

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 995**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012 E 12710530 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2675862**

54 Título: **Método para la preparación de una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior**

30 Prioridad:

16.02.2011 GB 201102691

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

07.09.2015

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial, C.P. 78395
San Luis Potosi, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**LOW, ROBERT E. y
CORR, STUART**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 544 995 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

Método para la preparación de una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior

- 5 La presente invención se refiere en general al campo de la refrigeración y, más en particular, a un método para la preparación y manipulación de mezclas de refrigerantes zeotrópicos de gran deslizamiento que permite la preparación de dichas mezclas y su posterior transferencia desde un contenedor o recipiente de almacenamiento a otro recipiente o a una parte de un equipo de refrigeración sin cambio significativo en la composición.
- 10 La mayoría de los equipos de refrigeración, aire acondicionado y bombas de calor empleados hoy día utilizan el ciclo de compresión subcrítico de vapor para transferir calor desde una región más fría a una región más caliente mediante evaporación a baja presión y condensación a alta presión de un fluido refrigerante. Los refrigerantes usados actualmente a nivel comercial son: fluidos individuales, por ejemplo 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a); mezclas azeotrópicas, por ejemplo, la mezcla azeotrópica de 1,1,1-trifluoroetano (R-143a) y pentafluoroetano (R-125) comercializada como R-507; o mezclas no azeotrópicas ("zeotrópicas") en las que el deslizamiento de temperatura, es decir, la diferencia entre las temperaturas de burbuja y del punto de rocío de la mezcla de refrigerantes a presión atmosférica es relativamente estrecha, normalmente inferior a 10 °C aproximadamente.
- 15 Ejemplos de estas últimas incluyen la mezcla 50:50 en p/p de difluorometano (R-32) y R-125 comercializada como R-410A (deslizamiento inferior a 0,1 °C) y la mezcla 23:25:52 en p/p de R-32, R-125 y R-134a comercializada como R-407C (deslizamiento de 7 °C). Se ha comprobado y se acepta que los tres tipos de refrigerantes se pueden manipular con el mismo tipo de equipo de mantenimiento y en general se pueden usar de forma similar, con la condición de que los refrigerantes mixtos se transfieran desde el cilindro en el que se almacenan al equipo en forma de líquido para preservar la composición.
- 20
- 25 Los refrigerantes a base de fluorocarbonos usados actualmente tienen potenciales de calentamiento global (GWP) relativamente altos, expresados en términos de su capacidad para atrapar calor en la atmósfera a una escala relativa en la que se toma que 1 kg de CO₂ tiene un GWP de 1. Por ejemplo, usando los valores de IPCC AR-4 (Grupo Intergubernamental sobre el Cambio Climático - Cuarto Informe de Evaluación) aceptado internacionalmente de GWP de los halocarbonos; el R-134a tiene un GWP de 1430; el R-410A tiene un GWP de 2088; y el R-407C
- 30 tiene un GWP de 1774.
- El impacto medioambiental sobre el clima del funcionamiento de un sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor se puede expresar como emisión equivalente de gas invernadero CO₂ que resulta del funcionamiento o servicio de la unidad. El impacto de calentamiento equivalente total (TEWI) de un sistema es una
- 35 medida de esta emisión expresada como suma de la emisión directa –la cantidad equivalente de CO₂ representada por la fuga de un refrigerante que tiene un GWP– y un efecto indirecto, en concreto el CO₂ emitido como consecuencia de la generación de energía mecánica o eléctrica para hacer funcionar la unidad, bien por combustión directa de combustible (por ejemplo, para el aire acondicionado de automóviles) o por combustión de combustible en una central eléctrica para generar electricidad.
- 40
- La reducción del GWP de los refrigerantes usados en dicha tecnología de compresión de vapor por tanto ofrece un medio para reducir el TEWI global de la tecnología. Esto ya es obligatorio en Europa por la Directiva MAC de la Unión Europea para la aplicación específica de refrigerantes en aires acondicionados para automóviles. El refrigerante R-134a se utiliza actualmente en todo el mundo en sistemas de aire acondicionado para automóviles. A
- 45 tenor de la directiva MAC su uso en coches nuevos será sustituido progresivamente por un fluido o composiciones de fluido que tengan un GWP inferior a 150 durante el período 2011-2017.
- En la búsqueda de alternativas a los fluidos refrigerantes utilizados en la actualidad, es evidente que, al menos en algunas aplicaciones, los fluidos no serán reemplazados fácilmente por fluidos individuales que tengan propiedades refrigerantes comparables sin otras complicaciones derivadas de las demás propiedades de los fluidos de reemplazo. La más significativa de ellas es la inflamabilidad –muchas moléculas, por lo demás adecuadas para aplicaciones de refrigeración y que tienen un bajo GWP, son inflamables.
- 50
- Por ejemplo, el clorodifluorometano (R-22) (un fluido que destruye el ozono con un GWP de ~1800) desde un punto de vista técnico podría ser sustituido por propano (GWP de 3), ya que las propiedades físicas clave relevantes para el comportamiento de refrigeración (punto de ebullición y principalmente presión de vapor) son similares para las moléculas. Sin embargo, el propano es extremadamente inflamable mientras que el R-22 no es inflamable, y su inflamabilidad impediría su uso en muchas aplicaciones en las que el R-22 presta servicio.
- 55
- Por lo tanto, en la búsqueda de nuevos refrigerantes que tengan menor GWT es potencialmente necesario contemplar la mezcla de componentes refrigerantes para formar una mezcla de refrigerantes que tenga el equilibrio de propiedades deseado, incluyendo: un buen rendimiento de refrigeración en su aplicación, baja inflamabilidad, baja toxicidad, bajo GWP e idoneidad técnica para las exigencias de la aplicación.
- 60
- 65 Una clase de mezclas, que actualmente no se usan de forma generalizada y que puede ser prometedora, es la denominada mezclas de refrigerantes zeotrópicos de gran deslizamiento. Estas son mezclas que tienen un

ES 2 544 995 T3

deslizamiento de temperatura significativamente más grande que los mostrados por los refrigerantes zeotrópicos utilizados actualmente, por ejemplo, un deslizamiento de temperatura superior a 10 °C o quizás superior a 15 °C. Ejemplos no limitantes de dichas mezclas incluyen:

5 Mezclas de dióxido de carbono con fluidos de hidrofluoroalqueno, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze - isómeros E o Z o sus mezclas), 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225ye - isómeros E o Z o sus mezclas), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (R-1233zd - isómeros E o Z), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (R-1233xf), hexafluorobuteno (R-1336 - todos los isómeros), octafluoropenteno (R-1438 - todos los isómeros y en particular 1,1,1,4,4,5,5, 5-octafluoro-2-penteno (R-1438mzz)), nonafluoropenteno (R-1429 - todos los isómeros y en particular 1,1,1,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (R-1429myz)) y 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-penteno (R-1429mzy) y similares.

15 Mezclas como las anteriores, que además contienen otros compuestos refrigerantes de fluorocarbono saturados, tales como R-125, R-32, R-134a, fluoroetano (R-161), R-143a, 1,1,1-trifluoropropano (R-263fb), 1,1-difluoroetano (R-152a) y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoroetano (R-227ea), o hidrocarburos, tales como propano, propileno, n-butano, isobutano, o dimetiléter.

20 Mezclas de fluidos de fluorocarbono o de hidrocarburos de bajo punto de ebullición con fluidos de hidrofluorocarbonos o de hidroclorofluorocarbonos que tienen puntos de ebullición significativamente superiores, por ejemplo mezclas que comprenden R-32 (punto de ebullición -51 °C) con otros fluidos refrigerantes halogenados que tienen puntos de ebullición superiores a R-134a.

25 Para mezclas de refrigerantes zeotrópicos, los cambios de composición surgen a medida que la mezcla líquida se descarga desde el recipiente en el que se encuentra almacenado. A medida que la mezcla líquida de refrigerantes se extrae del recipiente, el espacio por encima del refrigerante líquido se incrementa permitiendo alojar más vapor. No obstante, para mezclas zeotrópicas, el componente refrigerante más volátil se evapora preferentemente, de manera que el espacio de vapor por encima del líquido es ocupado con una composición de vapor que progresivamente se enriquece en el componente más volátil. Correspondientemente, el refrigerante líquido que permanece en el recipiente de almacenamiento se va agotando gradualmente en el componente más volátil a medida que se extrae más y más líquido del recipiente. Este comportamiento se conoce como cambio de la composición.

30 Para mezclas de refrigerantes zeotrópicos, los cambios de composición surgen a medida que la mezcla líquida se descarga desde el recipiente en el que se encuentra almacenado. A medida que la mezcla líquida de refrigerantes se extrae del recipiente, el espacio por encima del refrigerante líquido se incrementa permitiendo alojar más vapor. No obstante, para mezclas zeotrópicas, el componente refrigerante más volátil se evapora preferentemente, de manera que el espacio de vapor por encima del líquido es ocupado con una composición de vapor que progresivamente se enriquece en el componente más volátil. Correspondientemente, el refrigerante líquido que permanece en el recipiente de almacenamiento se va agotando gradualmente en el componente más volátil a medida que se extrae más y más líquido del recipiente. Este comportamiento se conoce como cambio de la composición.

35 En los sistemas de aire acondicionado para automóviles, SAE, la norma J1658 requiere que el comportamiento de un refrigerante mixto se evalúe a lo largo de la gama de composiciones que se desarrollan durante el agotamiento de un cilindro que contiene el refrigerante mixto desde lleno a vacío. Esta norma requiere que la variación en la capacidad refrigerante que resulta del cambio en la composición sea inferior al 5 % en el intervalo de enfriamiento.

40 Las mezclas de refrigerantes zeotrópicos en uso hoy en día, como el R-407C, tienen deslizamientos de temperatura relativamente estrechos. Estas mezclas se preparan de forma convencional mediante una operación de mezcla en discontinuo en el que los componentes se añaden a un tanque de mezcla a granel en orden inverso al de su volatilidad. Opcionalmente, se usa la recirculación del contenido líquido del tanque para garantizar una buena mezcla de los componentes. Al finalizar el proceso de mezcla, el tanque contiene una fase refrigerante líquida y una fase refrigerante de vapor. Las composiciones de las dos fases son diferentes para una mezcla zeotrópica, con la fase de vapor que contiene más de los componentes más volátiles de lo que lo hace la fase líquida. Las cantidades relativas de cada componente añadido en este proceso de mezcla en discontinuo se seleccionan para garantizar que la fase líquida cumpla con las especificaciones de la composición objetivo.

45 Una vez que la operación de mezcla a granel se ha completado, el refrigerante se transfiere a cilindros o tanques más pequeños mediante la extracción del líquido del tanque de mezcla a granel. Como se ha explicado más arriba, a medida que se produce esta extracción, la proporción de las especies más volátiles en la fase líquida se agota progresivamente. Este efecto se ilustra en la patente europea EP-B-0.767.348 asignada a Daikin Industries, que se ocupa de la manipulación y envasado de composiciones de R-407C. Para el R-407C, la patente aborda el problema del cambio de composición poniendo inicialmente una composición enriquecida en R-32 en el recipiente de mezcla a fin de garantizar que durante todo el proceso de extracción del líquido, el contenido de R-32 en el líquido permanezca dentro de las especificaciones, a pesar de la evaporación preferente del R-32 más volátil hacia el volumen cada vez mayor del espacio de vapor a medida que se extrae el líquido.

50 No obstante, esta técnica puede ser insuficiente para permitir que mezclas zeotrópicas que tienen grandes deslizamientos, tales como la mezcla zeotrópica de CO₂, R-134a y R-1234ze(E), se puedan manipular de manera que la composición líquida suministrada desde un recipiente de mezcla permanezca dentro de las especificaciones.

55 Además, cuando una mezcla de refrigerantes zeotrópicos se registra en la American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers (ASHRAE), tendrá límites de tolerancia para cada componente en la mezcla. Por ejemplo, para el R-407C, hay una tolerancia de $\pm 2\%$ en peso de cada componente en la mezcla. Estos límites de tolerancia deben cumplirse durante el uso posterior de la mezcla. Esta necesidad de cumplir y controlar las especificaciones de la composición puede suponer un problema con mezclas de refrigerantes zeotrópicos de

gran deslizamiento, puesto que el cambio de composición que se produce a medida que el líquido se extrae del cilindro eventualmente puede sacar al refrigerante líquido de las especificaciones.

5 La patente EP 0 856 571 A desvela un proceso para la producción de un refrigerante mixto en el que diferentes componentes refrigerantes que forman el refrigerante mixto se introducen de forma sucesiva y selectiva en un recipiente en forma líquida de manera que la densidad líquida del componente(s) refrigerante(s) a introducir posteriormente sea(n) inferior(es) a la temperatura de introducción que la densidad líquida del componente(s) refrigerante(s) ya introducido(s) en el recipiente. El componente(s) refrigerante(s) introducido(s) posteriormente se introduce(n) en la fase líquida del componente(s) refrigerante(s) ya introducido(s).

10 La patente EP 0 856 571 A también desvela un proceso para la producción de una mezcla de refrigerantes particular de tres componentes en la que los primeros dos componentes se introducen en un recipiente en forma líquida en orden de densidad descendente y la presión de vapor del componente final se selecciona para que sea superior a la temperatura de introducción que la presión de vapor de la fase líquida del grupo componente ya introducido en el recipiente. El componente refrigerante introducido más tarde se introduce en la fase líquida de los componentes refrigerantes ya introducidos.

15 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método eficaz de fabricación de mezclas de refrigerantes zeotrópicos ternarias o superiores. La presente invención se refiere en particular a la preparación de mezclas de refrigerantes zeotrópicos de gran deslizamiento que tienen un bajo GWT y características de inflamabilidad aceptables.

20 Es un objetivo adicional de la presente invención abordar el problema del cambio de composición que surge cuando se manipulan y se usan mezclas de refrigerantes zeotrópicos ternarias o superiores. La presente invención se refiere en particular a la gestión eficaz del cambio de composición para mezclas de refrigerantes zeotrópicos de gran deslizamiento que tienen un bajo GWP y características de inflamabilidad aceptables, de manera que la composición que se suministra al equipo de uso final se encuentre dentro de las especificaciones.

25 Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para preparar una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior que comprende componentes de diferentes volatilidades de acuerdo con la reivindicación 1. La mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior comprende CO₂, al menos un hidrofluoroalqueno, especialmente al menos un hidrofluoropropeno, y opcionalmente al menos un compuesto de hidrofluorocarbono adicional seleccionado del grupo que consiste en pentafluoroetano (R-125), difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 1,1-difluoroetano (R-152a). El método comprende: mezclar juntos los componentes menos volátiles de la mezcla en un proceso de pre-mezcla; y añadir por separado el componente más volátil a la mezcla pre-mezclada mediante el control de la presión o del caudal máxico de manera que se alcanza la composición líquida inicial deseada. Estas etapas se realizarán en algún tipo de recipiente o tanque de mezcla, que normalmente está equipado con el equipo para la mezcla conjunta de los componentes, tal como un agitador.

30 El método preparativo se puede realizar convenientemente en una planta de montaje.

Los componentes menos volátiles se seleccionan entre los hidrofluoroalquenos y opcionalmente entre los compuestos de hidrofluorocarbono adicionales. El compuesto más volátil es el CO₂.

35 Tomando como ilustración la mezcla CO₂/R-134a/R-1234ze(E), los componentes R-134a y R-1234ze(E) se podrían pre-mezclar para formar una mezcla precursora en una instalación de producción de refrigerantes, y a continuación se podrían transportar a una planta de montaje que produce equipos de aire acondicionado o de refrigeración, y allí se podrían añadir a un tanque de mezcla maestro. A continuación el CO₂ se podría mezclar por separado en este tanque para dar directamente la composición deseada en la línea de montaje del equipo.

40 La presente invención también proporciona un método para preparar una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior que comprende componentes de diferentes volatilidades y posteriormente la transferencia de la mezcla preparada desde un recipiente en el que se mantiene a otro recipiente o a una parte de un equipo que va a utilizar la mezcla de refrigerantes de acuerdo con la reivindicación 5. El método comprende las etapas de: mezclar juntos los componentes menos volátiles de la mezcla en un proceso de pre-mezcla; añadir por separado el componente más volátil a la mezcla pre-mezclada mediante el control de la presión o del caudal máxico de manera que se obtiene la composición líquida inicial deseada de la mezcla de refrigerantes zeotrópicos; extraer al menos una parte de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos preparada del recipiente en el que se mantiene; cargar la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos que se extrae en otro recipiente o en una parte de un equipo en el que se va a utilizar; y añadir al menos el componente más volátil de la mezcla de refrigerantes al recipiente de contención para compensar la extracción de la mezcla líquida de refrigerantes del mismo. Preferentemente, al recipiente de contención solo se le añade el componente más volátil.

45 En el método anterior, la mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior preferentemente es una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior que comprende CO₂, al menos un hidrofluoroalqueno, especialmente al menos un hidrofluoropropeno, y opcionalmente al menos un compuesto de hidrofluorocarbono adicional

seleccionado del grupo que consiste en pentafluoroetano (R-125), difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 1,1-difluoroetano (R-152a).

5 La preparación de la mezcla de refrigerantes zeotrópicos se realizará en algún tipo de recipiente o tanque de mezcla, que normalmente está equipado con un aparato para mezclar juntos los componentes, como un agitador o un sistema de recirculación de líquido a chorro. El recipiente de contención desde el cual se extrae la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos para la transferencia a otro recipiente o a una parte del equipo de refrigeración en el que se va a utilizar puede ser el tanque de mezcla en el que se preparó la mezcla de refrigerantes o algún otro tipo de recipiente de almacenamiento. La mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos se puede extraer del recipiente de
10 contención de forma continua o incremental.

15 La presente invención además proporciona un método para controlar la composición de una mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos almacenada en un recipiente de modo que la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos que queda en el recipiente siga satisfaciendo las especificaciones objetivo a medida que la mezcla líquida se extrae del recipiente para su carga en otro recipiente o en una parte del equipo, dicho método que comprende la adición de al menos el componente más volátil de la mezcla de refrigerantes al recipiente para compensar la extracción de la mezcla líquida de refrigerantes del recipiente. Preferentemente, al recipiente solo se le añade el componente más volátil.

20 También se proporciona un método para transferir una mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos almacenada en un recipiente a otro recipiente o a una parte de un equipo que va a utilizar la mezcla de refrigerantes, comprendiendo dicho método las etapas de: extraer al menos una parte de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos del recipiente en el que se almacena; cargar la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos extraída en otro recipiente o en la parte del equipo; y añadir al menos el componente más volátil de la mezcla de refrigerantes al recipiente de
25 almacenamiento para compensar la extracción de la mezcla líquida de refrigerantes del mismo. Preferentemente, al recipiente de almacenamiento solo se le añade el componente más volátil. Este método permite gestionar la composición de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos en el recipiente de almacenamiento, de manera que siga satisfaciendo las especificaciones objetivo a medida que se extrae la mezcla líquida. La mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos se puede extraer del recipiente de almacenamiento de forma continua o incremental.

30 Los métodos de la presente invención son aplicables a la transferencia de un material refrigerante líquido desde un recipiente de mezcla/fabricación a granel hacia un recipiente de almacenamiento más pequeño o desde un recipiente de almacenamiento de cualquier tamaño hacia el equipo de uso final. Por lo tanto, en recipiente, incluimos recipientes de mezcla/fabricación a granel, así como recipientes de almacenamiento más pequeñas que se utilizan
35 para el transporte de la mezcla de refrigerantes desde el lugar de fabricación al lugar de uso.

En una realización, los métodos comprenden la adición periódica de al menos el componente más volátil de la mezcla de refrigerantes al recipiente después de la extracción de una o más alícuotas de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos desde el recipiente. Por ejemplo, se puede añadir una cantidad adecuada del componente
40 o componentes más volátiles al recipiente para devolver la mezcla líquida de refrigerantes a la composición deseada después de que se haya extraído del recipiente cada alícuota de líquido.

Puesto que la composición refrigerante zeotrópica que se encuentra dentro de las especificaciones tendrá una presión de vapor o un intervalo de presiones de vapor en el recipiente a la temperatura ambiente que impera localmente que, o se conoce o se puede determinar, es posible saber cuánto añadir del componente refrigerante más volátil después de extraer una muestra de la mezcla líquida de refrigerantes añadiendo solo lo suficiente del componente más volátil para devolver la presión dentro del recipiente a una presión que coincida con la presión de vapor particular o que entra dentro del intervalo de presiones de vapor que presenta la composición refrigerante zeotrópica cuando se encuentra dentro de las especificaciones. Esto se puede realizar antes de la extracción de la
50 siguiente alícuota de la mezcla líquida de refrigerantes.

Los presentes métodos se refieren en particular al mantenimiento dentro de las especificaciones de mezclas de refrigerantes zeotrópicos de gran deslizamiento a medida que las alícuotas de mezclas líquidas de refrigerantes de gran deslizamiento se extraen del contenedor o recipiente en el que se almacena la mezcla de gran deslizamiento.
55 Por mezcla de refrigerantes de gran deslizamiento nos referimos a una mezcla que tiene un deslizamiento de temperatura que es más amplio que las mezclas de refrigerantes zeotrópicos usados actualmente, tal como el R-407C, que tienen deslizamientos de temperatura inferiores a 10 °C aproximadamente. Por deslizamiento de temperatura, nos referimos a la diferencia entre las temperaturas de burbuja y del punto de rocío de la mezcla de refrigerantes a presión atmosférica. Las mezclas de refrigerantes de gran deslizamiento a las que se refiere en particular la presente invención tienden a salirse de las especificaciones al usar los métodos de manipulación adecuados para fluidos tales como el R-407C. Más en particular, por mezclas de refrigerantes de gran deslizamiento nos referimos a mezclas que tienen un deslizamiento de temperatura que es superior a 10 °C, por ejemplo, superior a 15 °C o incluso superior a 20 °C.

65 La presente invención se refiere más en particular al mantenimiento dentro de las especificaciones de mezclas líquidas de refrigerantes de gran deslizamiento que contienen dióxido de carbono a medida que las alícuotas de la

mezcla líquida de refrigerantes se extraen del contenedor o recipiente en el que se almacena la mezcla. Más en particular, la presente invención se puede aplicar a mezclas que comprenden mezclas de dióxido de carbono y uno o más fluidos de hidrofluoroalqueno, especialmente uno o más fluidos de hidrofluoropropeno. Los hidrofluoroalquenos adecuados se seleccionan entre R-1234yf, R-1234ze (isómeros E o Z), R-1243zf, R-1225ye (isómeros E o Z), R-1233zd (isómeros E o Z), R-1233xf, R-1336 (todos los isómeros), R-1438 (todos los isómeros) y R-1429 (todos los isómeros). Las mezclas preferentemente son mezclas ternarias.

Las mezclas de dióxido de carbono y el uno o más hidrofluoroalquenos, por ejemplo, hidrofluoropropenos, además pueden comprender uno o más compuestos refrigerantes de fluorocarbono saturados distintos y/o uno o más hidrocarburos. Los compuestos refrigerantes de fluorocarbono adecuados incluyen R-125, R-32, R-134a, R-161, R-143a, R-263fb, R-152a y R-227ea. Los hidrocarburos adecuados incluyen propano, propileno, n-butano, isobutano, y dimetiléter. Cuando se incluye un compuesto de fluorocarbono o hidrocarburo adicional, las mezclas preferentemente son mezclas ternarias o cuaternarias.

Para mezclas de refrigerantes que comprenden CO₂ y un hidrofluoroalqueno, opcionalmente junto con otro componente refrigerante, por ejemplo, una mezcla que contiene CO₂, R-1234ze(E) y R-134a, el componente más volátil es el CO₂ y en estos casos es posible añadir solo CO₂ al recipiente de contención para devolver la fase refrigerante líquida a la composición deseada después de que se haya extraído cada alícuota de líquido. La adición del CO₂ se puede continuar hasta que la presión en el recipiente se devuelva a un valor objetivo antes de la extracción de la siguiente alícuota de líquido refrigerante. Por valor objetivo, nos referimos a una presión que coincide con una presión o que entra dentro del intervalo de presiones presentada por la mezcla de refrigerantes cuando se encuentra dentro de las especificaciones.

En otra realización, el método comprende la adición continua del componente más volátil al recipiente mientras se extrae el refrigerante líquido usando una válvula de regulación conectada a un suministro del componente. La apertura de la válvula de regulación se puede controlar mediante una disposición adecuada de un controlador de retroalimentación y un transductor de presión o la válvula de regulación puede ser una válvula de regulación mecánica de la presión para garantizar que la presión total en el recipiente a granel permanezca esencialmente constante. De manera alternativa, la válvula de regulación se puede controlar mediante un caudalímetro para permitir la valoración exacta del componente hacia el tanque y proporcionar una medida directa del contenido.

Las referencias en este documento a unas especificaciones para la mezcla de refrigerantes zeotrópicos se refieren a una composición para la mezcla que se considera apropiada para la mezcla en términos de sus características de comportamiento cuando está en uso en el equipo. Esta composición puede ser variable, dentro de límites. Normalmente, las especificaciones incluyen una composición hipotética u óptima para la mezcla que comprende cantidades específicas (en términos ponderales) de cada componente y límites de tolerancia superiores e inferiores en torno a estas cantidades específicas, tales como $\pm 2\%$ en peso o $\pm 1\%$ en peso. Por lo tanto, las especificaciones incluyen la composición nominal, así como todas las composiciones que entran dentro de los límites de tolerancia definidos en torno a la composición nominal. Por ejemplo, para una mezcla que comprende, por ejemplo, el 20 % en peso de A, el 20 % en peso de B y el 60 % en peso de C, las especificaciones objetivo podrían ser del $20 \pm 2\%$ en peso de A, el $20 \pm 2\%$ en peso de B y el $60 \pm 2\%$ en peso de C. Para dicha mezcla, el valor objetivo para la presión sería una presión presentada por una mezcla que tiene la composición nominal o una composición que entra dentro de los límites de tolerancia anteriores. Normalmente, las especificaciones para una mezcla de refrigerantes zeotrópicos vendrán establecidas por un organismo de fijación de normas tal como la ASHRAE.

Para mezclas de refrigerantes zeotrópicos ternarias o superiores que comprenden componentes que se dividen en componentes de volatilidad/punto de ebullición bajo, alto e intermedio, en algunos casos puede ser deseable o necesario adaptar el método de la invención añadiendo además el componente(s) de volatilidad intermedia comprendido en la mezcla al recipiente para compensar la mezcla líquida de refrigerantes extraída, para así garantizar que la composición global en la fase líquida se mantiene dentro de tolerancias aceptables. Esto se puede conseguir mediante la adición de cantidades específicas del componente(s) de volatilidad intermedia después de cada etapa o mediante alimentación continua usando un dispositivo para controlar el caudal másico y regular el flujo del componente(s) intermedio(s) hacia el recipiente.

Para garantizar el equilibrio rápido de las fases, puede ser deseable burbujear el componente más volátil y opcionalmente cualquier componente de volatilidad intermedia en la fase líquida mediante un inyector o boquilla de burbujeo (generando una dispersión de burbujas de vapor) y así promover la transferencia rápida de masa hacia la fase líquida. De forma similar, puede ser deseable recircular una parte del líquido en el recipiente, con el líquido de circulación que se pulveriza en el espacio de vapor del tanque en forma de pulverización de gotas, de nuevo para promover la transferencia de masa. Dichos procesos de recirculación y burbujeo normalmente se detienen un poco antes de la etapa de extracción de refrigerante líquido.

Al final del proceso de extracción del líquido, la composición de la fase de vapor que permanece en el recipiente estará significativamente enriquecida en el componente más volátil en comparación con la composición de la fase de vapor inicial. Dependiendo del tamaño del recipiente y del llenado máximo previsto del líquido, puede ser necesario

extraer completa o parcialmente del recipiente la composición de vapor enriquecida para garantizar que el siguiente lote de refrigerante líquido preparado tenga la composición inicial deseada. Esto se puede conseguir mediante la extracción del vapor a través de una unidad de recuperación de refrigerante, o la purga hacia un sistema de eliminación adecuado. Esta etapa de purga óptima de vapor también es parte de la invención. Si el vapor se ventila a través de un sistema de recuperación de refrigerante, entonces el CO₂ se puede descargar a la atmósfera desde el sistema de recuperación pero los componentes refrigerantes restantes se pueden recuperar y reutilizar, bien en la preparación de otro lote o en su devolución al proveedor del refrigerante para su posterior separación en componentes.

La presente invención se ilustrará ahora, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos.

Una mezcla que comprende el 6 % en peso de CO₂, el 10 % en peso de R-134a y el 84 % en peso de R-1234ze(E) se investigó para determinar si la mezcla se ve afectada por el cambio de composición, y si es así, si el problema se puede mejorar mediante el uso del método de la presente invención. La mezcla es un posible sustituto del R-134a en aplicaciones de aire acondicionado para automóviles.

La investigación se llevó a cabo usando el *software* REFPROP de NIST, versión 8.0, vinculado a Microsoft Excel, para proporcionar propiedades termodinámicas y de equilibrio de fase del sistema CO₂/R-134a/R-1234ze(E) usando la ecuación de estado de Span-Wagner para propiedades de la mezcla de refrigerante. El *software* REFPROP permite el cálculo de las composiciones de líquido y de vapor que estarán presentes en un sistema de composición general, masa cargada, volumen del recipiente y temperatura conocidos, usando la denominada rutina súbita isócara.

En más detalle, se usaron las mediciones de la densidad del líquido y del vapor, la presión de vapor del líquido saturado, la entalpía del líquido y del vapor, y el punto crítico medido junto con estimaciones de la entalpía del gas ideal generadas usando el *software* HyperChem 7.5 para definir un modelo de propiedad termodinámica de Span-Wagner para el refrigerante R-1234ze(E). A continuación las mediciones obtenidas experimentalmente de las propiedades en equilibrio de la fase binaria para R-1234ze(E) con CO₂, R-1234ze(E) con R-134a y R-134a con CO₂ se sometieron a regresión para proporcionar las reglas de mezcla de composición para representar el comportamiento en equilibrio de las fases del sistema. El libro de referencia habitual "The Properties of Gases and Liquids" 5ª edición (B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J. O'Connell, pub McGraw-Hill) describe los principios detrás de dichas mediciones en equilibrio de las fases. El texto de referencia habitual "Multiparameter Equations of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data" de R. Span (pub Springer-Verlag) describe con más detalle la ecuación termodinámica de estado de Span-Wagner.

Los datos en equilibrio de las fases binarias para R-1234ze(E) con CO₂ y con R-134a se midieron usando una combinación de técnicas sintéticas-estáticas y estáticas-analíticas.

Para las mediciones de VLE estáticas-sintéticas que generan datos isotérmicos de presión-composición a -40 y +10 °C, se utiliza un aparato estático. En este procedimiento, se mide la presión de diferentes composiciones globales a temperatura constante. Los compuestos termostatzados, purificados y desgasificados (líquidos o gases licuados) se cargaron en un recipiente de volumen conocido con precisión, que se evacuó y se puso en un baño de aceite termostático. La presión dentro de la celda se controló con un sensor de presión (modelo PDCR 4010, GE Sensing, intervalo de 0 a 1,5 MPa). El sensor de presión se calibró con un equilibrio de presión (modelo 8000S o 21000, D & H). La temperatura se midió con un termómetro de resistencia Pt100 (modelo 1502A, Hart Scientific). Las composiciones totales se determinaron a partir de las cantidades conocidas de líquidos inyectados en la celda de equilibrio por bombas inyectoras de pistón (modelo 2200-801, Ruska). Las composiciones de fase líquida se obtuvieron resolviendo las ecuaciones de balance de masas y volumen, teniendo en cuenta el equilibrio termodinámico líquido-vapor.

Para las mediciones estáticas-analíticas (que producen los datos de presión isotérmica y de la composición de la fase líquida y de vapor) se usó una celda en equilibrio de Hastelloy C-276 a 60 °C agitada magnéticamente. La termorregulación de una celda de muestra de volumen conocido con precisión se realizó con un termostato de circulación de líquido externo o con una camisa metálica calentada eléctricamente que permite que la temperatura sea constante dentro del intervalo $\pm 0,05$ K. La presión dentro de la celda se controló con un sensor de presión calibrado (modelo PDCR 4010, GE Sensing, intervalo de 0 a 3,5 MPa), y la temperatura se midió con un termómetro de resistencia Pt100 (Modelo 1502A, Hart Scientific) en el interior de la estructura metálica de la celda. La precisión estimada para la medida de presión es de $(\pm 0,0005 \times \text{Presión [Pa]} + 100 \text{ Pa})$. En este dispositivo, cantidades conocidas de sustancias (líquidos, gases licuados, o gases) se inyectaron en la celda usando bombas inyectoras de pistón (Modelo 2200-801, Ruska) o recipientes de almacenamiento de gases, respectivamente. Por otra parte, después del equilibrio y el asentamiento de las fases, se tomaron muestras de las fases y se analizaron mediante cromatografía de gases. Se inyectaron directamente pequeñas cantidades de las sustancias en la corriente de gas portador usando un micro-muestreador de accionamiento neumático (ROLSI: muestreador-inyector rápido en línea). La celda completa se puede girar de modo que la cúspide del capilar de muestra se sumerge en la fase deseada. Para este fin, la celda está equipada con ventanas de zafiro que se sellan con PTFE. Debido al pequeño tamaño de la muestra no se altera el equilibrio dentro de la celda. Con el fin de evitar la condensación y adsorción de los

componentes de alto punto de ebullición, se sobrecalentaron el micro-muestreador y las líneas para la corriente de gas del cromatógrafo de gases. Para permitir la toma de muestras, la presión dentro de la celda tiene que ser mayor que la presión de la corriente de gas portador del cromatógrafo de gases. Para este fin, se añadió a la celda un componente inerte (helio) a bajas presiones del sistema, si fuera necesario.

5 El resultado de este trabajo experimental fue un modelo termodinámico completo que permite la simulación de la manipulación y transferencia de mezclas de CO₂/R-134a/R-1234ze(E) y que permite la estimación de composiciones de fase y densidades.

10 Ejemplo 1

Se preparó una composición que comprende CO₂, R-134a y R-1234ze(E) en las proporciones 6 %, 10 % y 84 % en peso en un cilindro de 100 litros. El cilindro, inicialmente evacuado a un buen vacío, se encuentra en un entorno de temperatura ambiente media de 20 °C y se rellena con 80 kg de material de tal manera que la composición líquida inicial del tanque se encuentra a los valores deseados y la densidad total del contenido del tanque es de 800 kg/m³ (equivalente a 80 kg en un volumen de 100 litros).

20 Se prepara una primera alícuota de pre-mezcla binaria de R-134a y R-1234ze(E) mediante la adición de 8 kg de R-134a y 66,9 kg de R-1234ze(E) al cilindro evacuado y el contenido líquido se hace circular para asegurar una buena mezcla.

25 A continuación se añade CO₂ por transferencia desde un cilindro de almacenamiento en forma de vapor bajo el control del caudal másico hasta que se haya añadido un total de 5,1 kg al cilindro de mezcla. Los contenidos se dejan equilibrar. El CO₂ se puede extraer de su cilindro de almacenamiento en forma de líquido o de gas. Si se extrae como líquido, entonces a medida que pasa hacia la presión inferior del cilindro de mezcla, una parte significativa del mismo se vaporizará y se enfriará. Por esta razón puede ser deseable pasar el CO₂ a través de un serpentín calentador u otro intercambiador de calor para mantener la temperatura a o próxima a la temperatura del cilindro de mezcla durante la transferencia.

30 Se comprobó que la composición del material a granel introducido en el recipiente anterior era de (expresada en peso y redondeada a 1 decimal): CO₂ 6,3 %; R-134a 10 %; R-1234ze(E) 83,7 %.

35 A continuación se estima la composición de la fase líquida usando la composición a granel anterior y la densidad aparente global de 800 kg/m³ junto con la rutina de cálculo REFPROP 8.0 para estimar las propiedades del fluido y el modelo de VLE desarrollado como se ha descrito anteriormente. Se comprobó que la composición líquida sería del 6,0 % en peso de CO₂, el 10,0 % en peso de R-134a y el 84,0 % en peso de R-1234ze(E), como se desea, (de nuevo redondeada a 1 decimal) y que de los 80 kg añadidos aproximadamente, 79 kg estarían presentes en forma líquida.

40 Ejemplo comparativo 2

45 Se estudió una mezcla de refrigerantes que comprende el 6 % en peso de CO₂, el 10 % en peso de R-134a y el 84 % en peso de R-1234ze(E) para evaluar como varía la composición líquida de la mezcla cuando se almacena en un gran tanque discontinuo a medida que se extraen muestras individuales del tanque para rellenar cilindros individuales o partes del equipo. Esta es una simulación de lo que cabría esperar que sucediese en una planta de envasado de cilindros o una estación de carga de un sistema de refrigeración/aire acondicionado.

50 Se escribió un modelo de simulación en Microsoft Excel y se vinculó al motor de cálculo REFPROP usando el modelo termodinámico detallado como se ha descrito anteriormente.

55 El modelo se usó para simular la preparación inicial de un lote de la mezcla seguido de la extracción sucesiva de muestras de líquido de volumen conocido. El modelo supone que inicialmente se añade la cantidad deseada de la composición nominal al tanque y se deja equilibrar, y a continuación, se extraen sucesivas alícuotas de líquido (que se supone que es la composición de líquido a granel predominante) dejando que el contenido del recipiente se reequilibre entre extracciones.

Se usaron los siguientes parámetros en la modelización:

60	Volumen de mezcla del tanque a granel:	100 litros
	Peso total del lote de mezcla:	80 kg
	Temperatura de mezcla:	20 °C
	Tamaño de extracción de la muestra:	10 kg

65 El cálculo se presentó usando la capacidad de REFPROP para calcular las composiciones de la fase líquida y de vapor que surgen de una mezcla de composición general conocida dada la temperatura y la densidad global de material en el sistema mediante el uso de su rutina súbita isócara. El enfoque fue la siguiente:

1. Especificar el volumen total del tanque y la masa inicial introducida. Esto da una relación de densidad efectiva (masa dividida por el volumen)
2. Calcular las composiciones de líquido y vapor en equilibrio en el tanque a partir de la densidad conocida, la composición global y la temperatura. Calcular también la cantidad total de carga que está presente como líquido, y calcular las densidades de líquido y vapor.
3. Eliminar la cantidad deseada de material del tanque, suponiendo que la masa extraída es de la composición líquida, y que no se produce ningún cambio en las composiciones de fase durante este proceso.
4. Volver a calcular la relación de densidad del tanque (masa/volumen) y volver a calcular la composición global usando los principios del balance de masas.
5. Volver a calcular las composiciones de la fase líquida y de vapor en equilibrio usando la rutina REFPROP.
6. Repetir las etapas 2-5 hasta que no quede líquido en el tanque.

La siguiente tabla muestra la composición líquida estimada después de la extracción sucesiva de siete muestras de líquido de 10 kg del tanque.

Masa en el tanque (Kg)	CO ₂	R134a	R1234ze(E)
80	5,7 %	10,0 %	84,3 %
70	5,6 %	10,0 %	84,4 %
60	5,5 %	10,0 %	84,5 %
50	5,4 %	10,0 %	84,7 %
40	5,2 %	10,0 %	84,8 %
30	5,0 %	10,0 %	85,0 %
20	4,8 %	10,0 %	85,2 %
10	4,6 %	9,9 %	85,5 %

Se ha determinado que una variación de solo el 1 % en p/p en la cantidad de CO₂ en la mezcla da lugar, aproximadamente, a un cambio del 5 % en la capacidad de enfriamiento. También es evidente a partir de los datos de la tabla anterior que la cantidad de CO₂ en la mezcla cae más de un 1 % después de la extracción de 60 kg de la carga inicial de 80 Kg. Por lo tanto, para sistemas de aire acondicionado para automóviles, no se podría utilizar todo el contenido de este cilindro de acuerdo con la norma SAE J1658, debido a que el cambio de composición es demasiado grande.

Ejemplo 3

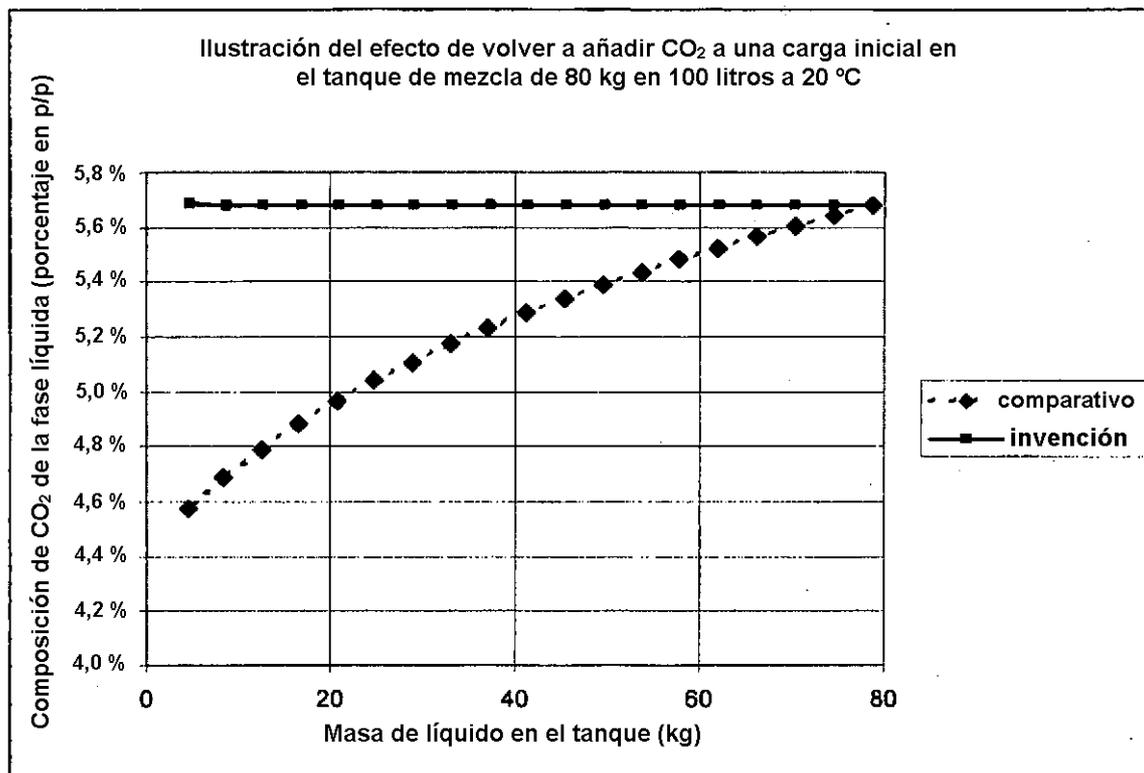
En este ejemplo se usó la misma composición de CO₂/R-134a/R-1234ze(E) que se utiliza en el Ejemplo comparativo 2 por continuidad. Se usó un modelo de simulación para ilustrar la adición periódica de componente más volátil (CO₂) después de la extracción de una alícuota fija de líquido. Se empleó el mismo modelo termodinámico que se ha descrito previamente.

La simulación se llevó a cabo como sigue:

1. En primer lugar se asumió la carga de una masa conocida (80 kg) de la mezcla ternaria en una composición especificada (6 %/10 %/84 % en p/p) en un volumen (100 litros) y se calcularon las composiciones de la fase líquida y de vapor, las densidades de fase y las masas de líquido y de vapor. Se anotó la presión de vapor en el tanque.
2. Se asumió la extracción rápida de una alícuota de la fase líquida –de modo que la composición de las fases no varió.
3. Se vuelven a calcular las composiciones de la fase en equilibrio y la presión de vapor. Se comprobó que la composición de la fase líquida estaba ligeramente agotada en CO₂ y la presión de vapor era menor.
4. A continuación se suma la adición de una masa pequeña de CO₂ al tanque y se vuelve a calcular el equilibrio de las fases.
5. Las etapas 3 y 4 se repitieron por ensayo y error, variando la cantidad de adición de CO₂, hasta que la presión en el tanque corresponde con la presión original estimada en la etapa 1. En este punto se registraron las composiciones líquidas.
6. A continuación la iteración vuelve a la etapa 2 y se repitió hasta que se calculó que en el tanque permanece una cantidad insignificante de fase líquida.

Los resultados de este cálculo se muestran gráficamente a continuación. En esta figura, se representa la composición estimada de CO₂ en la fase líquida durante el agotamiento del tanque frente a la masa de líquido residual en el tanque. Los resultados obtenidos de la simulación anterior se representan como comparación.

- 5 Se ha comprobado que el método de la invención mantiene el contenido de CO₂ en la fase líquida próximo al original. Las composiciones de R-134a y R-1234ze(E) en la fase líquida en este ejemplo también permanecen próximas a sus valores iniciales.



- 10 Se comprobó que las composiciones de la fase líquida al comienzo y al final del proceso simulado de extracción de líquido son como sigue:

Contenido total del tanque (kg)	Masa en fase líquida (kg)	CO ₂ en el líquido (% p/p)	R134a en el líquido (% p/p)	R1234ze(E) en el líquido (% p/p)
80	78,6	5,68 %	9,99 %	84,33 %
9	4,8	5,68 %	9,73 %	84,59 %

- 15 A continuación se evaluó el comportamiento de las composiciones de líquido iniciales y finales en el tanque en un ciclo de acondicionamiento simulado y se compara con R-134a. Se usó el *software* REFPROP de NIST, versión 8 para el estudio, junto con la modelización termodinámica descrita anteriormente.

- 20 El estudio se realizó usando las siguientes condiciones de entrada para R-134a. El comportamiento de la mezcla se modelizó usando los mismos supuestos de entrada, excepto por que el desplazamiento del compresor se ajustó a 82 cc para que coincida con la capacidad de refrigeración de R-134a con la composición de 6/10/84 de CO₂/R-134a/R-1234ze(E).

Temperatura media del condensador	55 °C.
Temperatura media del evaporador	5 °C
Subenfriamiento del condensador	5K
Sobrecalentamiento del evaporador	5K
Caída de presión del evaporador	0,40 bar
Caída de presión de la línea de succión	0,40 bar
Caída de presión del condensador	0,50 bar
Desplazamiento del compresor	91 cc
Velocidad del compresor	4000 rpm
Temperatura de succión del compresor	20

ES 2 544 995 T3

Eficiencia isoentrópica

65 %

Los resultados se muestran en la tabla a continuación. Se ha comprobado que el rendimiento permanece esencialmente sin cambios a lo largo de todo el proceso de extracción.

Resultados	R-134a	Líquido inicial	Líquido final
Coeficiente de rendimiento COP	2,29	2,35	2,35
COP en relación con la referencia	100,0 %	102,6 %	102,6 %
Capacidad de refrigeración conseguida (kW)	9,43	9,29	9,28
Capacidad relativa a la referencia	100,0 %	98,5 %	98,4 %
Caída de presión de succión con relación a la referencia	100,0 %	83,9 %	83,8 %
Presión de succión del compresor (bar a)	2,90	3,03	3,03
Presión de descarga del compresor (bar a)	15,2	17,0	17,0

5 Se puede observar a partir de los resultados anteriores que el método de la presente invención hace posible extraer alícuotas de líquido a partir de una composición refrigerante líquida a granel de CO₂, R-134a y R1234ze(E) almacenada en un recipiente y aun así mantener una composición líquida en el recipiente que conserva una composición y un comportamiento similares a los de la composición inicial.

10 Esto demuestra que sería posible, por ejemplo: preparar una composición en un tanque de almacenamiento a granel mediante el método de la invención; para a continuación rellenar múltiples unidades de aire acondicionado en una línea de producción desde el tanque, y utilizar la mayoría del contenido líquido del tanque con la confianza de que la composición suministrada a cada sistema se mantiene dentro de los límites de tolerancia deseados.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior que comprende componentes de diferentes volatilidades, comprendiendo dicho método:
- 5 mezclar juntos los componentes menos volátiles de la mezcla en un proceso de pre-mezcla; y
añadir por separado el componente más volátil a la mezcla pre-mezclada mediante el control de la presión o del caudal másico de manera que se obtiene la composición líquida inicial deseada de la mezcla de refrigerantes zeotrópicos,
- 10 en el que los componentes menos volátiles comprenden al menos un hidrofluoroalqueno y opcionalmente al menos un compuesto adicional de hidrofluorocarbono seleccionado del grupo que consiste de pentafluoroetano (R-125), difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 1,1-difluoroetano (R-152a) y el componente más volátil es dióxido de carbono.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el hidrofluoroalqueno es un hidrofluoropropeno.
3. El método de la reivindicación 2, en el que el al menos un hidrofluoroalqueno se selecciona del grupo que consiste en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze), 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf) y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225ye).
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los componentes menos volátiles comprenden al menos un compuesto adicional de hidrofluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en pentafluoroetano (R-125), difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 1,1-difluoroetano (R-152a).
- 25 5. Un método para preparar una mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior que comprende componentes de diferentes volatilidades y a continuación la transferencia de la mezcla preparada desde un recipiente en el que se mantiene a otro recipiente o a una parte de un equipo que va a utilizar la mezcla de refrigerantes, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 30 preparación de la mezcla de refrigerantes zeotrópicos ternaria o superior usando el método de la reivindicación 1; extracción de al menos una parte de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos preparada de un recipiente en el que se mantiene;
- carga de la mezcla líquida de refrigerantes zeotrópicos que se extrae en otro recipiente o en una parte de un equipo en el que se va a utilizar; y
- 35 adición de al menos el componente más volátil de la mezcla de refrigerantes al recipiente de contención para compensar la extracción de la mezcla líquida de refrigerantes del mismo.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el hidrofluoroalqueno es un hidrofluoropropeno.
- 40 7. El método de la reivindicación 5, en el que el al menos un hidrofluoroalqueno se selecciona del grupo que consiste en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze), 3,3,3-trifluoropropeno (R-1243zf) y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (R-1225ye).
- 45 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que los componentes menos volátiles comprenden al menos un compuesto adicional de hidrofluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en pentafluoroetano (R-125), difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y 1,1-difluoroetano (R-152a).