

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 413**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/04** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2011 E 17174168 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **03.01.2024 EP 3255114**

54 Título: **Uso de composiciones para refrigeración**

30 Prioridad:

**07.05.2010 US 776320**

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

**26.06.2024**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
115 Tabor Road  
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**MOTTA, SAMUEL F. YANA;  
SPATZ, MARK W.;  
SINGH, RAJIV RATNA;  
RICHARD, ROBERT GERARD;  
BECERRA, ELIZABET DEL CARMEN VERA y  
BURGER, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 765 413 T5

## DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones para refrigeración

## 5 Antecedentes

Los sistemas de refrigeración mecánicos, y los dispositivos de transferencia de calor relacionados tales como bombas de calor y acondicionadores de aire, que usan líquidos refrigerantes se conocen bien en la técnica para usos industriales, comerciales y domésticos. Los fluidos a base de fluorocarburos se han usado ampliamente en muchas aplicaciones residenciales, comerciales e industriales, incluyendo como fluido de trabajo en sistemas tales como sistemas de acondicionamiento de aire, de bomba de calor y de refrigeración, incluyendo sistemas relativamente pequeños tales como los que se usan para refrigeradores y congeladores domésticos y en el acondicionamiento de aire para automóviles. Debido a la sospecha de ciertos problemas medioambientales, que incluyen los potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con el uso de algunas de las composiciones que se han usado hasta la fecha en estas aplicaciones, se ha vuelto cada vez más deseable usar fluidos que tengan un potencial de agotamiento del ozono bajo o incluso cero, tal como los hidrofluorocarburos ("HFC"). Por ejemplo, varios gobiernos han firmado el Protocolo de Kyoto para proteger el medio ambiente global y establecer una reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> (calentamiento global). Por tanto, existe la necesidad de una alternativa de baja inflamabilidad o no inflamable, que no sea tóxica, para reemplazar ciertos HFC de alto potencial de calentamiento global.

Un tipo importante de sistema de refrigeración se conoce como sistemas "de refrigeración pequeños" o "de refrigeración domésticos", que abarca sistemas que se usan normalmente en viviendas residenciales, apartamentos y similares para el uso por el consumidor en refrigeradores, congeladores y similares. También se incluyen frecuentemente en este grupo las máquinas expendedoras y similares. Otro sistema de refrigeración importante comprende sistemas de acondicionamiento de aire para automóviles. En tales sistemas de refrigeración, un líquido refrigerante usado comúnmente ha sido HFC-134a, también conocido como R-134a.

Por tanto, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones fluorocarbonados e hidrofluorocarbonados que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta la fecha en estas y otras aplicaciones. Por ejemplo, ha pasado a ser deseable modernizar sistemas de refrigeración que contienen cloro reemplazando los refrigerantes que contienen cloro por compuestos refrigerantes que no contienen cloro que no agotarán la capa de ozono, tal como los hidrofluorocarburos (HFC). La industria en general y la industria de transferencia de calor en particular están buscando continuamente nuevas mezclas a base de fluorocarburos que ofrezcan alternativas a, y se consideren sustitutos medioambientalmente más seguros para, los CFC y HCFC. Sin embargo, se considera generalmente importante, al menos con respecto a los fluidos de transferencia de calor, que cualquier posible sustituto tiene que presentar también aquellas propiedades presentes en muchos de los fluidos usados más ampliamente, tales como propiedades de transferencia de calor excelentes, estabilidad química, poca o ninguna toxicidad, ininflamabilidad y/o compatibilidad con lubricantes, entre otros.

En cuanto a la eficiencia de uso, es importante observar que una pérdida en el rendimiento termodinámico o la eficiencia energética del refrigerante puede tener impactos medioambientales secundarios a través de un consumo aumentado de combustibles fósiles que surge de una demanda aumentada de energía eléctrica.

Además, se considera generalmente deseable que los sustitutos de los refrigerantes de CFC sean eficaces sin cambios técnicos importantes en la tecnología de compresión de vapor convencional usada actualmente con los refrigerantes de CFC.

La inflamabilidad es otra propiedad importante para muchas aplicaciones. Es decir, se considera o bien importante o bien esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en las aplicaciones de transferencia de calor, el uso de composiciones que no son inflamables. Por tanto, frecuentemente es beneficioso usar en tales composiciones compuestos que no son inflamables. Tal como se usa en el presente documento, el término "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina que pertenecen a la Clase 1 tal como se determina según la norma ASHRAE 34-2007, incluyendo los apéndices ANSI/ASHRI. Desafortunadamente, muchos HFC que por lo demás podrían ser deseables para su uso en composiciones refrigerantes son inflamables y/o no pertenecen a la Clase 1. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son ambos inflamables y por tanto no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

Por tanto, los solicitantes han apreciado la necesidad de composiciones, sistemas y métodos, y particularmente composiciones de transferencia de calor, que sean sumamente ventajosos en los sistemas y métodos de calentamiento y enfriamiento por compresión de vapor, particularmente sistemas refrigerantes y de bomba de calor del tipo que se ha usado hasta la fecha con o diseñados para su uso con HFC-134a.

## Sumario

Los solicitantes han encontrado que la necesidad indicada anteriormente, y otras necesidades, pueden satisfacerse mediante sistemas que comprenden un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión y una composición del 42% en peso de HFC-134a y el 58% en peso de HFO-1234ze.

Los solicitantes han encontrado inesperadamente que la combinación de componentes en la composición usada en la presente invención es capaz de conseguir a la vez una combinación de propiedades de rendimiento refrigerante importantes y difíciles de conseguir que no pueden conseguirse mediante ninguno de los componentes solos. Por ejemplo, la composición usada en la presente invención a la vez pertenece a la Clase 1 con respecto a la inflamabilidad y tiene un GWP deseablemente bajo.

Si la cantidad de HFC-134 es mayor que la cantidad identificada anteriormente, por ejemplo, la composición puede no satisfacer los requisitos medioambientales para muchas aplicaciones. Por otro lado, si el HFO-1234ze se usa en una cantidad mayor que la especificada anteriormente, la composición no pertenecerá a la Clase 1 y/o puede no tener un rendimiento aceptable en términos de capacidad y/o eficiencia.

En ciertas realizaciones preferidas, el HFO-1234ze es trans-HFO-1234ze.

Los solicitantes han encontrado que la composición usada en la presente invención es sumamente deseable porque no solo es una composición de bajo GWP y de Clase 1, sino que también es capaz de presentar en muchas aplicaciones de refrigeración propiedades de consumo de energía que son iguales o superiores al consumo de energía de HFC-134a, preferiblemente tal como se miden según la norma nacional americana "Energy Performance and Capacity of Household Refrigerators, Refrigerator-Freezers and Freezers (ANSI/AHAM HRF-1-2007).

También se dan a conocer métodos y sistemas que utilizan la composición usada en la presente invención, incluyendo métodos y sistemas para la transferencia de calor y para la modernización de sistemas de transferencia de calor existentes. Ciertos aspectos de método descritos en el presente documento se refieren a métodos para proporcionar enfriamiento en sistemas de refrigeración pequeños. Otros aspectos de método descritos en el presente documento proporcionan métodos de modernización de un sistema de refrigeración pequeño existente diseñado para contener o que contiene refrigerante R-134a que comprenden introducir una composición usada en la presente invención en el sistema sin una modificación de ingeniería sustancial de dicho sistema de refrigeración existente.

El término "HFO-1234" se usa en el presente documento para hacer referencia a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos se incluyen 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y tanto cis- como trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se usa en el presente documento de manera genérica para hacer referencia a 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, independientemente de si es la forma cis o trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se usan en el presente documento para describir las formas cis y trans de 1,1,1,3-tetrafluoropropeno respectivamente. Por tanto, el término "HFO-1234ze" incluye dentro de su alcance cisHFO-1234ze, transHFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

El término "HFO-1233" se usa en el presente documento para hacer referencia a todos los trifluoromonocloropropenos. Entre los trifluoromonocloropropenos se incluyen 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno (HFCO-1233xf), tanto cis- como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (HFCO-1233zd). El término HFCO-1233zd se usa en el presente documento genéricamente para hacer referencia a 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, independientemente de si está en forma cis o trans. Los términos "cisHFCO-1233zd" y "transHFCO-1233zd" se usan en el presente documento para describir las formas cis y trans de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno, respectivamente. Por tanto, el término "HFCO-1233zd" incluye dentro de su alcance cisHFCO-1233zd, transHFCO-1233zd, y todas las combinaciones y mezclas de estos.

El término "HFC-134a" se usa en el presente documento para hacer referencia a 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

## Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un ciclo de transferencia de calor por compresión de vapor simple.

La Figura 2 es una representación esquemática de un ciclo de transferencia de calor por compresiones de vapor que tiene un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión.

## Descripción detallada de realizaciones preferidas

Los sistemas de refrigeración pequeños son importantes en muchas aplicaciones, tal como se mencionó anteriormente. En tales sistemas, uno de los líquidos refrigerantes que se ha usado comúnmente ha sido HFC-134a, que tiene un potencial de calentamiento global (GWP, *Global Warming Potential*) alto estimado de 1430. Los solicitantes han encontrado que la composición usada en la presente invención satisface de una manera excepcional

e inesperada la necesidad de alternativas y/o reemplazos para los refrigerantes en tales aplicaciones, particular y preferiblemente HFC-134a. La composición usada en la presente invención a la vez tiene un valor de GWP menor y proporciona un fluido no inflamable y no tóxico que tiene una coincidencia estrecha en la capacidad de enfriamiento con HFC-134a en tales sistemas.

En ciertas formas preferidas, la composición usada en la presente invención tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de aproximadamente 1000, y más preferiblemente de no más de aproximadamente 700 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 600 o menos. Tal como se usa en el presente documento, "GWP" se mide en relación con el dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte temporal de 100 años, tal como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

En ciertas formas preferidas, la composición usada en la invención también tiene preferiblemente un potencial de agotamiento del ozono (ODP, *Ozone Depletion Potential*) de no más de 0,05, más preferiblemente no más de 0,02 e incluso más preferiblemente de aproximadamente cero. Tal como se usa en el presente documento, "ODP" es tal como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

#### Composiciones de transferencia de calor

La composición usada en la presente invención puede adaptarse generalmente para su uso en aplicaciones de transferencia de calor, es decir, como medio de calentamiento y/o enfriamiento, pero está particularmente muy adaptada para su uso, tal como se mencionó anteriormente, en sistemas de refrigeración pequeños que han usado hasta la fecha HFC-134a.

Los solicitantes han encontrado que el uso de los componentes definidos en sus cantidades especificadas descritas en el presente documento es importante para obtener las combinaciones difíciles de conseguir de propiedades presentadas por la composición usada en la presente invención, particularmente en los sistemas preferidos, y que el uso de estos mismos componentes pero sustancialmente fuera de las cantidades identificadas puede tener un efecto perjudicial sobre una o más de las propiedades importantes de la composición usada en la invención.

Aunque se contempla que cualquier isómero de HFO-1234ze puede usarse ventajosamente en ciertos aspectos de la presente invención, los solicitantes han encontrado que se prefiere en ciertas realizaciones que el HFO-1234ze comprenda transHFO-1234ze, y comprenda preferiblemente transHFO-1234ze en una proporción importante, y en determinadas realizaciones consista esencialmente en transHFO-1234ze.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los solicitantes han encontrado que la composición usada en la presente invención es capaz de conseguir una combinación difícil de propiedades, incluyendo un GWP particularmente bajo. A modo de ejemplo no limitativo, la siguiente tabla A ilustra la mejora sustancial del GWP de la composición usada en la presente invención en comparación con el GWP de HFC-134a, que tiene un GWP de 1430.

TABLA A

Composición (fracción en peso, basada en los componentes identificados)	Nombre	GWP	GWP como porcentaje del GWP de R134a
R134a	R134a	1430	100%
R134a/1234ze (0,42/0,58)	A1	604	42%
R134a/1234ze/1234yf (0,42/0,48/0,10)*	A2	604	42%
R134a/1234ze/1234yf (0,42/0,40/0,18)*	A3	604	42%

\* Composición de referencia

#### Métodos y sistemas de transferencia de calor

Los métodos de transferencia de calor descritos en el presente documento comprenden generalmente proporcionar una composición dada a conocer en el presente documento y provocar la transferencia de calor a o desde la composición, ya sea mediante una transferencia de calor sensible, una transferencia de calor por cambio de fase, o una combinación de estas. Por ejemplo, los métodos descritos en el presente documento proporcionan sistemas de refrigeración que comprenden un refrigerante dado a conocer en el presente documento y métodos de producción de calentamiento o enfriamiento condensando y/o evaporando una composición dada a conocer en el presente documento. En ciertas realizaciones dadas a conocer en el presente documento, los sistemas y métodos para calentar y/o enfriar, incluyendo el enfriamiento de otro fluido o bien directa o bien indirectamente o un cuerpo directa o indirectamente, comprenden comprimir una composición refrigerante dada a conocer en el presente documento y después de esto evaporar dicha composición refrigerante en la proximidad del artículo que debe enfriarse. Tal como

se usa en el presente documento, el término “cuerpo” pretende hacer referencia no solo a objetos inanimados sino también a tejido vivo, incluyendo tejido animal en general y tejido humano en particular. Por ejemplo, ciertos aspectos dados a conocer en el presente documento implican la aplicación de la composición dada a conocer en el presente documento a tejido humano para uno o más propósitos terapéuticos, tal como una técnica de analgesia, tal como un anestésico preparatorio, o como parte de una terapia que implica reducir la temperatura del cuerpo que está tratándose. En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, la aplicación al cuerpo comprende proporcionar la composición dada a conocer en el presente documento en forma líquida a presión, preferiblemente en un recipiente presurizado que tiene una boquilla y/o válvula de descarga de una vía, y liberar el líquido del recipiente presurizado pulverizando o aplicando de otro modo la composición al cuerpo. A medida que el líquido se evapora de la superficie que está pulverizándose, se enfría la superficie.

Ciertos métodos dados a conocer en el presente documento para calentar un fluido o cuerpo comprenden condensar una composición refrigerante que comprende una composición dada a conocer en el presente documento en la proximidad del fluido o cuerpo que debe calentarse y después de esto evaporar dicha composición refrigerante. En vista de la divulgación en el presente documento, los expertos en la técnica podrán fácilmente calentar y enfriar artículos según la presente invención sin experimentación excesiva.

En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, el enfriamiento se proporciona absorbiendo calor desde un fluido o cuerpo, preferiblemente evaporando la composición refrigerante dada a conocer en el presente documento en la proximidad del cuerpo o fluido que debe enfriarse para producir vapor que comprende la composición. Ciertos aspectos de método y de sistema dados a conocer en el presente documento pueden ilustrarse con respecto al diagrama de flujo simplificado proporcionado en la Figura 1. En tales métodos/sistemas preferidos dados a conocer en el presente documento, los sistemas/métodos de refrigeración comprenden introducir un refrigerante dado a conocer en el presente documento, preferiblemente a través de una tubería de succión 1, para comprimir el vapor refrigerante, habitualmente con un compresor o equipo similar, para producir vapor de la composición dada a conocer en el presente documento a una presión relativamente elevada en una tubería de descarga 2. Generalmente, la etapa de comprimir el vapor da como resultado la adición de calor al vapor, provocando por tanto un aumento en la temperatura del vapor a presión relativamente alta. Preferiblemente, en tales realizaciones dadas a conocer en el presente documento, los métodos incluyen eliminar de este vapor a temperatura relativamente alta, a alta presión al menos una parte del calor añadido mediante las etapas de evaporación y/o compresión. La etapa de eliminación de calor incluye preferiblemente condensar el vapor a alta temperatura, a alta presión, preferiblemente a través de una tubería de descarga de compresor 2 a un condensador mientras el vapor está en una condición a presión relativamente alta, con el resultado de producir un líquido a presión relativamente alta que comprende una composición dada a conocer en el presente documento. Este líquido a presión relativamente alta experimenta entonces preferiblemente una reducción nominalmente isoentálpica de presión para producir un líquido a temperatura relativamente baja, a baja presión. En la realización ilustrada en la Figura 1, esto se consigue introduciendo el líquido procedente del condensador a través de la tubería de descarga de condensador 3 a un dispositivo de expansión, tal como una válvula de expansión. En tales realizaciones, es este líquido refrigerante a presión/temperatura reducida el que se vaporiza entonces mediante el calor transferido desde el cuerpo o fluido que debe enfriarse. Por ejemplo, en la realización ilustrada en la Figura 1, se introduce líquido a baja temperatura, a baja presión procedente del dispositivo de expansión a través de la tubería de descarga 4 en un evaporador, en el que se transfiere calor desde el cuerpo o fluido que debe enfriarse al fluido refrigerante. El ciclo se repite entonces cuando la descarga del evaporador se introduce de vuelta en el compresor.

La presente invención implica una variación del tipo básico de sistema/método descrito en relación con la Figura 1. El sistema de la presente invención incorpora una unidad de intercambio de calor adicional que se conoce comúnmente como intercambiador de calor con tubería de succión/tubería de líquido, también conocido como “intercambiador de calor SL-LL”. En la Figura 2 se proporciona un diagrama de flujo simplificado que ilustra esquemáticamente métodos/sistemas que utilizan una disposición de este tipo. Tales sistemas funcionan usando los mismos componentes que sustancialmente los descritos anteriormente, con la excepción de que se incluye una unidad de intercambio de calor adicional en el sistema entre el evaporador y el compresor, mediante lo cual al menos una parte del líquido descargado desde el condensador, por ejemplo, en la tubería de descarga 3, se desvía para enfriarse adicionalmente absorbiendo calor desde al menos una parte de la descarga procedente del evaporador. Los solicitantes han encontrado que la composición usada en la presente invención produce resultados inesperadamente ventajosos y sorprendentemente beneficiosos cuando se usan en relación con sistemas de transferencia de calor que contienen un intercambiador de calor SL-LL. En ciertas realizaciones, tal ventaja y beneficio se produce en relación con una capacidad y eficiencia de sistema mejorada, y una disminución beneficiosa de la temperatura de descarga de compresor.

En otra realización de proceso descrita en el presente documento, la composición dada a conocer en el presente documento puede usarse en un método para producir calentamiento que comprende condensar un refrigerante que comprende la composición en la proximidad de un líquido o cuerpo que debe calentarse. Tales métodos, tal como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, son frecuentemente ciclos inversos al ciclo de refrigeración descrito anteriormente. Un ejemplo de una realización de este tipo que puede usarse para producir calor y/o

enfriamiento son ciertos tipos de dispositivos conocidos como bombas de calor. Aunque tales dispositivos están disponibles para su uso, y se han usado para calentar y/o enfriar muchos tipos de fluidos u otros materiales, en ciertas realizaciones descritas en el presente documento, las bombas de calor se utilizan para calentar y/o enfriar agua, y preferiblemente agua doméstica.

Por tanto, los presentes sistemas y la composición usada en la presente invención pueden adaptarse para su uso en relación con una amplia variedad de sistemas de transferencia de calor en general y sistemas de refrigeración en particular, tales como sistemas de acondicionamiento de aire (incluyendo sistemas de acondicionamiento de aire tanto estacionarios como móviles), de refrigeración, de bomba de calor, y similares. En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, la composición usada en la presente invención se usa en sistemas de refrigeración diseñados originariamente para su uso con un refrigerante de HFC, tal como, por ejemplo, R-134a. La composición usada en la presente invención tiende a presentar muchas de las características deseables de R-134a pero tiene un GWP que es sustancialmente menor que el de R-134a, teniendo al mismo tiempo una capacidad que es sustancialmente similar a o coincide sustancialmente con la de R-134a. En particular, los solicitantes han reconocido que la composición usada en la presente invención tiende a presentar un potencial de calentamiento global ("GWP") relativamente bajo preferiblemente de menos de aproximadamente 1500, más preferiblemente de menos de aproximadamente 1000 e incluso más preferiblemente de no más de aproximadamente 650.

En ciertas otras realizaciones descritas en el presente documento, la composición descrita en el presente documento se usa en sistemas de refrigeración diseñados originariamente para su uso con R-134a. Los solicitantes han encontrado que en los sistemas de la presente invención, muchos de los parámetros de rendimiento del sistema de refrigeración importantes están relativamente próximos a, y en ciertos casos importantes son inesperadamente superiores a, los parámetros para R-134a. Dado que muchos sistemas de refrigeración existentes se han diseñado para R-134a, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-134a, los expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante de bajo GWP y/o de bajo agotamiento del ozono que puede usarse como reemplazo para R-134a o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas en el sistema. Se contempla que ciertas realizaciones descritas en el presente documento proporcionen métodos de modernización que comprenden reemplazar el fluido de transferencia de calor (tal como un refrigerante) en un sistema existente con una composición descrita en el presente documento, sin una modificación sustancial del sistema. En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, la etapa de reemplazo es un reemplazo inmediato en el sentido de que no se requiere ningún rediseño sustancial del sistema y no es necesario reemplazar ningún equipo importante con el fin de dar cabida a la composición descrita en el presente documento como fluido de transferencia de calor.

En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, los métodos comprenden un reemplazo inmediato en el que el consumo de energía del sistema es al menos aproximadamente el 1% menor, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 2% menor que el funcionamiento del mismo sistema usando HFC-134a.

La composición usada en la presente invención puede usarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante usado convencionalmente con R-134a, tal como aceites minerales, polialquilbenceno, aceites de polialquilenglicol, y similares, o pueden usarse con otros lubricantes usados tradicionalmente con refrigerantes de HFC. Tal como se usa en el presente documento el término "sistema de refrigeración" se refiere generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de un sistema o aparato de este tipo, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, refrigeradores eléctricos, enfriadores (incluyendo enfriadores que usan compresores centrífugos), y similares.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición usada en la presente invención y los sistemas de la presente invención pueden adaptarse generalmente para su uso en relación con todos los tipos y variedades de equipo de intercambio de calor, y todos de tales sistemas se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, en ciertas realizaciones preferidas las composiciones dadas a conocer en el presente documento son particularmente ventajosas para su uso en relación con ciertos sistemas de intercambio de calor por compresión de vapor que en ocasiones se denominan "sistemas de refrigeración pequeños". Para los propósitos de la presente divulgación, se prefiere que tales "sistemas de refrigeración pequeños" se refieran a sistemas de refrigeración por compresión de vapor que utilizan uno o más compresores y funcionan a temperaturas ambientales externas que oscilan entre 20°C y aproximadamente 65°C. En realizaciones preferidas de tales sistemas, los sistemas tienen una temperatura ambiental refrigerada de desde aproximadamente -30°C hasta aproximadamente 5°C.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

**Ejemplo de referencia 1 - Sistema de refrigeración pequeño**

El consumo de energía (EC, *energy consumption*) es una medida aceptada del rendimiento refrigerante para sistemas de refrigeración pequeños. El EC representa la cantidad de energía consumida por el sistema a lo largo de un periodo de tiempo predeterminado y para condiciones de funcionamiento específicas. Un medio para estimar el EC de un refrigerante en condiciones de funcionamiento específicas es a partir de la norma ANSI/AHAM HRF-1-2007, que se menciona anteriormente.

Se proporciona un sistema de refrigeración pequeño. Un ejemplo de un sistema de este tipo incluye un refrigerador doméstico tal como se ilustra en este ejemplo. La temperatura ambiental externa es de aproximadamente 32,2°C (+/- 1°C). La temperatura del congelador es de aproximadamente -17°C. El procedimiento de prueba es tal como sigue:

- Se permite que todo el refrigerador tenga una temperatura de equilibrio de 32,2°C durante al menos 24 h previas a la prueba.
- Se cierran las puertas del refrigerador y se inicia el sistema.
- Se recogen datos durante un periodo de al menos 48 horas, que se conoce como periodo de "reacción" que llega hasta que se ha alcanzado la temperatura de congelador deseada. Estas 48 horas también cubren un periodo durante el cual el sistema de refrigeración está funcionando cíclicamente.
- Se registran el consumo de energía, las temperaturas del congelador y del armario (compartimento para alimentos frescos) así como las temperaturas ambientales externas.

Se determinan varios parámetros de funcionamiento para las composiciones A1 - A2 identificadas en la tabla A anterior según esta prueba, y estos parámetros de funcionamiento se notifican en la tabla 1 a continuación, basándose en el HFC-134a que tiene un valor de consumo de energía del 100%.

TABLA 1

Nombre	Temp. del congelador (C)	Temp. del armario (C)	Temp. ambiental (C)	kW-H	EC
R134a	-17,2	2,2	31,8	1,687	100%
A1	-17,0	1,9	32,0	1,71	101,3%
A2	-16,9	2,1	32,2	1,654	98,0%

Como puede observarse a partir de la tabla 1 anterior, los solicitantes han encontrado que las composiciones dadas a conocer en el presente documento son capaces a la vez de conseguir muchos de los parámetros de rendimiento del sistema de refrigeración importantes próximos a los parámetros para R-134a, y en particular suficientemente próximos como para permitir que tales composiciones se usen como reemplazo inmediato para R-134a en sistemas de refrigeración pequeños y/o para su uso en tales sistemas existentes con solo una modificación menor del sistema. Por ejemplo, la composición A2 presenta un EC que es aproximadamente un 2% menor que el EC de R-134a en este sistema, lo que es una mejora muy significativa en el consumo de energía. Tales reducciones de EC son medioambientalmente significativas para los refrigeradores domésticos, las máquinas expendedoras y los acondicionadores de aire para automóviles debido a su uso extendido. Además, cada una de las composiciones A1 y A2 es una composición de Clase 1 y por tanto son sumamente deseables desde un punto de vista de la inflamabilidad.

**Ejemplo de referencia 2 - Acondicionamiento de aire**

El coeficiente de rendimiento (COP, *coefficient of performance*) es una medida aceptada universalmente del rendimiento refrigerante, especialmente útil a la hora de representar la eficiencia termodinámica relativa de un refrigerante en un ciclo de calentamiento o enfriamiento específico que implica la evaporación o condensación del refrigerante. En la ingeniería de refrigeración, este término expresa la relación de refrigeración útil con respecto a la energía aplicada mediante el compresor a la hora de comprimir el vapor. La capacidad de un refrigerante representa la cantidad de enfriamiento o calentamiento que proporciona y proporciona cierta medida de la capacidad de un compresor para bombear cantidades de calor para un caudal volumétrico dado de refrigerante. En otras palabras, dado un compresor específico, un refrigerante con una capacidad superior proporcionará más potencia de enfriamiento o de calentamiento. Un medio para estimar el COP de un refrigerante en condiciones de funcionamiento específicas es a partir de las propiedades termodinámicas del refrigerante usando técnicas de análisis de ciclo de refrigeración convencionales (véase, por ejemplo, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Capítulo 3, Prentice-Hall, 1988).

Se proporciona un sistema de ciclo de acondicionamiento de aire en el que la temperatura de condensador es de aproximadamente 45°C y la temperatura de evaporador es de aproximadamente 7°C con una eficiencia de compresión isentrópica del 70% y una eficiencia volumétrica del 100%. El grado de sobrecalentamiento es de aproximadamente 5°C y el grado de subenfriamiento es de aproximadamente 5°C. El COP se determina para las composiciones A1 - A3 dadas a conocer en el presente documento y se notifica en la tabla 2 a continuación, basándose en el HFC-134a que tiene un valor de COP del 100%, un valor de capacidad del 100% y una temperatura de descarga relativa en comparación con R134a.

TABLA 2

Refrigerante	Capacidad	COP	P. de succión	P. de desc.	Dif. con la T. de desc.	Flujo	Sobrecalentamiento (basándose en el reemplazo inmediato)
	%	%	%	%	°C	%	°C
R134a	100%	100%	100%	100%	0,00	100%	5,0
A1	90%	100%	91%	91%	-3,75	96%	2,2
A2	94%	99%	96%	95%	-4,01	103%	3,8
A3	96%	99%	100%	99%	-4,32	108%	5,0

### Ejemplo de referencia 3 - Reemplazos de hfc-134a - temperatura media, acondicionador de aire para automóviles, sistemas enfriadores y bomba de calor

Este ejemplo ilustra el rendimiento de una realización dada a conocer en el presente documento en la que la composición refrigerante es tal como se indica como A1 - A3 en la tabla A y se usa como reemplazo para HFC-134a en cuatro sistemas. El primer sistema es uno que tiene una temperatura de evaporador (ET, *evaporator temperature*) de aproximadamente -7°C y una temperatura de condensador (CT, *condenser temperature*) de aproximadamente 54°C (ejemplo 3A). Por motivos de conveniencia, tales sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una ET de desde aproximadamente -18°C hasta aproximadamente 2°C y una CT de desde aproximadamente 27°C hasta aproximadamente 66°C, se denominan en el presente documento sistemas "de temperatura media". El segundo sistema es uno que tiene una ET de aproximadamente de 2°C y una CT de aproximadamente 66°C (ejemplo 3B). Por motivos de conveniencia, tales sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de desde aproximadamente 1°C hasta aproximadamente 16°C y una CT de desde aproximadamente 32°C hasta aproximadamente 93°C, se denominan en el presente documento sistemas "AC para automóviles". El tercer sistema es uno que tiene una ET de aproximadamente 4°C y una CT de aproximadamente 16°C (ejemplo 3C). Por motivos de conveniencia, tales sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de desde aproximadamente 2°C hasta aproximadamente 10°C y una CT de desde aproximadamente 27°C hasta aproximadamente 149°C, se denominan en el presente documento sistemas "enfriadores" o "de AC enfriadores". El cuarto sistema es uno que tiene una ET de aproximadamente de 0°C, una temperatura de fuente (SRT, *source temperature*) de aproximadamente 5°C, una CT de aproximadamente 60°C y una temperatura de sumidero (SKT, *sink temperature*) de aproximadamente 55°C (ejemplo 3D). Por motivos de conveniencia, tales sistemas de transferencia de calor, es decir, sistemas que tienen una ET de desde aproximadamente -5°C hasta aproximadamente 5°C, una SRT de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 10°C, una CT de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 70°C y una SKT de desde aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 65°C se denominan en el presente documento sistemas de "bomba de calor y calentador de agua domésticos". El funcionamiento de cada uno de tales sistemas usando R-134a y la composición refrigerante designada dada a conocer en el presente documento se notifica en las tablas 3A - 3D a continuación:

TABLA 3A - Condiciones de temp. media -6,66°C de ET y 54,44°C de CT

Refrigerante	Capacidad	COP	P. de succión	P. de desc.	Dif. con la T. de desc.	Flujo	Sobrecalentamiento (basándose en el reemplazo inmediato)
	%	%	%	%	°C	%	°C
R134a	100%	100%	100%	100%	0,00	100%	5,0
A1	88%	99%	90%	91%	-6,42	96%	2,5
A2	92%	98%	96%	95%	-6,88	103%	4,0
A3	94%	97%	101%	98%	-7,34	108%	5,2

Como puede observarse a partir de la tabla anterior, las composiciones dadas a conocer en el presente documento, particularmente A3, presentan una buena coincidencia de capacidad y eficiencia con HFC-134a en tales sistemas. Además, el nivel de sobrecalentamiento está a aproximadamente el mismo nivel que para HFC-134a, lo que indica que no se requeriría un cambio del dispositivo de expansión. Presiones y un flujo másico similares permiten el uso del mismo compresor. Una menor temperatura de descarga permite el uso de un intercambiador de calor SL-LL que mejorará adicionalmente la capacidad y eficiencia.



TABLA 3B - Condiciones de temp. de AC para automóviles 2°C de ET y 5,55°C de CT

Refrigerante	Capacidad	COP	P. de succión	P. de desc.	Dif. con la T. de desc.	Flujo	Sobrecalentamiento (basándose en el reemplazo inmediato)	Cap. de calentamiento	Ef. de calentamiento
	%	%	%	%	°C	%	°C	%	%
R134a	100%	100%	100%	100%	0,00	100%	5,0	100%	100%
A1	88%	98%	90%	91%	-6,07	96%	2,3	99%	88%
A2	91%	97%	96%	95%	-6,44	103%	3,9	98%	92%
A3	93%	96%	100%	98%	-6,83	108%	5,1	97%	94%

Como puede observarse a partir de la tabla anterior, las composiciones dadas a conocer en el presente documento, particularmente A3, presentan una buena coincidencia de capacidad y eficiencia con HFC-134a en tales sistemas. Además, el nivel de sobrecalentamiento está a aproximadamente el mismo nivel que para HFC-134a, lo que indica que no se requeriría un cambio del dispositivo de expansión. Presiones y un flujo másico similares permiten el uso del mismo compresor. Una menor temperatura de descarga permite el uso de un intercambiador de calor SL-LL que mejorará adicionalmente la capacidad y eficiencia.

TABLA 3C - Condiciones de temp. de enfriador 4,44°C de ET y 35°F de CT

Refrigerante	Capacidad	COP	P. de succión	P. de desc.	Dif. con la T. de desc.	Flujo	Nuevo sobrecalentamiento
	%	%	%	%	°C	%	°C
R134a	100%	100%	100%	100%	0,00	100%	5,0
A1	90%	100%	91%	91%	-3,11	96%	2,3
A2	94%	99%	96%	96%	-3,34	103%	3,8
A3	97%	99%	101%	99%	-3,63	108%	5,0

Como puede observarse a partir de la tabla anterior, las composiciones dadas a conocer en el presente documento, particularmente A3, presentan una buena coincidencia de capacidad y eficiencia con HFC-134a en tales sistemas. Además, el nivel de sobrecalentamiento está a aproximadamente el mismo nivel que para HFC-134a, lo que indica que no se requeriría un cambio del dispositivo de expansión. Presiones y un flujo másico similares permiten el uso del mismo compresor. Una menor temperatura de descarga permite el uso de un intercambiador de calor SL-LL que mejorará adicionalmente la capacidad y eficiencia.

TABLA 3D - Condiciones de temp. de bomba de calor 0°C de ET (5°C de fuente) y 60°C de CT (55°C de sumidero)

Refrigerante	Cap.	Ef.	P. de succión	P. de desc.	Dif. con la T. de desc.	Flujo	Nuevo sobrecalentamiento
	%	%	%	%	°C	%	°C
R134a	100%	100%	100%	100%	0,00	100%	5,0
A1	99%	89%	90%	91%	-5,93	96%	2,4
A2	98%	92%	96%	95%	-6,31	103%	3,9
A3	98%	95%	101%	98%	-6,72	108%	5,1

La tabla anterior ilustra un sistema de calentamiento de agua y bomba de calor (HPWH) doméstico común, que hasta la fecha ha usado frecuentemente R-134a como refrigerante. La tabla anterior representa el rendimiento para un HPWH típico que usa una diferencia de temperatura (TD, *temperature difference*) de 5°C entre las temperaturas de fuente y de evaporación y de sumidero y de condensación respectivamente. Como puede observarse a partir de la tabla anterior, las composiciones dadas a conocer en el presente documento, particularmente A3, presentan una buena coincidencia de capacidad y eficiencia con HFC-134a en tales sistemas. Además, el nivel de sobrecalentamiento está a aproximadamente el mismo nivel que para HFC-134a, lo que indica que no se requeriría un cambio del dispositivo de expansión. Presiones y un flujo másico similares permiten el uso del mismo compresor. Una menor temperatura de descarga permite el uso de un intercambiador de calor SL-LL que mejorará adicionalmente la capacidad y eficiencia.

#### Ejemplo 4 - Métodos y sistemas que usan un intercambiador de calor SL-LL

Este ejemplo ilustra el rendimiento de tres realizaciones dadas a conocer en el presente documento en las que la composición refrigerante es tal como se indica como A1, A2 y A3 en la tabla A y se compara con el uso de tres refrigerantes, concretamente, HFC-134a, HFO-1234yf y HFO-1234ze. El sistema es un sistema de refrigeración por compresión de vapor que tiene un compresor, un evaporador, un condensador, un dispositivo de expansión isentálpico y un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión. El sistema está en forma de un refrigerador doméstico con un volumen de aproximadamente 363,4 litros, y tiene un condensador enfriado por aire y un evaporador de convección forzada. El compresor es un compresor de desplazamiento de 7,5 cc. El sistema usa un intercambiador

de calor SL-LL de tubos capilares que intercambia calor con la tubería de succión de compresor. Sustancialmente se someten a prueba condiciones de funcionamiento estacionarias, con una temperatura ambiental de aproximadamente 32,2°C y una humedad relativa de aproximadamente el 50%. La temperatura de congelador es de aproximadamente -15°C. La temperatura de succión de compresor es de aproximadamente 32,2°C. El sobrecalentamiento del evaporador es de aproximadamente 5°C, y el subenfriamiento del condensador es de aproximadamente 2°C. El GWP, la capacidad (en relación con HFC-134a), la eficiencia (en relación con HFC-134a), el flujo másico (en relación con HFC-134a), la relación de presión de succión:presión de descarga (en relación con HFC-134a) y la temperatura de descarga (en relación con HFC-134a) se observan y se notifican en la tabla 4 a continuación:

TABLA 4

Refrigerante	GWP	Cap.	Ef.	Flujo másico	Pd/Ps	$\Delta T_d$ (°C)
134a	1430	100%	100%	100%	100%	0,0
1234yf (inmediato)	4	107%	102%	129%	88%	-16,7
1234ze (inmediato)	6	70%	101%	76%	107%	-10,9
A1: 1234ze/134a (58/42)	604	90%	101%	96%	101%	-7,1
A2: 134a/1234ze/1234yf(42/48/10)*	604	96%	101%	103%	99%	-8,0
A3: 134a/11234ze/11234yf(42/40/18)*	604	100%	101%	109%	97%	-8,5

\* Composición de referencia

Basándose en la tabla 4 anterior, el 1234yf solo coincide de manera relativamente estrecha con HFC-134a en términos de capacidad y eficiencia, mientras que también produce un valor de GWP excelente. Sin embargo, los solicitantes observan que en tales sistemas el flujo másico es sustancialmente mayor, lo que indica que sería probablemente necesario hacer cambios en el intercambiador de calor SL-LL, y/o el dispositivo de expansión y/o el compresor. Con respecto a HFO-1234ze, este fluido da como resultado una capacidad que es solo el 70% de la capacidad de HFC-134a en condiciones inmediatas. Esto significa que el sistema tendría que modificarse para utilizar un compresor que tiene un desplazamiento aproximadamente un 55% mayor, y la reducción de flujo másico sustancial indica que se requerirían modificaciones sustanciales en el intercambiador de calor de tubos capilares. Además, ni HFO-1234ze ni HFO-1234yf son materiales de Clase 1. Por el contrario, las composiciones A1, A2 y A3 dadas a conocer en el presente documento son a la vez materiales de Clase 1, a pesar de que estén incluidos HFO-1234yf y HFO-1234ze, y cada una coincide también de manera excelente con R-134a en los parámetros de capacidad, eficiencia y flujo másico. Además, cada una de las composiciones dadas a conocer en el presente documento proporciona una relación de compresión reducida y una temperatura de descarga reducida, así como una eficiencia ligeramente mejor que R134a.

Como puede verse en general a partir de la divulgación anterior, muchos de los parámetros de rendimiento del sistema de refrigeración importantes de las composiciones dadas a conocer en el presente documento están relativamente cerca de los parámetros para R-134a. Dado que muchos sistemas de refrigeración existentes se han diseñado para R-134a, o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-134a, los expertos en la técnica apreciarán la ventaja sustancial de un refrigerante de bajo GWP y/o de bajo agotamiento del ozono y/o de Clase 1 que puede usarse como reemplazo para R-134a o refrigerantes similares con modificaciones relativamente mínimas, o sin modificaciones sustanciales, en el sistema. Se contempla que en ciertas realizaciones dadas a conocer en el presente documento se proporcionen métodos de modernización que comprenden reemplazar el refrigerante en un sistema existente por una composición dada a conocer en el presente documento sin modificación y/o reemplazo sustancial de ningunos de los equipos importantes del sistema. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de reemplazo es un reemplazo inmediato en el sentido de que no se requiere ningún rediseño sustancial del sistema y no es necesario reemplazar ningún equipo importante con el fin de dar cabida al refrigerante dado a conocer en el presente documento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un sistema de transferencia de calor que comprende un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión y una composición de: (a) el 42% en peso de HFC-134a; y (b) el 58% en peso de HFO-1234ze.
2. El sistema de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de transferencia de calor es un sistema seleccionado del grupo que consiste en sistemas de acondicionamiento de aire, de refrigeración, de bomba de calor y similares.
- 10 3. El sistema de transferencia de calor según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de transferencia de calor es un sistema de refrigeración que comprende un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión y una composición de: (a) el 42% en peso de HFC-134a; y (b) el 58% en peso de HFO-1234ze; seleccionándose dicho sistema de refrigeración del grupo que consiste en acondicionador de aire estacionario, acondicionador de aire para automóviles, refrigerador/congelador doméstico, enfriador, bomba de calor y máquina expendedora.
- 15 4. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho HFO-1234ze comprende trans-HFO-1234ze.
- 20 5. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho HFO-1234ze consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze.
- 25 6. Uso de una composición en un sistema de transferencia de calor, en el que el sistema de transferencia de calor comprende un intercambiador de calor con tubería de líquido/tubería de succión, y la composición comprende: (a) el 42% en peso de HFC-134a; y (b) el 58% en peso de HFO-1234ze.
7. El uso según la reivindicación 6, en el que dicho HFO-1234ze comprende trans-HFO-1234ze.
8. El uso según la reivindicación 6, en el que dicho HFO-1234ze consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze.
- 30 9. El uso según cualquier de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicho sistema de transferencia de calor es un sistema seleccionado del grupo que consiste en sistemas de acondicionamiento de aire, de refrigeración, de bomba de calor y similares