

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 807**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30	(2006.01)
C09K 5/04	(2006.01)
C08J 9/14	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)
C11D 7/50	(2006.01)
C11D 7/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2012 PCT/FR2012/050499**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2012 E 12714762 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2694612**

54 Título: **Composiciones que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno y amoníaco**

30 Prioridad:

08.04.2011 FR 1153071

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

24.08.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**RACHED, WISSAM y
BOUTIER, JEAN-CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 630 807 T3

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

DESCRIPCION

Composiciones que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno y amoníaco

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno y su uso, principalmente como fluidos de transferencia de calor.

Antecedentes de la técnica

10 Los fluidos a base de compuestos fluorocarbonados se utilizan ampliamente en los sistemas de transferencia de calor por compresión de vapor, principalmente los dispositivos de climatización, bomba de calor, refrigeración o congelación. Estos dispositivos tienen en común que se fundamentan 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 líquido a presión elevada (en la que el fluido desprende calor); y la expansión del fluido para terminar el ciclo.

15 La elección de un fluido de transferencia de calor (que puede ser un compuesto puro o una mezcla de compuestos) está dictada por una parte, por las propiedades termodinámicas del fluido, y por otra parte por las restricciones suplementarias. Así, un criterio particularmente importante es el del impacto del fluido considerado sobre el medioambiente. En particular, los compuestos clorados (clorofluorocarburos e hidrocloreofluorocarbonos) presentan la desventaja de dañar la capa de ozono. Por lo tanto actualmente se prefieren generalmente los compuestos no clorados como los hidrofluorocarburos, los fluoroéteres y las fluoroolefinas.

20 Sin embargo es necesario poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés) inferior al de los fluidos de transferencia de calor utilizados actualmente, y que presenten rendimientos equivalentes o mejorados.

25 La utilización del amoníaco como fluido de transferencia de calor es conocida. Sin embargo un cierto número de problemas está asociado a este compuesto: 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 autorizada a veces limitada debido a la toxicidad del producto.

30 El documento US 2008/0069177 describe un gran número de mezclas de compuestos de transferencia de calor, y principalmente mezclas que comprenden 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf) así como otras mezclas que comprenden amoníaco. Estas últimas son más precisamente: una composición binaria 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) / amoníaco; dos composiciones ternarias difluorometano (HFC-32) / amoníaco / HFO-1225ye y HFO-1225ye / pentafluoroetano (HFC-125) / amoníaco; y tres composiciones cuaternarias HFC-32 / amoníaco / HFO-1225ye / CF₃I, HFC-32 / amoníaco / 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) / CF₃I y HFC-1225ye / HFC-32 / HFC-125 / amoníaco.

El documento WO 2008/033570 contiene una enseñanza similar al del documento US 2008/0069177.

35 El documento WO2007/126414 hace referencia principalmente a composiciones destinadas a utilizarse en sistemas de transferencia de calor que comprenden amoníaco y bien 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), bien 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) . Igualmente se mencionan otras composiciones en este documento, algunas de las cuales comprenden 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf) y al menos otro compuesto.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de poner a punto otros fluidos de transferencia de calor que presenten un GWP relativamente bajo, y susceptibles de reemplazar los fluidos de transferencia de calor habituales.

40 En particular, es deseable poner a punto otros fluidos de transferencia de calor de bajo GWP que sean casi-azeotrópicos incluso azeotrópicos y/o que presenten buenos rendimientos energéticos con respecto a fluidos de transferencia de calor habituales (tal como el R404A o el R410A).

Sumario de la invención

En primer lugar la invención se refiere a una composición que comprende 3,3,3-trifluoropropeno y amoníaco.

45 Según un modo de realización, el 3,3,3-trifluoropropeno y el amoníaco representan al menos 95%, preferiblemente al menos 99%, de manera más particularmente preferida al menos 99,9% de la composición.

Según un modo de realización, la composición comprende:

- de 10 a 70% de amoníaco y de 30 a 90% de 3,3,3-trifluoropropeno;
 - preferiblemente de 20 a 50% de amoníaco y de 50 a 80% de 3,3,3-trifluoropropeno, o de 15 a 35% de amoníaco y de 65 a 85% de 3,3,3-trifluoropropeno;
- 50

- de manera más particularmente preferida de 20 a 35% de amoníaco y de 65 a 80% de 3,3,3-trifluoropropeno; y
- de manera aún más particularmente preferida de 25 a 35% de amoníaco y de 65 a 75% de 3,3,3-trifluoropropeno.

5 Igualmente la invención se refiere a la utilización de la composición según la invención, como fluido de transferencia de calor.

Según un modo de realización, la composición es casi azeotrópica, preferiblemente es azeotrópica.

10 Igualmente la invención se refiere a una composición de transferencia de calor, que comprende la composición según la invención así como uno o varios aditivos seleccionados entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.

Igualmente la invención se refiere a una instalación de transferencia de calor que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición según la invención como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor tal como se ha descrito anteriormente.

15 Según un modo de realización, la instalación se selecciona entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine, y principalmente entre las instalaciones de climatización automóbiles.

20 Igualmente la invención se refiere a un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento 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 procedimiento sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de transferencia de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, donde el fluido de transferencia de calor es una composición según la invención.

25 Según un modo de realización, este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, donde la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C; o es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, donde la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 90°C, y preferiblemente de 35°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C.

Según un modo de realización, este procedimiento es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, donde la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C.

30 Según un modo de realización, este procedimiento es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, donde la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90°C, preferiblemente superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.

35 Igualmente la invención se refiere a un procedimiento de reducción del impacto medioambiental 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 procedimiento una etapa de sustitución del fluido de transferencia de calor inicial en el circuito de compresión de vapor por un fluido de transferencia de calor final, presentando el fluido de transferencia de calor final un GWP inferior al fluido de transferencia de calor inicial, donde el fluido de transferencia de calor final es una composición de la invención.

Igualmente la invención se refiere a la utilización de la composición según la invención, como disolvente.

40 Igualmente la invención se refiere a la utilización de la composición según la invención, como agente de expansión.

Igualmente la invención se refiere a la utilización de la composición según la invención, como agente de propulsión, preferiblemente para un aerosol.

Igualmente la invención se refiere a la utilización de la composición según la invención, como agente de limpieza.

45 La presente invención permite satisfacer las necesidades expuestas en el estado de la técnica. Más particularmente proporciona nuevas composiciones con bajos GWP susceptibles de ser utilizadas (entre otros) como fluidos de transferencia de calor, principalmente reemplazando fluidos de transferencia de calor habituales.

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

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

En algunos modos de realización, las composiciones según la invención presentan principalmente una capacidad volumétrica mejorada y/o un coeficiente de rendimiento mejorado con respecto a las composiciones del estado de la técnica.

5 Finalmente, la invención permite solventar parcialmente o totalmente los problemas asociados tradicionalmente al amoníaco y listados anteriormente.

Breve descripción de la figuras

La figura 1 representa los datos de equilibrio de vapor/líquido a 5°C de mezclas binarias de HFO-1243zf y NH₃, poniendo de manifiesto la existencia de un azeótropo y de casi azeótropos. La proporción de NH₃ entre 0 y 1 (=100%) está representada en abscisas, y la presión en bar está representada en ordenadas.

10 Descripción de modos de realización de la invención

La invención se describe ahora más en detalle y de manera no limitativa en la descripción que sigue.

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

15 Salvo que se mencione lo contrario, en el conjunto de la solicitud, las proporciones de los compuestos indicados vienen dados en porcentajes máxicos.

Según 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, según 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".

20 Por "compuesto de transferencia de calor", respectivamente "fluido de transferencia de calor" (o fluido refrigerante), se entiende un compuesto, respectivamente un fluido, susceptible de absorber calor evaporándose a baja temperatura y baja presión y de desprender calor al condensar a alta temperatura y alta presión, en un circuito de compresión de vapor. De manera general, un fluido de transferencia de calor puede comprender uno solo, dos, tres o más de tres compuestos de transferencia de calor.

25 Por "composición de transferencia de calor" se entiende una composición que comprende un fluido de transferencia de calor y ocasionalmente uno o varios aditivos que no son compuestos de transferencia de calor para la aplicación pretendida.

Los aditivos pueden seleccionarse principalmente entre lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes y agentes de solubilización.

Preferiblemente, la composición comprende un fluido de transferencia de calor y al menos un lubricante.

30 A título de lubricantes se pueden utilizar principalmente aceites de origen mineral, aceites de silicona, parafinas de origen natural, naftalenos, parafinas sintéticas, alquilbencenos, poli-alfa olefinas, glicoles de polialqueno, aceites fluorados y/o clorados de tipo fluorados aromáticos de 1 a 4 grupos aromáticos, perfluorocarbonos o perfluoropoliéteres, ésteres de poliol y/o éteres de polivinilo.

Son preferidos los glicoles de polialqueno.

35 En general, el glicol de polialqueno apropiado para ser utilizado en el marco de la invención comprende de 5 a 50 unidades de oxialquilenos repetidos, conteniendo cada una de 1 a 5 átomos de carbono.

El glicol de polialqueno puede ser lineal o ramificado. Puede tratarse de un homopolímero o de un copolímero de 2, 3 o más de 3 grupos seleccionados entre los grupos oxietileno, oxipropileno, oxibutileno, oxipentileno y sus combinaciones.

40 Los glicoles de polialqueno preferidos comprenden al menos 50% de grupos oxipropilenos.

45 En el documento US 4.971.712 se describen los glicoles de polialqueno apropiados. Otros glicoles de polialqueno apropiados son los glicoles de polialqueno que presentan grupos hidroxilos en cada extremo, como los descritos en el documento US 4.755.316. Otros glicoles de polialqueno apropiados son los glicoles de polialqueno que presentan un extremo hidroxilo sustituido. El grupo hidroxilo puede estar coiffé con un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono (y que contiene opcionalmente uno o varios heteroátomos como el nitrógeno), o un grupo fluoroalquilo que contiene heteroátomos como el nitrógeno, o un grupo fluoroalquilo como se describe en el documento US 4.975.212, u otros grupos similares.

Cuando los dos extremos hidroxilos del glicol de polialqueno están derivatizados, se puede utilizar el mismo grupo extremo o una combinación de dos grupos distintos.

Los grupos hidroxilos terminales pueden estar derivatizados también formando un éster con un ácido carboxílico, como se describe en el documento US 5.008.028. El ácido carboxílico puede estar igualmente fluorado.

5 Cuando los dos extremos del glicol de polialqueno están derivatizados, uno u otro puede estarlo con un éster, o bien un extremo puede estar derivatizado como un éster y el otro extremo estar libre o estar derivatizado con uno de los grupos alquilos, heteroalquilos o fluoroalquilos mencionados anteriormente.

10 Los glicoles de polialqueno utilizables como aceites de lubricación y disponibles en el mercado son por ejemplo los aceites Goodwrench de General Motors, MOPAR-56 de Daimler-Chrysler, Zerol de Shrieve Chemical Products, Planetelf PAG de Total y Daphne Hermetic PAG de Itemitsu. Otros polialqueno-glicoles apropiados están fabricados por Dow Chemical y Denso. Igualmente se pueden citar los aceites fabricados por Fuchs y principalmente el aceite RENISO PG 68/NH3.

Aceites fluorados y/o clorados utilizables como aceites de lubricación y disponibles en el mercado son por ejemplo los perfluorocarbonos o los perfluoropoliéteres, principalmente el Krytox de Dupont, Fomblin de Solvay Solexis, Demnum de Daikin, los oligómeros de trifluorocloroetileno.

15 La viscosidad del polialqueno-glicol puede ser por ejemplo de 1 a 1000 centistokes a 40°C, preferiblemente de 10 a 200 centistokes a 40°C y de manera más particularmente preferida de 30 a 80 centistokes a 40°C.

La viscosidad se determina según los grados ISO de viscosidad, conforme a la norma ASTM D2422.

El aceite comercializado por Denso bajo el nombre de ND8, que presenta una viscosidad de 46 centistokes, es particularmente apropiado.

20 El o los estabilizantes, cuando están presentes, representan preferiblemente como máximo 5% en masa de la composición de transferencia de calor. Entre los estabilizantes, se pueden citar principalmente el nitrometano, el ácido ascórbico, el ácido tereftálico, los azoles como el tolutriazol o el benzotriazol, los compuestos fenólicos como el tocoferol, la hidroquinona, la t-butil-hidroquinona, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, los epóxidos (alquil opcionalmente fluorado o perfluorado o alquénil o aromático) como los n-butilglicidil-éter, hexanodioldiglicidil-éter, alilglicidil-éter, butilfenilglicidil-éter, los fosfitos, los fosfonatos, los tioles y las lactonas.

25 A título de agentes marcadores (susceptibles de ser detectados) se pueden citar los hidrofluorocarburos deuterados o no, los hidrocarburos deuterados, los perfluorocarburos, los fluoroéteres, los compuestos bromados, los compuestos yodados, los alcoholes, los aldehídos, las cetonas, el protóxido de nitrógeno y sus combinaciones. El agente marcador es diferente de o de los compuestos de transferencia de calor que componen el fluido de transferencia de calor.

30 A título de agentes de solubilización, se pueden citar los hidrocarburos, el dimetiléter, los éteres de polioxialquilenos, las amidas, las cetonas, los nitrilos, los clorocarburos, los ésteres, las lactonas, los aril-éteres, los fluoroéteres y los 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.

35 A título de agentes fluorescentes, se pueden citar las naftalimidias, los perilenos, las cumarinas, los antracenos, los fenantracenos, los xantenos, los tioxantenos, los naftoxantenos, las fluoresceínas y los derivados y sus combinaciones.

40 A título de agentes odorantes, se pueden citar los alquilacrilatos, los alilacrilatos, los ácidos acrílicos, los acrilésteres, los alquiléteres, los alquilésteres, los alquinos, los aldehídos, los tioles, los tioéteres, los disulfuros, los alilisotiocianatos, los ácidos alcanóicos, las aminas, los norbornenos, los derivados de norbornenos, el ciclohexeno, los compuestos aromáticos heterocíclicos, el ascaridol, el o-metoxi(metil)-fenol y sus combinaciones.

El procedimiento de transferencia de calor según la invención se basa en la utilización de una instalación que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor. El procedimiento de transferencia de calor puede ser un procedimiento de calentamiento o de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo.

45 El circuito de compresión de vapor que contiene un fluido de transferencia de calor comprende al menos un evaporador, un compresor, un condensador y un regulador 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.

50 A título de compresor, se puede utilizar principalmente un compresor centrífugo de una o varias etapas o un mini-compresor centrífugo. También se pueden utilizar los compresores rotativos, de pistón o de tornillo. El compresor puede estar movido por un motor eléctrico o por una turbina de gas (por ejemplo alimentada por los gases de escape de un vehículo, para las aplicaciones móviles) o por engranaje.

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

Igualmente la instalación puede comprender opcionalmente al menos un circuito de fluido caloportador utilizado para transmitir el 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.

- 5 Igualmente la instalación puede comprender opcionalmente dos circuitos de compresión de vapor (o más), que contiene fluidos de transferencia de calor idénticos o distintos. Por ejemplo, los circuitos de compresión de vapor pueden estar acoplados entre ellos.

10 El circuito de compresión de vapor funciona según 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 vapor a una presión relativamente baja, luego 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.

15 En el caso de un procedimiento de enfriamiento, el calor proveniente del fluido o del cuerpo que se enfría (directamente o indirectamente, vía un fluido caloportador) es absorbido por el fluido de transferencia de calor, durante la evaporación de este último, y esto a una temperatura relativamente baja con respecto al entorno. Los procedimientos de enfriamiento comprenden los procedimientos de climatización (con instalaciones móviles, por ejemplo en vehículos, o estacionarias), de refrigeración y de congelación o de criogenia.

20 En el caso de un procedimiento de calentamiento, se cede calor (directamente o indirectamente, vía un fluido caloportador) del fluido de transferencia de calor, durante la condensación de este, al fluido o al cuerpo que se calienta, y esto a una temperatura relativamente elevada con respecto al entorno. La instalación que permite realizar la transferencia de calor se denomina en este caso "bomba de calor".

Es posible utilizar cualquier tipo de intercambiador de calor para la utilización de los fluidos de transferencia de calor según la invención, y principalmente intercambiadores de calor a co-corriente o, preferiblemente, intercambiadores de calor a contra corriente.

25 Los fluidos de transferencia de calor utilizados dentro del marco de la presente invención son composiciones que comprenden HFO-1243zf y NH₃.

Los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden comprender uno o varios compuestos de transferencia de calor suplementarios, además de HFO-1243zf y NH₃. Estos compuestos de transferencia de calor suplementarios pueden seleccionarse principalmente entre los hidrocarburos, los hidrofluorocarburos, los éteres, los hidrofluoroéteres y las fluoro-olefinas.

30 Según modos de realización particulares, los fluidos de transferencia de calor según la invención pueden ser composiciones ternarias (que consisten en tres compuestos de transferencia de calor) o cuaternarias (que consisten en cuatro compuestos de transferencia de calor).

Sin embargo los fluidos de transferencia de calor binarios, es decir que consisten en una mezcla de HFO-1243zf y NH₃ son preferidos.

35 Por composición binaria, se entiende una composición que consiste en HFO-1243zf y NH₃; o bien en una composición que consiste esencialmente en HFO-1243zf y NH₃, pero que puede contener impurezas a razón de menos de 1%, preferiblemente menos de 0,5%, preferiblemente menos de 0,1%, preferiblemente menos de 0,05% y preferiblemente menos de 0,01%.

40 Según modos de realización particulares, la proporción de HFO-1243zf en el fluido de transferencia de calor puede ser: de 0,1 a 5%; ó de 5 a 10%; ó de 10 a 15%; ó de 15 a 20%; ó de 20 a 25%; ó de 25 a 30%; ó de 30 a 35%; ó de 35 a 40%; ó de 40 a 45%; ó de 45 a 50%; ó de 50 a 55%; ó de 55 a 60%; ó de 60 a 65%; ó de 65 a 70%; ó de 70 a 75%; ó de 75 a 80%; ó de 80 a 85%; ó de 85 a 90%; ó de 90 a 95%; ó de 95 a 99,9%.

45 Según modos de realización particulares, la proporción de NH₃ en el fluido de transferencia de calor puede ser: de 0,1 a 5%; ó de 5 a 10%; ó de 10 a 15%; ó de 15 a 20%; ó de 20 a 25%; ó de 25 a 30%; ó de 30 a 35%; ó de 35 a 40%; ó de 40 a 45%; ó de 45 a 50%; ó de 50 a 55%; ó de 55 a 60%; ó de 60 a 65%; ó de 65 a 70%; ó de 70 a 75%; ó de 75 a 80%; ó de 80 a 85%; ó de 85 a 90%; ó de 90 a 95%; ó de 95 a 99,9%.

Puede ser preferible no tener una proporción de NH₃ muy elevada en la mezcla, dentro del marco de utilización como fluido de transferencia de calor, con el fin de evitar una subida de temperatura muy fuerte en la salida del compresor.

50 Entre las composiciones anteriores, algunas presentan la ventaja de ser azeotrópicas o casi azeotrópicas. Por ejemplo, el azeótropo para la mezcla binaria HFO-1243zf / NH₃ se obtiene para una proporción de NH₃ de aproximadamente 30%, a una temperatura de 5°C y a una presión de 6,4 bares aproximadamente.

Se designa por "casi azeotrópicas" las composiciones para las cuales, a temperatura constante, la presión de saturación líquida y la presión de saturación vapor son casi idénticas (siendo la diferencia máxima de presión 10%, incluso ventajosamente de 5%, con respecto a la presión de saturación líquida).

Para las composiciones "azeotrópicas", a temperatura constante, la diferencia máxima de presión es próxima a 0%.

- 5 Estos fluidos de transferencia de calor presentan una ventaja por su facilidad de manejo. En ausencia de descenso de temperatura significativo, no hay cambio significativo de la composición circulante, y tampoco de cambio significativo de la composición en caso de fuga.

10 Además, se ha descubierto que algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R404A y/o al R410A, en particular para los procedimientos de enfriamiento a temperatura moderada, es decir aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C (idealmente aproximadamente 0°C). A este respecto, las composiciones en las cuales la proporción de NH₃ es de 10 a 70% son particularmente preferidas, principalmente las composiciones que tienen una proporción de NH₃ de 20 a 50%, preferiblemente de 20 a 35%.

15 Igualmente, se ha descubierto que algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R410A, en particular para los procedimientos de calentamiento a temperatura moderada, es decir aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 80°C, y preferiblemente de 35°C a 55°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C (idealmente de aproximadamente 45°C). A este respecto, las composiciones en las cuales la proporción de NH₃ es de 15 a 70% son particularmente preferidas, principalmente las composiciones que tienen una proporción de NH₃ de 20 a 35%.

- 20 El solicitante ha constatado que la composición que comprende HFO-1243zf y NH₃ presenta una mejor miscibilidad con los aceites que el amoníaco o HFO-1243zf solo.

25 En los procedimientos de "enfriamiento o calentamiento a temperatura moderada" mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor en el evaporador es preferiblemente de -20°C a 10°C, principalmente de -15°C a 5°C, de manera más particularmente preferida de -10°C a 0°C y por ejemplo aproximadamente -5°C; y la temperatura del inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25°C a 90°C, principalmente de 30°C a 70°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo aproximadamente 50°C. Estos procedimientos pueden ser procedimientos de refrigeración, de climatización o de calentamiento.

30 Algunas composiciones son igualmente apropiadas para los procedimientos de calentamiento a alta temperatura, es decir aquellos en los cuales la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90°C, por ejemplo superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.

35 También se ha descubierto que algunas composiciones según la invención presentan rendimientos mejorados con respecto al R404A, en particular para los procedimientos de refrigeración a baja temperatura, es decir aquellos en los que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C (idealmente aproximadamente -25°C). A este respecto, las composiciones en las cuales la proporción de NH₃ es de 15 a 35% son particularmente preferidas.

40 En los procedimientos de "refrigeración a baja temperatura" mencionados anteriormente, la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor en el evaporador es preferiblemente de -45°C a -15°C, principalmente de -40°C a -20°C, de manera más particularmente preferida de -35°C a -25°C y por ejemplo aproximadamente -30°C; y la temperatura del inicio de la condensación del fluido de transferencia de calor en el condensador es preferiblemente de 25°C a 80°C, principalmente de 30°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 35°C a 55°C y por ejemplo aproximadamente 40°C.

45 De manera más general, las composiciones según la invención pueden servir a reemplazar cualquier fluido de transferencia de calor en todas las aplicaciones de transferencia de calor, y por ejemplo en la climatización automóvil. Por ejemplo, las composiciones según la invención pueden servir para reemplazar:

- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a);
- 1,1-difluoroetano (R152a);
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa);
- 50 - mezclas de pentafluoroetano (R125), de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a) e isobutano (R600a), es decir los R422;
- clorodifluorometano (R22);
- la mezcla de 51,2% de cloropentafluoroetano (R115) y de 48,8% de clorodifluorometano (R22), es decir el R502;

- todo hidrocarburo;
- la mezcla de 20% de difluorometano (R32), de 40% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir el R407A;
- 5 - la mezcla de 23% de difluorometano (R32), de 25% de pentafluoroetano (R125) y de 52% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir el R407C;
- la mezcla de 30% de difluorometano (R32), de 30% de pentafluoroetano (R125) y de 40% de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R134a), es decir el R407F;
- R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno);
- R1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

10 Las composiciones según la invención pueden utilizarse igualmente como agente de expansión, agente de propulsión (por ejemplo para un aerosol), agente de limpieza o disolvente, además de su utilización como fluidos de transferencia de calor.

15 Como agente de propulsión, las composiciones según la invención pueden utilizarse solas o en combinación con agentes de propulsión conocidos. El agente de propulsión comprende, preferiblemente consiste en, una composición según la invención. La sustancia activa que debe proyectarse puede mezclarse con el agente de propulsión y compuestos inertes, disolventes u otros aditivos, para formar una composición a proyectar. Preferiblemente, la composición a proyectar es un aerosol.

20 Como agente de expansión, las composiciones según la invención pueden estar comprendidas en una composición de expansión, que comprende preferiblemente uno o varios otros compuestos susceptibles de reaccionar y de formar una espuma o estructura celular en condiciones apropiadas, como conoce el experto en la técnica.

25 En particular, la invención propone un procedimiento de preparación de un producto termoplástico expandido que comprende primero la preparación de una composición polimérica de expansión. Típicamente, la composición polimérica de expansión se prepara plastificando una resina polímera y mezclando los compuestos de una composición de agente de expansión a una presión inicial. La plastificación de la resina polímera puede efectuarse bajo el efecto de calor, calentando la resina polímera para ablandarla suficientemente para mezclar una composición de agente de expansión. Generalmente, la temperatura de plastificación es próxima a la temperatura de transición vítrea o a la temperatura de fusión para los polímeros cristalinos.

30 Otras utilizaciones de las composiciones según la invención comprenden las utilizaciones como disolventes, agentes de limpieza u otros. Se puede citar por ejemplo el desengrasado por vapor, la limpieza de precisión, la limpieza de circuitos electrónicos, la limpieza en seco, la limpieza abrasiva, los disolventes para el depósito de lubricantes y de agentes de liberación, y otros tratamientos con disolvente o de superficie.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1 – composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas

35 Una celda a vacío equipada con un tubo saphir se enfría a 5°C con un baño de aceite. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, la celda se carga con HFO-1243zf, y se registra la presión a la cual se alcanza el equilibrio. Se introduce una cantidad de NH₃ en la celda, y el contenido se mezcla con el fin de acelerar el alcance del equilibrio. En el equilibrio, se toma una cantidad mínima de muestra de la fase gaseosa y de la fase líquida para un análisis por cromatografía en fase gaseosa con un detector térmico.

40 Los datos del equilibrio obtenidos con diferentes composiciones de HFO-1243zf y de NH₃ están representados en la figura 1.

Ejemplo 2 – estudio de los rendimientos

45 Se utiliza la ecuación de RK-Soave para el cálculo de las densidades, entalpías, entropías y los datos de equilibrio líquido vapor de las mezclas. La utilización de esta ecuación necesita del conocimiento de las propiedades de los cuerpos puros utilizados en las mezclas en cuestión y también de 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 sobre el amoníaco están publicados en el ASHRAE Handbook 2005 capítulo 20 y también están disponibles en Refprop (programa informático desarrollado por NIST para el cálculo de las propiedades de los fluidos refrigerantes).

5 Los datos de la curva temperatura-presión del HFO-1243zf se miden siguiendo el método estadístico. La temperatura crítica y la presión crítica se miden con un calorímetro C80 comercializado por Setaram.

La ecuación RK-Soave utiliza coeficientes de interacción binaria para representar el comportamiento de los productos en mezcla. Los coeficientes se calculan en función de los datos experimentales de equilibrio líquido vapor.

El coeficiente de rendimiento (COP) se define como siendo la potencia útil proporcionada por el sistema sobre la potencia aportada o consumida por el sistema.

10 En las tablas que siguen, "T" designa la temperatura, "P" designa la presión, "% CAP" designa la capacidad volumétrica del fluido con respecto al fluido de referencia indicado en primera línea, "% COP" designa el coeficiente de rendimiento con respecto al fluido de referencia indicado en primera línea y "glide" designa la variación de temperatura a lo largo del evaporador a presión constante.

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

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

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 1 a continuación.

20

%		T entrada evaporador (°C)	T salida compresor (°C)	T salida condensador (°C)	T entrada regulador de presión (°C)	Presión evaporador (bar)	Presión condensador (bar)	Tasa de compresión (p/p)	Glide (evaporador)	Rendimiento compresor	% CAP	% COP		
R410A		-5	92	50	48	6,8	30,7	4,5	0,07	78,6	100	100		
HFO-1243zf	NH ₃													
		85	15	-9	91	45	42	3,8	19,7	5,2	3,65	77,0	71	112
		80	20	-7	98	47	45	4,2	21,6	5,2	1,79	77,1	78	112
		75	25	-5	105	49	47	4,5	22,9	5,2	0,44	77,1	84	112
		70	30	-5	111	50	48	4,5	23,7	5,2	0,01	76,9	87	112
		65	35	-6	119	50	48	4,4	23,9	5,4	0,51	76,5	88	111
		60	40	-6	127	50	48	4,3	23,8	5,5	1,21	76,2	87	110
		55	45	-7	133	49	47	4,2	23,4	5,6	1,79	76,0	87	110
		50	50	-7	138	49	47	4,1	23,0	5,6	2,20	75,9	86	111
		40	60	-8	147	48	46	3,9	22,2	5,7	2,51	75,7	85	112
30	70	-7	155	48	46	3,8	21,6	5,7	2,26	75,7	84	113		

Tabla 1 – calentamiento a temperatura moderada, rendimientos energéticos

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

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

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2 a continuación.

%		T entrada evaporador (°C)	T salida compresor (°C)	T entrada regulador de presión (°C)	T entrada regulador de presión (°C)	Presión evaporador (bar)	Presión condensador (bar)	Tasa de compresión (p/p)	Glise (evaporador)	Rendimiento compresor	% CAP	% COP	P saturante líquida	P saturante vapor	Diferencia P (%)
R404A		-5	92	50	48	6,8	30,7	4,5	0,07	78,6	100	100	6,8	6,8	0
R410A		-5	69	50	48	5,1	23,0	4,5	0,35	78,7	66	95	5,1	5,0	2
HFO-1243zf	NH ₃														
90	10	-10	83	42	39	3,3	17,2	5,2	5,30	77,1	65	119	3,5	2,7	22
85	15	-9	91	45	42	3,8	19,7	5,2	3,65	77,0	74	117	3,9	3,3	14
80	20	-7	98	47	45	4,2	21,6	5,2	1,79	77,1	82	117	4,2	3,9	7
75	25	-5	105	49	47	4,5	22,9	5,2	0,44	77,1	88	117	4,5	4,4	2
70	30	-5	111	50	48	4,5	23,7	5,2	0,01	76,9	91	117	4,5	4,5	0
65	35	-6	119	50	48	4,4	23,9	5,4	0,51	76,5	91	115	4,4	4,4	2
60	40	-6	127	50	48	4,3	23,8	5,5	1,21	76,2	90	114	4,3	4,1	5
55	45	-7	133	49	47	4,2	23,4	5,6	1,79	76,0	90	114	4,2	3,9	7
50	50	-7	138	49	47	4,1	23,0	5,6	2,20	75,9	89	115	4,1	3,7	9
40	60	-8	147	48	46	3,9	22,2	5,7	2,51	75,7	89	117	4,0	3,5	12
30	70	-7	155	48	46	3,8	21,6	5,7	2,26	75,7	88	118	3,9	3,5	12

Tabla 2 – refrigeración a temperatura moderada, rendimientos energéticos

Para la evaluación de los rendimientos energéticos en un procedimiento de refrigeración a baja temperatura, se considera un sistema de compresión equipado con un evaporador, condensador e intercambiador interno, con un compresor de tornillo y un regulador de presión.

5

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

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3 a continuación.

%		T entrada evaporador (°C)	T salida compresor (°C)	T salida condensador (°C)	T entrada regulador de presión (°C)	Presión evaporador (bar)	Presión condensador (bar)	Tasa de compresión (p/p)	Glide (evaporador)	Rendimiento compresor	% CAP	% COP
R404A		-30	83	40	33	2,0	18,1	9,0	0,47	68,4	100	100
HFO-1243zf	NH ₃											
85	15	-33	129	34	28	1,4	15,2	11,0	2,75	65,3	96	114
80	20	-31	141	37	31	1,5	16,7	11,0	1,16	65,3	107	113
75	25	-30	153	39	32	1,6	17,8	11,1	0,11	65,2	114	113
70	30	-30	168	40	34	1,6	18,3	11,6	0,31	64,4	115	110
65	35	-31	184	40	34	1,5	18,5	12,1	1,11	63,4	113	107

Tabla 3 – refrigeración a baja temperatura, rendimientos energéticos

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende 3,3,3-trifluoropropeno y amoniaco.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el 3,3,3-trifluoropropeno y el amoniaco representan al menos 95%, preferiblemente al menos 99%, de manera más particularmente preferida al menos 99,9% de la composición.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, que comprende:
 - de 10 a 70% de amoniaco y de 30 a 90% de 3,3,3-trifluoropropeno;
 - o preferiblemente de 20 a 50% de amoniaco y de 50 a 80% de 3,3,3-trifluoropropeno, o de 15 a 35% de amoniaco y de 65 a 85% de 3,3,3-trifluoropropeno;
 - o de manera más particularmente preferida de 20 a 35% de amoniaco y de 65 a 80% de 3,3,3-trifluoropropeno; y
 - o de manera aún más particularmente preferida de 25 a 35% de amoniaco y de 65 a 75% de 3,3,3-trifluoropropeno.
4. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor.
5. Utilización según la reivindicación 4, en la que la composición es casi azeotrópica, preferiblemente es azeotrópica.
6. Composición de transferencia de calor, que comprende la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, así como uno o varios aditivos seleccionados entre los lubricantes, estabilizantes, tensioactivos, agentes marcadores, agentes fluorescentes, agentes odorantes, agentes de solubilización y sus mezclas.
7. Instalación de transferencia de calor, que comprende un circuito de compresión de vapor que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como fluido de transferencia de calor o que contiene una composición de transferencia de calor según la reivindicación 6.
8. Instalación según la reivindicación 7, seleccionada entre las instalaciones móviles o estacionarias de calentamiento por bomba de calor, de climatización, de refrigeración, de congelación y los ciclos de Rankine, y principalmente entre las instalaciones de climatización automóvil.
9. Procedimiento de calentamiento o de enfriamiento 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 procedimiento sucesivamente la evaporación del fluido de transferencia de calor, la compresión del fluido de transferencia de calor, la condensación del fluido de transferencia de calor y la expansión del fluido de transferencia de calor, en la que el fluido de transferencia de calor es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, que es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -15°C a 15°C, y preferiblemente de -10°C a 10°C, de manera más particularmente preferida de -5°C a 5°C; o que es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es de 30°C a 90°C, y preferiblemente de 35°C a 60°C, de manera más particularmente preferida de 40°C a 50°C.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, que es un procedimiento de enfriamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo enfriado es de -40°C a -10°C, y preferiblemente de -35°C a -25°C, de manera más particularmente preferida de -30°C a -20°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, que es un procedimiento de calentamiento de un fluido o de un cuerpo, en el que la temperatura del fluido o del cuerpo calentado es superior a 90°C, preferiblemente superior o igual a 100°C o superior o igual a 110°C, y preferiblemente inferior o igual a 120°C.
13. Procedimiento de reducción del impacto medioambiental 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 procedimiento una etapa de reemplazamiento 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 fluido de transferencia de calor inicial, en el que el fluido de transferencia de calor final es una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.
14. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como disolvente.

15. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de expansión.
16. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de propulsión, preferiblemente para un aerosol.
17. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, como agente de limpieza.

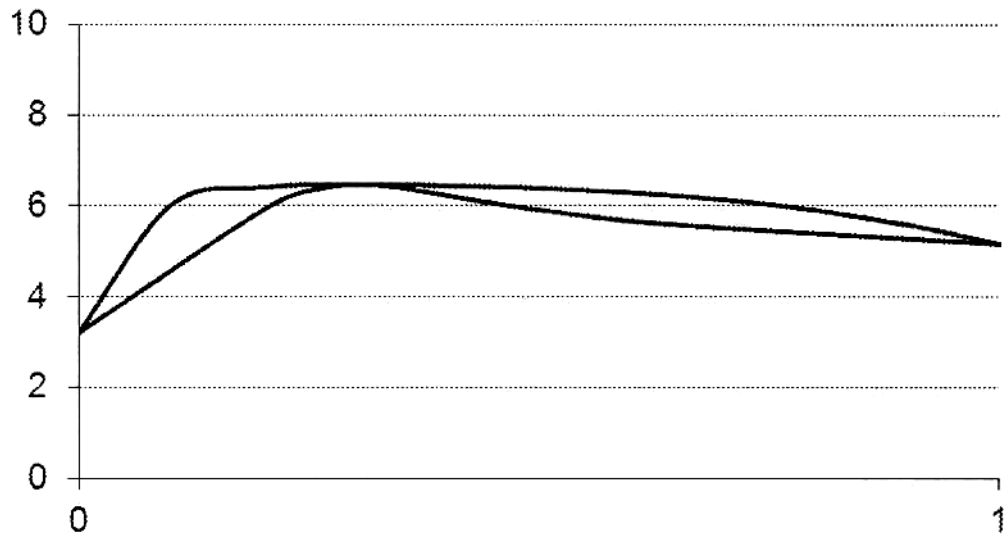


Fig. 1