

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 853**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2011 PCT/GB2011/000201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11101621**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2011 E 11709756 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2536804**

54 Título: **Composiciones de transferencia de calor**

30 Prioridad:

16.02.2010 GB 201002619

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

16.02.2017

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.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 601 853 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de transferencia de calor

5 La invención se refiere a composiciones de transferencia de calor, y en particular a composiciones de transferencia de calor que pueden ser adecuadas como sustituyentes para refrigerantes existentes tales como R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 y R-404a.

10 El listado o la discusión de un documento publicado anteriormente o cualquier antecedente en la memoria descriptiva no necesariamente se debería interpretar como un reconocimiento de que un documento o antecedente forman del estado de la técnica o son de conocimiento general común.

15 Los sistemas de refrigeración mecánica y los dispositivos de transferencia de calor relacionados tales como bombas de calor y sistemas de aire acondicionado son bien conocidos. En tales sistemas, un líquido refrigerante se evapora a baja presión tomando calor de la zona circundante. El vapor resultante se comprime a continuación y se pasa a un condensador en el que se condensa y desprende calor a una segunda zona, siendo el condensado devuelto al evaporador a través de una válvula de expansión, completando el ciclo de este modo. La energía mecánica requerida para comprimir el vapor y bombear el líquido la proporciona, por ejemplo, un motor eléctrico o un motor de combustión interna.

20 Además de tener un punto de burbujeo adecuado y un calor latente de vaporización elevado, las propiedades preferentes en un refrigerante incluyen baja toxicidad, no inflamabilidad, no corrosividad, estabilidad elevada y ausencia de olor desagradable. Otras propiedades deseables son la compresibilidad rápida a presiones inferiores a 3 MPa, baja temperatura de descarga en compresión, alta capacidad de refrigeración, alta eficiencia (coeficiente de rendimiento elevado) y una presión del evaporador en exceso de 100 kPa a la temperatura de evaporación deseada.

30 El diclorodifluorometano (refrigerante R-12) posee una combinación adecuada de propiedades y durante muchos años fue el refrigerante más ampliamente usado. Debido a la preocupación internacional de que los clorofluorocarbonos total y parcialmente halogenados estaban dañando la capa de ozono protectora de la tierra, hubo un acuerdo general de que su fabricación y uso se deberían limitar severamente restringidas y por último eliminar gradualmente por completo. El uso del diclorodifluorometano se eliminó gradualmente en la década de 1990.

35 El clorodifluorometano (R-22) se introdujo como una sustitución para R-12 debido a su menor potencial de agotamiento del ozono. Siguiendo las preocupaciones con respecto a que el R-22 es un potente gas de efecto invernadero, su uso también se está eliminando gradualmente.

40 Aunque los dispositivos de transferencia de calor del tipo al que se refiere la presente invención son esencialmente sistemas cerrados, se puede producir una pérdida de refrigerante a la atmósfera debido a fugas durante el funcionamiento del equipo o durante los procedimientos de mantenimiento. Por lo tanto, es importante sustituir los refrigerantes de clorofluorocarbono total y parcialmente halogenados por materiales que tengan potenciales cero de agotamiento del ozono.

45 Además de la posibilidad de agotamiento del ozono, se ha sugerido que las concentraciones significativas de refrigerantes de halocarbono en la atmósfera podrían contribuir al calentamiento global (el llamado efecto invernadero). Por lo tanto, es deseable usar refrigerantes que tengan periodos de duración atmosférica relativamente cortos como resultado de su capacidad para reaccionar con otros constituyentes atmosféricos tales como radicales hidroxilo o como resultado de la rápida degradación a través de procesos fotolíticos.

50 R-410A y R-407 (incluyendo R-407A, R-407B y R-407C) se han introducido como un refrigerante de sustitución para R-22. Sin embargo, R-22, R-410A y R-07 todos tienen un potencial de calentamiento global elevado (GWP, también conocido como potencia de calentamiento de efecto invernadero).

55 El 1,1,1,2-tetrafluoroetano (refrigerante R-134a) se introdujo como un refrigerante de sustitución para R-12. Sin embargo, a pesar de tener un bajo potencial de agotamiento de ozono, R-134a tiene una GWP de 1300. Podría ser deseable encontrar sustituyentes para R-134a que tuvieran una GWP inferior.

60 El R-152a (1,1-difluoroetano) se ha identificado como una alternativa al R-134a. En cierto modo es más eficaz que R-134a y tiene un potencial de calentamiento de efecto invernadero de 120. Sin embargo, se considera que la inflamabilidad de R-152a es demasiado elevada, por ejemplo para permitir su uso seguro en sistemas de aire acondicionado móviles. En particular se cree que su límite de inflamabilidad más bajo en aire es demasiado bajo, sus velocidades de inflamación son demasiado elevadas, y su energía de ignición es demasiado baja.

65 Por lo tanto, existe una necesidad de proporcionar refrigerantes alternativos que tengan mejores propiedades tales como baja inflamabilidad. La química de combustión de fluorocarbonos es compleja e impredecible. No siempre se da el caso o en el que la mezcla de un fluorocarbono no inflamable con un fluorocarbono inflamable reduce la

inflamabilidad del fluido. Por ejemplo, los inventores han encontrado que si el R-134a no inflamable se mezcla con el R-152a inflamable, el límite de inflamabilidad más bajo de la mezcla se puede reducir con respecto al del R-152a puro (es decir, la mezcla puede ser más inflamable que el R-152a puro). La situación se hace incluso más compleja y menos predecible si se consideran composiciones ternarias.

5 También existe una necesidad de proporcionar refrigerantes alternativos que se puedan usar en los dispositivos existentes, tales como dispositivos de refrigeración con poca o ninguna modificación.

10 El R-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) se ha identificado como un refrigerante alternativo candidato para sustituir a R-134a en ciertas aplicaciones, en particular las aplicaciones de de aire acondicionado o bombeo de calor móviles. Su GWP es aproximadamente 4. El R-1234yf es inflamable pero en general se considera que sus características de inflamabilidad son aceptables para algunas aplicaciones, incluyendo aire acondicionado o bombeo de calor móviles. En particular, su límite inferior de inflamabilidad, energía de ignición y velocidad de inflamación más bajos son todos significativamente menores que los de R-152a.

15 El impacto medioambiental del funcionamiento de un sistema de aire acondicionado o de refrigeración, en términos de las emisiones de gases de efecto invernadero, se debería considerar con referencia no solamente a la denominada GWP "directa" del refrigerante, sino también con referencia a las denominadas indirectas "emisiones", lo que significa que esas emisiones de dióxido de carbono resultan del consumo de electricidad o combustible para hacer funcionar el sistema. Se han desarrollado varias métricas de este impacto total de GWP, incluyendo las conocidas como análisis de Impacto de Calentamiento Equivalente Total (TEWI) o análisis de Producción de Carbono del Ciclo de Vida (LCCP). Ambas de estas mediciones incluyen el cálculo del efecto de la GWP del refrigerante y eficiencia energética en el impacto en el calentamiento global.

25 Se ha encontrado que la eficiencia energética y la capacidad de refrigeración de R-1234yf son significativamente menores que las de R-134a y además, se ha encontrado que el fluido presenta un aumento de la caída de presión en sistemas de tuberías e intercambiadores de calor. Una consecuencia de esto es que se requiere usar R-1234yf y conseguir una eficiencia energética y rendimiento de refrigeración equivalente a R-134a, aumento de la complejidad del equipo y aumento del tamaño de la tubería, lo que conduce a un aumento de las emisiones indirectas asociadas con el equipo. Además, se cree que la producción de R-1234yf es más compleja y menos eficiente en su uso de materiales de partida (fluorados y clorados) que R-134a. De modo que la adopción de R-1234yf para sustituir a R-134a consumirá más materiales de partida y dará como resultado más emisiones indirectas de gases de efecto invernadero de lo que hace R-134a.

35 El documento US2009/120619 describe diversas composiciones que contienen fluorolefina para intercambio de calor en un sistema de transferencia de calor por compresión de vapor. Una composición de este tipo contiene R-32, R-134a y R-1234ze (véase el párrafo [0099]).

40 El documento US2006/243945 describe un número muy grande de composiciones que contienen fluorolefina, incluyen, en una de cinco amplias realizaciones (véanse los párrafos [0009] a [0013] y las reivindicaciones 1 a 5), algunas composiciones a base de R-1234ze.

45 El documento WO2005/108522 se dirige aparentemente a composiciones de tipo azeótropo que comprenden cantidades eficaces de R-1234ze(E) y uno o más de cuatro compuestos que incluyen R-134a.

50 El documento WO2010/119265 es documento de la técnica anterior en virtud del Artículo 54(3) EPC y describe ciertas composiciones que contienen R-32, R-1234ze(E) y R-134a además de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) (véase la página 10, líneas 12 a 37 y las reivindicaciones 13 a 16). En la columna final de las Tablas 6 a 9 del documento WO2010/119265 se desvelan cuatro mezclas comparativas de R-32/R-134a/R-1234ze(E).

55 El documento WO2010/129920 se refiere a composiciones que contienen cantidades en particular de (a) R-32, (b) R-125, (c) R-1234ze y/o R-1234yf, y (d) R-134a (véase la reivindicación 1). La materia objeto en el presente documento se puede mencionar por novedad solamente en la medida en la que solo está contenida la divulgación en la misma en una de sus cuatro solicitudes de prioridad que se presentaron antes del 14 de febrero de 2010.

Algunas de las tecnologías existentes diseñadas para R-134a pueden no ser capaces de aceptar incluso la reducción de la inflamabilidad de algunas composiciones de transferencia de calor (se cree que cualquier composición que tenga una GWP inferior a 150 es inflamable hasta cierto punto).

60 Por lo tanto, un objetivo principal de la presente invención es proporcionar una composición de transferencia de calor que se pueda usar por sus propios méritos o que sea adecuada como una sustitución para los usos de refrigeración existentes que deberían tener una GWP reducida, además tener una capacidad y eficiencia energética (que se puede expresar de forma conveniente como el "Coeficiente de Rendimiento") de forma ideal dentro de un 20 % de los valores, por ejemplo de los conseguidos usando los refrigerantes existentes (por ejemplo, R-134a, R-152a, R-1234yf, R-22, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507 y R-404a), y preferentemente dentro de un 10 % o inferior (por ejemplo, aproximadamente un 5 %) de estos valores. En la técnica se sabe que las diferencias de este orden entre fluidos normalmente se pueden resolver volviendo a diseñar las características de funcionamiento de equipo y

sistema sin que ello suponga diferencias significativas en los costes. De forma ideal, la composición también debería tener una toxicidad reducida y flamabilidad aceptable.

5 La presente invención se dirige a las deficiencias mencionadas anteriormente mediante la provisión de una composición de transferencia de calor comprende hasta un 20 % en peso de difluorometano (R-32), de un 10 a un 50 % en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) y de un 30 a un 90 % en peso de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze(E)), en la que la composición no comprende sustancialmente 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf). Éstas se denominarán las composiciones de la invención, a menos que se indique de otro modo.

10 El R-32 está presente en las composiciones de la invención en hasta un 20 % en peso, por ejemplo de aproximadamente un 4 a aproximadamente un 18 % en peso.

El R-134a está presente en las composiciones de la invención de un 10 a un 50 % en peso.

15 El R-1234ze(E) está presente en las composiciones de la invención en cantidades de un 30 a un 90 % en peso.

Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden contener de un 3 a un 16 % en peso de R-32, de un 10 a un 50 % en peso de R-134a, y de un 35 a un 90 % de R-1234ze(E).

20 Preferentemente, las composiciones de la invención contienen de un 4 a un 14 % en peso de R-32, de un 10 a un 50 % en peso de R-134a, y de un 35 a un 85 % de R-1234ze(E).

De forma conveniente, las composiciones de la invención contienen de un 4 a aproximadamente un 9 % en peso R-32, de un 10 a un 50 % en peso de R-134a, y de un 45 a un 85 % de R-1234ze(E).

25 De forma ventajosa, las composiciones de la invención contienen de aproximadamente un 9 a un 14 % en peso de R-32, de un 10 a aproximadamente un 40 % en peso de R-134a, y de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 80 % de R-1234ze(E).

30 En una realización preferente, las composiciones de la invención consisten esencialmente en R-32, R-134a y R-1234ze(E).

35 Por la expresión "que consiste esencialmente en", los inventores hacen referencia a que las composiciones no contiene sustancialmente otros componentes, en particular ningún compuesto adicional conocido por su uso en composiciones de transferencia de calor. Los inventores incluyen la expresión "que consiste en" dentro del significado de "que consiste esencialmente en".

40 Para evitar dudas, cualquiera de las composiciones de la invención descritas en el presente documento con cantidades de R-32, R-134a y R-1234ze(E) definidas de forma específica puede consistir esencialmente en (o consistir en) estas cantidades de R-32, R-134a y R-1234ze(E) en las composiciones.

Todos los agentes químicos descritos en el presente documento están disponibles en el mercado. Por ejemplo, los agentes fluoroquímicos se pueden obtener en Apollo Scientific (UK).

45 Como se usa en el presente documento, todos los % de cantidades mencionados en composiciones en el presente documento, incluyendo en las reivindicaciones, son en peso basándose en el peso total de las composiciones, a menos que se indique de otro modo.

50 De forma conveniente, las composiciones de acuerdo con la invención no comprenden sustancialmente R-1225 (pentafluoropropeno), de forma conveniente no comprende sustancialmente R-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno) ni R-1225zc (1,1,3,3,3-pentafluoropropeno), cuyos compuestos pueden tener cuestiones de toxicidad asociadas.

55 Por "sustancialmente sin", los inventores incluyen el significado de que las composiciones de la invención contienen un 0,5 % en peso o inferior del componente indicado, preferentemente un 0,1 % o inferior, basándose en el peso total de la composición.

Las composiciones de la invención pueden no contener sustancialmente:

- 60 (i) 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234yf), y/o
(ii) *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze(Z)).

Las composiciones de la invención no comprenden sustancialmente 3,3,3-trifluoropropeno (R-1234zf).

65 En una realización preferente, las composiciones de la invención consisten esencialmente en (o consisten en) R-1234ze(E), R-32, y R-134a en las cantidades especificadas anteriormente, en otras palabras, se trata de

composiciones ternarias.

Las composiciones de la invención tienen potencial cero de agotamiento de ozono.

5 Preferentemente, las composiciones de la invención (por ejemplo, las que son sustitutos de refrigerantes adecuados para R-134a, R-1234yf o R-152a) tienen una GWP que es inferior a 1300, preferentemente inferior a 1000, más preferentemente inferior a 500, 400, 300 o 200. A menos que se indique de otro modo, en el presente documento se han usado los valores de GWP del TAR (Tercer Informe de Evaluación) del IPCC (Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático).

10 De forma ventajosa, las composiciones tienen un riesgo de inflamabilidad reducido cuando se comparan con los componentes inflamables individuales de las composiciones, por ejemplo R-32. Preferentemente, las composiciones tienen un riesgo de inflamabilidad reducido cuando se comparan con R-1234yf.

15 En un aspecto, las composiciones tienen uno o más de (a) un límite de inflamabilidad inferior más elevado; (b) una energía de ignición más elevada; o (c) una velocidad de inflamación más elevada en comparación con R-32 o R-1234yf. En una realización preferente, las composiciones de la invención no son inflamables. De forma ventajosa, las mezclas de vapor que existen en equilibrio con las composiciones de la invención a cualquier temperatura entre aproximadamente -20 °C y 60 °C tampoco son inflamables.

20 La inflamabilidad se puede determinar de acuerdo con el Patrón 34 de ASHRAE que incorpora el Patrón E-681 de ASTM con metodología de ensayo de acuerdo con el Apéndice 34p presentado en 2004, cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento por referencia.

25 En algunas aplicaciones, puede no ser necesario que la formulación se clasifique como no inflamable de acuerdo con la metodología ASHRAE 34; es posible desarrollar fluidos cuyos límites de su inflamabilidad sean lo suficientemente reducidos en aire como para hacerlos seguros para su uso o en la aplicación, por ejemplo, si no es físicamente imposible preparar una mezcla inflamable mediante fugas de carga del equipo de refrigeración en los alrededores. Los inventores han encontrado que el efecto de la adición de R-134a y R-1234ze(E) al refrigerante inflamable R-32 es modificar la inflamabilidad en mezclas con aire de esta manera.

30 El desplazamiento de temperatura, que se puede considerar como la diferencia entre las temperaturas de punto de burbujeo y de punto de rocío de una mezcla zeotrópica (no azeotrópica) a presión constante, es una característica de un refrigerante; si se desea sustituir un fluido con una mezcla, entonces a menudo es preferente tener un desplazamiento similar reducido en el fluido alternativo. En una realización, las composiciones de la invención son zeotrópicas.

35 De forma conveniente, el desplazamiento de temperatura (en el evaporador) de las composiciones de la invención es inferior a aproximadamente 10K, por ejemplo inferior a aproximadamente 5K o 3K.

40 De forma ventajosa, la capacidad de refrigeración volumétrica de las composiciones de la invención es al menos un 85 % del fluido refrigerante existente al que sustituye, preferentemente al menos un 90 % o incluso al menos un 95 %.

45 Por lo general, las composiciones de la invención tienen una capacidad de refrigeración volumétrica que es al menos un 90 % de la de R-1234yf. Preferentemente, las composiciones de la invención tienen una capacidad de refrigeración volumétrica que es al menos un 95 % de la de R-1234yf, por ejemplo de aproximadamente un 95 % a aproximadamente un 120 % de la de R-1234yf.

50 En una realización, la eficiencia del ciclo (Coeficiente de Rendimiento, COP) de las composiciones de la invención está dentro de aproximadamente un 5 % o incluso mejor que el del fluido refrigerante existente al que esta sustituyendo.

55 De forma conveniente, la temperatura de descarga del compresor de las composiciones de la invención está dentro de aproximadamente 15K del fluido refrigerante existente al que está sustituyendo, preferentemente aproximadamente 10K o incluso aproximadamente 5K.

60 Las composiciones de la invención tienen preferentemente una eficiencia energética de al menos un 95 % (preferentemente al menos un 98 %) de R-134a en condiciones equivalentes, mientras que tienen características de caída de presión reducida su equivalentes y capacidad de enfriamiento a un 95 % o superior de los valores de R-134a. De forma ventajosa las composiciones tienen una eficiencia energética más elevada y características de caída de presión más bajas que R-134a en condiciones equivalentes. Las composiciones también tienen de forma ventajosa mejor eficiencia energética y características de caída de presión que R-1234yf solo.

65 Las composiciones de transferencia de calor de la invención son adecuadas para su uso en diseños de equipo existentes, y son compatibles con todas las clases de lubricantes usados en la actualidad con los refrigerantes de

HFC establecidos. Opcionalmente se pueden estabilizar o compatibilizar con aceites minerales mediante el uso de aditivos apropiados.

5 Preferentemente, cuando se usan en equipo de transferencia de calor, la composición de la invención se combina con un lubricante.

De forma conveniente, el lubricante se selecciona entre el grupo que consiste en aceite mineral, aceite de silicona, polialquil bencenos (PAB), poliol ésteres (POE), polialquilenglicoles (PAG), ésteres de polialquilenglicol (ésteres de PAG), polivinil ésteres (PVE), poli (alfa-olefinas) y combinaciones de los mismos.

10 De forma ventajosa, el lubricante comprende además un estabilizante.

Preferentemente, el estabilizante se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos a base de dieno, fosfatos, compuestos de fenol y epóxidos, y mezclas de los mismos.

15 De forma conveniente, la composición de la invención se puede combinar con un retardante de llama.

De forma ventajosa, el retardante de llama se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de tri-(2-cloroetilo), fosfato de (cloropropilo), fosfato de tri-(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri-(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, cloruro de polivinilo, un yodocarbono fluorado, un bromocarbono fluorado, trifluoro yodometano, perfluoroalquil aminas, bromo-fluoroalquil aminas y mezclas de los mismos.

25 Preferentemente, la composición de transferencia de calor es una composición refrigerante.

En una realización, la invención proporciona un dispositivo de transferencia de calor que comprende una composición de la invención.

30 Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.

De forma conveniente, el dispositivo de transferencia de calor se selecciona entre el grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado para automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas de refrigeración residencial , sistemas de congelación residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas de congelación comerciales, sistemas de aire acondicionado para refrigerador de absorción, sistemas de refrigeración para refrigerador de absorción, y sistemas de bomba de calor comerciales o residenciales. Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración o un sistema de aire acondicionado.

40 De forma ventajosa, el dispositivo de transferencia de calor contiene un compresor de tipo centrífugo.

La invención también proporciona el uso de una composición de la invención en un dispositivo de transferencia de calor como se describe en el presente documento.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un agente de expansión que comprende una composición de la invención.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una composición expansible que comprende uno o más componentes capaces de formar espuma y una composición de la invención.

50 Preferentemente, el uno o más componentes capaces de formar espuma se seleccionan entre poliuretanos, polímeros termoplásticos y resinas, tales como poliestireno, y resinas epoxi.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona una espuma que se puede obtener a partir de la composición expansible de la invención.

55 Preferentemente la espuma comprende una composición de la invención.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una composición pulverizable que comprende un material para pulverizar y un propulsor que comprende una composición de la invención.

60 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para enfriar un objeto que comprende condensar una composición de la invención y a continuación evaporar dicha composición en las proximidades del objeto a enfriar.

65 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para calentar un objeto que comprende condensar una composición de la invención en las proximidades del objeto a calentar y a continuación evaporar

dicha composición.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para extraer una sustancia a partir de biomasa que comprende poner en contacto la biomasa con un disolvente que comprende una composición de la invención, y separar la sustancia del disolvente.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para limpiar un objeto que comprende poner en contacto el objeto con un disolvente que comprende una composición de la invención.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para extraer un material a partir de una solución acuosa que comprende poner en contacto la solución acuosa con un disolvente que comprende una composición de la invención, y separar el material del disolvente.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para extraer un material a partir de una matriz sólida en forma de partículas que comprende poner en contacto la matriz sólida en forma de partículas con un disolvente que comprende una composición de la invención, y separar el material del disolvente.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un dispositivo de generación de energía mecánica que contiene una composición de la invención.

Preferentemente, el dispositivo de generación de energía mecánica está adaptado para usar un Ciclo de Rankine o modificación del mismo para generar trabajo a partir de calor.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método de actualización de un dispositivo de transferencia de calor que comprende la etapa de retirar un fluido de transferencia de calor existente, e introducir una composición de la invención. Preferentemente, el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración o sistema de aire acondicionado (un estático). De forma ventajosa, el método comprende además la etapa de obtener una distribución de atribución de emisión de gases de efecto invernadero (por ejemplo, dióxido de carbono).

De acuerdo con el método de actualización descrito anteriormente, un fluido de transferencia de calor existente se puede retirar totalmente del dispositivo de transferencia de calor antes de introducir una composición de la invención. Un fluido de transferencia de calor existente también se puede retirar parcialmente de un dispositivo de transferencia de calor, seguido de introducción de una composición de la invención.

En otra realización en la que el fluido de transferencia de calor existente es R-134a, R-1234ze(E) y R-32 (y componentes opcionales tales como un lubricante, un estabilizante o un retardante de llama) se puede añadir al R-134a en el dispositivo de transferencia de calor, formando de ese modo las composiciones de la invención, y el dispositivo de transferencia de calor de la invención, *in situ*. Una cierta parte del R-134a existente se puede retirar del dispositivo de transferencia de calor antes de añadir el R-1234ze(E), R-32, etc., para facilitar la provisión de los componentes de las composiciones de la invención en las proporciones deseadas.

Por lo tanto, la invención proporciona un método para preparar una composición y/o dispositivo de transferencia de calor de la invención que comprende introducir R-1234ze(E) y R-32, y componentes opcionales tales como un lubricante, un estabilizante o un retardante de llama, en un dispositivo de transferencia de calor que contiene un fluido de transferencia de calor existente que es R-134a. Opcionalmente, una cierta parte del R-134a se retira del dispositivo de transferencia de calor antes de introducir el R-1234ze(E), R-32, etc.

Por supuesto, las composiciones de la invención también se pueden preparar sencillamente mezclando el R-1234ze(E), R-32 y R-134a (y componentes opcionales tales como un lubricante, un estabilizante o un retardante de llama adicional) en las proporciones deseadas. Las composiciones se pueden añadir a continuación a un dispositivo de transferencia de calor (o se pueden usar de cualquier otro modo como se define en el presente documento) que no contiene R-134a o cualquier otro fluido de transferencia de calor existente, tal como un dispositivo a partir de que se ha retirado R-134a o cualquier otro fluido de transferencia de calor existente.

En un aspecto más de la invención, se proporciona un método para reducir el impacto medioambiental que surge del funcionamiento de un producto que comprende un compuesto o composición existente, método que comprende sustituir al menos parcialmente el compuesto o composición existente con una composición de la invención. Preferentemente, este método comprende la etapa de obtener una distribución de atribución de emisión de gases de efecto invernadero

En el impacto medioambiental los inventores incluyen la generación y emisión de gases de calentamiento de efecto invernadero a través del funcionamiento del producto.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede considerar que este impacto medioambiental incluye no solamente las emisiones de compuestos o composiciones que tienen un impacto medioambiental significativo de fugas u otras

pérdidas, sino que también incluye la emisión de dióxido de carbono que surge de la energía consumida por el dispositivo durante su periodo de trabajo. Tal impacto medioambiental se puede cuantificar mediante la medición conocida como Impacto de Calentamiento Equivalente Total (TEWI). Esta medición se ha usado en la cuantificación del impacto medioambiental de cierto equipo estacionario de refrigeración y aire acondicionado, que incluye por ejemplo sistemas de refrigeración en supermercados (véase, por ejemplo, [http://en.wikipedia.org/wiki/Total equivalent warming impact](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact)).

Además, se puede considerar que el impacto medioambiental incluye las emisiones de gases de efecto invernadero que surgen de la síntesis y preparación de los compuestos o composiciones. En este caso, las emisiones de preparación se añaden al consumo de energía y efectos de pérdida directa para producir la medición conocida como Producción de Carbono del Ciclo de Vida (LCCP, véase por ejemplo <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasvva.pdf>). El uso de LCCP es común para evaluar el impacto medioambiental de los sistemas de aire acondicionado para automóviles.

La atribución o atribuciones de emisión se otorgan para reducir las emisiones contaminantes que contribuyen al calentamiento global y, por ejemplo, se pueden depositar, comercializar o vender. De forma convencional se expresan en la cantidad equivalente de dióxido de carbono. Por lo tanto, si se evita la emisión de 1 kg de R-134^a, entonces se puede otorgar una atribución de emisión equivalente de $1 \times 1300 = 1300$ kg de CO₂.

Se describe el método para generar atribución o atribuciones de emisión de gas de efecto invernadero que comprende (i) sustituir un compuesto o composición existente con una composición de la invención, en el que la composición de la invención tiene una GWP más baja que la del compuesto o composición existente; y (ii) obtener atribución de emisión de gas de efecto invernadero para dicha etapa de sustitución.

En una realización preferente, el uso de la composición de la invención da como resultado el equipo que tiene un Impacto de Calentamiento Equivalente Total menor, y/o una Producción de Carbono del Ciclo de Vida menor de lo que se podría esperar mediante el uso del compuesto o composición existente.

Estos métodos se pueden realizar en cualquier producto adecuado, por ejemplo en los campos de aire acondicionado, refrigeración (por ejemplo, refrigeración de temperatura baja y media), transferencia de calor, agentes de expansión, aerosoles o propulsores pulverizables, dieléctricos gaseosos, criocirugía, procedimientos veterinarios, procedimientos dentales, extinción de fuego, supresión de llama, disolventes (por ejemplo, vehículos para armas y fragancias), limpiadores, sirenas, pistolas de aire comprimido, anestésicos tópicos, y aplicaciones de expansión. Preferentemente, el campo es aire acondicionado o refrigeración.

Los ejemplos de productos adecuados incluyen dispositivos de transferencia de calor, agentes de expansión, composiciones expansibles, composiciones pulverizables, disolventes y dispositivos de generación de energía mecánica. En una realización preferente, el producto es un dispositivo de transferencia de calor, tal como un dispositivo de refrigeración o una unidad de aire acondicionado.

El compuesto o composición existente tiene un impacto medioambiental tal como se mide mediante GWP y/o TEWI y/o LCCP que es más elevado que el de la composición de la invención a la que sustituye. El compuesto o composición existente puede comprender un compuesto de fluorocarbono, tal como un compuesto de perfluoro, hidrófluoro, clorofluoro o hidroclofluorocarbono o puede comprender una olefina fluorada.

Preferentemente, el compuesto o composición existente es un compuesto o composición de transferencia de calor tal como un refrigerante. Los ejemplos de refrigerantes que se pueden sustituir incluyen R-134a, R-152a, R-1234yf, R-410A, R-407A, R-407B, R-407C, R507, R-22 y R-404A. Las composiciones de la invención son particularmente adecuadas como sustituyentes para R-134a, R-152a o R-1234yf.

Cualquier cantidad del compuesto o composición existente se puede sustituir con el fin de reducir el impacto medioambiental. Esto puede depender del impacto medioambiental del compuesto o composición existente que se está sustituyendo y el impacto medioambiental de la composición de sustitución de la invención. Preferentemente, el compuesto o composición existente en el producto se sustituye completamente con la composición de la invención.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos más limitantes.

Ejemplos

Rendimiento de una mezcla de R-32/R-134a/R-1234ze

Un refrigerador de laboratorio instrumentado se usó para evaluar el rendimiento de una mezcla ternaria de R-32/R-134a/R-1234ze(E) (base de un 7%/46%/47% en pesos) con respecto al intervalo de temperaturas de evaporación y condensación. El refrigerador usaba un compresor alternativo de desplazamiento fijo con lubricante de polioléster (POE) y glicol enfriado en un intercambiador de calor de flujo a contracorriente frente a refrigerante de evaporación. El refrigerante se condensó en un intercambiador de calor de flujo a contracorriente usando agua de refrigeración.

ES 2 601 853 T3

Los ensayos comparativos se realizaron a desplazamientos fijos del compresor y los caudales de los fluidos de transferencia de calor se controlaron para mantener un punto de burbujeo constante e igual de refrigerante en el condensador, y una temperatura de refrigerante de entrada del evaporador constante. El rendimiento se evaluó a temperaturas de punto de burbujeo del condensador de 30 °C y 40 °C y con respecto al intervalo de temperaturas de entrada del evaporador de -35 °C a +5 °C.

Los datos se reproducen a continuación para la capacidad de enfriamiento medida de la mezcla ternaria a temperaturas de evaporación seleccionadas y a una temperatura de punto de burbujeo de 40 °C en el condensador. La mezcla proporciona una cierta capacidad más elevada que R-134a en estas condiciones. También se midió la eficiencia energética (expresada como Coeficiente de Rendimiento COP); los dos fluidos presentaban un COP comparable dentro del error experimental con respecto a todo el intervalo de temperaturas de evaporación. La temperatura de descarga del compresor también se controló y se encontró que la temperatura de descarga de la meta estaba dentro de 5K de la temperatura de descarga de R-134a con respecto al intervalo de condiciones de evaporación.

15

Temperatura de entrada del evaporador °C	Capacidad de R134a KW	Capacidad de Mezcla kW
5	1,41	1,54
0	1,16	1,26
-5	0,91	0,97
-10	0,71	0,77
-15	0,56	0,6
-20	0,4	0,43
-25	0,26	0,28

Los datos medidos a una temperatura de punto de burbujeo de 30 °C presentaban tendencias similares de una capacidad ligeramente aumentada, COP equivalente y temperatura de descarga del compresor similar.

20 **Miscibilidad del lubricante**

La miscibilidad de la mezcla ternaria de R-32/R-134a/R-1234ze(E) (base de un 7%/46%/47% en peso) se sometió al ensayo con el lubricante ND8 de polialquilenglicol (PAG). La concentración de ND8 era de un 10% en peso. Los resultados (véase a continuación) muestran que la mezcla tiene una miscibilidad excelente de 0 a 65 °C.

25

Temperatura °C	Miscibilidad
-20	ligeramente opaca
-10	ligeramente opaca
0	v ligeramente opaca.
10	Miscible
20	Miscible
25	Miscible
30	Miscible
35	Miscible
40	Miscible
45	Miscible
50	Miscible
55	Miscible

60	Miscible
65	Miscible
70	2 fases
80	2 fases

Rendimiento modelado de mezclas de R-32/R-134a/R-1234ze

5 El rendimiento de las composiciones ternarias seleccionadas de la invención se calculó usando un modelo de propiedad termodinámica en conjunto con un ciclo de compresión de vapor idealizado. El modelo termodinámico usaba la ecuación de estado de Peng Robinson para representar las propiedades de fase de vapor y el equilibrio de la porción de líquido de las mezclas, junto con una correlación polinomial de la variación de entalpía del gas ideal de cada componente de las mezclas con la temperatura. Los principios más allá del uso de esta ecuación de estado para modelar propiedades termodinámicas y el equilibrio de vapor y líquido se explican más completamente en The Properties of Gases and Liquids (5ª edición) de BE Poling, JM Prausnitz y JM O'Connell pub. McGraw Hill 2000, en particular los Capítulos 4 y 8.

10 Los datos de propiedad básica que es necesario usar para este modelo fueron: temperatura crítica y presión crítica; presión de vapor y la propiedad relacionada de factor acéntrico de Pitzer; entalpía del gas ideal, y datos de equilibrio de vapor y líquido medido para los pares binarios entre los componentes de la mezcla.

15 Los datos de propiedad básica (propiedades críticas, factor acéntrico, presión de vapor y entalpía del gas ideal) para R-32 y R-134a se tomaron a partir del software NIST REFPROP en su Versión 8.0. El punto crítico y la presión de vapor para R-1234ze(E) se midieron de forma experimental. La entalpía del gas ideal para R-1234ze(E) con respecto a un intervalo de temperaturas se calculó usando el software de modelado molecular Hyperchem 7.5.

20 Los datos de equilibrio de vapor y líquido para la mezcla binaria de R-32 y R-134a estaban disponibles en Nagel & Bier, Int J Refrig 1995 (18) 534-543 y se hizo una regresión con respecto a la ecuación de Peng Robinson usando una constante de interacción binaria incorporada en reglas de mezcla de van der Waal. No había disponibilidad de datos de equilibrio de vapor y líquido para R-32 con R-1234ze(E) de modo que la constante de interacción para este par se estableció en cero. Aunque Minor *et al.*, en el documento WO2006/094303 indicaban la presencia de un azeótropo entre R-134a y R-1234ze(E), la experimentación no mostraba la existencia de tal azeótropo. Se hizo regresión de la constante interacción para este par con respecto a datos determinados de forma experimental sobre presión y composición de fases de líquido y vapor medido usando un aparato circulación y satánica sin gas.

25 El rendimiento de refrigeración de las composiciones ternarias seleccionadas de la invención se modeló usando las siguientes condiciones del ciclo.

Temperatura de condensación (°C)	60
Temperatura de evaporación (°C)	0
Subenfriamiento (K)	5
Supercalentamiento (K)	5
Temperatura de succión (°C)	15
Eficiencia isentrópica	65 %
Proporción de eliminación	4 %
Función (kW)	6
Diámetro de la línea de succión	16,2

35 Los datos de rendimiento de refrigeración de estas composiciones establecen las tandas que siguen a continuación.

40 Las composiciones de la invención presentan un aumento del rendimiento del sistema con respecto a 1234yf: la capacidad de enfriamiento es próxima o supera la de 1234yf mientras que la eficiencia energética teórica de las composiciones también supera la de 1234yf. En algunos casos, también se pueden conseguir capacidades de enfriamiento superiores a 134a. Las composiciones de la invención también ofrecen pérdidas de caída de presión reducidas en comparación con 1234yf. La caída de presión en la línea de succión es de importancia en particular para los sistemas de aire acondicionado para automóviles y es deseable reducir esta pérdida de presión tanto como sea posible.

Tabla 1: Datos de Rendimiento Teórico de las Mezclas de R-32/R-1234ze(E)/R-134a Seleccionadas que Contienen un 4 % de R32

		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
R32 (% en b/p)		10	15	20	25	30	35	40	45	50				
R134a (% en b/p)		86	81	76	71	66	61	56	51	46				
R1234ze(E) (% en b/p)														
Resultados del cálculo	134a	R1234yf	R1234ze(E)											
Proporción de presión	5,79	5,24	5,75	5,79	5,77	5,76	5,74	5,73	5,71	5,70	5,70	5,70	5,70	5,69
Eficacia volumétrica	83,6 %	84,7 %	82,8 %	82,9 %	83,0 %	83,1 %	83,1 %	83,2 %	83,3 %	83,4 %	83,4 %	83,5 %	83,5 %	83,5 %
Deslizamiento del condensador	K	0,0	0,0	0,0	3,2	3,2	3,1	3,0	2,9	2,8	2,6	2,4	2,3	2,3
Deslizamiento del Evaporador	K	0,0	0,0	0,0	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2
Entrada del evaporador T	°C	0,0	0,0	0,0	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,7	-0,7	-0,6	-0,6
Salida del condensador T	°C	55,0	55,0	55,0	53,4	53,4	53,4	53,5	53,6	53,7	53,8	53,8	53,9	53,9
Condensador P	MPa	1,69	1,65	1,24	1,44	1,47	1,50	1,53	1,56	1,56	1,61	1,64	1,66	1,66
Evaporador P	MPa	0,29	0,31	0,21	0,25	0,25	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29
Efecto de refrigeración	kJ/kg	123,76	94,99	108,63	115,99	116,26	116,55	116,85	117,18	117,56	117,99	118,48	119,04	119,04
COP		2,03	1,91	2,01	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Descarga T	°C	99,15	92,88	86,66	91,96	92,48	92,99	93,51	94,03	94,56	95,10	95,65	96,21	96,21
Caudal de masa	kg/h	174,53	227,39	198,83	186,22	185,78	185,33	184,85	184,33	183,73	183,07	182,31	181,45	181,45
Caudal de volumétrico	m³/h	13,16	14,03	18,29	15,65	15,31	14,99	14,70	14,42	14,17	13,93	13,71	13,50	13,50
Capacidad volumétrica	kJ/m³	1641	1540	1181	1380	1411	1441	1470	1498	1525	1551	1576	1600	1600
Caída de presión	kPa/m	953	1239	1461	1190	1162	1136	1111	1088	1066	1045	1026	1007	1007
Densidad del gas a la salida del evaporador	kg/m³	16,21	16,21	10,87	11,90	12,13	12,36	12,58	12,78	12,97	13,14	13,30	13,44	13,44
Densidad del gas a la entrada del condensador	kg/m³	86,37	99,16	67,78	75,76	77,30	78,77	80,18	81,52	82,78	83,96	85,05	86,04	86,04
GWP (AR4)		1430	4	6	175	246	318	389	460	531	602	674	745	745
GWP (TAR)				6	157	222	287	351	416	481	545	610	675	675
F/(F+H)				0,667	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657	0,657
Capacidad con respecto a 1234yf		106,6 %	100,0 %	76,7 %	97,7 %	89,6 %	91,6 %	93,6 %	95,5 %	97,3 %	99,0 %	100,7	102,3 %	102,3 %
COP relativo		106,0 %	100,0 %	105,3 %	105,7 %	105,6 %	105,5 %	105,4 %	105,3 %	105,2 %	105,2 %	105,1	105,1 %	105,1 %
Caída de presión relativa		76,9 %	100,0 %	117,9 %	85,0 %	96,1 %	93,8 %	91,7 %	89,7 %	87,8 %	86,1 %	84,4	82,8 %	82,8 %

Tabla 2: Datos de Rendimiento Teórico de las Mezclas de R-32/R-1234ze(E)/R-134a Seleccionadas que Contienen un 6 % de R32

		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
R32 (% en b/p)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
R134a(% en b/p)		10	15	20	25	30	35	40	45	50					
R1234ze(E)(% en b/p)		84	79	74	69	64	59	54	49	44					
Resultados del cálculo		R1234yf R1234ze(E)													
Proporción de presión		5,79	5,24	5,75	5,80	5,78	5,76	5,74	5,73	5,71	5,70	5,69	5,69	5,69	5,69
Eficacia volumétrica		83,6 %	84,7 %	82,8 %	83,0 %	83,1 %	83,2 %	83,3 %	83,4 %	83,5 %	83,5 %	83,6 %	83,6 %	83,7 %	83,7 %
Deslizamiento del condensador	K	0,0	0,0	0,0	4,2	4,1	4,0	3,8	3,7	3,5	3,3	3,1	3,1	2,9	2,9
Deslizamiento del evaporador	K	0,0	0,0	0,0	2,1	2,2	2,1	2,1	2,0	1,9	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6
Entrada del evaporador T	°C	0,0	0,0	0,0	-1,1	-1,1	-1,1	-1,1	-1,0	-1,0	-0,9	-0,9	-0,9	-0,8	-0,8
Salida del condensador T	°C	55,0	55,0	55,0	52,9	52,9	53,0	53,1	53,2	53,3	53,4	53,5	53,5	53,6	53,6
Condensador P	MPa	1,69	1,65	1,24	1,51	1,54	1,57	1,62	1,65	1,65	1,68	1,70	1,70	1,72	1,72
Evaporador P	MPa	0,29	0,31	0,21	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30
Efecto de refrigeración	kJ/kg	123,76	94,99	108,63	119,03	119,25	119,48	119,75	120,05	120,40	120,81	121,29	121,29	121,85	121,85
COP		2,03	1,91	2,01	2,03	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Descarga T	°C	99,15	92,88	86,66	93,87	94,37	94,86	95,36	95,87	96,39	96,92	97,46	97,46	98,03,	98,03,
Caudal de masa	kg/h	174,53	227,39	198,83	181,47	181,14	180,78	180,38	179,92	179,40	178,79	178,08	178,08	177,26	177,26
Caudal de volumétrico	m³/h	13,16	14,03	18,29	14,92	14,61	14,32	14,05	13,80	13,57	13,35	13,15	13,15	12,97	12,97
Capacidad volumétrica	kJ/m³	1641	1540	1181	1448	1478	1508	1537	1565	1592	1618	1642	1642	1666	1666
Caída de presión	kPa/m	953	1239	1461	1113	1088	1065	1043	1023	1003	985	967	967	950	950
Densidad del gas a la salida del Evaporador	kg/m³	13,26	16,21	10,87	12,16	12,40	12,62	12,84	13,04	13,22	13,39	13,54	13,54	13,67	13,67
Densidad del gas a la entrada del condensador	kg/m³	86,37	99,16	67,78	77,86	79,36	80,80	82,17	83,47	84,70	85,84	86,89	86,89	87,84	87,84
GWP (AR4)		1430	4	6	189	260	331	402	473	545	616	687	687	758	758
GWP (TAR)					168	233	297	362	427	492	556	621	621	686	686
F/(F+H)				0,667	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653	0,653
Capacidad con respecto a 1234yf		106,6 %	100,0 %	76,7 %	97,7 %	94,0 %	96,0 %	98,0 %	99,8 %	101,6 %	103,4 %	105,1 %	105,1 %	106,7 %	106,7 %
COP relativo		106,0 %	100,0 %	105,3 %	106,0 %	105,8 %	105,7 %	105,6 %	105,5 %	105,4 %	105,3 %	105,2 %	105,2 %	105,2 %	105,2 %
Caída de presión relativa		76,9 %	100,0 %	117,9 %	85,0 %	89,8 %	87,8 %	85,9 %	84,2 %	82,5 %	81,0 %	79,5 %	79,5 %	78,0 %	78,0 %

Tabla 3: Datos de Rendimiento Teórico de las Mezclas de R-32/R-1234ze(E)/R-134a Seleccionadas que Contienen un 8 % de R32

R32 (% en b/p)	8								
	10	15	20	25	30	35	40	45	
R134a(% en b/p)	8								
R1234ze(E) (% b/p)	82	77	72	67	62	57	52	47	
Resultados del cálculo									
	134a		R1234yf		R1234ze(E)				
Proporción de presión	5,79	5,24	5,75	5,74	5,72	5,71	5,70	5,69	5,68
Eficiencia volumétrica	83,6 %	84,7 %	82,8 %	83,4 %	83,5 %	83,6 %	83,7 %	83,8 %	83,8 %
Deslizamiento del condensador	K	0,0	0,0	4,7	4,3	4,1	3,8	3,6	3,4
Deslizamiento del evaporador	K	0,0	0,0	2,7	2,6	2,3	2,2	2,1	2,0
Entrada del evaporador T	°C	0,0	0,0	-1,3	-1,3	-1,2	-1,1	-1,0	-1,0
Salida del condensador T	°C	55,0	55,0	52,5	52,7	52,9	53,1	53,2	53,3
Condensador P	MPa	1,69	1,65	1,63	1,66	1,69	1,71	1,74	1,79
Evaporador P	MPa	0,29	0,31	0,21	0,28	0,30	0,30	0,31	0,31
Efecto de refrigeración	kJ/kg	123,76	94,99	108,63	122,54	122,82	123,15	123,55	124,03
COP		2,03	1,91	2,01	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01
Descarga T	°C	99,15	92,88	86,66	97,16	97,66	98,17	98,70	99,80
Caudal de masa	kg/h	174,53	227,39	198,83	176,26	175,87	175,39	174,82	174,16
Caudal de volumétrico	m³/h	13,16	14,03	18,29	13,46	13,23	13,02	12,82	12,64
Capacidad volumétrica	kJ/m³	1641	1540	1181	1605	1632	1659	1684	1709
Caída de presión	kPa/m	953	1239	1461	982	964	946	930	914
Densidad del gas a la salida del Evaporador	kg/m³	13,26	16,21	10,87	13,09	13,29	13,47	13,63	13,78
Densidad del gas a la entrada del condensador	kg/m³	86,37	99,16	67,78	84,07	85,34	86,53	87,64	88,65
GWP (AR4)		1430	4	6	202	273	344	487	558
GWP (TAR)				6	179	244	308	438	502
F/(F+H)				0,667	0,648	0,648	0,648	0,648	0,649
Capacidad con respecto a 1234yf		106,6 %	100,0 %	76,7 %	102,4 %	104,2 %	106,0 %	107,7 %	109,4 %
COP relativo		106,0 %	100,0 %	105,3 %	105,7 %	105,6 %	105,5 %	105,4 %	105,2 %
Caída de presión relativa		76,9 %	100,0 %	117,9 %	80,8 %	79,3 %	77,8 %	76,4 %	75,1 %

Tabla 5: Datos de Rendimiento Teórico de las Mezclas de R-32/R-1234ze(E)/R-134a Seleccionadas que Contienen un 12 % de R32

	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
R32 (% en b/p)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
R134a(% en b/p)	10	15	20	25	30	35	40	45	50					
R1234ze(E)(%b/p)	78	73	68	63	58	53	48	43	38					
Resultados del cálculo														
	134a	R1234yf	R1234ze(E)											
Proporción de presión	5,79	5,24	5,75	5,78	5,76	5,74	5,72	5,70	5,69	5,67	5,67	5,67	5,67	5,66
Eficacia volumétrica	83,6 %	84,7 %	82,8 %	83,4 %	83,5 %	83,7 %	83,8 %	83,9 %	84,0 %	84,0 %	84,0 %	84,1 %	84,1 %	84,2 %
Deslizamiento del condensador	0,0	0,0	0,0	6,4	6,1	5,8	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,4	4,4	4,2
Deslizamiento del evaporador	0,0	0,0	0,0	3,7	3,6	3,5	3,4	3,2	3,1	2,9	2,7	2,7	2,7	2,6
Entrada del evaporador T	0,0	0,0	0,0	-1,9	-1,8	-1,8	-1,7	-1,6	-1,5	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4	-1,3
Salida del condensador T	55,0	55,0	55,0	51,8	51,9	52,1	52,2	52,4	52,5	52,7	52,8	52,8	52,8	52,9
Condensador P	1,69	1,65	1,24	1,70	1,73	1,76	1,79	1,81	1,84	1,86	1,89	1,89	1,89	1,91
Evaporador P	0,23	0,31	0,21	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	0,34
Efecto de refrigeración	123,76	94,99	108,63	127,45	127,55	127,68	127,87	128,11	128,42	128,81	129,28	129,85	129,85	129,85
COP	2,03	1,91	2,01	2,03	2,03	2,03	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01
Descarga T	99,15	92,88	86,66	99,24	99,69	100,15	100,63	101,12	101,62	102,14	102,68	103,25	103,25	103,25
Caudal de masa	174,53	227,39	198,83	169,48	169,35	169,17	168,93	168,61	168,20	167,69	167,08	166,34	166,34	166,34
Caudal de volumétrico	13,16	14,03	18,29	13,08	12,84	12,63	12,42	12,23	12,05	11,89	11,73	11,59	11,59	11,59
Capacidad volumétrica		1540	1181	1651	1682	1711	1739	1766	1792	1817	1841	1863	1863	1863
Caída de presión	953	1239	1461	927	909	893	878	863	849	835	822	810	810	810
Densidad del gas a la salida del Evaporador	13,26	16,21	10,87	12,96	13,18	13,40	13,60	13,79	13,96	14,11	14,24	14,35	14,35	14,35
Densidad del gas a la entrada del condensador	86,37	99,16	67,78	83,58	84,98	86,33	87,62	88,83	89,96	91,00	91,94	92,77	92,77	92,77
GWP (AR4)	1430	4	6	229	300	371	442	513	585	656	727	798	798	798
GWP (TAR)			6	201	265	330	395	459	524	589	654	718	718	718
F/(F+H)			0,667	0,639	0,639	0,639	0,640	0,640	0,640	0,640	0,640	0,640	0,640	0,640
Capacidad con respecto a 1234yf	106,6 %	100,0 %	76,7 %	97,7 %	107,3 %	109,2 %	111,1 %	112,9 %	114,7 %	116,4 %	118,0 %	119,6 %	119,6 %	119,6 %
COP relativo	106,0 %	100,0 %	105,3 %	106,4 %	106,2 %	106,0 %	105,9 %	105,7 %	105,6 %	105,5 %	105,4 %	105,3 %	105,3 %	105,3 %
Caída de presión relativa	76,9 %	100,0 %	117,9 %	85,0 %	74,8 %	73,4 %	72,1 %	70,8 %	69,7 %	68,5 %	67,4 %	66,4 %	66,4 %	66,4 %

Tabla 6: Datos de Rendimiento Teórico de las Mezclas de R-32/R-1234ze(E)/R-134a Seleccionadas que Contienen un 14 % de R32

	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
R32 (% en b/p)	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
R134a(% en b/p)	76	71	66	61	56	51	46	41	36	31	26	21	16	11
R1234ze(E)(%b/p)														
Resultados del cálculo														
Proporción de presión	5,79	5,24	5,75	5,70	5,68	5,67	5,66	5,65	5,65	5,65	5,65	5,65	5,65	5,65
Eficacia volumétrica	83,6 %	84,7 %	82,8 %	84,0 %	84,1 %	84,1 %	84,2 %	84,3 %	84,4 %	84,4 %	84,4 %	84,4 %	84,4 %	84,4 %
Deslizamiento del condensador	K	0,0	0,0	5,9	5,6	5,3	5,0	4,7	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Deslizamiento del evaporador	K	0,0	0,0	3,7	3,6	3,4	3,2	3,0	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Entrada del evaporador T	°C	0,0	0,0	-1,9	-1,8	-1,7	-1,6	-1,5	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4	-1,4
Salida del condensador T	°C	55,0	55,0	52,0	52,2	52,4	52,5	52,6	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8	52,8
Condensador P	MPa	1,69	1,65	1,24	1,85	1,87	1,92	1,95	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Evaporador P	MPa	0,23	0,31	0,21	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Efecto de refrigeración	kJ/kg	123,76	94,99	108,63	130,41	130,64	131,33	131,82	132,39	132,39	132,39	132,39	132,39	132,39
COP		2,03	1,91	2,01	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Descarga T	°C	99,15	92,88	86,66	102,30	102,79	103,29	103,82	104,36	104,93	104,93	104,93	104,93	104,93
Caudal de masa	kg/h	174,53	227,39	198,83	165,63	165,34	164,95	164,47	163,87	163,15	163,15	163,15	163,15	163,15
Caudal de volumétrico	m³/h	13,16	14,03	18,29	11,96	11,79	11,62	11,47	11,33	11,20	11,20	11,20	11,20	11,20
Capacidad volumétrica	kJ/m³	1641	1540	1181	1806	1833	1858	1883	1906	1929	1929	1929	1929	1929
Caída de presión	kPa/m	953	1239	1461	833	820	807	795	783	771	771	771	771	771
Densidad del gas a la salida del Evaporador	kg/m³	13,26	16,21	10,87	13,85	14,03	14,19	14,34	14,46	14,57	14,57	14,57	14,57	14,57
Densidad del gas a la entrada del condensador	kg/m³	86,37	99,16	67,78	89,29	90,47	91,57	92,57	93,48	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27
GWP (AR4)		1430	4	6	456	527	598	669	740	812	812	812	812	812
GWP (TAR)				6	406	470	535	600	664	729	729	729	729	729
F/(F+H)			0,667	0,635	0,635	0,636	0,636	0,636	0,636	0,636	0,636	0,636	0,636	0,636
Capacidad con respecto a 1234yf		106,6 %	100,0 %	76,7 %	115,5 %	117,3 %	119,0 %	120,7 %	122,3 %	123,8 %	123,8 %	123,8 %	123,8 %	123,8 %
COP relativo		106,0 %	100,0 %	105,3 %	105,9 %	105,7 %	105,6 %	105,5 %	105,4 %	105,3 %	105,3 %	105,3 %	105,3 %	105,3 %
Caída de presión relativa		76,9 %	100,0 %	117,9 %	68,3 %	67,2 %	66,2 %	65,1 %	64,1 %	63,2 %	63,2 %	63,2 %	63,2 %	63,2 %

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de transferencia de calor que comprende de un 30 a un 90 % en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (R-1234ze), hasta un 20 % en peso de difluorometano (R-32) y de un 10 a un 50 % en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), en donde la composición no comprende sustancialmente 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf).
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene de un 4 a un 16 % en peso de R-32, de un 10 a un 50 % en peso de R-134a y de un 35 a un 90 % de R-1234ze(E).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 que contiene de un 4 a un 14 % en peso de R-32, de un 10 a un 50 % en peso de R-134a y de un 35 a un 85 % de R-1234ze(E).
- 15 4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que consiste esencialmente en R-1234ze(E), R-32 y R-134a.
5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es menos inflamable que R-32 solo o R-1234yf solo, preferentemente en donde la composición tiene:
- 20 (a) un límite de inflamabilidad más elevado;
(b) una energía de ignición más elevada; y/o
(c) una velocidad de llama más baja
- en comparación con R-32 solo o R-1234yf solo, preferentemente en donde la composición no es inflamable.
- 25 6. Una composición que comprende un lubricante y una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente en donde el lubricante se selecciona entre aceite mineral, aceite de silicona, polialquil bencenos (PAB), poliol ésteres (POE), polialquilenglicoles (PAG), ésteres de polialquilenglicol (ésteres de PAG), polivinil éteres (PVE), poli (alfa-olefinas) y combinaciones de los mismos.
- 30 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende además un estabilizante, preferentemente en la que el estabilizante se selecciona entre compuestos a base de dieno, fosfatos, compuestos de fenol y epóxidos, así como mezclas de los mismos.
- 35 8. Una composición que comprende un retardante de llama y una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente en donde el retardante de llama se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de tri-(2-cloroetilo), fosfato de (cloropropilo), fosfato de tri-(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri-(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, cloruro de polivinilo, un yodocarbono fluorado, un bromocarbono fluorado, trifluoro yodometano, perfluoroalquil aminas, bromo-fluoroalquil aminas y mezclas de los mismos.
- 40 9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es una composición refrigerante.
- 45 10. Un dispositivo de transferencia de calor que contiene una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, preferentemente en donde el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.
- 50 11. Uso de una composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un dispositivo de transferencia de calor, preferentemente en donde el dispositivo de transferencia de calor es un dispositivo de refrigeración.
- 55 12. Un dispositivo de transferencia de calor de acuerdo con la reivindicación 10 que se selecciona entre el grupo que consiste en sistemas de aire acondicionado para automóviles, sistemas de aire acondicionado residenciales, sistemas de aire acondicionado comerciales, sistemas de refrigeración residenciales, sistemas de congelación residenciales, sistemas de refrigeración comerciales, sistemas de congelación comerciales, sistemas de aire acondicionado para refrigerador de absorción, sistemas de refrigeración para refrigerador de absorción y sistemas de bomba de calor comerciales o residenciales, preferentemente en los que el dispositivo de transferencia de calor contiene un compresor.
- 60 13. Un agente de expansión que comprende una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 65 14. Una composición expansible que comprende uno o más componentes que pueden formar espuma y una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el uno o más componentes que pueden formar espuma se seleccionan entre poliuretanos, polímeros termoplásticos y resinas, tales como poliestireno y resinas epoxi, y mezclas de los mismos.

15. Una espuma que comprende una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
16. Una composición pulverizable que comprende material a pulverizar y un propulsor que comprende una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 17. Un método para enfriar un objeto que comprende condensar una composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y, a continuación, evaporar la composición en las proximidades del objeto a enfriar.
- 10 18. Un método para calentar un objeto que comprende condensar una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en las proximidades del objeto a calentar y, a continuación, evaporar la composición.
- 15 19. Un método para extraer una sustancia a partir de biomasa que comprende poner en contacto la biomasa con un disolvente que comprende una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y separar la sustancia del disolvente.
- 20 20. Un método para limpiar un objeto que comprende poner en contacto el objeto con un disolvente que comprende una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 21. Un método para extraer un material de una solución acuosa o de una matriz sólida en forma de partículas que comprende poner en contacto la solución acuosa o la matriz sólida en forma de partículas con un disolvente que comprende una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y separar la sustancia del disolvente.
- 25 22. Un dispositivo de generación de energía mecánica que contiene una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el dispositivo de generación de energía mecánica está adaptado preferentemente de modo que usa un ciclo de Rankine, o una modificación del mismo, para generar trabajo a partir de calor.
- 30 23. Un método de actualización de un dispositivo de transferencia de calor que comprende la etapa de retirar un fluido de transferencia de calor existente e introducir una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el dispositivo de transferencia de calor es preferentemente un dispositivo de refrigeración, en el que el dispositivo de transferencia de calor es preferentemente un sistema de aire acondicionado.
- 35 24. Un método para reducir el impacto medioambiental que surge del funcionamiento de un producto que comprende un compuesto o una composición existentes, método que comprende sustituir al menos una parte del compuesto o de la composición existentes con una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el producto se selecciona preferentemente entre un dispositivo de transferencia de calor, un agente de expansión, una composición expansible, una composición pulverizable, un disolvente o un dispositivo de generación de energía mecánica, en donde el producto es preferentemente un dispositivo de transferencia de calor, en donde el compuesto o la composición existentes son preferentemente una composición de transferencia de calor, en donde la composición de transferencia de calor es preferentemente un refrigerante seleccionado entre R-134a, R-1234yf y R-32.
- 40 25. Un método para preparar una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y/o un dispositivo de transferencia de calor como se define en una de las reivindicaciones 10 o 12, composición o dispositivo de transferencia de calor que contienen R-134a, comprendiendo el método introducir R-1243ze(E) y R-32, y opcionalmente un lubricante, un estabilizante y/o un retardante de llama, en un dispositivo de transferencia de calor que contiene un fluido de transferencia de calor existente que es R-134a, comprendiendo el método preferente la etapa de retirara al menos una parte del R-134a existente del dispositivo de transferencia de calor antes de introducir el R-1243ze(E) y el R-32, y opcionalmente el lubricante, el estabilizante y/o el retardante de llama.
- 50