



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112019023996-0 A2



(22) Data do Depósito: 17/05/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 16/06/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO, DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, MÉTODOS PARA RESFRIAR UM ARTIGO, PARA AQUECER UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UMA SUBSTÂNCIA DE BIOMASSA, PARA LIMPAR UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UM MATERIAL DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA OU DE UMA MATRIZ SÓLIDA PARTICULADA, PARA RECONDICIONAR UM DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, PARA REDUZIR O IMPACTO AMBIENTAL E PARA GERAR CRÉDITO DE EMISSÃO DE GÁS ESTUFA, E, COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR.

(51) Int. Cl.: C09K 5/04; C11D 7/50.

(30) Prioridade Unionista: 17/05/2017 GB 1707909.6.

(71) Depositante(es): MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V..

(72) Inventor(es): ROBERT LOW.

(86) Pedido PCT: PCT GB2018051344 de 17/05/2018

(87) Publicação PCT: WO 2018/211283 de 22/11/2018

(85) Data da Fase Nacional: 14/11/2019

(57) Resumo: Uma composição compreendendo: (i) 1,1-difluoroeteno (fluoreto de vinilideno, R-1132a); (ii) dióxido de carbono (CO₂, R-744); (iii) pentafluoroetano (R-125); e (iv) um ou mais de trifluorometano (R-23) e hexafluoroetano (R-116).

COMPOSIÇÃO, DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, MÉTODOS PARA RESFRIAR UM ARTIGO, PARA AQUECER UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UMA SUBSTÂNCIA DE BIOMASSA, PARA LIMPAR UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UM MATERIAL DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA OU DE UMA MATRIZ SÓLIDA PARTICULADA, PARA RECONDICIONAR UM DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, PARA REDUZIR O IMPACTO AMBIENTAL E PARA GERAR CRÉDITO DE EMISSÃO DE GÁS ESTUFA, E, COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

[001] A invenção se refere a composições, preferencialmente a composições de transferência de calor e, em particular, a composições de transferência de calor de temperatura ultrabaixa que podem ser adequadas como substitutos para refrigerantes existentes, tal como R-23, R-13B1, R-508A ou R-508B.

[002] A listagem ou discussão de um documento publicado anteriormente ou de qualquer fundamento no relatório descritivo não deve ser necessariamente tomada como um reconhecimento de que um documento ou fundamento é parte do estado da técnica ou é de conhecimento geral comum.

[003] Sistemas de refrigeração mecânicos e dispositivos de transferência de calor relacionados, tal como bombas de calor e sistemas de ar condicionado, são bem conhecidos. Em tais sistemas, um líquido refrigerante evapora a baixa pressão tirando calor da zona circundante. O vapor resultante é, então, comprimido e passado para um condensador, onde ele condensa e libera calor para uma segunda zona, o condensado sendo retornado através de uma válvula de expansão para o evaporador, completando assim o ciclo. A energia mecânica necessária para comprimir o vapor e bombear o líquido é fornecida por, por exemplo, um motor elétrico ou um motor de combustão interna.

[004] O equipamento “congelador rápido” é usado para o

congelamento rápido de alimentos ou produtos farmacêuticos por contato do produto a ser congelado dentro de um compartimento fechado com ar de baixa temperatura de recirculação.

[005] Congelamento rápido convencional para alimentos utiliza um sistema de refrigeração de estágio único para gerar resfriamento rápido até temperaturas entre cerca de -18 e cerca de -30°C. Um refrigerante típico usado para isto seria R-404A (em peso 44% de pentafluoroetano (R-125), 52% de 1,1,1-trifluoroetano (R-143a) e 4% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a)).

[006] Verificou-se que o uso de uma temperatura de resfriamento mais baixa pode permitir o transporte marítimo de frutos do mar de alto valor (por exemplo, ouriço do mar, peixe-espada, atum) por longas distâncias. Várias empresas de transporte oferecem sistemas de contêineres de transporte refrigerados ('reefers') capazes de manter temperaturas de cerca de -60°C. Nestes sistemas em cascata, um circuito de refrigeração de baixa temperatura usando trifluorometano (R-23) resfria o ar do contêiner até -60°C e, então, rejeita seu calor para um segundo circuito de refrigeração de temperatura mais alta (usando R-134a ou R-404A). O estágio de alta temperatura rejeita o calor para o ar ambiente. Estes sistemas funcionam bem, mas o GWP do R-23 é muito alto em 14.800. Portanto, seria desejável ter um fluido de baixa inflamabilidade ou não inflamável com GWP mais baixo capaz de substituir o R-23 nesta aplicação.

[007] A indústria farmacêutica também usa congelamento rápido a baixas temperaturas para congelar e preservar ingredientes ativos e outros materiais derivados biologicamente, conforme discutido na monografia de referência "*Freeze-Drying/Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products, Third Edition*" editada por Louis Rey publicada por CRC Press, 19 Apr 2016, incorporada por referência neste documento. Exemplos específicos incluem, mas não estão limitados a, insulina, vacinas e amostras de tecido.

Refrigerantes tradicionais usados nestes sistemas incluem bromotrifluorometano (R-13B1), R-23, R-508A (39% R-23, 61% R-116) e R-508B (46% R-23, 56% R-116), onde as temperaturas de operação variam de cerca de -60°C a cerca de -90°C.

[008] Existem várias características de refrigerante e aplicação que precisam ser consideradas no desenvolvimento de alternativas viáveis para o R-23 (e outros refrigerantes de baixa temperatura usados em sistemas em cascata), incluindo:

- Baixa inflamabilidade
- Temperatura de operação adequada
- Uma pressão de operação semelhante àquela do R-23
- Desempenho como um refrigerante (por exemplo, capacidade de resfriamento e eficiência de energia)
- Deslizamento de temperatura mínimo do refrigerante
- Baixo Potencial de Aquecimento Global (GWP)

[009] O projeto de um refrigerante adequado envolve, portanto, fazer múltiplas seleções informadas de composição e componente para alcançar uma alternativa viável.

[0010] Uma maneira de avaliar a não inflamabilidade é aplicar a metodologia de análise de inflamabilidade estipulada por ASHRAE Standard 34:2016, que prescreve uma variedade de cenários de vazamento que devem ser aplicados às misturas de refrigerante para identificar as composições de pior caso potencialmente inflamáveis.

[0011] Se o fluido for usado como um fluido de retrabalho ou conversão em equipamentos existentes ou como um “drop-in” para novos equipamentos (por exemplo, usando um projeto de sistema de R-23 essencialmente inalterado), então, a não inflamabilidade é altamente desejada, pois o projeto existente terá sido baseado no uso de fluido não inflamável. Em particular, para sistemas maiores e aplicações de transporte marítimo

(reefer), a não inflamabilidade em todas as circunstâncias (incluindo vazamentos) é altamente preferida.

[0012] Também é vantajoso ter uma toxicidade aceitavelmente baixa como uma característica do fluido.

[0013] A capacidade volumétrica (uma medida da potência de resfriamento alcançável por um dado tamanho de compressor) e a eficiência energética são considerações importantes para qualquer composição com propriedades de transferência de calor. Isto é especialmente assim em operação em cascata, pois qualquer ineficiência no estágio de baixa temperatura também aumenta o consumo de energia do compressor no estágio superior da cascata.

[0014] R-170 (etano) tem GWP muito baixo, desempenho de refrigeração aceitável e baixa toxicidade, mas sua alta inflamabilidade limita sua aplicação. Por exemplo, regulamentos de segurança podem restringir a quantidade de carga máxima de refrigerante em aparelhos.

[0015] R-744 (dióxido de carbono) não é inflamável, mas não pode ser usado sozinho no estágio inferior de sistemas em cascata de baixa temperatura, porque as temperaturas de operação estão abaixo do ponto triplo de R-744, que é de $-56,7^{\circ}\text{C}$. Isto significa que dióxido de carbono sólido (gelo seco) pode se formar em seções de baixa pressão do sistema, levando a bloqueios, controle deficiente e operação ineficiente.

[0016] R-1132a (1,1-difluoroetano, também conhecido como fluoreto de vinilideno) também possui baixo GWP e toxicidade aceitável. A inflamabilidade do R-1132a é reduzida em comparação com etano, mas ele ainda está na classe de inflamabilidade ASHRAE 2 (“moderadamente inflamável”). A eficiência energética termodinâmica de R-1132a puro é próxima daquela de R-508 e melhor que aquela de R-23, mas sua capacidade de refrigeração é reduzida em comparação com R-508 e R-23.

[0017] Assim, há uma necessidade de fornecer refrigerantes

alternativos tendo propriedades aprimoradas, tal como baixo GWP, embora possuindo desempenho de refrigeração, características de inflamabilidade e toxicologia aceitáveis. Também há uma necessidade de fornecer refrigerantes alternativos que possam ser usados em dispositivos existentes, tal como dispositivos de refrigeração com pouca ou nenhuma modificação.

[0018] A presente invenção trata das deficiências acima e de outras pelo fornecimento de uma composição compreendendo: 1,1-difluoroeteno (fluoreto de vinilideno, R-1132a); dióxido de carbono (CO₂, R-744); pentafluoroetano (R-125); e um ou mais de trifluorometano (R-23) e hexafluoroetano (R-116).

[0019] A invenção também fornece o uso das composições da invenção como refrigerantes, preferencialmente refrigerantes de baixa temperatura adequados para uso em equipamentos de congelamento rápido. As temperaturas atingidas usando as composições da invenção como refrigerantes podem ser de -60°C ou abaixo, tal como -70°C ou abaixo, preferencialmente -80°C ou abaixo, ou mesmo -90°C ou abaixo.

[0020] Surpreendentemente, verificou-se que as composições da invenção exibem uma combinação de propriedades de inflamabilidade adequadas, uma pressão de operação semelhante a R-23, desempenho de refrigeração comparável ou superior a R-23, deslizamento de temperatura desejável e baixo GWP.

[0021] As composições da invenção podem compreender de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de R-1132a, tal como de cerca de 1 a cerca de 80% em peso, de cerca de 1 a cerca de 70% em peso ou de cerca de 1 a cerca de 60% em peso. Preferencialmente, as composições compreendem de cerca de 1 a cerca de 50% em peso de R-1132a, tal como de cerca de 5 a cerca de 45% em peso, de cerca de 10 a cerca de 45% em peso, de cerca de 15 a cerca de 40% em peso. Vantajosamente, as composições podem compreender de cerca de 20 a cerca de 40% em peso de R-1132a, preferencialmente de cerca de 25 a

cerca de 35% em peso de R-1132a.

[0022] As composições da invenção podem compreender de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de dióxido de carbono, tal como de cerca de 1 a cerca de 80% em peso, de cerca de 5 a cerca de 70% em peso ou de cerca de 10 a cerca de 60% em peso. Preferencialmente, as composições compreendem de cerca de 25 a cerca de 60% em peso de dióxido de carbono, tal como de cerca de 30 a cerca de 55% em peso, ou ainda mais preferencialmente, de cerca de 35 a cerca de 50% em peso.

[0023] As composições da invenção são surpreendentemente capazes de operar abaixo de $-56,7^{\circ}\text{C}$ (o ponto triplo do dióxido de carbono) sem a formação de gelo seco no sistema.

[0024] As composições da invenção podem compreender de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de R-125, tal como de cerca de 1 a cerca de 80% em peso, de cerca de 1 a cerca de 70% em peso ou de cerca de 1 a cerca de 60% em peso. Preferencialmente, as composições compreendem de cerca de 1 a cerca de 50% em peso, tal como de cerca de 5 a cerca de 45% em peso, de cerca de 5 a cerca de 30% em peso, ou mesmo de cerca de 10 a cerca de 25% em peso.

[0025] As composições da invenção podem compreender de cerca de 1 a cerca de 90% em peso do quarto componente, tal como de cerca de 1 a cerca de 80% em peso, de cerca de 1 a cerca de 70% em peso ou de cerca de 1 a cerca de 60% por peso. Preferencialmente, as composições da invenção podem compreender de cerca de 1 a cerca de 50% em peso do quarto componente.

[0026] Numa modalidade, o quarto componente compreende ou é R-23. Assim, uma composição preferida da invenção compreende R-1132a, CO_2 , R-125 e R-23.

[0027] Numa modalidade preferida, é fornecida uma composição compreendendo de cerca de 20 a cerca de 40% em peso de R-1132a, de cerca

de 30 a cerca de 60% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 1 a cerca de 20% em peso de R-23 e de cerca de 1 a cerca de 35% em peso de R-125.

[0028] Vantajosamente, é fornecida uma composição compreendendo de cerca de 25 a cerca de 35% em peso de R-1132a, de cerca de 35 a cerca de 50% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 5 a cerca de 15% em peso de R-23 e de cerca de 5 a cerca de 30% em peso de R-125.

[0029] Numa modalidade preferida, é fornecida uma composição compreendendo de cerca de 25 a cerca de 30% em peso de R-1132a, de cerca de 35 a cerca de 50% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 10 a cerca de 25% em peso de R-125 e de cerca de 5 a cerca de 20% em peso de R-23.

[0030] Numa modalidade alternativa, o quarto componente compreende ou é R-116. Assim, uma composição preferida da invenção compreende R-1132a, CO₂, R-125 e R-116.

[0031] Numa modalidade preferida, é fornecida uma composição compreendendo de cerca de 30 a cerca de 60% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 10 a cerca de 40% em peso de R-1132a, de cerca de 5 a cerca de 30% em peso de R-125 e de cerca de 1 a cerca de 20% em peso de R-116.

[0032] Uma composição preferida da invenção compreende de cerca de 35 a cerca de 55% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 15 a cerca de 35% em peso de R-1132a, de cerca de 10 a cerca de 30% em peso de R-125 e de cerca de 1 a cerca de 15% em peso de R-116.

[0033] Vantajosamente, é fornecida uma composição compreendendo de cerca de 25 a cerca de 35% em peso de R-1132a (por exemplo, cerca de 30%), de cerca de 40 a cerca de 50% em peso de dióxido de carbono (por exemplo, cerca de 45%), de cerca de 15 a cerca de 25% em peso de R-125 (por exemplo, cerca de 20%) e de cerca de 1 a cerca de 15% em peso de R-116 (por exemplo, cerca de 5%).

[0034] De preferência, o R-1132a está presente em uma quantidade

inferior a 50% em mol. A análise de fracionamento ASHRAE mencionada acima requer uma avaliação das composições de líquido e vapor durante o vazamento de vapor de um cilindro e deve ser realizada para dois níveis de carga de refrigerante (15% e 90% de enchimento máximo) e através de uma faixa de temperaturas de -40°C a +60°C. Uma composição compreendendo menos de 50% em mol de R-1132a, preferencialmente menos de 30% em mol, resultará em uma composição fracamente inflamável ou, preferencialmente, não inflamável sob análise de fracionamento.

[0035] A análise de fracionamento ASHRAE é de natureza conservadora. As misturas da invenção, como R-23, tipicamente têm temperaturas críticas próximas à temperatura ambiente. Isto significa que, se o sistema não estiver operacional e aquecer até a temperatura ambiente, é possível que a mistura esteja acima de sua temperatura crítica. Neste caso, ela existirá como um fluido supercrítico homogêneo. Portanto, o vazamento seria da composição a granel, não de um vapor fracionado. Portanto, se o fluido a granel for não inflamável, a composição poderia ser usada para várias aplicações sem um risco significativo de gerar uma atmosfera inflamável.

[0036] Numa modalidade, as composições podem consistir essencialmente nos componentes indicados.

[0037] Pelo termo “consistir essencialmente em”, queremos dizer que as composições da invenção contêm substancialmente nenhum outro componente, particularmente nenhum outro composto (hidro)(fluoro) (por exemplo, (hidro)(fluoro)alcanos ou (hidro)(fluoro)alquenos) conhecido por ser usado em composições de transferência de calor. O termo “consistir em” é incluído dentro do significado de “consistir essencialmente em”.

[0038] Numa modalidade, as composições da invenção são substancialmente livres de qualquer componente que tenha propriedades de transferência de calor (que não os componentes especificados). Por exemplo, as composições da invenção podem ser substancialmente livres de qualquer

outro composto de hidrofluorocarbono.

[0039] Por “substancialmente nenhum” e “substancialmente livre de”, incluímos o significado de que as composições da invenção contêm 0,5% em peso ou menos do componente indicado, preferencialmente 0,1% ou menos, com base no peso total da composição.

[0040] As composições da invenção podem ser azeotrópicas ou quase azeotrópicas, preferencialmente azeotrópicas.

[0041] Por composição azeotrópica, incluímos o significado de uma composição que, no equilíbrio vapor-líquido, tem a mesma composição em ambas as fases e cujo ponto de ebulição é menor que aquele dos componentes puros. Verificou-se que todas as composições azeotrópicas da invenção exibem um desvio positivo da idealidade. Por composição quase azeotrópica, incluímos o significado de composições líquidas cuja pressão de vapor está acima daquela do componente puro com o ponto de ebulição mais baixo quando medido em temperatura equivalente, mas cuja composição de vapor de equilíbrio pode diferir da composição líquida.

[0042] Todos os produtos químicos aqui descritos estão disponíveis comercialmente. Por exemplo, os fluoroquímicos podem ser obtidos de Apollo Scientific (Reino Unido) e o dióxido de carbono pode ser obtido de fornecedores de gás liquefeito, tal como Linde AG.

[0043] Como aqui utilizado, todas as quantidades percentuais mencionadas em composições aqui, incluindo nas reivindicações, são em peso com base no peso total das composições, a menos que indicado de outra forma.

[0044] Pelo termo “cerca de”, conforme usado em conexão com valores numéricos de quantidades de componentes em% em peso, incluímos o significado de $\pm 0,5\%$ em peso, por exemplo $\pm 0,2\%$ em peso ou $\pm 0,1\%$ em peso.

[0045] Para evitar dúvidas, será entendido que os valores superiores e

inferiores indicados para faixas de quantidades de componentes nas composições da invenção descritas neste documento podem ser intercambiados de qualquer maneira, desde que as faixas resultantes caiam dentro do escopo mais amplo da invenção.

[0046] As composições da invenção têm potencial de depleção de ozônio de zero.

[0047] O GWP é desejado ser tão baixo quanto possível, embora respeitando as outras restrições de inflamabilidade, desempenho e faixa de temperatura operacional

[0048] As composições têm um GWP inferior a 7.400, tal como inferior a 5.000, inferior a 4.000 ou preferencialmente inferior a 3.700. As composições têm vantajosamente um GWP inferior a 3.000, inferior a 2.500, inferior a 2.000, inferior a 1.500 ou mesmo inferior a 1.000.

[0049] Tipicamente, as composições da presente invenção são de risco reduzido de inflamabilidade quando comparadas a R-1132a.

[0050] A inflamabilidade pode ser determinada de acordo com a ASHRAE Standard 34:2016 incorporando a ASTM Standard E-681 com metodologia de teste conforme a Addendum 34p datado de 2004, cujo conteúdo inteiro é incorporado aqui por referência.

[0051] Em algumas modalidades, as composições têm um ou mais de (a) um limite inflamável inferior mais alto; (b) uma energia de ignição mais alta (algumas vezes referida como energia de autoignição ou pirólise); ou (c) uma velocidade de chama mais baixa em comparação com R-1132a sozinho. Preferencialmente, as composições da invenção são menos inflamáveis em comparação com R-1132a em um ou mais dos seguintes aspectos: limite inflamável inferior a 23°C; limite inflamável inferior a 60°C; amplitude de faixa inflamável a 23°C ou 60°C; temperatura de autoignição (temperatura de decomposição térmica); energia de ignição mínima em ar seco ou velocidade de chama. Os limites inflamáveis sendo determinados de acordo com os

métodos especificados em ASHRAE Standard 34:2016 e a temperatura de autoignição sendo determinada em um frasco de vidro de 500 ml pelo método de ASTM E659-78.

[0052] Numa modalidade preferida, as composições da invenção são não inflamáveis. Por exemplo, as composições da invenção são não inflamáveis a uma temperatura de teste de 60°C usando a metodologia ASHRAE. Vantajosamente, as misturas de vapor que existem em equilíbrio com as composições da invenção a qualquer temperatura entre cerca de -40°C e 60°C também são não inflamáveis.

[0053] Em algumas aplicações, pode não ser necessário que a formulação seja classificada como não inflamável pela metodologia ASHRAE; é possível desenvolver fluidos cujos limites de inflamabilidade serão suficientemente reduzidos no ar para torná-los seguros para uso na aplicação, por exemplo, se não for fisicamente possível fazer uma mistura inflamável vazando a carga do equipamento de refrigeração para o ambiente.

[0054] Numa modalidade, as composições da invenção têm uma inflamabilidade classificável como 1 ou 2L de acordo com o método de classificação ASHRAE, indicando não inflamabilidade (classe 1) ou um fluido fracamente inflamável com velocidade de chama inferior a 10 cm/s (classe 2L).

[0055] O deslizamento de temperatura pode ser gerenciado dentro de um sistema e deslizamentos inferiores a cerca de 10 K são aceitáveis, com apenas pequenos efeitos no desempenho. Deslizamentos superiores a cerca de 10 K podem causar alguma degradação no desempenho esperado, a menos que trocadores de calor sejam projetados para acomodar o efeito de deslizamento.

[0056] Uma composição da invenção tem preferencialmente um deslizamento de temperatura em um evaporador ou condensador menor que cerca de 10 K, ainda mais preferencialmente menor que cerca de 7 K, tal

como menor que cerca de 5 K (por exemplo, menor que 3 K). “Deslizamento de temperatura” é o termo dado à mudança na temperatura experimentada durante evaporação ou condensação de uma mistura de refrigerante não azeotrópica.

[0057] A temperatura crítica de uma composição de transferência de calor deve ser mais alta que a temperatura máxima esperada do condensador. Isto ocorre porque a eficiência de ciclo tipicamente cai quando a temperatura crítica é aproximada. Quanto isto acontece, o calor latente do refrigerante é reduzido e, assim, mais da rejeição de calor no condensador ocorre resfriando refrigerante gasoso; isto requer mais área por unidade de calor transferido. A temperatura crítica do R-508B é de cerca de 11°C e a temperatura crítica do R-23 é de cerca de 26°C.

[0058] Num aspecto, as composições da invenção têm uma temperatura crítica superior a cerca de 0°C, preferencialmente superior a cerca de 10°C, mais preferencialmente superior a cerca de 25°C.

[0059] As composições da invenção têm tipicamente uma capacidade de refrigeração volumétrica que é de pelo menos 85% daquela do R-23 em condições de ciclo comparáveis. De preferência, as composições da invenção têm uma capacidade de refrigeração volumétrica que é de pelo menos 90% daquela do R-23, por exemplo, de cerca de 95% a cerca de 120% (por exemplo, cerca de 96% a cerca de 115%) daquela do R-23.

[0060] As composições da invenção, em uso como refrigerantes, são tipicamente capazes de atingir temperaturas de -60°C ou mais baixas, preferencialmente -70°C ou mais baixa, por exemplo -80°C ou mais baixa, embora mantendo a pressão de evaporação acima da pressão atmosférica.

[0061] Numa modalidade, a eficiência de ciclo (Coeficiente de Desempenho, COP) das composições da invenção é de pelo menos 95% e/ou dentro de cerca de 5% do fluido refrigerante existente que elas estão substituindo (por exemplo, R-23).

[0062] Convenientemente, a temperatura de descarga do compressor das composições da invenção está dentro de cerca de 15 K do fluido refrigerante existente que elas estão substituindo, preferencialmente cerca de 10 K ou mesmo cerca de 5 K.

[0063] As composições da invenção são tipicamente adequadas para uso em projetos de equipamentos existentes, por exemplo, equipamentos de refrigeração de baixa temperatura e são compatíveis com todas as classes de lubrificantes atualmente usadas com refrigerantes HFC estabelecidos. Elas podem ser opcionalmente estabilizadas ou compatibilizadas com óleos minerais pelo uso de aditivos apropriados.

[0064] De preferência, quando utilizada em equipamento de transferência de calor, a composição da invenção é combinada com um lubrificante.

[0065] Convenientemente, o lubrificante é selecionado do grupo que consiste em óleo mineral, óleo de silicone, polialquil benzenos (PABs), poliol ésteres (POEs), polialquilenos glicóis (PAGs), ésteres de polialquilenos glicol (ésteres PAG), éteres polivinílicos (PVEs), poli (alfa-olefinas) e combinações dos mesmos. PAGs e POEs (particularmente os últimos) são atualmente lubrificantes preferidos para as composições da invenção.

[0066] Vantajosamente, o lubrificante compreende ainda um estabilizador. O lubrificante pode preferencialmente compreender ainda pentano (por exemplo, n-pentano ou isopentano). O pentano pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, tal como de cerca de 2 a cerca de 6% em peso da carga de refrigerante (por exemplo, uma composição contendo o pentano, lubrificante e a composição de transferência de calor).

[0067] De preferência, o estabilizador é selecionado do grupo que consiste em compostos à base de dieno, fosfatos, compostos fenólicos e epóxidos, e misturas dos mesmos.

[0068] Convenientemente, a composição da invenção pode ser combinada com um retardante de chama.

[0069] Vantajosamente, o retardante de chama é selecionado do grupo que consiste em tri-(2-cloroetil)-fosfato, (cloropropil) fosfato, tri-(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri-(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato de diamônio, vários compostos aromáticos halogenados, óxido de antimônio, alumínio tri-hidratado, cloreto de polivinila, um iodocarboneto fluorado, um bromocarboneto fluorado, trifluoro iodometano, perfluoroalquil aminas, bromo-fluoroalquil aminas e misturas dos mesmos.

[0070] Numa modalidade, a invenção fornece um dispositivo de transferência de calor compreendendo uma composição da invenção.

[0071] De preferência, o dispositivo de transferência de calor é um dispositivo de refrigeração.

[0072] Convenientemente, o dispositivo de transferência de calor é um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa, tal como um freezer rápido.

[0073] Vantajosamente, o dispositivo de transferência de calor contém um sistema em cascata.

[0074] A invenção também fornece o uso de uma composição da invenção em um dispositivo de transferência de calor como aqui descrito.

[0075] De acordo com um aspecto adicional da invenção, é fornecido um método para resfriar um artigo que compreende condensar uma composição da invenção e, depois disso, evaporar a referida composição na vizinhança do artigo a ser resfriado.

[0076] De acordo com outro aspecto da invenção, é fornecido um método para aquecer um artigo que compreende condensar uma composição da invenção na vizinhança do artigo a ser aquecido e, depois disso, evaporar a referida composição.

[0077] De acordo com um aspecto adicional da invenção, é fornecido

um método para extrair uma substância de biomassa compreendendo contatar a biomassa com um solvente que compreende uma composição da invenção e a separar a substância do solvente.

[0078] De acordo com outro aspecto da invenção, é fornecido um método de limpeza de um artigo que compreende contatar o artigo com um solvente que compreende uma composição da invenção.

[0079] De acordo com um aspecto adicional da invenção, é fornecido um método para extrair um material de uma solução aquosa compreendendo contatar a solução aquosa com um solvente compreendendo uma composição da invenção e separar o material do solvente.

[0080] De acordo com outro aspecto da invenção, é fornecido um método para extrair um material de uma matriz sólida particulada compreendendo contatar a matriz sólida particulada com um solvente compreendendo uma composição da invenção e separar o material do solvente.

[0081] De acordo com outro aspecto da invenção, é fornecido um método de recondicionar um dispositivo de transferência de calor compreendendo a etapa de remover um fluido de transferência de calor existente e introduzir uma composição da invenção. De preferência, o dispositivo de transferência de calor é um dispositivo de refrigeração, mais preferencialmente ainda o dispositivo é um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa, tal como um freezer rápido. De preferência, o sistema de refrigeração resfria um compartimento até menos que cerca de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, de preferência menos que cerca de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais preferencialmente menos que cerca de $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou mesmo menos que $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0082] Vantajosamente, o método compreende ainda a etapa de obter uma alocação de crédito de emissão de gás de estufa (por exemplo, dióxido de carbono).

[0083] De acordo com o método de recondicionamento descrito

acima, um fluido de transferência de calor existente pode ser totalmente removido do dispositivo de transferência de calor antes de introduzir uma composição da invenção. Um fluido de transferência de calor existente também pode ser parcialmente removido de um dispositivo de transferência de calor, seguido pela introdução de uma composição da invenção.

[0084] As composições da invenção também podem ser preparadas simplesmente misturando o R-1132a, dióxido de carbono, R-125 e o quarto componente (e outros componentes, tal como um lubrificante, um estabilizador ou um retardante de chama adicional) nas proporções desejadas. As composições podem, então, ser adicionadas a um dispositivo de transferência de calor (ou usadas de qualquer outra maneira como aqui definido).

[0085] Em um aspecto adicional da invenção, é fornecido um método para reduzir o impacto ambiental surgindo da operação de um produto compreendendo um composto ou uma composição existente, o método compreendendo substituir pelo menos parcialmente o composto ou a composição existente por uma composição da invenção. De preferência, este método compreende a etapa de obter uma alocação de crédito de emissão de gás estufa.

[0086] Por impacto ambiental, incluímos a geração e emissão de gases de aquecimento de estufa através da operação do produto.

[0087] Como mencionado acima, este impacto ambiental pode ser considerado como incluindo não apenas essas emissões de compostos ou composições tendo um impacto ambiental significativo de vazamentos ou outras perdas, mas também incluindo a emissão de dióxido de carbono proveniente da energia consumida pelo dispositivo durante sua vida de trabalho. Esse impacto ambiental pode ser quantificado pela medida conhecida como Impacto de Aquecimento Equivalente Total (TEWI). Esta medida tem sido utilizada em quantificação do impacto ambiental de certos

equipamentos de refrigeração e de condicionamento de ar estacionários, incluindo, por exemplo, sistemas de refrigeração de supermercado (ver, por exemplo, http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact).

[0088] O impacto ambiental pode ainda ser considerado como incluindo as emissões de gases de estufa surgindo da síntese e fabricação dos compostos ou das composições. Neste caso, as emissões de fabricação são adicionadas aos efeitos de consumo de energia e perda direta para render a medida conhecida como Life-Cycle Carbon Production (LCCP, ver por exemplo, <http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf>). O uso de LCCP é comum na avaliação do impacto ambiental dos sistemas de condicionamento de ar automotivos.

[0089] O(s) crédito(s) de emissão são concedidos para reduzir emissões de poluentes que contribuem para o aquecimento global e podem, por exemplo, ser depositados, comercializados ou vendidos. Eles são convencionalmente expressos na quantidade equivalente de dióxido de carbono. Assim, se a emissão de 1 kg de R-23 for evitada, então, poderá ser concedido um crédito de emissão de $1 \times 14800 = 14.800$ kg de equivalente de CO₂.

[0090] Em outra modalidade da invenção, é fornecido um método para gerar crédito(s) de emissão de gás estufa compreendendo (i) substituir um composto ou uma composição existente por uma composição da invenção, em que a composição da invenção tem um GWP mais baixo que o composto ou a composição existente; e (ii) obter crédito de emissão de gás estufa para a referida etapa de substituição.

[0091] Em uma modalidade preferida, o uso da composição da invenção resulta em um equipamento tendo um Impacto de Aquecimento Equivalente Total inferior e/ou uma Produção de Carbono de Ciclo de Vida mais baixa do que aquela que seria alcançada pelo uso do composto ou da composição existente.

[0092] Estes métodos podem ser realizados em qualquer produto adequado, por exemplo, nos campos de condicionamento de ar, refrigeração (por exemplo, refrigeração de baixa e média temperatura), transferência de calor, dielétricos gasosos, supressão de chama, solventes (por exemplo, transportadores para aromatizantes e fragrâncias), produtos de limpeza, anestésicos tópicos e aplicações de expansão. De preferência, o campo é de refrigeração de temperatura ultrabaixa.

[0093] Exemplos de produtos adequados incluem dispositivos de transferência de calor, solventes e dispositivos mecânicos de geração de energia. Numa modalidade preferida, o produto é um dispositivo de transferência de calor, tal como um dispositivo de refrigeração ou um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa.

[0094] O composto ou a composição existente tem um impacto ambiental medido por GWP e/ou TEWI e/ou LCCP que é mais alto que a composição da invenção a que eles substituem. O composto ou a composição existentes podem compreender um composto de fluorocarbono, tal como um composto de perfluoro-, hidrofluoro-, clorofluoro- ou hidroclorofluorocarbono ou pode compreender uma olefina fluorada.

[0095] De preferência, o composto ou a composição existente é um composto ou uma composição de transferência de calor, tal como um refrigerante. Exemplos de refrigerantes que podem ser substituídos incluem refrigerantes ULT, tal como R-508A, R-508B, R-23 e R-13B1.

[0096] Qualquer quantidade do composto ou da composição existente pode ser substituída, de modo a reduzir o impacto ambiental. Isto pode depender do impacto ambiental do composto ou da composição existente sendo substituída e do impacto ambiental da composição de substituição da invenção. De preferência, o composto ou a composição existente no produto é totalmente substituída pela composição da invenção.

[0097] A presente invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não

limitantes.

Exemplos

Composições de R-1132a, R-744, R-125 e R-23

[0098] O desempenho de composições quaternárias da invenção foi modelado e os resultados são fornecidos nas Tabelas a seguir. As tabelas listam o GWP, o deslizamento do condensador e do evaporador, a capacidade e o COP em relação a R-23, a diferença na temperatura de descarga e na pressão do condensador. As Tabelas fornecem o teor como porcentagens em peso, a menos que especificado de outra forma.

[0099] As condições de ciclo usadas na modelagem são como a Tabela 1.

Tabela 1

Condições de ciclo para modelagem

Fluido de referência para cálculo de ciclo é R-23

Temperatura de condensação	°C	-20
Temperatura de evaporação	°C	-70
Temperatura do gás de sucção	°C	-50
Eficiência isentrópica		0,65
Subresfriamento	K	5
Superaquecimento do evaporador	K	5
Ciclo de resfriamento	kW	1
Razão de depuração		0,03
Diâmetro da linha de sucção para cálculo de PD	mm	22
Resultados do cálculo de ciclo		Referência R-23
Razão de pressão		7,20
Eficiência volumétrica		89,3%
Deslizamento do condensador	K	0,0
Deslizamento do evaporador	K	0,0
Temperatura de entrada do evaporador	°C	-70,0
Temperatura de saída do condensador	°C	-25,0
Pressão do condensador	bar	13,95
Pressão do evaporador	bar	1,94
Efeito de refrigeração	kJ/kg	174,1
Coefficiente de Desempenho		1,90
Temperatura de descarga	°C	86,4
Taxa de fluxo de massa	kg/h	20,7
Taxa de fluxo volumétrico	m ³ /h	2,72
Capacidade volumétrica	kJ/m ³	1.322
Queda de pressão na linha de sucção	kPa/m	8,75
Densidade da linha de sucção	kg/m ³	7,59
Densidade de entrada do condensador	kg/m ³	58,94
Capacidade relativa ao R-23		100,0%
COP relativa ao R-23		100,0%
Diferença de temperatura de descarga	K	0,0
Diferença de pressão do condensador	bar	0,00
Razão de pressão relativa àquela de R-23		100,0%

[00100] O modelo termodinâmico usado para os cálculos de mistura

usa uma equação cúbica de estado para modelar a fase de vapor, com uma correlação de energia livre de Gibbs (equação de Wilson) para modelar as correlações de fase líquida e temperatura das pressões de vapor dos componentes. Os parâmetros de interação binária para os fluidos foram correlacionados com os dados de equilíbrio de fase medidos, quando disponíveis.

[00101] Foram identificadas muitas composições que têm capacidade volumétrica significativamente maior que aquela do R-23 e podem ser mais adequadas a um novo projeto de sistema para aproveitar as propriedades do fluido.

Tabela 2

R744	60	60	55	55	50	50	50	50	50	50	50	50	50
R1132a	30	25	30	25	40	35	35	35	30	30	30	25	25
R-23	5	10	10	10	5	10	5	15	10	7	5	15	10
R125	5	5	5	5	10	5	10	15	10	18	20	15	20
Potencial de Aquecimento Global (base AR4)		916	1.656	1.656	1.831	916	1.656	1.091	2.396				
Resultados do cálculo de ciclo													
Deslizamento do condensador K		2,5	2,4	2,6	4,3	2,9	2,7	4,7	2,6				
Deslizamento do evaporador K		2,8	2,8	2,8	4,8	2,9	2,8	5,1	2,7				
Capacidade relativa ao R-23		126,4%	124,6%	123,2%	115,9%	122,8%	121,5%	115,6%	120,2%				
COP relativa ao R-23		97,2%	96,1%	96,5%	96,4%	98,0%	97,0%	97,8%	96,0%				
Diferença de temperatura de descarga K		18,1	21,1	17,0	18,1	10,5	13,1	11,5	15,8				
Diferença de pressão do condensadorbar		3,78	3,85	3,59	2,86	3,20	3,30	2,48	3,39				
50	50	50	50	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
30	25	25	25	40	35	35	35	30	30	30	30	25	25
10	15	10	5	10	15	10	5	15	10	7	5	15	10
10	10	15	20	5	5	10	15	10	15	18	20	15	20
1.831	2.571	2.006	1.441	1.656	2.396	1.831	1.266	2.571	2.006	1.667	1.441	2.746	2.181
4,5	4,3	6,1	7,8	2,9	2,7	4,6	6,5	4,4	6,3	7,3	8,0	6,0	7,8
4,8	4,6	6,5	8,4	2,8	2,7	4,8	6,9	4,6	6,6	7,7	8,4	6,2	8,0
114,4%	113,1%	108,0%	103,4%	119,7%	118,6%	112,7%	107,4%	111,6%	106,4%	103,6%	101,8%	105,4%	100,7%
96,9%	95,9%	96,9%	98,1%	97,4%	96,5%	97,4%	98,4%	96,5%	97,4%	98,1%	98,6%	96,5%	97,6%
14,1	16,7	14,6	12,3	9,3	11,8	10,1	8,2	12,6	10,6	9,3	8,4	13,1	10,9
2,58	2,66	1,91	1,18	2,98	3,08	2,28	1,51	2,37	1,61	1,17	0,89	1,70	0,98
45	43	43	43	43	43	43	40	40	40	40	40	40	40
25	35	30	30	30	27	25	35	35	35	30	30	30	25
5	7	10	7	5	8	10	15	10	5	20	15	10	15
25	15	17	20	22	22	22	10	15	20	10	15	20	20
1.616	1.562	2.076	1.737	1.511	1.955	2.251	2.571	2.006	1.441	3.311	2.746	2.181	2.921
9,4	6,4	6,9	8,0	8,6	8,5	8,4	4,6	6,4	8,1	4,4	6,2	7,9	7,7
9,7	6,8	7,2	8,3	9,0	8,7	8,6	4,6	6,6	8,5	4,4	6,3	8,1	7,7
96,6%	106,3%	103,5%	100,7%	99,0%	98,4%	98,0%	110,0%	104,7%	99,9%	109,1%	103,9%	99,1%	98,2%
98,9%	98,2%	97,7%	98,4%	98,9%	98,3%	97,9%	97,0%	98,0%	99,1%	96,2%	97,1%	98,2%	97,3%
8,3	7,6	9,2	7,8	6,8	8,3	9,3	8,6	6,7	4,6	10,9	9,0	6,9	9,2
0,29	1,43	1,23	0,80	0,52	0,58	0,62	2,05	1,29	0,57	2,13	1,39	0,67	0,76

40	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
25	50	45	40	35	45	40	35	30	40	35	30	25
10	5	5	5	5	10	10	10	10	15	15	15	15
25	10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20	25
2.356	1.091	1.266	1.441	1.616	1.831	2.006	2.181	2.356	2.571	2.746	2.921	3.096
9,3	5,0	6,6	8,1	9,5	4,8	6,4	7,9	9,3	4,7	6,3	7,7	9,1
9,3	5,1	6,9	8,5	9,8	4,9	6,6	8,1	9,4	4,6	6,3	7,7	8,9
93,9%	109,2%	103,3%	97,9%	92,9%	108,7%	102,8%	97,3%	92,3%	108,2%	102,2%	96,7%	91,5%
98,5%	99,2%	99,3%	99,6%	100,0%	98,4%	98,5%	98,8%	99,1%	97,6%	97,8%	98,0%	98,3%
6,8	0,5	0,8	0,8	0,6	2,6	2,9	3,0	2,8	4,7	5,0	5,1	5,0
0,08	1,45	0,83	0,23	-0,35	1,59	0,95	0,34	-0,25	1,70	1,05	0,44	-0,16

Composições de R-1132a, R-744, R-125 e R-116

[00102] O desempenho de composições quaternárias da invenção foi modelado e os resultados são fornecidos nas Tabelas a seguir. As tabelas listam o GWP, deslizamento do condensador e evaporador, capacidade e COP em relação a R-23, a diferença na temperatura de descarga e pressão do condensador, o VDF máximo em vapor e líquido, a porcentagem molar do R-1132a. As Tabelas mostram o teor como porcentagens em peso, a menos que especificado de outra forma.

[00103] As condições utilizadas são como estabelecidas na Tabela 1.

Tabela 3

R744	60	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
R1132a	30	40	35	30	30	25	25	25	25	25	25	25	25
R116	5	5	10	15	10	15	10	15	10	15	10	15	10
R125	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	15
Potencial de Aquecimento Global (base AR4)	786	786	1.396	2.006	1.571	2.181	1.746						
Resultados do cálculo de ciclo													
Deslizamento do condensador	K	2,9	3,2	3,3	3,3	5,2	5,3	7,1					
Deslizamento do evaporador	K	3,3	3,4	3,7	4,0	6,2	6,6	8,3					
Capacidade relativa ao R-23		130,8%	126,7%	129,3%	131,9%	121,5%	123,9%	114,8%					
COP relativa ao R-23		98,7%	99,4%	99,7%	99,9%	99,5%	99,7%	99,6%					
Diferença de temperatura de descarga	K	12,9	5,6	3,3	1,0	4,4	2,1	4,9					
Diferença de pressão do condensador	bar	4,05	3,42	3,77	4,13	3,03	3,37	2,34					
50	50	50	45	45	45	43	45	45	45	45	43	43	43
20	20	20	40	35	35	35	35	30	30	30	25	25	25
20	15	10	10	15	10	7	5	15	10	5	20	18	16
10	15	20	5	5	10	15	15	10	15	20	12	14	16
2.791	2.356	1.921	1.396	2.006	1.571	1.380	1.136	2.181	1.746	1.311	2.861	2.687	2.513
5,3	7,2	8,8	3,4	3,5	5,4	7,1	7,0	5,5	7,2	8,6	6,3	7,1	7,8
6,9	8,7	10,0	3,8	4,0	6,2	8,0	7,8	6,6	8,3	9,5	7,8	8,6	9,2
126,1%	117,0%	108,9%	126,8%	129,4%	119,3%	110,5%	110,5%	121,5%	112,7%	104,9%	119,8%	116,4%	113,1%
99,9%	99,9%	99,9%	100,0%	100,3%	99,9%	100,0%	99,7%	100,2%	100,1%	100,0%	100,6%	100,6%	100,7%
-0,2	2,6	5,1	-0,2	-2,5	0,8	1,2	3,5	-1,5	1,2	3,7	-5,0	-3,9	-2,9
3,71	2,66	1,69	3,40	3,75	2,68	1,68	1,70	3,01	2,00	1,07	2,89	2,48	2,09
43	43	43	40	40	40	40	40	40	35	35	35	35	35
25	25	25	35	35	35	30	30	30	50	45	40	35	45
14	12	10	15	10	5	20	15	10	5	5	5	5	10
18	20	22	10	15	20	10	15	20	10	15	20	25	10
2.339	2.165	1.991	2.181	1.746	1.311	2.791	2.356	1.921	961	1.136	1.311	1.486	1.571
8,4	9,0	9,6	5,6	7,3	8,7	5,6	7,4	9,0	5,4	7,1	8,7	10,2	5,6
9,8	10,3	10,7	6,6	8,3	9,5	6,9	8,7	10,1	5,8	7,7	9,4	10,9	6,2
110,0%	106,9%	104,0%	119,0%	110,4%	102,8%	121,1%	112,5%	104,8%	111,7%	105,8%	100,4%	95,5%	113,9%
100,7%	100,8%	100,8%	100,6%	100,5%	100,5%	100,8%	100,8%	100,9%	100,3%	100,5%	100,9%	101,4%	100,7%
-2,0	-1,1	-0,2	-5,0	-2,3	0,0	-7,3	-4,6	-2,3	-3,8	-3,5	-3,6	-3,9	-6,1
1,71	1,33	0,97	2,61	1,64	0,73	2,93	1,93	1,01	1,60	0,97	0,36	-0,22	1,89
35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
40	35	30	40	35	30	25	25	25	25	25	25	25	25

10 15	10 20	10 25	15 10	15 15	15 20	15 25
1.746	1.921	2.096	2.181	2.356	2.531	2.706
7,3	9,0	10,6	5,7	7,5	9,2	10,9
8,2	10,0	11,6	6,5	8,7	10,5	12,2
107,8%	102,3%	97,4%	116,1%	109,8%	104,2%	99,1%
100,9%	101,4%	102,0%	101,0%	101,3%	101,8%	102,4%
-5,8	-5,9	-6,2	-8,4	-8,1	-8,3	-8,6
1,24	0,63	0,04	2,19	1,52	0,89	0,28

[00104] Em resumo, as composições da invenção exibem uma combinação inesperada de propriedades vantajosas, tal como (i) baixa ou não inflamabilidade, (ii) baixo GWP em comparação com os refrigerantes de temperatura ultrabaixa existentes (por exemplo, R-23) e (iii) desempenho de refrigeração comparável ou aprimorado a temperaturas e pressões operacionais adequadas em comparação com os refrigerantes de temperatura ultrabaixa existentes (por exemplo, R-23) em termos de, por exemplo, baixa capacidade de deslizamento e/ou capacidade de resfriamento e/ou eficiência energética.

[00105] Preferências e opções para um dado aspecto, uma dada característica ou um dado parâmetro da invenção devem, a menos que o contexto indique de outra forma, ser consideradas como tendo sido divulgadas em combinação com todas e quaisquer preferências e opções para todos os outros aspectos, características e parâmetros da invenção.

[00106] A invenção é definida pelas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende:
 - (i) 1,1-difluoroeteno (fluoreto de vinilideno, R-1132a);
 - (ii) dióxido de carbono (CO₂, R-744);
 - (iii) pentafluoroetano (R-125); e
 - (iv) um ou mais de trifluorometano (R-23) e hexafluoroetano (R-116).
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de R-1132a.
3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 50% em peso de R-1132a.
4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de dióxido de carbono.
5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 5 a cerca de 70% em peso de dióxido de carbono.
6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de R-125.
7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 50% em peso de R-125.
8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 90% em peso de do quarto componente.
9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 1 a cerca de 50% em peso do quarto

componente (iv).

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 20 a cerca de 40% em peso de R-1132a, de cerca de 30 a cerca de 60% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 1 a cerca de 20% em peso de R-23 e de cerca de 1 a cerca de 35% em peso de R-125.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 25 a cerca de 35% em peso de R-1132a, de cerca de 35 a cerca de 50% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 5 a cerca de 15% em peso de R-23 e de cerca de 5 a cerca de 30% em peso de R-125.

12. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 25 a cerca de 30% em peso de R-1132a, de cerca de 35 a cerca de 50% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 10 a cerca de 25% em peso de R-125 e de cerca de 5 a cerca de 20% em peso de R-23.

13. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende de cerca de 30 a cerca de 60% em peso de dióxido de carbono, de cerca de 10 a cerca de 40% em peso de R-1132a, de cerca de 5 a cerca de 30% em peso de R-125 e de cerca de 1 a cerca de 20% em peso de R-116.

14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o R-1132a está presente em uma quantidade inferior a 50% em mol.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que R-1132a está presente em uma quantidade inferior a 30% em mol.

16. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que consiste

essencialmente nos componentes indicados.

17. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que é azeotrópica ou quase azeotrópica.

18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição é menos inflamável que R-1132a sozinho.

19. Composição de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que a composição tem:

- a. um limite inflamável mais alto;
- b. uma energia de ignição mais alta; e/ou
- c. uma velocidade de chama mais baixa em comparação com R-1132a sozinho.

20. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que é não inflamável.

21. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que tem um deslizamento de temperatura em um evaporador ou em um condensador inferior a cerca de 10 K, de preferência inferior a cerca de 7 K.

22. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que tem uma temperatura crítica superior a cerca de 0°C, preferencialmente superior a cerca de 10°C.

23. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cuja capacidade de refrigeração volumétrica é de pelo menos 90%, de preferência de pelo menos 95%, daquela do R-23 em condições de ciclo comparáveis.

24. Composição de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cuja eficiência de ciclo (Coeficiente de Desempenho, COP) é de pelo menos 95% e/ou está dentro de cerca de 5%

do que o fluido refrigerante existente que ela está substituindo.

25. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cuja temperatura de descarga do compressor está dentro de 15 K daquela do R-23 em condições de ciclo comparáveis.

26. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um lubrificante e uma composição de qualquer uma das reivindicações anteriores.

27. Composição de acordo com a reivindicação 26, caracterizada pelo fato de que o lubrificante é selecionado de óleo mineral, óleo de silicone, polialquilbenzenos (PABs), ésteres de poliol (POEs), polialquilenoglicóis (PAGs), ésteres de polialquilenoglicol (ésteres de PAG), éteres polivinílicos (PVEs), poli (alfa-olefinas) e combinações dos mesmos, de preferência em que o lubrificante é selecionado de PAGs ou POEs.

28. Composição de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de que a composição compreende ainda pentano.

29. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um estabilizador e uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores.

30. Composição de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de que o estabilizador é selecionado de compostos à base de dieno, fosfatos, compostos fenólicos e epóxidos e misturas dos mesmos.

31. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um retardante de chamas e uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores.

32. Composição de acordo com a reivindicação 31, caracterizada pelo fato de que o retardante de chama é selecionado do grupo que consiste em tri-(2-cloroetil)-fosfato, (cloropropil) fosfato, tri-(2,3-

dibromopropil)-fosfato, tri-(1,3-dicloropropil)-fosfato, fosfato de diamônio, vários compostos aromáticos halogenados, óxido de antimônio, alumínio tri-hidratado, cloreto de polivinila, um iodocarboneto fluorado, um bromocarboneto fluorado, trifluoro iodometano, perfluoroalquil aminas, bromo-fluoroalquil aminas e misturas dos mesmos.

33. Dispositivo de transferência de calor, caracterizado pelo fato de que contém uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

34. Dispositivo de transferência de calor de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de transferência de calor é um dispositivo de refrigeração.

35. Dispositivo de transferência de calor de acordo com a reivindicação 33 ou 34, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de transferência de calor compreende um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa, tal como um freezer rápido.

36. Dispositivo de transferência de calor de acordo com qualquer uma das reivindicações 33 a 35, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de transferência de calor compreende um sistema em cascata.

37. Método para resfriar um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende condensar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32 e depois disso evaporar a composição na vizinhança do artigo a ser resfriado.

38. Método para aquecer um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende condensar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32 na vizinhança do artigo a ser aquecido e depois disso evaporar a composição.

39. Método para extrair uma substância de biomassa, caracterizado pelo fato de que compreende contatar a biomassa com um solvente compreendendo uma composição como definida em qualquer uma

das reivindicações 1 a 32, e separar a substância do solvente.

40. Método para limpar um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende contatar o artigo com um solvente compreendendo uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

41. Método para extrair um material de uma solução aquosa ou de uma matriz sólida particulada, caracterizado pelo fato de que compreende contatar a solução aquosa ou a matriz sólida particulada com um solvente compreendendo uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32 e separar o material do solvente.

42. Método para recondicionar um dispositivo de transferência de calor, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de remover uma composição de transferência de calor existente e introduzir uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

43. Método de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de transferência de calor é um dispositivo de refrigeração, de preferência um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa.

44. Método de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que o sistema de refrigeração resfria um compartimento até menos de cerca de -60°C , preferencialmente, menos de cerca de -70°C .

45. Método para reduzir o impacto ambiental surgindo da operação de um produto compreendendo um composto ou uma composição existente, o método caracterizado pelo fato de que compreende substituir pelo menos parcialmente o composto ou a composição existente por uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32.

46. Método para gerar crédito de emissão de gás estufa, caracterizado pelo fato de que compreende (i) substituir um composto ou uma composição existente por uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 32, em que a composição como definida em qualquer

uma das reivindicações 1 a 32 tem um GWP mais baixo que o composto ou a composição existente; e (ii) obter crédito de emissão de gás estufa para a referida etapa de substituição.

47. Método de acordo com a reivindicação 46, caracterizado pelo fato de que o uso da composição da invenção resulta em um Impacto total de Aquecimento Equivalente Total mais baixo e/ou em uma Produção de Carbono de Ciclo de Vida mais baixa do que é obtido pelo uso do composto ou da composição existente.

48. Método de acordo com a reivindicação 45, caracterizado pelo fato de que é realizado em um produto dos campos de aplicações de condicionamento de, refrigeração, transferência de calor, dielétricos gasosos, supressão de chama, solventes, produtos de limpeza, anestésicos tópicos e expansão.

49. Método de acordo com a reivindicação 45 ou 48, caracterizado pelo fato de que o produto é selecionado de um dispositivo de transferência de calor ou de um solvente, de preferência um dispositivo de transferência de calor.

50. Método de acordo com a reivindicação 49, caracterizado pelo fato de que o produto é um dispositivo de transferência de calor, de preferência um sistema de refrigeração de temperatura ultrabaixa.

51. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 45 a 50, caracterizado pelo fato de que o composto ou a composição existente é uma composição de transferência de calor, preferencialmente em que a composição de transferência de calor é um refrigerante selecionado de R-508A, R-508B, R-23 e R-13B1.

52. Qualquer nova composição de transferência de calor, caracterizada pelo fato de ser substancialmente como descrito anteriormente, opcionalmente com referência aos exemplos.

RESUMO

COMPOSIÇÃO, DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, MÉTODOS PARA RESFRIAR UM ARTIGO, PARA AQUECER UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UMA SUBSTÂNCIA DE BIOMASSA, PARA LIMPAR UM ARTIGO, PARA EXTRAIR UM MATERIAL DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA OU DE UMA MATRIZ SÓLIDA PARTICULADA, PARA RECONDICIONAR UM DISPOSITIVO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, PARA REDUZIR O IMPACTO AMBIENTAL E PARA GERAR CRÉDITO DE EMISSÃO DE GÁS ESTUFA, E, COMPOSIÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Uma composição compreendendo: (i) 1,1-difluoroeteno (fluoreto de vinilideno, R-1132a); (ii) dióxido de carbono (CO₂, R-744); (iii) pentafluoroetano (R-125); e (iv) um ou mais de trifluorometano (R-23) e hexafluoroetano (R-116).