocarbonetos que ofereçam alternativas para aplicações de refrigeração e bombas de calor. Por exemplo, tornou-se desejável converter sistemas de refrigeração contendo cloro por substituição de refrigerantes contendo cloro por compostos refrigerantes não contendo cloro que não irão proceder à depleção da camada de ozono, como hidrofluorocarbonetos (HFC's).

No entanto, é geralmente considerado importante que qualquer refrigerante substituto potencial também deva possuir aquelas propriedades presentes em muitos dos fluidos mais amplamente utilizados, como excelentes propriedades de transferência de calor, estabilidade química, toxicidade baixa ou nula, ausência de inflamabilidade e compatibilidade com lubrificantes, entre outras.

Os requerentes chegaram à conclusão de que a compatibilidade com lubrificantes é particularmente importante em muitas aplicações. Mais em particular, é altamente desejável que os fluidos de refrigeração sejam compatíveis com o lubrificante utilizado na unidade compressora, utilizada na maior parte dos sistemas de refrigeração. Infelizmente, muitos fluidos de refrigeração não contendo cloro, incluindo HFC's, são relativamente insolúveis e/ou imiscíveis com os tipos de lubrificantes tradicionalmente utilizados com CFC's e HFC's, incluindo, por exemplo, óleos minerais, alquilbenzenos ou poli(alfa-olefinas). Para que uma combinação fluido de refrigeração - lubrificante funcione com um nível desejado de eficiência num sistema de refrigeração por compressão, de ar condicionado e/ou bomba de calor, o lubrificante deve ser suficientemente solúvel no líquido de refrigeração numa gama larga de temperaturas operacionais. Essa solubilidade diminui a viscosidade do lubrificante e permite que flua mais facilmente ao longo do sistema. Na ausência dessa solubilidade, os lubrificantes tendem a ficar alojados nos enrolamentos do evaporador do sistema de refrigeração, ar condicionado ou bomba de calor, bem como noutras partes do sistema, e assim reduzem a eficiência do sistema.

No que se refere à eficiência na utilização, é importante notar que uma perda de desempenho termodinâmico ou eficiência energética do refrigerante pode ter impactos ambientais secundários, devido a utilização aumentada de combustíveis fósseis proveniente de um requisito acrescido de energia elétrica.

Além disso, é geralmente considerado desejável que os substitutos de refrigerantes CFC's sejam eficazes sem grandes alterações de engenharia feitas na tecnologia convencional de compressão de vapor correntemente utilizada com refrigerantes CFC's.

A inflamabilidade é outra propriedade importante para muitas aplicações. Isto é, é considerado importante ou essencial em muitas aplicações, incluindo particularmente em aplicações de transferência de calor, utilizar composições que não sejam inflamáveis. Assim, é frequentemente benéfico utilizar, nessas composições, compostos que não sejam inflamáveis. Como usado aqui, o termo "não inflamável" refere-se a compostos ou composições que se determina não serem inflamáveis, como determinado de acordo com ASTM padrão E-681, datado de 2002, que é incorporado aqui por referência. Infelizmente, muitos HFC's que de outro modo poderiam ser desejáveis para utilização em composições refrigerantes são inflamáveis. Por exemplo, o fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) e o fluoroalceno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) são inflamáveis e, em consequência, não são viáveis para utilização em muitas aplicações.

Fluoroalcenos de cadeia mais longa, isto é, alcenos substituídos com flúor possuindo pelo menos cinco átomos de

carbono, foram sugeridos para utilização como refrigerantes. A Patente U.S. Nº 4,788,352 - Smutny é dirigida à produção de compostos C_5 até C_8 fluorados possuindo pelo menos algum grau de instauração. A patente de Smutny identifica essas olefinas de cadeia mais longa como sendo conhecido que têm utilidade como refrigerantes, pesticidas, fluidos dielétricos, fluidos de transferência de calor, solventes, e intermediários em várias reações químicas. (Ver coluna 1, linhas 11 - 22.)

Não obstante as olefinas fluoradas descritas em Smutny poderem ter algum grau de eficácia em aplicações de transferência de calor, crê-se que esses compostos também podem ter certas desvantagens. Por exemplo, alguns destes compostos podem ter tendência para atacar substratos, particularmente plásticos de aplicação geral, como resinas acrílicas e resinas ABS. Além disso, os compostos olefínicos de cadeia mais longa descritos em Smutny também podem ser indesejáveis em certas aplicações devido ao nível potencial de toxicidade desses compostos, que pode surgir devido a atividade pesticida notada em Smutny. Além disso, esses compostos podem ter um ponto de ebulição que é demasiado elevado para torná-los úteis como refrigerantes em certas aplicações.

Derivados de bromofluorometano e bromoclorofluorometano, particularmente bromotrifluorometano (Halon 1301) e bromoclorodifluorometano (Halon 1211), têm tido utilização crescente como agentes extintores de fogo em áreas fechadas, como cabines de aviões e salas de computadores. No entanto, a utilização de vários Halons tem sido progressivamente eliminada devido à sua elevada capacidade de depleção de ozono. Adicionalmente, uma vez que os Halons

são frequentemente utilizados em áreas onde estão presentes seres humanos, substitutos adequados também devem ser seguros para seres humanos às concentrações necessárias para suprimir ou extinguir fogo.

Assim, os requerentes chegaram à conclusão de que são necessárias composições de transferência de calor que evitem uma ou mais das desvantagens notadas acima.

SUMÁRIO

Os requerentes descobriram que as necessidades acima mencionadas, entre outras necessidades, podem ser atendidas através da utilização de uma composição compreendendo um ou mais tetrafluoropropenos (HFO-1234) e um lubrificante selecionado de ésteres de poliol e de polialquilenoglicóis como composição de transferência de calor.

De acordo com um aspecto adicional da presente invenção, as composições de transferência de calor são definidas na reivindicação 12.

Os requerentes creem que, em geral, os tetrafluoropropenos são geralmente eficazes e exibem utilidade em composições refrigerantes.

É mais desejável que os tetrafluoropropenos úteis da presente invenção sejam aqueles, em que o carbono insaturado terminal não tenha mais que um substituinte F, especificamente: 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze); e 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf); e quaisquer ou todos os estereoisômeros de cada um deles. O requerente descobriu que os referidos compostos têm um nível de toxicidade aguda muito baixo, medido por exposição por

inalação de ratinhos e ratos. Por outro lado, os requerentes descobriram que um nível relativamente elevado de toxicidade pode estar associado a certos compostos adaptáveis a utilização com as presentes composições, nomeadamente aqueles compostos que têm mais do que um F no carbono insaturado terminal, ou que não têm pelo menos um H no carbono insaturado terminal. Por exemplo, os requerentes descobriram que o 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) exibe um grau inaceitavelmente elevado de toxicidade, medido por exposição por inalação de ratinhos e ratos.

Os compostos que encontram utilização na presente invenção, nomeadamente HFO-1234, são materiais conhecidos e estão listados nas bases de dados de química CA (Chemical Abstracts).

O documento EP 974,571 divulga a preparação de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno através do contacto na fase de vapor de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) com um catalisador à base de crómio a uma temperatura elevada, ou na fase líquida, com uma solução alcoólica de KOH, NaOH, Ca(OH)_2 ou Mg(OH)_2 . Adicionalmente, os métodos para produzir compostos de acordo com a presente invenção são normalmente descritos com referência ao Pedido de Patente Americano simultaneamente depositado, intitulado de "Process for producing Fluorpropenes" com o número de registo (H0003789 (26267)), que é aqui igualmente incorporado por referência.

Crê-se que as presentes composições possuem propriedades que são vantajosas por alguns motivos importantes. Por exemplo, os requerentes creem, com base pelo menos em parte em modelação matemática, que as fluoro-olefinas da presente invenção não terão um efeito negativo substancial na

química atmosférica, contribuindo de modo desprezável para a depleção de ozono em comparação com algumas outras espécies halogenadas. Assim, as composições preferidas da presente invenção têm a vantagem de não contribuírem substancialmente para a depleção de ozono. As composições preferidas também não contribuem substancialmente para o aquecimento global em comparação com muitos dos hidrofluoroalcanos presentemente utilizados.

Preferivelmente, as composições da presente invenção têm um Potencial de Aquecimento Global (GWP) não superior a 150, mais preferivelmente não superior a 100 e ainda mais preferivelmente não superior a 75. Como usado aqui, "GWP" é medido relativamente ao dióxido de carbono e num horizonte temporal de 100 anos, como definido em "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que é incorporado aqui por referência.

As presentes composições também têm, preferivelmente, um Potencial de Depleção de Ozono (ODP) não superior a 0,05, mais preferivelmente não superior a 0,02 e ainda mais preferivelmente cerca de zero. Como usado aqui, "ODP" é como definido em "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que é incorporado aqui por referência.

COMPOSIÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Embora se considere que as composições da presente invenção possam incluir os compostos da presente invenção em quantidades muito variáveis, é geralmente preferencial que as composições refrigerantes da presente invenção

compreendam composto(s) de acordo com a Fórmula I, e ainda mais preferivelmente com a Fórmula II, numa quantidade que é pelo menos cerca de 50% em peso, e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 70% em peso, da composição.

As composições refrigerantes de acordo com a presente invenção incluem um lubrificante geralmente em quantidades de cerca de 30 a cerca de 50 por cento em peso da composição. As composições da presente invenção podem incluir outros componentes com o propósito de melhorar ou de fornecer determinadas funcionalidades à composição, ou em alguns casos, de reduzir os custos da composição. Para além disso, as presentes composições podem também incluir um compatibilizador, tal como o propano, com o propósito de ajudar à compatibilidade e/ou à solubilidade do lubrificante. Tais compatibilizadores, incluindo o propano, butanos e pentanos, estão preferencialmente presentes em quantidades de desde cerca de 0,5 a cerca de 5 por cento em peso da composição. Combinações de surfactantes e agentes de solubilização podem também ser adicionados à presente composição para ajudar à solubilidade do óleo, tal como divulgado na Patente US 6,516,837, cuja divulgação é aqui incorporada por referência. O lubrificante incluído nas presentes composições é selecionado a partir de Ésteres de Poliol (POEs) e Polialquilenoglicóis (PAGs).

MÉTODOS E SISTEMAS

As composições da presente invenção são úteis em numerosos métodos e sistemas, incluindo como fluidos de transferência de calor em métodos e sistemas para transferência de calor, tais como refrigerantes utilizados em refrigeração, sistemas de ar condicionado e bombas de calor.

MÉTODOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Os métodos de transferência de calor preferenciais geralmente compreendem proporcionar a composição da presente invenção e fazer com que o calor seja transferido para ou da composição alterando a fase da composição. Por exemplo, os presentes métodos proporcionam o arrefecimento pela absorção de calor a partir de um fluido ou artigo, preferivelmente pela evaporação da presente composição refrigerante na proximidade do corpo ou fluido a ser refrigerado para produzir vapor compreendendo a presente composição. Preferivelmente os métodos incluem o passo adicional de compressão de vapor refrigerante, normalmente através de um compressor ou equipamento semelhante para produzir o vapor da presente composição a uma pressão relativamente elevada. Geralmente, o passo de compressão de vapor resulta na adição de calor ao vapor, deste modo causando um aumento da temperatura na pressão de vapor relativamente elevada. Preferivelmente, os presentes métodos incluem a remoção a esta temperatura relativamente elevada, elevada pressão de vapor de pelo menos uma porção do calor adicionado pelos passos de evaporação e compressão. O passo de remoção de calor de preferência inclui a condensação da elevada temperatura, elevada pressão do vapor, enquanto o vapor está numa condição de pressão relativamente elevada para produzir um líquido de pressão relativamente elevada compreendendo uma composição da presente invenção. Este líquido de pressão relativamente elevada de preferência sofre em seguida uma redução isoentálpica nominal em pressão para produzir uma temperatura relativamente baixa, líquido de baixa pressão. Nestas formas de realização, é este líquido refrigerante de temperatura reduzida que é depois vaporizado pela

transferência de calor a partir do corpo ou fluido a ser refrigerado.

Noutra forma de realização da presente invenção, as composições da invenção podem ser usadas num método para produzir calor que compreende a condensação de um refrigerante que compreende as composições próximas de um líquido ou corpo a ser refrigerado. Tais métodos, tal como mencionado anteriormente, são frequentemente ciclos reversos ao ciclo de refrigeração mencionado acima.

EXEMPLOS

Os exemplos que se seguem são fornecidos com o propósito de ilustrar a presente invenção mas sem limitar o âmbito de proteção da mesma.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 1

O coeficiente de desempenho (COP) é uma medida universalmente aceite para o desempenho de refrigeração, especialmente útil para representar a eficiência termodinâmica relativa de um refrigerante num ciclo de aquecimento ou de refrigeração específicos envolvendo a evaporação ou condensação do refrigerante. Na engenharia da refrigeração, este termo expressa a razão entre a refrigeração útil em relação à energia aplicada pelo compressor ao comprimir o vapor. A capacidade de um refrigerante representa a quantidade de arrefecimento ou de aquecimento que este proporciona, e proporciona algumas medidas da capacidade de um compressor para bombear quantidades de calor para um determinado caudal volumétrico do refrigerante. Por outras palavras, dado um compressor específico, um refrigerante com uma capacidade superior fornecerá uma maior potência de arrefecimento ou

aquecimento. Um meio para estimar o COP de um refrigerante em condições de operação específicas é a partir das propriedades termodinâmicas do refrigerante usando técnicas padrão de análise do ciclo de refrigeração (ver por exemplo, R.C.Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

É proporcionado um sistema de ciclo de refrigeração/ar condicionado quando a temperatura do condensador é de cerca de 66°C (150°F) e a temperatura de evaporação é de cerca de -31°C (-35°F) sob compressão isoentrópica nominal com uma temperatura de entrada do compressor de cerca de 10°C (50°F). O COP é determinado para diversas composições da presente invenção num intervalo de temperaturas condensadas e evaporadas e descrito na Tabela 1 abaixo, baseado em que HFC-134a tenha um valor de COP de 1,00, um valor de capacidade de 1,00 e uma temperatura de descarga de 79°C, (175°F).

Tabela 1

COMPOSIÇÃO REFRIGERANTE	COP Relativo	CAPACIDADE relativa	TEMPERATURA DE DESCARGA EM °C (°F)
HFO trans-1234ze	1,04	0,70	74°C (165)
HFO cis-1234ze	1,13	0,36	68°C (155)
HFO 1234yf	0,98	1,10	76°C (168)

Este exemplo mostra que determinados compostos preferenciais para utilização com cada uma das presentes composições, têm uma melhor eficácia energética do que HFC-134a (1,02, 1,04 e 1,13 comparados a 1,00) e o compressor utilizando as composições refrigerantes presentes produzirá temperaturas de descarga de 76°C (168°F), 74°C (165°F) e 68°C (155°F), comparadas a 79°C (175°F), o que é vantajoso

uma vez que tal resultado irá igualmente levar a uma redução nos problemas de manutenção.

EXEMPLO 2

É testada a miscibilidade de HFO-1234ze com vários lubrificantes de refrigeração. Os lubrificantes testados são óleo mineral (C3), alquilobenzeno (Zerol 150), éster de óleo (Mobil EAL 22 cc e Solest 120), polialquilenoglicol (PAG) óleo (Óleo de Refrigeração Goodwrench para sistemas 134a), e um óleo poli(alfa-olefino) (CP-6005-100). Para cada combinação refrigerante/óleo, são testadas três composições, nomeadamente 5, 20 e 50 em percentagem em peso de lubrificante, com o balanço de cada um ser o composto da presente invenção a ser testado.

As composições de lubrificante são colocadas em tubos de vidro de paredes pesadas. Os tubos são evacuados, o composto refrigerante de acordo com a presente invenção é adicionado e os tubos são em seguida fechados. Os tubos são depois colocados numa câmara climática de banho de ar, cuja temperatura varia num intervalo entre desde -50°C a 70°C . A intervalos de aproximadamente 10°C são feitas observações visuais aos conteúdos do tubo para a existência de uma ou mais fases líquidas. Em caso de se observar mais do que uma fase líquida, a mistura é considerada imiscível. Em caso de se observar apenas uma fase líquida, a mistura é considerada miscível. Naqueles casos em que foram observadas duas fases líquidas, mas com uma das fases líquidas a ocupar apenas um pequeno volume, a mistura é considerada parcialmente miscível.

O polialquilenoglicol e os lubrificantes de éster de óleo foram designados miscíveis em todas as proporções testadas

em todos os intervalos de temperatura, à exceção das misturas HFO-1225ye com polialquilenoglicol, a mistura refrigerante revelou-se imiscível num intervalo de temperaturas entre -50°C a -30°C e parcialmente miscível entre -20°C a -50°C . A 50 por cento em peso de concentração de PAG em refrigerante e a 60° , a mistura refrigerante/PAG revelou-se miscível. A 70°C , foi miscível de 5 por cento em peso de lubrificante em refrigerante a 50 por cento em peso de lubrificante em refrigerante.

EXEMPLO 3

A compatibilidade dos compostos de refrigeração e as composições da presente invenção com óleos lubrificantes PAG enquanto em contacto com metais usados em sistemas de refrigeração e de ar condicionado é testada a 350°C , representando condições muito mais severas do que as que se verificam em muitas aplicações de refrigeração e de ar condicionado.

Aos tubos de vidro de paredes pesadas são adicionados cupões de alumínio, cobre e aço. São adicionados dois gramas de óleo aos tubos. Os tubos são depois evacuados e é adicionado um grama de refrigerante. Os tubos são colocados num forno a 350°F durante uma semana e são realizadas observações visuais. No final do período de exposição, os tubos são retirados.

Este procedimento foi elaborado para as seguintes combinações de óleo e do composto da presente invenção:

- a) HFC-1234ze e óleo GM Goodwrench PAG
- b) HFC-1243zf e óleo GM Goodwrench PAG
- c) HFC-1234ze e óleo MOPAR-56 PAG
- d) HFC-1243zf e óleo MOPAR-56 PAG

Em todos os casos verifica-se uma alteração mínima na aparência dos conteúdos do tubo. Isto indica que os compostos de refrigerante e as composições da presente invenção são estáveis quando em contacto com o alumínio, aço e cobre encontrados nos sistemas de refrigeração e ar condicionado, e os tipos de óleos lubrificantes que são supostos serem incluídos em tais composições ou utilizados com tais composições nestes tipos de sistemas.

EXEMPLO DE COMPARAÇÃO

Cupões de alumínio, cobre e aço são adicionados a um tubo de vidro de paredes pesadas com óleo mineral e CFC-12 e aquecidos durante uma semana a 350°C, tal como no Exemplo 3. No final do período de exposição, o tubo é removido e são elaboradas observações visuais. Verifica-se que os conteúdos do líquido se tornaram negros, indicando a existência de decomposição grave dos conteúdos do tubo.

Até este momento, o CFC-12 e os óleos minerais foram as combinações escolhidas para muitos sistemas e métodos de refrigeração. Deste modo, os compostos e as composições refrigerantes da presente invenção possuem significativamente melhor estabilidade com muitos óleos lubrificantes comumente utilizados do que as combinações de óleo refrigerantes e lubrificantes amplamente utilizadas na técnica anterior.

Lisboa, 18 de Maio de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização como composição de transferência de calor, de uma composição compreendendo pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) e um lubrificante selecionado a partir de ésteres de poliol e polialquilenoglicóis.
2. A utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno está presente numa quantidade de pelo menos cerca de 50% em peso da composição de transferência de calor.
3. A utilização de acordo com a reivindicação 2, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno está presente numa quantidade de pelo menos cerca de 70% em peso da composição para transferência de calor.
4. A utilização de acordo com a reivindicação 1, em que o lubrificante está presente numa quantidade de desde 30 a 50% em peso da composição de transferência de calor.
5. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o lubrificante é polialquilenoglicol.
6. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o lubrificante é um éster de poliol.
7. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que o pelo menos um

tetrafluoropropeno compreende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

8. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno compreende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).
9. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em ar condicionado.
10. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 em refrigeração.
11. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 numa bomba de calor.
12. Composição de transferência de calor compreendendo i) pelo menos um tetrafluoropropeno (HFO-1234) e um lubrificante selecionado a partir de polialquilenoglicóis; ou ii) uma composição de transferência de calor compreendendo 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) e um lubrificante selecionado a partir de ésteres de poliol e polialquilenoglicóis.
13. A composição de transferência de calor de acordo com a reivindicação 12, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno está presente numa quantidade de pelo menos 50% em peso da composição de transferência de calor.

14. A composição de transferência de calor de acordo com a reivindicação 12, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno está presente numa quantidade de pelo menos 70% em peso da composição de transferência de calor.
15. A composição de transferência de calor de acordo com a reivindicação 12, em que o lubrificante está presente numa quantidade de desde 30 a 50% em peso da composição de transferência de calor.
16. A composição de transferência de calor de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno compreende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).
17. A composição de transferência de calor de acordo com qualquer uma das reivindicações de 12 a 15, em que o pelo menos um tetrafluoropropeno compreende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).
18. A composição de transferência de calor de acordo com a reivindicação 16, em que o lubrificante compreende um polialquilenoglicol.
19. A composição de transferência de calor de acordo com a reivindicação 16, em que o lubrificante compreende um éster de poliol.

Lisboa, 18 de Maio de 2012