



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 11 394 T2** 2004.07.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 073 698 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09K 5/04**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 11 394.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/07998**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 916 645.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/052989**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.04.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.02.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

(30) Unionspriorität:

81496 P 13.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**BIVENS, Bernard, Donald, Kennett Square, US;
YOKOZEKI, Akimichi, Wilmington, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **TERNÄRE ZUSAMMENSETZUNGEN VON AMMONIAK, PENTAFLUORETHAN UND DIFLUORMETHAN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ternäre azeotrope, azeotrop-ähnliche oder zeotrope Zusammensetzungen von Ammoniak (NH_3), Pentafluorethan (HFC-125) und Difluormethan (HFC-32). Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Prozesse der Kälteerzeugung unter Verwendung dieser Zusammensetzungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In den letzten Jahren ist argumentiert worden, dass Chlor enthaltende Kältemittel, die an die Atmosphäre freigesetzt werden, einen für die Ozonschicht der Stratosphäre nachteiligen Einfluss haben können. Als Folge gab es eine Entwicklung zur Eliminierung der Verwendung und Erzeugung von Chlorfluorkohlenstoffen (CFC) und Chlorfluorkohlenwasserstoffen (HCFC) unter einer internationalen Vereinbarung.

[0003] Dementsprechend besteht eine Forderung für die Entwicklung von Kältemitteln, die über ein geringeres Ozonausdünnungspotential verfügen als die bestehenden Kältemittel, die dennoch bei Einsetzen in der Kältetechnik akzeptable Leistungen erreichen. Als Austauschstoffe für CFC und HCFC sind Fluorkohlenwasserstoffe (HFC) vorgeschlagen worden, da die HFC kein Chlor aufweisen und ihr Ozonausdünnungspotential dementsprechend Null ist.

[0004] In Anwendungen für die Kälteerzeugung geht ein Kältemittel oftmals während des Betriebs durch Leckagen in Wellendichtungen, Schlauchverbindungen, Lötverbindungen und gebrochenen Leitungen verloren. Darüber hinaus kann ein Kältemittel während der Wartungsarbeiten an der Kälteerzeugungsanlage an die Atmosphäre freigesetzt werden. Wenn das Kältemittel keine reine Komponente oder eine azeotrope oder azeotrop-ähnliche Zusammensetzung hat, kann sich die Kältemittelzusammensetzung verändern, wenn sie ausläuft oder aus der Kälteerzeugungsanlage an die Atmosphäre freigesetzt wird, was dazu führen kann, dass das Kältemittel entflammbar wird oder eine geringe Kälteleistung hat.

[0005] Dementsprechend ist es wünschenswert, als ein Kältemittel eine einzige fluoriierte Kohlenwasserstoff- oder azeotrope oder azeotrop-ähnliche Zusammensetzung zu verwenden, die einen oder mehrere fluoriierte Kohlenwasserstoffe enthält. Eine der Alternativen einer azeotropen Zusammensetzung, die bereits als Chlor-difluormethan (HCFC-22) bezeichnet wird, ist eine Mischung von 50/50 Gew.-% von Difluormethan und Pentafluorethan.

[0006] Kältemittelzusammensetzungen, die nichtazeotrop sind, d. h. "zeotrop", können in bestimmten Dampfverdichtersystemen nützlich sein. Zeotrope Mischungen können über einen breiten Temperaturbereich unter Bedingungen des konstanten Druckes siedend und in dem Verdampfer und dem Kondensator einen Temperaturabfall erzeugen. Dieser Temperaturabfall verringert die zum Betrieb des Systems erforderliche Energie, indem der Vorteil des Lorenzschen Kreisprozesses genutzt wird. Das bevorzugte Verfahren umfasst die Verwendung eines Gegenstromverdampfer- und/oder von Kondensator-Wärmeaustauschern, in denen das Kältemittel und das Wärmeübertragungsmittel im Gegenstrom strömen. Dieses Verfahren verringert die Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden und kondensierenden Kältemittel, bewahrt jedoch eine ausreichend hohe Temperaturdifferenz zwischen dem Kältemittel und dem externen Wärmeübertragungsmittel, um die Wärme wirksam zu übertragen. Ein anderer Vorteil dieser Art des Systems besteht darin, dass die Druckdifferenzen ebenfalls auf ein Minimum herabgesetzt werden. Dieses kann zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades und/oder der Leistung gegenüber den konventionellen Systemen führen.

[0007] Aus den vorgenannten Gründen besteht ein Bedarf für ternäre Zusammensetzungen, die als Kältemittel verwendbar sind und speziell als Alternativen mit hoher Leistung und hohem Wirkungsgrad für binäre Zusammensetzungen von Difluormethan und Pentafluorethan.

[0008] Die JP-A-07/188687 offenbart zahlreiche Verbindungen und unspezifische Mischungen als Kältemittel.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ternäre Zusammensetzungen, die Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan aufweisen und die vorgenannten Anforderungen an ein Kältemittel erfüllen, und betrifft auch Alternativen hoher Leistung und hohen Wirkungsgrades im Bezug auf binäre Zusammensetzungen von Difluormethan und Pentafluorethan. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen azeotrope, azeotrop-ähnliche und zeotrope Zusammensetzungen von Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan ein. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zum Erzeugen von Wärme oder Kälte unter Verwendung von Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan aufweisenden ternären Zusammensetzungen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0010] Es zeigen:

[0011] **Fig. 1** ein ternäres Zustandsdiagramm, das mit Dreieckskordinaten dargestellt ist und die erfindungsgemäßen ternären Kältemittelzusammensetzungen beschreibt;

[0012] **Fig. 2** eine graphische Darstellung der Verhältnisse der Leistungsziffer (COP) für Ammoniak und die Fluormethan/Pentafluorethan in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur;

[0013] **Fig. 3** eine graphische Darstellung der Verhältnisse der Kühlleistung für Ammoniak/Pentafluorethan/Difluormethan und Difluormethan/Pentafluorethan in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft die Entdeckung von speziellen ternären Kältezusammensetzungen von Ammoniak (NH_3 , normaler Siedepunkt $-33,4^\circ\text{C}$), Pentafluorethan (HFC-125, CF_3CHF_2 , normaler Siedepunkt $-48,5^\circ\text{C}$) und Difluormethan (HFC-32, CH_2F_2 , normaler Siedepunkt $-51,7^\circ\text{C}$). Ternäre Zusammensetzungen, die 1% bis 98 Gew.-% Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan aufweisen, sind als Kältemittel verwendbar und speziell als Hochleistungsalternativen und Alternativen mit hohem Wirkungsgrad im Bezug auf binären Mischungen von Difluormethan und Pentafluorethan.

[0015] Unter "azeotrop" wird eine konstant siedende Flüssigkeitsmischung von zwei oder mehreren Substanzen verstanden, die sich wie eine reine Verbindung verhält. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung einer azeotropen Zusammensetzung ist die, dass der durch partielle Verdampfung oder Destillation der Flüssigkeit erzeugte Dampf die gleiche Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit, aus der er verdampft oder destilliert worden ist, d. h. die Mischung destilliert/refluxiert ohne Zusammensetzungsänderung. Konstant siedende Zusammensetzungen zeichnen sich als azeotrop aus, da sie im Vergleich zu den nichtazeotropen Mischungen derselben Komponenten ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes oder Siedepunktes zeigen.

[0016] Unter einer "azeotrop-ähnlichen" Zusammensetzung wird eine konstant siedende oder im Wesentlichen konstant siedende flüssige Mischung von zwei oder mehreren Substanzen verstanden, die sich wie eine reine Verbindung verhalten. Eine der Möglichkeiten zur Charakterisierung einer azeotropähnlichen Zusammensetzung ist die, dass der durch partielle Verdampfung oder Destillation der Flüssigkeit erzeugte Dampf im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung hat wie die Flüssigkeit, aus der er verdampft ist oder destilliert wurde, d. h. die Mischung destilliert/refluxiert ohne wesentliche Änderung der Zusammensetzung. Eine andere Möglichkeit zur Charakterisierung einer azeotrop-ähnlichen Zusammensetzung ist die, dass der Dampfdruck beim Blasenbildungspunkt und der Dampfdruck bei Taupunkttemperatur der Zusammensetzung bei einer speziellen Temperatur weitgehend gleich sind. Hiernach ist eine Zusammensetzung dann azeotrop-ähnlich, wenn nach Entfernung von 80 Gew.-% der Zusammensetzung beispielsweise durch Verdampfung oder Abtreiben die Differenz des im Dampfdruck zwischen der ursprünglichen Zusammensetzung und der zurückbleibenden Zusammensetzung, nachdem 80 Gew.-% der ursprünglichen entfernt worden sind, kleiner ist als etwa 10%. Sofern ein Azeotrop vorliegt, besteht keine Differenz im Dampfdruck zwischen der ursprünglichen Zusammensetzung und der Zusammensetzung, die zurückbleibt, nachdem 80 Gew.-% der ursprünglichen Zusammensetzung entfernt worden sind.

[0017] In die vorliegende Erfindung einbezogen sind spezielle ternäre Zusammensetzungen, die wirksame Mengen von Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan aufweisen und die azeotrope oder azeotropähnliche Zusammensetzungen bilden. Diese Zusammensetzungen werden festgelegt durch die eingeschlossene Fläche der folgenden Linien in **Fig. 1**, bei dem es sich um ein ternäres Zustandsdiagramm von NH_3 (Ammoniak), HFC-125 (Pentafluorethan) und HFC-32 (Difluormethan) handelt: eine gerade Linie, die den Punkt A ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 1/1/98$ Gew.-%) verbindet mit dem Punkt B ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 23/1/76$ Gew.-%); eine gerade Linie, die den Punkt B verbindet mit dem Punkt C ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 40/59/1$ Gew.-%); eine gerade Linie, die den Punkt C verbindet mit dem Punkt D ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 1/98/1$ Gew.-%); und eine gerade Linie, die den Punkt D verbindet mit Punkt A, worin die Zusammensetzung festgelegt ist, die durch das Vieleck ABCD eingeschlossen ist, und einen Dampfdruck von 873 kPa bis 1.204,3 kPa bei einer Temperatur von $12,7^\circ\text{C}$ hat und worin, nachdem 80 Gew.-% der Zusammensetzung verdampft oder durch Sieden abgetrieben wurden, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor dem Verdampfen oder Abtreiben durch Sieden um 10% oder weniger verändert worden ist. Eine zweite azeotrop-ähnliche Zusammensetzung wird festgelegt durch die Fläche, die eingeschlossen ist durch die folgenden Linien: eine gerade Linie, die den Punkt E ($\text{NF}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 88/1/11$ Gew.-%) verbindet mit dem Punkt G ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 98/1/1$ Gew.-%); eine gerade Linie, die den Punkt G verbindet mit dem Punkt F ($\text{NH}_3/\text{HFC-125}/\text{HFC-32} = 88/11/1$ Gew.-%); und eine gerade Linie, die den Punkt F verbindet mit dem Punkt E, wobei die Zusammensetzung, die festgelegt ist durch die Fläche, die durch das Dreieck EFG eingeschlossen wird einen Dampfdruck von 1.022,2 kPa bis 1.109,4 kPa bei einer Temperatur von 25°C hat und worin, nachdem 80 Gew.-% der Zusammensetzung verdampft oder durch Sie-

den abgetrieben wurden, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor dem Verdampfen oder Abtreiben durch Sieden um 10% oder weniger verändert worden ist.

[0018] Ein bevorzugter Zusammensetzungsbereich sind 5% bis 25 Gew.-% NH_3 , 1% bis 94 Gew.-% HFC-125 und 1% bis 94 Gew.-% HFC-32, wobei ein besonders bevorzugter Bereich 5% bis 20 Gew.-% NH_3 sind, 1% bis 89 Gew.-% HFC-125 und 1% bis 89 Gew.-% HFC-32, und wobei ein am meisten bevorzugter Zusammensetzungsbereich 5% bis 15 Gew.-% NH_3 sind, 20% bis 70 Gew.-% HFC-125 und 20% bis 70 Gew.-% HFC-32.

[0019] Bei Zusammensetzungen, die azeotrop sind, gibt es Zusammensetzungsbereiche um den Azeotrop-Punkt, die bei einem beim Maximum siedenden Azeotrop Siedepunkte bei einem speziellen Druck höher als der der reinen Komponenten der Zusammensetzung bei diesem Druck haben und Dampfdrücke bei einer speziellen Temperatur unterhalb der der reinen Komponenten der Zusammensetzung bei dieser Temperatur haben; und die bei einem beim Minimum siedenden Azeotrop Siedepunkt bei einem speziellen Druck unterhalb dem der reinen Komponenten der Zusammensetzung bei diesem Druck haben und Dampfdrücke bei einer speziellen Temperatur oberhalb der der reinen Komponenten der Zusammensetzung bei dieser Temperatur haben. Siedetemperaturen und Dampfdrücke oberhalb oder unterhalb derjenigen der reinen Komponenten werden durch unerwartete zwischenmolekulare Kräfte zwischen und unter den Molekülen der Zusammensetzungen hervorgerufen, bei denen es sich um eine Kombination von abstoßenden und anziehenden Kräften handeln kann, wie beispielsweise Van der Waalssche Kräfte und Wasserstoffbindung. Die Dampfdrücke der reinen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei 12,7°C sind: Ammoniak (674,2 kPa), Pentafluorethan (985,4 kPa) und Difluormethan (1.194,6 kPa).

[0020] Der Bereich von Zusammensetzungen, die bei einem speziellen Druck ein Maximum oder Minimum des Siedepunktes haben oder bei einer speziellen Temperatur ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes, müssen aber nicht koextensiv mit dem Bereich der Zusammensetzungen sein, die eine Dampfdruckänderung kleiner als etwa 10% haben, wenn 80 Gew.-% der Zusammensetzung verdampft sind. In solchen Fällen, wo der Bereich der Zusammensetzungen, die ein Maximum oder Minimum der Siedetemperaturen bei einem speziellen Druck haben oder ein Maximum oder Minimum der Dampfdrücke bei einer speziellen Temperatur haben, breiter ist als der Bereich der Zusammensetzungen, die eine Dampfdruckänderung kleiner als etwa 10% haben, wenn 80 Gew.-% der Zusammensetzung verdampft sind, hält man die unerwartet auftretenden zwischenmolekularen Kräfte nichtsdestoweniger insofern für bedeutend, dass die Kältemittelzusammensetzungen, die über solche Kräfte verfügen, dass sie im Wesentlichen nicht konstant siedend, unerwartete Zunahmen des Leistungsvermögens oder des Wirkungsgrades gegenüber den Komponenten der Kältemittelzusammensetzung zeigen können.

[0021] Unter "zeotrop" wird eine nicht konstant siedende Flüssigkeitsmischung von zwei oder mehreren Substanzen verstanden. Zeotrope Mischungen siedend über einen breiten Temperaturbereich unter Bedingungen des konstanten Druckes und erzeugen einen Temperaturabfall in dem Verdampfer und Kondensator. Dieser Temperaturabfall kann die für den Betrieb des Systems erforderliche Energie senken, indem der Vorteil des Lorenzischen Kreisprozesses genutzt wird. Das bevorzugte Verfahren umfasst die Anwendung von Gegenstromverdampfer- und/oder Kondensator-Wärmeaustauschern, in denen das Kältemittel und das Wärmeübertragungsmittel im Gegenstrom strömen. Dieses Verfahren verringert die Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden und kondensierenden Kältemittel, bewahrt jedoch eine ausreichend hohe Temperaturdifferenz zwischen dem Kältemittel und dem externen Wärmeübertragungsmittel, um für die Wärmeübertragung wirksam zu sein. Ein anderer Vorteil dieses Typs des Systems besteht darin, dass die Druckdifferenzen ebenfalls auf ein Minimum herabgesetzt werden. Dieses kann zu einer Verbesserung des Energiewirkungsgrades und/oder des Leistungsvermögens gegenüber den konventionellen Systemen führen.

[0022] Eine Zusammensetzung ist hierin dann zeotrop, wenn, nachdem 80 Gew.-% der Zusammensetzung beispielsweise durch Verdampfen oder Abtreiben entfernt worden sind, die Differenz im Dampfdruck zwischen der ursprünglichen Zusammensetzung und der Zusammensetzung, die zurückbleibt, nachdem 80 Gew.-% der ursprünglichen Zusammensetzung entfernt worden sind, größer als etwa 10% ist.

[0023] Wirksame Mengen von Ammoniak, Pentafluorethan und Difluormethan, die zeotrope Zusammensetzungen bilden und die in den Heiz- und Kälteprozessen der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangen, lassen sich festlegen durch die Fläche, die eingeschlossen wird durch die folgenden Linien in **Fig. 1**, bei dem es sich um ein ternäres Zustandsdiagramm von NH_3 (Ammoniak), HFC-125 (Pentafluorethan) und HFC-32 (Difluormethan) handelt: eine gerade Linie, die den Punkt B mit dem Punkt E verbindet (die Punkte sind hierin bereits definiert worden); eine gerade Linie, die den Punkt E mit dem Punkt F verbindet; eine gerade Linie, die den Punkt F mit dem Punkt C verbindet und eine gerade Linie, die den Punkt C mit dem Punkt B verbindet, worin die Zusammensetzung festgelegt ist durch die Fläche, die eingeschlossen wird durch das Vieleck BCEF, einen Dampfdruck von 1.109,4 kPa bis 1.602,9 kPa bei einer Temperatur von 25°C hat, und worin, nachdem 80 Gew.-% der Zusammensetzung verdampft oder durch Sieden abgetrieben worden sind, der Dampfdruck der zurückbleibenden Zusammensetzung sich gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor der Verdampfung oder dem Abtreiben durch Sieden um mehr als 10% verändert hat. Eine bevorzugte zeotrope

Zusammensetzung weist 50% bis 70 Gew.-% NH_3 auf, 1% bis 49 Gew.-% HFC-32 und 1% bis 49 Gew.-% HFC-125.

[0024] Für die Aufgaben der vorliegenden Erfindung wird "wirksame Menge" als diejenige Menge jeder Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen festgelegt, die beim Vereinigen zur Erzeugung einer azeotropen, azeotrop-ähnlichen oder zeotropen Zusammensetzung entsprechend der Festlegung herein führt. Im Fall von azeotropen und azeotrop-ähnlichen Zusammensetzungen schließt diese Definition die Mengen jeder Komponente ein, wobei die Mengen in Abhängigkeit von dem auf die Zusammensetzung aufgetragenen Druck variieren können, so lange die azeotropen oder azeotrop-ähnlichen Zusammensetzungen bei den unterschiedlichen Drücken weiter bestehen, jedoch mit möglichen unterschiedlichen Siedepunkten. Eine "wirksame Menge" schließt daher die Mengen, die beispielsweise in Gew.-% angegeben werden können, jeder Komponente der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ein, die azeotrope, azeotrop-ähnliche oder zeotrope Zusammensetzungen bei anderen Temperaturen oder Drücken bilden können, wie sie herein beschrieben wurden.

[0025] So ist es tatsächlich möglich, eine konstant siedende Mischung, die in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen unter verschiedenen Erscheinungsformen auftreten kann, mit Hilfe irgendeines der verschiedenen Kriterien zu charakterisieren:

- die Zusammensetzung kann als ein Azeotrop von A, B, C (und D...) definiert werden, da der bloße Begriff "Azeotrop" sowohl zugleich definitiv als auch einschränkend ist und fordern, dass effektive Mengen von A, B, C (und D...) für diese eindeutige Zusammensetzung der Substanz eine konstant siedende Zusammensetzung sind.
- dem Fachmann auf dem Gebiet ist durchaus bekannt, dass bei unterschiedlichen Drücken die Zusammensetzung eines bestimmten Azeotrops mindestens bis zu einem gewissen Grad variieren wird und Änderungen des Druckes ebenfalls mindestens bis zu einem gewissen Grad die Siedepunkttemperatur ändern. Damit stellt ein Azeotrop von A, B, C (und D...) eine eindeutige Beziehung dar allerdings mit variabler Zusammensetzung, die von der Temperatur und/oder dem Druck abhängt. Daher werden oftmals zur Definition von Azeotropen Zusammensetzungsbereiche anstatt konstante Zusammensetzungen verwendet.
- die Zusammensetzung kann als eine spezielle Beziehung in Gew.-% oder Mol.-% von A, B, C (und D...) definiert werden, obgleich erkennbar ist, dass derartige spezielle Werte lediglich eine der speziellen Beziehungen zeigt und in Wirklichkeit eine Reihe derartiger Beziehungen, die durch A, B, C (und D...) dargestellt werden, für ein durch den Einfluss von Druck variiertes bestimmtes Azeotrop bestehen.
- ein Azeotrop von A, B, C (und D...) lässt sich charakterisieren, indem die Zusammensetzungen als ein Azeotrop festgelegt werden, das durch einen Siedepunkt bei einem vorgegebenen Druck charakterisiert ist, wodurch kennzeichnende Merkmale gegeben sind, ohne den Geltungsbereich der Erfindung durch eine speziellen numerische Zusammensetzung unzulässig zu beschränken die lediglich beschränkt ist durch und so genau ist wie das verfügbare analytische Gerät.

[0026] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können mit Hilfe jeder beliebigen geeigneten Methode hergestellt werden, einschließlich Mischen oder Vereinigen der gewünschten Mengen. Eine bevorzugte Methode ist das Einwiegen der gewünschten Mengen der Komponenten und ihr anschließendes Vereinigen in einem geeigneten Behälter.

BEISPIELE

[0027] Nachfolgend werden spezielle Beispiele gegeben, die die Erfindung veranschaulichen. Sofern nicht anders festgelegt, sind darin alle Prozentangaben auf Gewicht bezogen. Es gilt als selbstverständlich, dass diese Beispiele lediglich veranschaulichend sind und in keiner Weise als den Geltungsbereich der Erfindung einschränkend zu interpretieren sind.

BEISPIEL 1 – PHASENUNTERSUCHUNG

[0028] Es wurde eine Phasenuntersuchung an Zusammensetzungen auf Difluormethan, Pentafluorethan und Ammoniak ausgeführt, worin die Zusammensetzung variiert und die Dampfdrücke bei konstanter Temperatur gemessen wurden. Es wurde eine azeotrope Zusammensetzung erhalten, was sich durch das Maximum des beobachteten Dampfdruckes zeigt und die wie folgt gekennzeichnet ist:

NH ₃ /HFC-125/HFC-32 Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%/	Dampfdruck (kPa)	T°C
3,4/3,8/92,8	1111,7	10,0
3,5/3,1/93,4	1204,3	12,7
3,9/1,1/95,0	1483,7	20,0
4,0/0,4/95,6	1589,6	22,5

BEISPIEL 2 – EINFLUSS VON DAMPFLECKAGE AUF DEN DAMPFDRUCK BEI 12,7°C

[0029] Es wurde ein Behälter bei 12,7°C mit einer Ausgangszusammensetzung beschickt und der Anfangsdampfdruck der Zusammensetzung gemessen. Die Zusammensetzung ließ man aus dem Behälter austreten, während die Temperatur konstant bei 12,7°C gehalten wurde, bis 80 Gew.-% der Anfangszusammensetzung entfernt waren, zu welchem Zeitpunkt der Dampfdruck der im Behälter verbleibenden Zusammensetzung gemessen wurde. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

Kältemittelmischung in Gew.-%			Dampfdruck in kPa		prozentuale Änderung des Druckes
NH ₃	HFC-125	HFC-32	zu Beginn	nach dem Leckage	
1	1	98	1199,7	1199,1	0,05
1	3,5	95,5	1200,4	1199,9	0,04
1	98	1	969,8	956,1	1,41
3,5	1	95,5	1204,2	1204,2	0,00
3,5	3,1	93,4	1204,3	1204,3	0,00
3,5	5	91,5	1204,2	1204,1	0,00
3,5	10	86,5	1203,3	1203	0,02
5	3	92	1203,2	1202,6	0,05
5	5	90	1202,9	1202,1	0,07
5	10	85	1201,3	1199,7	0,13
5	90	5	956,8	932,2	2,57
10	3	87	1189,5	1175,7	1,16
10	5	85	1188,4	1173,7	1,24
10	10	80	1185	1167,7	1,47
15	15	70	1155,1	1106,6	4,20
20	20	60	1118,6	1038,4	7,17
20	75	5	925,3	903	2,41
23	1	76	1129	1037,1	8,14
25	25	50	1078	973,9	9,66
30	35	35	1020,7	908,9	10,95
30	65	5	906,8	866,3	4,47
40	59	1	873	795,3	8,90
98	1	1	689,9	674,2	2,28

[0030] Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, dass azeotrope oder azeotrop-ähnliche Zusammensetzungen vorliegen, wenn, nachdem 80 Gew.-% einer ursprünglichen Zusammensetzung entfernt sind, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung kleiner ist als etwa 10% des Dampfdruckes der ursprünglichen Zusammensetzung bei einer Temperatur von 12,7°C. Dieses Beispiel zeigt auch einen Maximaldruck des Azeotrops bei einer Zusammensetzung von 3,5/3,1/93,4 Gew.-% NH₃/HFC-125/HFC-32.

BEISPIEL 3 – EINFLUSS VON DAMPFLECKAGE AUF DEN DAMPFDRUCK BEI 25°C

[0031] Es wurde ein Behälter bei 25°C mit einer Ausgangszusammensetzung beschickt und der Anfangsdampfdruck der Zusammensetzung gemessen. Die Zusammensetzung ließ man aus dem Behälter austreten, während die Temperatur konstant bei 25°C gehalten wurde, bis 80 Gew.-% der Anfangszusammensetzung entfernt waren, zu welchem Zeitpunkt der Dampfdruck der im Behälter verbleibenden Zusammensetzung gemessen wurde. Die Ergebnisse sind nachfolgend und in **Fig. 1** zusammengestellt.

Kältemittelmischung in Gew.%			Dampfdruck in kPa		prozentuale Änderung des Druckes
NH ₃	HFC-125	HFC-32	zu Beginn	nach dem Leckage	
1	1	98	1694	1693,1	0,05
1	98	1	1365,4	1351,6	1
5	47,5	47,5	1628,3	1581,3	2,9
5	90	5	1361	1333	2,1
5	5	90	1700	1699	0,1
10	40	50	1614	1557	3,5
10	45	45	1597,1	1532,4	4,1
10	50	40	1577,6	1506,6	4,5
15	35	50	1588	1514	4,7
15	50	35	1531,1	1450,4	5,3
20	40	40	1526,6	1431,3	6,3
20	75	5	1336	1312,5	1,8
20	5	75	1618	1531	5,4
20	30	50	1561	1464,4	6,2
20	50	30	1483,9	1396,5	5,9
23	1	76	1602,9	1493	6,9
25	5	70	1582	1455	8
27,5	20	52,5	1529	1388	9,2
29	22	49	1511,4	1363,6	9,8
30	25	45	1494,1	1344,5	10
30	35	35	1459,1	1325,7	9,1
30	65	5	1313,4	1266	3,6
32	33	35	1450,2	1305,1	10
35	45	20	1376	1252	9
40	30	30	1398,7	1204	13,9
40	55	5	1289	1182,8	8,2

Kältemittelmischung in Gew. %			Dampfdruck in kPa		prozentuale Änderung des Druckes
NH ₃	HFC-125	HFC-32	zu Beginn	nach dem Leckage	
40	59	1	1268,7	1179,9	7
45	50	5	1277,58	1116,5	12,6
50	45	5	1266	1056,7	16,5
60	20	20	1289,6	1031,1	20
80	10	10	1168,8	1006	13,9
88	6	6	1109,4	1033,9	9,5
90	5	5	1093,2	1003,6	8,2
98	1	1	1022,2	1002,8	1,9

[0032] Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, dass azeotrope oder azeotrop-ähnliche Zusammensetzungen vorliegen, wenn, nachdem 80 Gew.-% einer ursprünglichen Zusammensetzung entfernt sind, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung kleiner ist als etwa 10% des Dampfdruckes der ursprünglichen Zusammensetzung bei einer Temperatur von 25°C. Dieses Beispiel zeigt außerdem, dass zeotrope Zusammensetzungen vorliegen, wenn, nachdem 80 Gew.-% einer ursprünglichen Zusammensetzung entfernt sind, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung größer ist als etwa 10% des Dampfdruckes der ursprünglichen Zusammensetzung. Für Vergleichszwecke wurden die kommerziellen Kältemittel HFC-32/HFC-125/HFC-134a (23/25/52 Gew.-%) als zeotrop angesetzt werden. Im Verlaufe einer ähnlichen Dampfleckage änderte sich der Dampfdruck von HFC-32/HFC-125/HFC-134a (23/25/52 Gew.-%) von 1.185,2 kPa bis 896,5 kPa, was gleichwertig mit einer Dampfdruckänderung von 24,4% ist.

BEISPIEL 4 – KÄLTEMITTELLEISTUNG

[0033] Die folgende Tabelle zeigt die Leistung verschiedener Kältemittel. Die Daten beruhen auf folgenden Bedingungen:

Verdampfertemperatur 5°C

Kondensatortemperatur 50°C

Rücklaufgastemperatur 25°C

keine Unterkühlung

isentropen Wirkungsgrad des Verdichters 100%

In die Kühlleistung ist die Überhitzungswärme einbezogen.

[0034] Die Kälteleistung beruht auf einen Verdichter mit konstanter Verdrängung von 0,1 m³/min bei 100% isentropen Kompression. Die Leistung soll die Enthalpieänderung des Kältemittels in dem Verdampfer pro "Pound" umlaufendes Kältemittel angeben, d. h. die durch das Kältemittel in den Verdampfer pro Zeiteinheit abgeführte Wärme. Der Kälteleistungskoeffizient (COP) soll das Verhältnis der Leistung zu der Verdichterarbeit bezeichnen und ist ein Maß für den Energiewirkungsgrad des Kältemittels.

Kältemittelmischung in Gew. %			Temperatur-Abfall in °C		Verdichter- ausst. Temp. in °C	Kondensator- druck in kPa	Leistung in W	COP
NH ₃	R125	R32	Kondensator	Verdampfer				
0	20	80	0	0	96,9	3132	9038	4,44
0	40	60	0,07	0,03	90,2	3092	8646	4,369
0	50	50	0,13	0,07	86,8	3056	8382	4,33
0	60	40	0,21	0,12	83,5	3006	8060	4,268
0	80	20	0,4	0,2	76,7	2842	7199	4,13
100	0	0	0	0	133,5	2033	6746	4,9
80	20	0	2,8	2,6	126,7	2183	7187	4,92
35	65	0	0,6	1,4	104,3	2469	7547	4,73
30	70	0	0,26	0,7	100,4	2497	7574	4,71
25	75	0	0,06	0,31	96,1	2517	7553	4,7
20	80	0	0	0,1	91,8	2524	7424	4,64
10	0	90	0,09	0,20	108,4	3151	9645	4,595
50	0	50	3,5	4,8	122,4	2576	8395	4,838
90	0	10	1,5	1,5	131,7	2130	7060	4,905
3,5	3,1	93,4	0	0	104,8	3172	9456	4,5
5	47,5	47,5	0,4	0,4	91,3	3017	8593	4,441
5	85	10	0,4	0,5	79,3	2634	7007	4,32
10	45	45	0,5	0,7	95,2	2974	8720	4,544
15	1	84	0,4	0,7	110,2	3094	9589	4,64
15	15	70	0,45	0,9	106,2	3055	9377	4,634
15	35	50	0,6	1	100,8	2965	8954	4,62
15	50	35	0,7	1	96,8	2866	8534	4,61
15	42,5	42,5	0,6	1,1	98,8	2919	8756	4,614
15	70	15	0,5	0,7	91,4	2688	7833	4,582
15	84	1	0,06	0,08	87,4	2531	7244	4,56
20	1	79	0,8	1,46	112,3	3023	9449	4,672
20	30	50	0,9	1,5	105	2914	8945	4,665
20	40	40	0,8	1,4	102,2	2858	8716	4,663
20	50	30	0,8	1,3	99,6	2791	8446	4,662
20	79	1	0,04	0,16	92,1	2535	7463	4,639
30	35	35	1,5	2,6	108,5	2727	8485	4,717
40	30	30	2,4	3,8	113,5	2599	8239	4,783
50	25	25	3,1	4,4	117,6	2484	8025	4,848
60	20	20	3,5	4,4	121,3	2384	7806	4,895
70	15	15	3,4	3,8	125	2294	7556	4,903
80	10	10	2,8	2,7	128,4	2208	7280	4,898

Kältemittelmischung in Gew.-%			Temperatur-Abfall in °C		Verdichter- ausst. Temp. in °C	Kondensator- druck in kPa	Leistung in W	COP
NH ₃	R125	R32	Kondensator	Verdampfer				
90	5	5	1,7	1,4	131,2	2123	7021	4,903
95	2,5	2,5	0	0,75	132,5	2079	6871	4,896
HCFC-22			0	0	89,3	1942	5920	4,76

[0035] Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, dass ein Zusatz von NH₃ zu HFC-32/HFC-125, wie aus einem Vergleich einer 50/50 Gew.-%-Mischung von HFC-32/HFC-125 zu 15/35/50 Gew.-% NH₃/HFC-125/HFC-32 hervorgeht, zu einer deutlichen Verbesserung der Leistung und des COP-Wertes sowie zu einem geringeren Verdichter-Ausstoßdruck führt. Ein Zusatz von HFC-125 zu NH₃/HFC-32 führt, wie aus einem Vergleich von 50/50 Gew.-% NH₃/HFC-32 mit 15/35/50 Gew.-% NH₃/HFC-125/HFC-32 hervorgeht zu einer deutlichen Verbesserung der Leistung, zu einer geringeren Ausstoßtemperatur und einer verringerten Fraktionierung in dem Kondensator und Verdampfer. Ein Zusatz von HFC-32 zu NH₃/HFC-125 verbessert deutlich die Leistung, wie aus einem Vergleich von 20/80 Gew.-% NH₃/HFC-125 mit 20/50/30 Gew.-% NH₃/HFC-125/HFC-32 hervorgeht. Die Zusammensetzungen von NH₃/HFC-125/HFC-32 zeigen außerdem eine im Vergleich zu HCFC-22 verbesserte Leistung.

BEISPIEL 5 – EINFLUSS DER KONDENSATORTEMPERATUR AUF COP UND LEISTUNG

[0036] Die folgende Tabelle zeigt den Einfluss von COP und Leistung in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur. Diese Daten sind außerdem in **Fig. 2** und **3** dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der COP-Wert und die Leistung von 50/50 Gew.-% HFC-32/HFC-125 stärker abnehmen als bei NH₃/HFC-125/HFC-32-Zusammensetzungen, wenn die Temperatur des Kondensators zunimmt. Dieses zeigt eine verbesserte Leistung von NH₃/HFC-125/HFC-32-Zusammensetzungen unter Bedingungen einer höheren Umgebungstemperatur.

Kältemittelmischung in Gew.-%			Kälteleistung bei Kondensatortemperatur			COP bei Kondensatortemperatur		
NH ₃	HFC-125	HFC-32	35°C	50°C	60°C	35°C	50°C	60°C
0	50	50	9846	8382	7190	7,355	4,328	3,103
15	50	35	9634	8534	7742	7,58	4,61	3,487
15	35	50	10039	8954	8173	7,583	4,62	3,507
Verhältnis von Ammoniakmischungen gegenüber einer HFC-32/HFC-125-Mischung								
15	50	35	0,978	1,018	1,077	1,031	1,065	1,124
15	35	50	1,020	1,068	1,137	1,031	1,067	1,130

WEITERE VERBINDUNGEN

[0037] Andere Komponenten, wie beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, die über eine Siedetemperatur von etwa -100° bis 100°C verfügen, Fluorkohlenwasserstoff-Alkane mit einer Siedetemperatur von etwa -100° bis 100°C, Hydrofluorpropane mit einer Siedetemperatur zwischen etwa 0° und 100°C, Kohlenwasserstoffester mit einer Siedetemperatur zwischen etwa 0° und 100°C, Chlorfluorkohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur zwischen etwa -100° bis 100°C, Fluorkohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur von etwa -100° bis 100°C, Chlorkohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur zwischen etwa -100° bis 100°C, Chlorkohlenstoffe und perfluorierte Verbindungen, können in geringen Mengen den vorstehend beschriebenen azeotropen oder azeotropähnlichen Zusammensetzungen zugesetzt werden, ohne dass deren Eigenschaften wesentlich verändert werden, einschließlich das Verhalten des konstanten Siedens der Zusammensetzungen.

[0038] Den neuartigen Zusammensetzungen der Erfindung können für eine Vielzahl von Aufgaben Additive, wie beispielsweise Schmiermittel, Korrosionsinhibitoren, Tenside, Stabilisierungsmittel, Farbstoffe und andere geeignete Materialien unter den Voraussetzungen zugesetzt werden, dass sie die grundlegenden und neuartigen Merkmale der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich beeinträchtigen. Bevorzugte Schmiermittel schließen Ester ein, die ein Molekulargewicht größer als 25 haben.

Patentansprüche

1. Azeotrope oder azeotrope-ähnliche Zusammensetzung, bestehend im Wesentlichen aus Ammoniak, Pentafluoroethan und Difluoromethan in Mengen, die durch die Fläche festgelegt sind, die durch folgenden geraden Linien in dem ternären Zustandsdiagramm Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan eingeschlossen wird:

eine Linie, die den Punkt A (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 1/1/98 Gewichtsprozent) verbindet mit dem Punkt B (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 23/1/76 Gewichtsprozent),

eine Linie, die den Punkt B verbindet mit Punkt C (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 40/59/1 Gewichtsprozent),

eine Linie, die den Punkt C verbindet mit Punkt D (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 1/98/1 Gewichtsprozent) und

eine Linie, die den Punkt D verbindet mit Punkt A,

wobei die Zusammensetzung, die durch die Fläche festgelegt ist, die durch das Polygon ABCD eingeschlossen ist, einen Dampfdruck von 873 kPa bis 1.204,3 kPa bei einer Temperatur von 12,7°C hat und worin, nachdem 80 Gewichtsprozent der Zusammensetzung verdampft oder durch Sieden abgetrieben wurden, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor dem Verdampfen oder Abtreiben durch Sieden um 10 Prozent oder weniger verändert worden ist; oder

eine Zusammensetzung, bestehend im Wesentlichen aus Ammoniak, Pentafluoroethan und Difluoromethan in Mengen, die durch die Fläche festgelegt sind, die durch folgenden geraden Linien in dem ternären Zustandsdiagramm Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan eingeschlossen wird:

eine Linie, die den Punkt E (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 88/1/11 Gewichtsprozent) verbindet mit dem Punkt G (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 98/1/1 Gewichtsprozent),

eine Linie, die den Punkt G verbindet mit Punkt F (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 88/11/1 Gewichtsprozent) und

eine Linie, die den Punkt F verbindet mit Punkt E,

wobei die Zusammensetzung, die festgelegt ist durch die Fläche, die durch das Dreieck EFG eingeschlossen wird, einen Dampfdruck bei einer Temperatur von 25°C von 1022,2 kPa bis 1109,4 kPa hat und worin, nachdem 80 Gewichtsprozent der Zusammensetzung verdampft oder durch Sieden abgetrieben wurden, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor dem Verdampfen oder Abtreiben durch Sieden um 10 Prozent oder weniger verändert worden ist.

2. Azeotrope oder azeotrope-ähnliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen besteht aus 5% bis 20 Gewichtsprozent Ammoniak, 1% bis 89 Gewichtsprozent Pentafluoroethan und 1% bis 89 Gewichtsprozent Difluoromethan.

3. Azeotrope oder azeotrope-ähnliche Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen besteht aus 5% bis 15 Gewichtsprozent Ammoniak, 20% bis 70 Gewichtsprozent Pentafluoroethan und 20% bis 70 Gewichtsprozent Difluoromethan.

4. Azeotrope Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen besteht aus 1% bis 5 Gewichtsprozent Ammoniak, 1% bis 10 Gewichtsprozent Pentafluoroethan und 85% bis 98 Gewichtsprozent Difluoromethan, wobei die Zusammensetzung bei einer Temperatur von 12,7°C einen Dampfdruck von 1.99,1 kPa bis 1.204,3 kPa hat.

5. Verfahren zur Erzeugung von Kälte, umfassend das Kondensieren einer Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 und anschließend Verdampfen der Zusammensetzung in der Umgebung eines Gegenstandes, der zu kühlen ist.

6. Verfahren zur Erzeugung von Wärme, umfassend das Kondensieren einer Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3 und 4 in der Umgebung eines Gegenstandes, der zu beheizen ist, und anschließend Verdampfen der Zusammensetzung.

7. Verfahren zur Erzeugung von Kälte, umfassend das Kondensieren einer Zusammensetzung und anschließend Verdampfen der Zusammensetzung in der Umgebung eines Gegenstandes, der zu kühlen ist; oder Verfahren zur Erzeugung von Wärme, umfassend das Kondensieren einer Zusammensetzung in der Umgebung eines Gegenstandes, der zu beheizen ist, und anschließend Verdampfen der Zusammensetzung; wobei die Zusammensetzung eine zeotrope Zusammensetzung ist, im Wesentlichen bestehend aus Ammoniak, Pentafluoroethan und Difluoromethan in Mengen, die festgelegt sind durch die Fläche, die durch die folgenden geraden Linien in dem ternären Zustandsdiagramm Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan eingeschlossen

sen wird:

eine Linie, die den Punkt B (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 23/1/76 Gewichtsprozent) verbindet mit dem Punkt E (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 88/1/11 Gewichtsprozent),
eine Linie, die den Punkt E verbindet mit Punkt F (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 88/11/1 Gewichtsprozent),
eine Linie, die den Punkt F verbindet mit Punkt C (Ammoniak/Pentafluoroethan/Difluoromethan = 40/59/1 Gewichtsprozent) und
eine Linie, die den Punkt C verbindet mit Punkt B,
wobei die Zusammensetzung, die durch die Fläche festgelegt ist, die durch das Polygon BEFC eingeschlossen ist, einen Dampfdruck von 1.109,4 kPa bis 1.602,9 kPa bei einer Temperatur von 25°C hat und worin, nachdem 80 Gewichtsprozent der Zusammensetzung verdampft oder durch Sieden abgetrieben wurden, der Dampfdruck der verbleibenden Zusammensetzung gegenüber dem Dampfdruck der Zusammensetzung vor dem Verdampfen oder Abtreiben durch Sieden um mehr als 10 Prozent verändert worden ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem die zeotrope Zusammensetzung im Wesentlichen besteht aus 50% bis 70 Gewichtsprozent Ammoniak, 1% bis 49 Gewichtsprozent Pentafluoroethan und 1% bis 49 Gewichtsprozent Difluoromethan.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

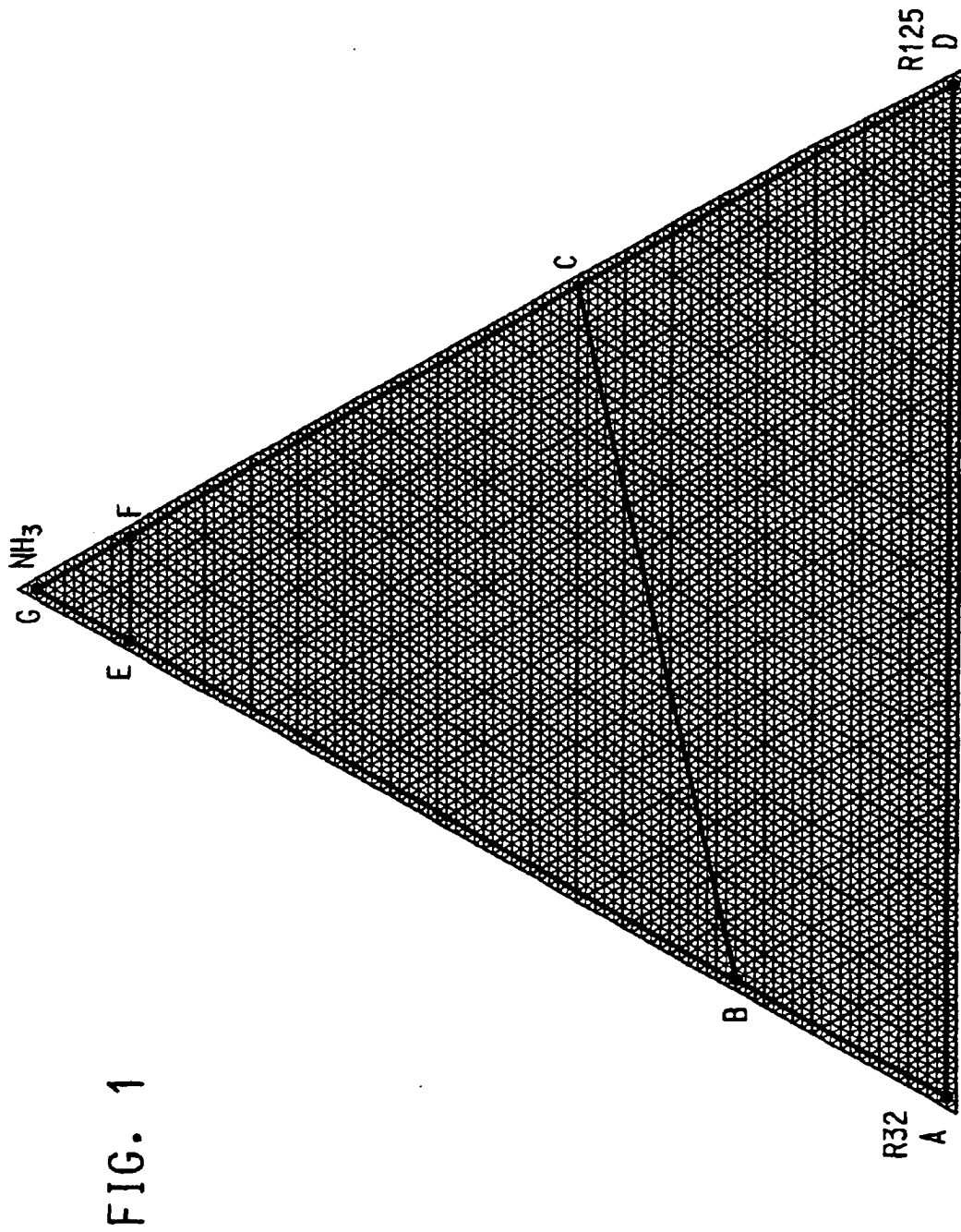


FIG. 2

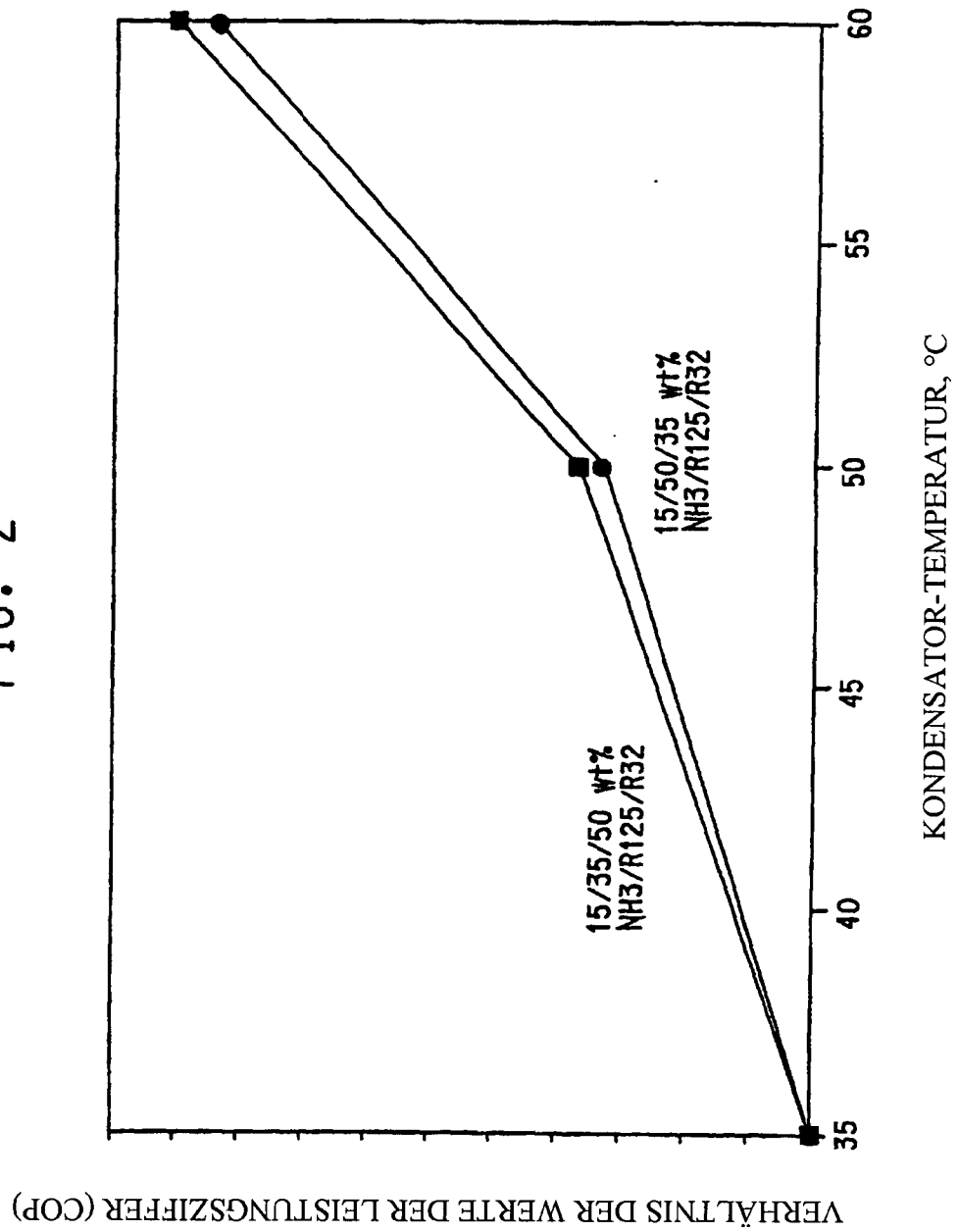


FIG. 3

