(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 557 379**

(51) Int. CI.:

C09K 3/30 (2006.01)
C09K 5/04 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C11D 7/28 (2006.01)
C11D 7/50 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11185765 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2487216**

(54) Título: **Composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco**

(30) Prioridad:

10.02.2011 FR 1151077

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2016

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

RACHED, WISSAM y
BOUTIER, JEAN-CHRISTOPHE

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones binarias de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, y su uso, en particular como fluidos de transferencia de calor.

Antecedentes técnicos

Los fluidos a base de compuestos de fluorocarbono se usan ampliamente en los sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, en particular los dispositivos de climatización, bomba de calor, refrigeración o congelación. Estos dispositivos tienen en común que se basan en un ciclo termodinámico que comprende la vaporización del fluido a baja presión (en la que el fluido absorbe calor) ; la compresión del fluido vaporizado hasta una presión elevada ; la condensación del fluido vaporizado en estado líquido a presión elevada (en la que el fluido rechaza calor) ; y la expansión del fluido para terminar el ciclo.

La elección de un fluido de transferencia de calor (que puede ser un compuesto puro o una mezcla de compuestos) va dictada por una parte por las propiedades termodinámicas del fluido, y por otra parte por limitaciones adicionales. Por lo tanto, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado en el entorno. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarburos e hidroclorofluorocarburos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Por lo tanto, a partir de este momento se prefieren por lo general los compuestos no clorados tales como hidroclorofluorocarburos, fluoroéteres y fluoroolefinas.

Sin embargo, es necesario desarrollar otros fluidos de transferencia de calor que presentan un potencial de calentamiento global (GWP) inferior al de los fluidos de transferencia de calor usados en la actualidad, y que presenten rendimientos equivalentes o mejorados.

Se conoce el uso del amoniaco como fluido de transferencia de calor. Sin embargo, a este compuesto se le asocia un cierto número de problemas : una temperatura de salida del compresor muy elevada con respecto a los hidrofluorocarburos , una ausencia de retorno de aceite y la obligación de instalar un separador de aceite ; una carga total permitida sin embargo limitada debido a la toxicidad del producto.

El documento WO 2007/126414 describió un gran número de mezclas de compuestos de transferencia de calor, y en particular mezclas que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y amoniaco. Las únicas composiciones divulgadas de forma específica en este documento y que comprenden estos dos compuestos son composiciones cuaternarias que comprenden dos compuestos complementarios, es decir, difluorometano (HFC-32) y pentafluoroetano (HFC-125), o incluso HFC-32 y trifluoroyodometano.

El documento WO 2008/009928 describe composiciones de transferencia de calor basadas en pentafluoropropeno, tetrafluoropropeno y al menos un compuesto complementario, que puede ser amoniaco.

El documento WO 2008/009922 describe composiciones de transferencia de calor basadas en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), y que pueden comprender, en ciertos modos de realización, HFO-1234yf o amoniaco.

El documento US 2006/0243945 describe un gran número de mezclas de compuestos de transferencia de calor, y en particular mezclas que comprenden HFO-1234yf y al menos otro compuesto elegido entre una lista de compuestos que comprenden amoniaco. Las únicas composiciones divulgadas de forma específica en este documento y que comprenden estos dos compuestos son composiciones cuaternarias que comprenden dos compuestos complementarios, es decir, HFC-32 y trifluoroyodometano.

Sin embargo, todavía existe una necesidad de desarrollar otros fluidos de transferencia de calor que presenten un GWP relativamente bajo, y susceptibles de sustituir a los fluidos de transferencia de calor habituales.

En particular, se desea el desarrollo de otros fluidos de transferencia de calor de bajo GWP que sean casi azeotrópicos, es decir azeotrópicos y / o que presenten buenos rendimientos energéticos con respecto a los fluidos de transferencia de calor habituales (tales como R404A o R410A).

Resumen de la invención

La invención se refiere en primer lugar a una composición binaria de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco.

De acuerdo con un modo de realización, la composición comprende :

- de 1 a un 60 % de amoniaco y de un 40 a un 99 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 5 a un 45 % de amoniaco y de un 55 a un 95 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 15 a un 30 % de amoniaco y de un 70 a un 85 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 18 a un 26 % de amoniaco y de un 74 a un 82 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 21 a un 23 % de amoniaco y de un 77 a un 7 9 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La invención también se refiere al uso de la composición mencionada anteriormente como fluido de transferencia de calor.

De acuerdo con un modo de realización, la composición es casi azeotrópica, preferentemente es azeotrópica.

La invención también se refiere a una composición de transferencia de calor, que comprende la composición mencionada anteriormente así como uno o varios aditivos seleccionados entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes traza, agentes fluorescentes, agentes perfumantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

La invención también se refiere a una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene la composición mencionada anteriormente como fluido de transferencia de calor o que contiene la composición de transferencia de calor mencionada anteriormente.

De acuerdo con un modo de realización, la instalación se elige entre instalaciones de calentamiento móviles o estacionarias mediante bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine, y en particular entre las instalaciones de climatización de automóvil.

La invención también se refiere a un método de calentamiento o de refrigeración de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho método la evaporación de forma sucesiva del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es la composición mencionada anteriormente.

De acuerdo con un modo de realización, se trata de un método de refrigeración de un fluido o un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15 ºC a 15 ºC, y preferentemente de -10 ºC a 10 ºC, de manera más particularmente preferente de -5 ºC a 5 ºC ; o de un método de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30 ºC a 90 ºC, y preferentemente de 35 ºC a 60 ºC, de manera más particularmente preferente de 40 ºC a 50 ºC.

De acuerdo con un modo de realización, se trata de un método de refrigeración de un fluido o un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40 ºC a -10 ºC, y preferentemente de -35 ºC a -25 ºC, de manera más particularmente preferente de -30 ºC a -20 ºC.

De acuerdo con un modo de realización, se trata de un método de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90 ºC, preferentemente superior o igual a 100 ºC o superior o igual a 110 ºC, y preferentemente inferior o igual a 120 ºC.

La invención también se refiere a un método de reducción del impacto ambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho método una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición tal como la que se ha descrito anteriormente.

La invención también se refiere al uso de la composición mencionada anteriormente, como disolvente.

La invención también se refiere al uso de la composición mencionada anteriormente, como agente de expansión.

La invención también se refiere al uso de la composición mencionada anteriormente, como agente de propulsión, preferentemente para un aerosol.

La invención también se refiere al uso de la composición mencionada anteriormente, como agente de limpieza.

La presente invención permite responder a las necesidades experimentadas en el estado de la técnica. Esta proporciona de forma más particular nuevas composiciones de bajo GWP susceptibles de ser usadas (entre otros), fluidos de transferencia de calor, en particular para sustitución de los fluidos de transferencia de calor habituales.

En particular, la invención proporciona composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas.

En ciertos modos de realización, la invención proporciona fluidos de transferencia de calor que presentan de buenos rendimientos energéticos con respecto a los fluidos de transferencia de calor habituales, en particular R404A y R410A.

En ciertos modos de realización, las composiciones de acuerdo con la invención presentan en particular un aumento de la capacidad volumétrica y / o un aumento del coeficiente de rendimiento con respecto a las composiciones del estado de la técnica.

Por último, la invención permite superar parcial o totalmente los problemas asociados tradicionalmente con el amoniaco y que se han enumerado anteriormente.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa los datos de equilibrio de vapor / líquido a 5 ºC de mezclas binarias de HFO-1234yf y de NH_3, poniendo en evidencia la existencia de un azeótropo y de casi azeótropos. La proporción de NH_3 entre 0 y 1 (= 100 %) se representa en el eje de abscisas, y la presión en bares se representa el eje de ordenadas.

Descripción de modos de realización de la invención

La invención se describe ahora con más detalle y de modo no limitante en la descripción que sigue a continuación.

El R404A se refiere una mezcla de un 52 % de 1,1,1-trifluoroetano, de 44 % de pentafluoroetano y de un 4 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano ; y el R410A se refiere a una mezcla de un 50 % de difluorometano y de un 50 % de pentafluoroetano.

Salvo que se menciona lo contrario, en el conjunto de la solicitud, las proporciones de los compuestos indicados se proporcionan en porcentajes de masa.

De acuerdo con la presente solicitud, el potencial de calentamiento global (GWP) se define con respecto al dióxido de carbono y con respecto a una duración de 100 años, de acuerdo con el método indicado en « The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project ».

Por « *compuesto de transferencia de calor* », respectivamente « *fluido de transferencia de calor* » (o fluido refrigerante), se hace referencia a un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber calor al evaporarse a baja temperatura y baja presión y rechazar calor al condensarse a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De manera general, un fluido de transferencia de calor puede comprender un solo compuesto, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

Por « *composición de transferencia de calor* » se hace referencia a una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y opcionalmente uno o varios aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación prevista.

Los aditivos se pueden seleccionar en particular entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes traza, agentes fluorescentes, agentes perfumantes y agentes de solubilización.

El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferentemente como máximo un 5 % en masa en la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, se pueden mencionar en particular nitrometano, ácido ascórbico, ácido tereftálico, azoles tales como tolutriazol o benzotriazol, compuestos fenólicos tales como tocoferol, hidroquinona, t-butil hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, epóxidos (alquilo opcionalmente fluorado o perfluorado o alquenilo o aromático) tales como n-butilglicidil éter, hexanodioldiglicidil éter, aliglicidil éter, butilfenilglicidil éter, fosfitos, fosfonatos, tioles y lactonas.

A modo de lubricantes, en particular se pueden usar aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfa olefinas, polialquen glicoles, ésteres de poliol y / o polivinileteres.

A modo de agentes traza (susceptibles de ser detectados) se pueden mencionar hidrofluorocarburos deuterados o no, hidrocarburos deuterados, perfluorocarburos, fluoroéteres, compuestos bromados, compuestos yodados, alcoholes, aldehídos, cetonas, protóxido de nitrógeno y las combinaciones de los mismos. El agente traza es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

A modo de agentes de su movilización, se pueden mencionar hidrocarburos, dimetiléter, polioxialquilen éteres, amidas, cetonas, nitrilos, clorocarburos, ésteres, lactonas, aril éteres, fluoroéteres y 1,1,1-trifluoroalcanos. El agente de solubilización es diferente del o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

A modo de agentes fluorescentes, se pueden mencionar naftalimidas, perilenos, cumarinas, antracenos, fenantracenos, xantenos, tioxantenos, naftoxanenos, fluoresceínas y los derivados y combinaciones de los mismos.

A modo de agentes perfumantes, se pueden mencionar alquilacrilatos, alilacrilatos, ácidos acrílicos, acrilésteres, alquiléteres, alquilésteres, alquinos, aldehídos, tioles, tioéteres, disulfuros, alilisotiocianatos, ácidos alcanoicos, aminas, norbornenos, derivados de norbornenos, ciclohexeno, compuestos aromáticos heterocíclicos, ascaridol, o-metoxi(metil)-fenol y las combinaciones de los mismos.

El método de transferencia de calor de acuerdo con la invención se basa en el uso de una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor. El método de transferencia de calor puede ser un método de calentamiento o de refrigeración de un fluido o de un cuerpo.

El circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor comprende al menos un evaporador, un compresor, un condensador y una válvula reductora de presión, así como líneas de transporte de fluido de transferencia de calor entre estos elementos. El evaporador y el condensador comprenden un intercambiador de calor que permite un intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y otro fluido o cuerpo.

A modo de compresor, se puede usar en particular un compresor centrífugo de una o varias etapas un minicompresor centrífugo. También se pueden usar los compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor se puede accionar con un motor eléctrico o con una turbina de gas (por ejemplo, alimentada con los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o mediante engranaje.

La instalación puede comprender una turbina para generar electricidad (ciclo de Rankine).

La instalación también puede comprender opcionalmente al menos un circuito de fluido de transferencia de calor usado para transmitir calor (con o sin cambio de estado) entre el circuito de fluido de transferencia de calor y el fluido o cuerpo a calentar o enfriar.

La instalación también puede comprender opcionalmente dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contienen fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor se pueden acoplar entre ellos.

El circuito de compresión de vapor funciona de acuerdo con un ciclo clásico de compresión de vapor. El ciclo comprende el cambio de estado del fluido de transferencia de calor de una fase líquida (o bifásica líquida / vapor) hacia una fase de vapor a una presión relativamente baja, a continuación la compresión del fluido en fase vapor hasta una presión relativamente elevada, el cambio de estado (condensación) del fluido de transferencia de calor de la fase vapor hacia la fase líquida a una presión relativamente elevada, y la reducción de la presión para volver a comenzar el ciclo.

En el caso de un método de refrigeración, el calor obtenido del fluido o del cuerpo que se enfría (directa o indirectamente, a través de un fluido de transferencia de calor) se absorbe por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y esto se produce a una temperatura relativamente baja con respecto al entorno. Los métodos de refrigeración comprenden los métodos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo en vehículos, o estacionarias), de refrigeración y congelación o criogenia.

En el caso de un método de calentamiento, el calor se cede (directa o indirectamente, a través de un fluido de transferencia de calor) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación del mismo, al fluido o al cuerpo que se calienta, y esto se produce a una temperatura relativamente elevada con respecto al entorno. En este caso, la instalación que permite realizar la transferencia de calor se denomina « bomba de calor ».

Es posible usar todo tipo de intercambiador de calor para la realización de los fluidos de transferencia de calor de acuerdo con la invención, y en particular intercambiadores de calor a cocorriente o, preferentemente, intercambiadores de calor a contracorriente.

Los fluidos de transferencia de calor usados en el contexto de la presente invención son composiciones binarias de HFO-1234yf y de NH_3.

Por composición binaria se entiende ya sea una composición que consiste en HFO-1234yf y NH_3 ; ya sea una composición que consiste básicamente en HFO-1234yf y NH_3, pero que puede contener impurezas a razón de menos de un 1 %, preferentemente menos de un 0,5 %, preferentemente menos de un 0,1 %, preferentemente menos de un 0,05 % y preferentemente menos de un 0,01 %.

De acuerdo con modos de realización en particular, la proporción de HFO-1234yf en el fluido de transferencia de calor puede ser : de un 0,1 a un 5 % ; o de un 5 a un 10 % ; o de un 10 a un 15 % o de un 15 a un 20 % ; o de un 20 a un 25 % ; o de un 25 a un 30 % ; o de un 30 a un 35 % ; o de un 35 a un 40 % ; o de un 40 a un 45 % ; o de un 45

a un 50% ; o de un 50 a un 55 % ; o de un 55 a un 60 % ; o de un 60 a un 65 % ; o de un 65 a un 70 % ; o de un 70 a un 75 % ; o de un 75 a un 80 % ; o de un 80 a un 85 % ; o de un 85 a un 90 % ; o de un 90 a un 95 % ; o de un 95 a un 99,9 %.

De acuerdo con modos de realización en particular, la proporción de NH_3 en el fluido de transferencia de calor puede ser: de 0,1 a un 5 % ; o de un 5 a un 10 % ; o de un 10 a un 15 % ; o de un 15 a un 20 % ; o de un 20 a un 25 % ; o de un 25 a un 30 % ; o de un 30 a un 35 % ; o de un 35 a un 40 % ; o de un 40 a un 45 % ; o de un 45 a un 50 % ; o de un 50 a un 55 % ; o de un 55 a un 60 % ; o de un 60 a un 65 % ; o de un 65 a un 70 % ; o de un 70 a un 75 % ; o de un 75 a un 80 % ; o de un 80 a un 85 % ; o de un 85 a un 90 % ; o de un 90 a un 95 % ; o de un 95 a un 99,9 %.

Puede ser preferente no tener una proporción de NH_3 demasiado elevada en la mezcla, en el contexto de un uso como fluido de transferencia de calor, con el fin de evitar un aumento de temperatura demasiado elevado a la salida del compresor.

Entre las composiciones mencionadas anteriormente, ciertas presentan la ventaja de ser azeotrópicas o casi azeotrópicas. Por ejemplo, el azeótropo para la mezcla binaria de HFO-1234yf / NH_3 se obtiene para una proporción de NH_3 de aproximadamente un 23 % (± 2 %), a una temperatura de 5 ºC (± 1 ºC) y a una presión de 7,3 bar (± 1 bar).

Por « *casi azeótropos* » se hace referencia a las composiciones para las que, a temperatura constante, la presión de saturación del líquido y la presión de saturación de vapor son casi idénticas (siendo la diferencia máxima depresión de un 10 %, es decir, de forma ventajosa de un 5 %, con respecto a la presión de saturación de líquido).

Para composiciones « azeotrópicas », a temperatura constante, la diferencia máxima de presión es de aproximadamente un 0 %.

Estos fluidos de transferencia de calor presentan la ventaja de la facilidad de realización. En ausencia de deslizamiento significativo de temperatura, no hay cambio significativo de la composición circulante, y tampoco cambio significativo de la composición en caso de fuga.

Además, se ha encontrado que ciertas composiciones de acuerdo con la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R404A y / o al R410A, en particular para los métodos de refrigeración a temperatura moderada, es decir, aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15 ºC a 15 ºC, preferentemente de -10 ºC a 10 ºC, de manera más particularmente preferente de -5 ºC a 5 ºC (de forma ideal aproximadamente 0 ºC). A este respecto, son particularmente preferentes las composiciones para las que la proporción de NH_3 es superior o igual a un 15 %, en particular las composiciones que tienen una proporción de NH_3 de un 15 a un 30 %, preferentemente de un 18 a un 26 %.

Del mismo modo se ha encontrado que ciertas composiciones de acuerdo con la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R410A, en particular para los métodos de calentamiento temperatura moderada, es decir, aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado éste 30 ºC a 80 ºC, y preferentemente de 35 ºC a 55 ºC, de manera más particularmente preferente de 40 ºC a 50 ºC (de forma ideal aproximadamente 45 ºC). A este respecto, son particularmente preferentes las composiciones para las que la proporción de NH_3 es superior o igual a un 15 %, en particular las composiciones que tienen una proporción de NH_3 de un 20 a un 30 %.

En los métodos de « refrigeración o calentamiento a temperatura moderada » mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferentemente de -20 ºC a 10 ºC, en particular de -15 ºC a 5 ºC, de manera más particularmente preferente de -10 ºC a 0 ºC y por ejemplo de aproximadamente -5 ºC; y la temperatura del inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor al condensador es preferentemente de 25 ºC a 90 ºC, en particular de 30 ºC a 70 ºC, de manera más particularmente preferente de 35 ºC a 55 ºC y por ejemplo de aproximadamente 50 ºC. Estos métodos pueden ser métodos de refrigeración, climatización o calentamiento.

Ciertas composiciones también son apropiadas para los métodos de calentamiento a alta temperatura, es decir, aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90 ºC, por ejemplo superior o igual a 100 ºC o superior o igual a 110 ºC, y preferentemente inferior o igual a 120 ºC.

Del mismo modo se ha encontrado que ciertas composiciones de acuerdo con la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R404A, en particular para los métodos de refrigeración a baja temperatura, es decir, aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40 ºC a -10 ºC, y preferentemente de -35 ºC a -25 ºC, de manera más particularmente preferente de -30 ºC a -20 ºC (de forma ideal aproximadamente -25 ºC). A este respecto, son particularmente preferentes las composiciones para las que la proporción de NH_3 es superior o igual a un 15 %, en particular las composiciones que tiene en una proporción de NH_3 de un 18 a un 24 %.

En los métodos de « refrigeración a baja temperatura » mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor al evaporador es preferentemente de -45 ºC a -15 ºC, en particular de -40 ºC a -

20 ºC, de manera más particularmente preferente de -35 ºC a -25 ºC y por ejemplo de aproximadamente -30 ºC ; y la temperatura del inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor al condensador es preferentemente de 25 ºC a 80 ºC, en particular de 30 ºC a 60 ºC, de manera más particularmente preferente de 35 ºC a 55 ºC y por ejemplo de aproximadamente 40 ºC.

De forma más general, las composiciones de acuerdo con la invención pueden servir para sustituir cualquier fluido de transferencia de calor en todas las aplicaciones de transferencia de calor, y por ejemplo en la climatización de automóviles. Por ejemplo, las composiciones de acuerdo con la invención pueden servir para sustituir :

- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) ;
- 1,1-difluoroetano (R152a) ;
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa) ;
- las mezclas de pentafluoroetano (R125), de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) y de isobutano (R600a), es decir, los R422 ;
- clorodifluorometano (R22) ;
- la mezcla de un 51,2 % de cloropentafluoroetano (R115) y de un 48,8 % de clorodifluorometano (R22), es decir, el R502 ;
- cualquier hidrocarburo ;
- la mezcla de un 20 % de difluorometano (R32), de un 40 % de pentafluoroetano (R125) y de un 40 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir, el R407A ;
- la mezcla de un 23 % de difluorometano (R32), de un 25 % de pentafluoroetano (R125) y de un 52 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir, el R407C ;
- la mezcla de un 30 % de difluorometano (R32), de un 30 % de pentafluoroetano (R125) y de un 40 % de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir, el R407F;
- R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) ;
- R1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden ser útiles como agente de expansión, agente de propulsión (por ejemplo para un aerosol), agente de limpieza o disolvente, además de su uso como fluidos de transferencia de calor.

Como agente de propulsión, las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar solas o en combinación con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferentemente consiste en, una composición de acuerdo con la invención. La sustancia activa que se debe proyectar se puede mezclar con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición a proyectar. Preferentemente, la composición a proyectar es un aerosol.

Como agente de expansión, las composiciones de acuerdo con la invención pueden estar comprendidas en una composición de expansión, que comprende preferentemente uno o varios compuestos distintos susceptibles de reaccionar y formar una espuma o estructura celular en las condiciones apropiadas, tal como no conoce el experto en la materia.

En particular, la invención propone un método de preparación de un producto termoplástico expandido que comprende en primer lugar la preparación de una composición polimérica de expansión. Por lo general, la composición polimérica de expansión se prepara plastificando una resina del polímero y mezclando los compuestos de una composición de agente de expansión a una presión inicial. La plastificación de la resina de polímero se puede realizar bajo el efecto del calor, calentando la resina de polímero para ablandarla lo suficiente como para mezclar una composición de agente de expansión. Por lo general, la temperatura de plastificación es cercana a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de fusión para los polímeros cristalinos.

Otros usos de las composiciones de acuerdo con la invención comprenden los usos como disolventes, agentes de limpieza u otros. Por ejemplo, se pueden mencionar desengrasado con vapor, limpieza de precisión, limpieza de circuitos electrónicos, limpieza en seco, limpieza abrasiva, disolventes para el depósito de lubricantes y agentes deliberación, y otros tratamientos de disolvente o de superficie.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 - composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas

Una celda al vacío equipada con un tubo de zafiro se enfría a 5 ºC con un baño de aceite. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, la celda se carga con HFO-1234yf, y se registra la presión a la que se alcanza el equilibrio. Una cantidad de NH_3 se introduce en la celda, y el contenido se mezcla con el fin de acelerar la llegada al equilibrio. En el equilibrio, se toma una cantidad mínima de la muestra de la fase gaseosa y de la fase líquida para un análisis mediante cromatografía en fase gaseosa con un detector térmico.

Los datos de equilibrio obtenidos con diferentes composiciones de HFO-1234yf y de NH_3 se representan en la figura 1.

Ejemplo 2 - estudio de los rendimientos

La ecuación de RK-Soave se usa para el cálculo de densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio del líquido y vapor de las mezclas. El uso de esta ecuación necesita el conocimiento de las propiedades de los cuerpos puros usados en las mezclas en cuestión y también los coeficientes de interacción para cada binario.

Los datos disponibles para cada cuerpo puro son la temperatura de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica, la curva de presión en función de la temperatura a partir del punto de ebullición hasta el punto crítico, las densidades de líquido saturado y de vapor saturado en función de la temperatura.

Los datos con respecto al amoniaco se publican en el ASHRAE Handbook 2005, capítulo 20 y también están disponibles en Refrop (Software desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los fluidos refrigerantes).

Los datos de la curva de temperatura-presión del HFO-1234yf se miden con el método estático. La temperatura crítica y la presión crítica se miden con un calorímetro C80 comercializado por Setaram.

La ecuación de RK-Soave usa coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en las mezclas. Los coeficientes se calculan en función de las datos experimentales de equilibrio del líquido y vapor.

Para la evaluación de los rendimientos energéticos, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador, un condensador, un compresor y una válvula reductora de presión.

El coeficiente de rendimiento (COP) se define como la potencia útil proporcionada por el sistema con respecto a la potencia útil proporcionada o consumida por el sistema.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz (COPLorenz) es un coeficiente de rendimiento de referencia. Este es función de las temperaturas y se usa para comparar los COP de diferentes fluidos.

El coeficiente de rendimiento de Lorenz se define como sigue a continuación (las temperaturas T están en K) :

$$T_{media}^{condensador} = T_{entrada}^{condensador} - T_{salida}^{condensador}$$

$$T_{media}^{evaporador} = T_{salida}^{evaporador} - T_{entrada}^{evaporador}$$

El COP de Lorenz en el caso de aire acondicionado y de refrigeración es :

$$COPlorenz = \frac{T_{media}^{evaporador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

El COP de Lorenz en el caso de calentamiento es :

$$COPlorenz = \frac{T_{media}^{condensador}}{T_{media}^{condensador} - T_{media}^{evaporador}}$$

Para cada composición, el coeficiente de rendimiento del ciclo de Lorenz se calcula en función de las temperaturas correspondientes.

En las tablas que siguen a continuación, « T » se refiere a la temperatura, « P » se refiere a la presión, « % de CAP » se refiere a la capacidad volumétrica del fluido con respecto al fluido de referencia indicado en primera línea, « %

de COP/COPLorenz » se refiere a la proporción del COP del sistema con respecto al COP del ciclo de Lorenz que corresponde y « deslizamiento » se refiere a la variación de temperatura en el transcurso del evaporador a presión constante.

Para la evaluación de los rendimientos energéticos de la bomba de calor, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador, condensador e intercambiador interno, un compresor de tornillo y una válvula reductora de presión.

El sistema funciona con 5 ºC de sobrecalentamiento. La temperatura de evaporación es de -5 ºC y la temperatura de condensación es de 50 ºC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1 que sigue a continuación.

%		T entrada evaporador (ºC)	T salida compresor (ºC)	T entrada válvula r eductora de presión (ºC)	P evaporador (bares)	P condensador (bares)	Tasa de compresión (p/p)	Deslizamiento (evaporador)	Rendimiento del compresor	% de CAP	% de COP / COPLorenz	P saturación líquido	P saturación va por	Diferencia de P (%)
R410A		-5	91	48,0	6,8	30,7	4,5	0,07	79,4	100	58	6,8	6,8	0
HFO-1234yf	NH_3													
85	15	-7	100	48,3	4,7	26,5	5,6	1,82	74,8	81	59	4,7	4,4	7
82	18	-6	102	48,3	4,9	26,9	5,4	0,76	75,7	88	60	4,9	4,8	3
81	19	-5	102	48,3	5,0	27,0	5,4	0,49	75,9	90	60	5,0	4,9	2
80	20	-5	103	48,3	5,0	27,1	5,4	0,27	76,1	91	60	5,0	5,0	1
79	21	-5	104	48,3	5,1	27,1	5,3	0,11	76,2	93	61	5,1	5,1	0
78	22	-5	105	48,3	5,1	27,2	5,3	0,02	76,2	94	61	5,1	5,1	0
77	23	-5	107	48,3	5,1	27,2	5,3	0,01	76,2	95	61	5,1	5,1	0
76	24	-5	108	48,3	5,1	27,2	5,4	0,14	76,1	95	61	5,1	5,0	1
75	25	-5	111	48,3	5,0	27,2	5,4	0,46	75,8	95	61	5,0	4,9	2
74	26	-6	113	48,3	4,9	27,3	5,5	0,79	75,4	94	61	4,9	4,8	3
70	30	-7	123	48,3	4,7	27,2	5,8	2,00	74,1	92	60	4,7	4,4	8
65	35	-8	134	48,3	4,5	27,2	6,1	3,25	72,7	91	60	4,5	3,9	12
60	40	-9	145	48,3	4,3	27,1	6,3	4,17	71,4	90	60	4,3	3,7	16
50	50	-10	164	48,2	4,1	26,9	6,6	4,82	69,4	88	60	4,2	3,4	20
40	60	-9	181	48,2	3,9	26,7	6,8	4,31	68,0	87	59	4,3	3,3	23
20	80	-7	198	48,1	3,7	25,1	6,8	2,27	68,2	86	60	4,3	3,4	21
10	90	-6	193	48,0	3,6	23,2	6,4	1,13	70,6	86	62	4,0	3,5	14

Tabla 1 - calentamiento a temperatura moderada, rendimientos energéticos

Para la evaluación de los rendimientos energéticos de la refrigeración a temperatura moderada, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador, condensador e intercambiador interno, un compresor de tornillo y una válvula reductora de presión.

El sistema funciona con 5 ºC de sobrecalentamiento. La temperatura de evaporación es de -5 ºC y la temperatura de condensación es de 50 ºC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2 que sigue a continuación.

%		T entrada evaporador (ºC)	T salida compresor (ºC)	T entrada válvula reductora de presión (ºC)	P evaporador (bares)	P condensador (bares)	Tasa de compresión (p/p)	Deslizamiento (evaporador)	Rendimiento del compresor	% de CAP	% de COP / COPLorenz	P saturación líquido	P saturación va por	Diferencia de P (%)
R404A		-5	69	48,1	5,1	23,1	4,5	0,35.	79,4	100	47	5,1	5,0	2
R410A		-5	91	48,0	6,8	30,7	4,5	0,07	79,4	151	50	6,8	6,8	0
HFO-1234yf	NH_3													
85	15	-7	100	48,3	4,7	26,5	5,6	1,82	74,8	122	50	4,7	4,4	7
82	18	-6	102	48,3	4,9	26,9	5,4	0,76	75,7	132	51	4,9	4,8	3
81	19	-5	102	48,3	5,0	27,0	5,4	0,49	75,9	135	52	5,0	4,9	2
80	20	-5	103	48,3	5,0	27,1	5,4	0,27	76,1	138	52	5,0	5,0	1
79	21	-5	104	48,3	5,1	27,1	5,3	0,11	76,2	140	53	5,1	5,1	0
78	22	-5	105	48,3	5,1	27,2	5,3	0,02	76,2	142	53	5,1	5,1	0
77	23	-5	107	48,3	5,1	27,2	5,3	0,01	76,2	143	53	5,1	5;1.	0
76	24	-5	108	48,3	5,1	27,2	5,4	0,14	76,1	144	53	5,1	5,0	1
75	25	-5	111	48,3	5,0	27,2	5,4	0,46	75,8	143	53	5,0	4,9	2
74	26	-6	113	48,3	4,9	27,3	5,5	0,79	75,4	142	52	4,9	4,8	3
70	30	-7	123	48,3	4,7	27,2	5,8	2,00	74,1	140	52	4,7	4,4	8
65	35	-8	134	48,3	4,5	27,2	6,1	3,25	72,7	137	51	4,5	3,9	12
60	40	-9	145	48,3	4,3	27,1	6,3	4,17	71,4	135	51	4,3	3,7	16
50	50	-10	164	48,2	4,1	26,9	6,6	4,82	69,4	133	51	4,2	3,4	20
40	60	-9	181	48,2	3,9	26,7	6,8	4,31	68,0	132	50	4,3	3,3	23
20	80	-7	198	48,1	3,7	25,1	6,8	2,27	68,2	131	51	4,3	3,4	21
10	90	-6	193	48,0	3,6	23,2	6,4	1,13	70,6	130	53	4,0	3,5	14

Tabla 2 - refrigeración a temperatura moderada, rendimientos energéticos

Para la evaluación de los rendimientos energéticos en un método de refrigeración a temperatura moderada, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador, condensador e intercambiador interno, una válvula reductora de presión y un compresor de rendimiento isentrópico de un 60 %.

El sistema funciona con 15 ºC de sobrecalentamiento. La temperatura de evaporación es de -30 ºC y la temperatura de condensación es de 40 ºC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3 que sigue a continuación.

%		T entrada evaporador (ºC)	T salida compresor (ºC)	T entrada válvula reductora de presión (ºC)	P evaporador (bares)	P condensador (bares)	Tasa de compresión (p/p)	Deslizamiento (evaporador)	% de CAP	% de COP / COPLorenz
R404A		-30	93	33	2,0	18,3	9,0	0,46	100	36
HFO-1234yf	NH_3									
95	5	-33	119	34	1,2	17,5	14,2	3,21	72	38
90	10	-33	134	34	1,5	19,6	13,3	2,94	90	38
85	15	-31	145	35	1,7	20,6	12,3	1,19	108	39
82	18	-30	152	35	1,8	20,8	11,8	0,30	116	40
81	19	-30	154	35	1,8	20,9	11,8	0,11	118	40
80	20	-30	156	35	1,8	20,9	11,7	0,01	120	40
79	21	-30	159	35	1,8	21,0	11,8	0,08	121	40
78	22	-30	163	35	1,8	21,0	12,0	0,38	120	40
77	23	-31	167	35	1,7	21,0	12,2	0,68	119	40
76	24	-31	171	35	1,7	21,0	12,4	0,98	118	40
75	25	-31	174	35	1,7	21,0	12,5	1,27	117	40
74	26	-32	178	35	1,7	21,0	12,7	1,54	117	40
70	30	-33	192	35	1,6	21,0	13,3	2,51	114	40
65	35	-33	208	35	1,5	21,0	13,9	3,41	112	41
60	40	-34	222	35	1,4	20,9	14,5	3,90	110	41
50	50	-34	249	35	1,4	20,8	15,2	3,93	108	41
40	60	-33	271	34	1,3	20,6	15,8	3,33	107	41
30	70	-33	290	34	1,3	20,3	15,9	2,51	106	41
20	80	-32	303	34	1,2	19,4	15,6	1,65	106	42
10	90	-31	307	34	1,2	17,9	14,7	0,81	105	42

Tabla 3 - refrigeración a temperatura moderada, rendimientos energéticos

REIVINDICACIONES

1. Composición binaria de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y amoniaco.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende :

- de 1 a un 60 % de amoniaco y de un 40 a un 99 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 5 a un 45 % de amoniaco y de un 55 a un 95 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 15 a un 30 % de amoniaco y de un 70 a un 85 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 18 a un 26 % de amoniaco y de un 74 a un 82 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ;
- preferentemente de un 21 a un 23 % de amoniaco y de un 77 a un 7 9 % de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

3. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, como fluido de transferencia de calor.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la composición es casi azeotrópica, preferentemente es azeotrópica.

5. Composición de transferencia de calor, que comprende la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 así como uno o varios aditivos seleccionados entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes traza, agentes fluorescentes, agentes perfumantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

6. Instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor de acuerdo con la reivindicación 5.

7. Instalación de acuerdo con la reivindicación 6, elegida entre instalaciones de calentamiento móviles o estacionarias mediante bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine, y en particular entre las instalaciones de climatización de automóviles.

8. Método de calentamiento o de refrigeración de un fluido o de un cuerpo por medio de un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor, comprendiendo dicho método la evaporación de forma sucesiva del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en el que el fluido de transferencia de calor es una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, que es un método de refrigeración de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15 ºC a 15 ºC, y preferentemente de -10 ºC a 10 ºC, de manera más particularmente preferente de -5 ºC a 5 ºC; o que es un método de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30 ºC a 90 ºC, y preferentemente de 35 ºC a 60 ºC, de manera más particularmente preferente de 40 ºC a 50 ºC.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 8, que es un método de refrigeración de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40 ºC a -10 ºC, y preferentemente de -35 ºC a -25 ºC, de manera más particularmente preferente de -30 ºC a -20 ºC.

11. Método de acuerdo con la reivindicación 8, que es un método de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90 ºC, preferentemente superior o igual a 100 ºC o superior o igual a 110 ºC, y preferentemente inferior o igual a 120 ºC.

12. Método de reducción del impacto ambiental de una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor inicial, comprendiendo dicho método una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia final, presentando el fluido de transferencia final un GWP inferior al del fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2.

13. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, como disolvente.

14. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, como agente de expansión.

15. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, como agente de propulsión, preferentemente para un aerosol.

16. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, como agente de limpieza.

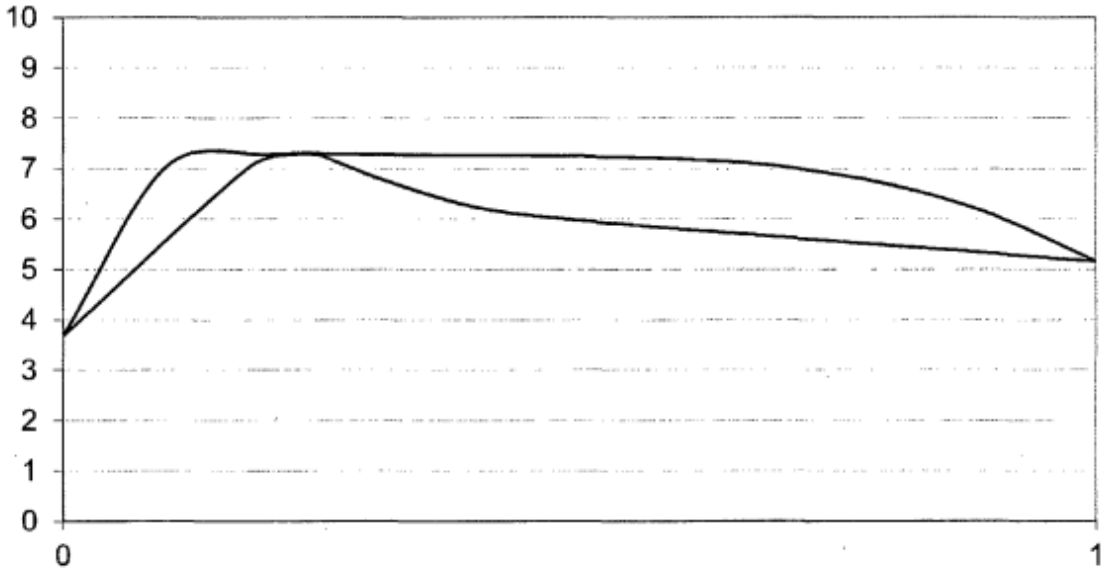

Fig. 1