

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 873 892**

(51) Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 30/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 19169921 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 3533853**

(54) Título: **Producción de calentamiento usando fluidos de trabajo que comprenden Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

(30) Prioridad:

**31.01.2011 US 201161437964 P
19.08.2011 US 201161525296 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2021

(73) Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19801, US**

(72) Inventor/es:

KONTOMARIS, KONSTANTINOS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 873 892 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).

DESCRIPCIÓN

Producción de calentamiento usando fluidos de trabajo que comprenden Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a métodos y aparatos de alta temperatura para producir calentamiento usando fluidos de trabajo que comprenden Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

10 Antecedentes de la invención

Los métodos convencionales para producir calentamiento, incluyendo combustión de combustibles fósiles y generación de calor por resistencias eléctricas, tienen las desventajas de incrementar los costes de funcionamiento y una eficacia energética relativamente baja.

15 Las bombas de calor extraen calor de baja temperatura de alguna fuente disponible a través de la evaporación de un fluido de trabajo en un evaporador, comprimen el vapor del fluido de trabajo hasta presiones y temperaturas superiores y suministran calor de alta temperatura al condensar el vapor del fluido de trabajo en un condensador. Las bombas de calor domiciliarias usan fluidos de trabajo tales como R410A para proporcionar acondicionamiento de aire y calefacción
20 a las casas. Las bombas de calor de alta temperatura que usan compresores bien de desplazamiento positivo o bien centrífugos usan diversos fluidos de trabajo, tales como HFC-134a, HFC-245fa y CFC-114, entre otros.

25 La elección del fluido de trabajo para una bomba de calor de alta temperatura está limitada por la temperatura más alta de funcionamiento del condensador requerida para la aplicación pretendida y la presión resultante del condensador. El fluido de trabajo debe ser químicamente estable a las temperaturas más altas del sistema. La presión de vapor del fluido de trabajo a la temperatura máxima del condensador no debe superar la presión de funcionamiento viable de los compresores y los termostintercambiadores disponibles. Para un funcionamiento subcrítico, la temperatura crítica del fluido de trabajo debe superar la temperatura de funcionamiento máxima del condensador.

30 Los costes energéticos crecientes, el calentamiento mundial y otros impactos medioambientales, en combinación con la eficacia energética relativamente baja de los sistemas de calefacción que funcionan con combustibles fósiles y calentamiento de resistencias eléctricas, convierten a las bombas de calor en una tecnología alternativa atractiva. HFC-134a, HFC-245fa y CFC-114 tienen un alto potencial de calentamiento mundial y CFC-114 también tiene un alto potencial de agotamiento de ozono. Existe una necesidad de fluidos de trabajo de bajo potencial de calentamiento mundial y bajo potencial de agotamiento de ozono para el uso en bombas de calor de alta temperatura. Serían particularmente ventajosos fluidos que permitieran el funcionamiento de equipos de bomba de calor existentes diseñados para CFC-114 o HFC-245fa a temperaturas del condensador superiores mientras que todavía alcanzaran una capacidad de calentamiento adecuada.

40 Resumen de la invención

45 El uso de Z-HFO-1336mzz en bombas de calor de alta temperatura incrementa la capacidad de estas bombas de calor debido a que permite el funcionamiento a temperaturas del condensador superiores a las alcanzables con fluidos de trabajo usados actualmente en sistemas similares. Las temperaturas del condensador alcanzadas con HFC-245fa y CFC-114 son las más altas alcanzables con los sistemas actuales.

50 Se divulga en la presente memoria un método para producir calentamiento en una bomba de calor de alta temperatura que funciona de acuerdo con un ciclo supercrítico o uno transcrítico, comprendiendo dicho método enfriar un fluido de trabajo supercrítico que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

También se divulga un aparato de bomba de calor de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, en donde dicha bomba de calor de alta temperatura funciona de acuerdo con un ciclo supercrítico o uno transcrítico.

55 La presente invención se refiere además a un método como se define en las reivindicaciones 2 a 6, a un aparato como se define en las reivindicaciones 8 a 12, así como al uso de un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno de acuerdo con la reivindicación 13.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de evaporador inundado que utiliza Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como fluido de trabajo.

65 La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de expansión directa que utiliza Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como fluido de trabajo.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de un sistema de bomba de calentamiento en cascada que usa Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como fluido de trabajo.

Descripción detallada

- 5 Antes de dirigirse a detalles de realizaciones descritas posteriormente, se definen o clarifican algunos términos.
- 10 El potencial de calentamiento mundial (GWP, por sus siglas en inglés) es un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento mundial debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas con efecto invernadero particular (tal como un refrigerante o fluido de trabajo) en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP se puede calcular para diferentes horizontes temporales que muestran el efecto de la duración atmosférica para un gas dado. El GWP para el horizonte temporal de 100 años es comúnmente el valor de referencia. Cualesquier valores para GWP presentados en la presente memoria se basan en el horizonte temporal de 100 años.
- 15 15 El potencial de agotamiento de ozono (ODP, por sus siglas en inglés) se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", sección 1.4.4, páginas 1.28 a 1.31 (véase el primer párrafo de esta sección). El ODP representa el grado de agotamiento de ozono en la estratosfera esperado de un compuesto (tal como un refrigerante o fluido de trabajo) en relación a la misma masa de fluorotriclorometano (CFC-11).
- 20 20 La capacidad de enfriamiento (a veces denominada capacidad de refrigeración) es el cambio en la entalpía de un fluido de trabajo en un evaporador por unidad de masa de fluido de trabajo que circula a través del evaporador. La capacidad de enfriamiento volumétrico es un término para definir el calor retirado por el fluido de trabajo en el evaporador por unidad de volumen de vapor de fluido de trabajo que sale del evaporador y que entra en el compresor.
- 25 25 La capacidad de enfriamiento es una medida de la capacidad de un fluido de trabajo para producir enfriamiento. Por lo tanto, cuanto más alta sea la capacidad de enfriamiento volumétrico del fluido de trabajo, mayor será la velocidad de enfriamiento que se puede producir en el evaporador con el caudal volumétrico máximo alcanzable con un compresor dado.
- 30 30 De forma similar, la capacidad de calentamiento volumétrico es un término que define la cantidad de calor suministrada por el fluido de trabajo en el condensador por unidad de volumen de vapor de fluido de trabajo que entra en el compresor. Cuanto más alta sea la capacidad de calentamiento volumétrico del fluido de trabajo, mayor será la velocidad de calentamiento que se produce en el condensador con un caudal volumétrico máximo alcanzable con un compresor dado.
- 35 35 El coeficiente de rendimiento (COP, por sus siglas en inglés) para el enfriamiento es la cantidad de calor retirada en el evaporador de un ciclo dividida por la entrada de energía requerida para hacer funcionar el ciclo (por ejemplo para poner en funcionamiento el compresor), cuanto más alto sea el COP, mayor será la eficacia energética del ciclo. El COP está directamente relacionado con la relación de eficacia energética (EER, por sus siglas en inglés), esto es, la clasificación de eficacia para el equipo de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor a una graduación específica de temperaturas internas y externas. De forma similar, el coeficiente de rendimiento para el calentamiento es la cantidad de calor aportada al condensador de un ciclo dividida por la entrada de energía requerida para poner en funcionamiento el ciclo (por ejemplo, para poner en funcionamiento el compresor).
- 40 45 El desplazamiento de temperatura (a veces denominado simplemente "desplazamiento") es el valor absoluto de la diferencia entre las temperaturas de partida y finalización de un proceso de cambio de fase por un fluido de trabajo dentro de un componente de un sistema cíclico de enfriamiento o calentamiento, exclusivo de cualquier subenfriamiento o sobrecalentamiento. Este término se puede usar para describir la condensación o evaporación de una composición casi azeotrópica o zeotrópica. Cuando se hace referencia al desplazamiento de temperatura de un sistema de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, es común proporcionar el desplazamiento de temperatura medio que es la media del desplazamiento de temperatura en el evaporador y el desplazamiento de temperatura en el condensador.
- 50 55 El subenfriamiento es la reducción de la temperatura de un líquido por debajo de la temperatura de saturación de ese líquido para una presión dada. Al enfriar el fluido de trabajo líquido que sale del condensador por debajo de su punto de saturación, se puede incrementar la capacidad del fluido de trabajo para absorber calor durante el paso de evaporación. De ese modo, el subenfriamiento mejora tanto la capacidad de enfriamiento y calentamiento como la eficacia energética de un sistema de enfriamiento o calentamiento basándose en el ciclo de compresión de vapor convencional.
- 60 65 El sobrecalentamiento es el incremento de la temperatura del vapor que sale del evaporador por encima de la temperatura de saturación de vapor a la presión del evaporador. Al calentar un vapor por encima del punto de saturación, se minimiza la probabilidad de condensación durante la compresión. El sobrecalentamiento también puede contribuir a la capacidad de enfriamiento y calentamiento del ciclo.
- 65 Según se usa en la presente memoria, un fluido de trabajo es una composición que comprende un compuesto o una

mezcla de compuestos que funcionan principalmente para transferir calor de una localización a una temperatura inferior (por ejemplo un evaporador) a otra localización a una temperatura superior (por ejemplo un condensador) en un ciclo en el que el fluido de trabajo sufre un cambio de fase de un líquido a un vapor, se comprime y se devuelve al líquido a través del enfriamiento del vapor comprimido en un ciclo repetitivo. El enfriamiento de un vapor comprimido por encima de su punto crítico puede devolver el fluido de trabajo a un estado líquido sin condensación. El ciclo repetitivo puede tener lugar en sistemas tales como bombas de calor, sistemas de refrigeración, frigoríficos, congeladores y sistemas de acondicionamiento de aire, acondicionadores de aire, enfriadores y similares. Los fluidos de trabajo pueden ser una porción de las formulaciones usadas dentro de los sistemas. Las formulaciones también pueden contener otros componentes (por ejemplo, aditivos) tales como los descritos posteriormente.

Como se admite en la técnica, una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida bajo una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser superior o inferior que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición del vapor esencialmente idéntica a la composición líquida global que sufre ebullición. (Véase, por ejemplo, M. F. Doherty y M.F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill (Nueva York), 2001, 185-186, 351-359).

Según esto, las particularidades esenciales de una composición azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición líquida global en ebullición (es decir, no tiene lugar fraccionación de los componentes de la composición líquida). También se admite en la técnica que el punto de ebullición y los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Así, una composición azeotrópica se puede definir en cuanto a la relación única que existe entre los componentes o en cuanto a los intervalos de composición de los componentes o en cuanto a los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión específica.

Para el propósito de esta invención, una composición pseudoazeotrópica significa una composición que se comporta como una composición azeotrópica (es decir, tiene características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse durante la ebullición o la evaporación). De ahí que, durante la ebullición o la evaporación, las composiciones en forma de vapor y líquidas, si cambian, cambien solamente en una extensión mínima o insignificante. Esto se ha de contrastar con composiciones no pseudoazeotrópicas en las que, durante la ebullición o la evaporación, las composiciones en forma de vapor y líquidas cambian en un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones pseudoazeotrópicas exhiben una presión en el punto de rocío y una presión en el punto de burbujeo virtualmente sin diferencia de presión. Es decir, que la diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbujeo a una temperatura dada será un valor pequeño. En esta invención, se considera que las composiciones con una diferencia en la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbujeo de menos de o igual a 5 por ciento (basado en la presión del punto de burbujeo) son pseudoazeotrópicas.

Se admite en este campo que cuando la volatilidad relativa de un sistema alcanza 1,0, se define que el sistema forma una composición azeotrópica o pseudoazeotrópica. La volatilidad relativa es la relación de la volatilidad del componente 1 a la volatilidad del componente 2. La relación de la fracción molar de un componente en vapor al mismo en líquido es la volatilidad del componente.

Para determinar la volatilidad relativa de dos compuestos cualesquiera, se puede usar un método conocido como el método PTx. El equilibrio vapor-líquido (VLE, por sus siglas en inglés), y de ahí la volatilidad relativa, se pueden determinar bien isotérmicamente o bien isobáricamente. El método isotérmico requiere la medida de la presión total de mezclas de composición conocida a temperatura constante. En este procedimiento, la presión absoluta total en una celdilla de volumen conocido se mide a temperatura constante para diversas composiciones de los dos compuestos. El método isobárico requiere la medida de la temperatura de mezclas de composición conocida a presión constante. En este procedimiento, la temperatura en una celdilla de volumen conocido se mide a una presión constante para diversas composiciones de los dos compuestos. El uso del método PTx se describe con detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126.

Estas medidas se pueden convertir en composiciones en estado de vapor y líquidas en equilibrio en la celdilla del PTx al usar un modelo de ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación de dos líquidos no aleatoria (NRTL, por sus siglas en inglés), para representar no idealidades en fase líquida. El uso de una ecuación de coeficiente de actividad, tal como la ecuación NRTL, se describe con detalle en "The Properties of Gases and Liquids", 4^a edición, publicado por McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz y Poling, en las páginas 241 a 387, y en "Phase Equilibria in Chemical Engineering," publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165 a 244. Sin querer limitarse por ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL, junto con los datos de la celdilla de PTx, puede predecir suficientemente las volatilidades relativas de las composiciones que contienen Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno de la presente invención y por lo tanto predecir el comportamiento de estas mezclas en equipos de separación de múltiples etapas tales como columnas de destilación.

- Inflamabilidad es un término usado para referirse a la capacidad de una composición para arder y/o propagar una llama. Para fluidos de trabajo, el límite de inflamabilidad inferior ("LFL", por sus siglas en inglés) es la concentración mínima del fluido de trabajo en aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea del fluido de trabajo y aire bajo condiciones de prueba especificadas en ASTM (American Society of Testing and Materials) E681-2001. El límite de inflamabilidad superior ("UFL", por sus siglas en inglés) es la concentración máxima del fluido de trabajo en aire que es capaz de propagar una llama a través de una mezcla homogénea de la composición y aire según se determina por ASTM E-681. Para muchas aplicaciones de refrigeración, acondicionamiento de aire o bombas de calor, se desea (si no se requiere) que el refrigerante o fluido de trabajo sea ignífugo.
- 5 10 15 20 25 30 35 40 45 55 60 65
- Según se usan en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos están destinados a cubrir la inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprenda una lista de elementos no está limitado necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a este procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por uno cualquiera de los siguientes: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente), y tanto A como B son ciertos (o están presentes).
- La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, paso o ingrediente no especificado. Si estuviera en la reivindicación, esto cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los citados, excepto para impurezas habitualmente asociadas con los mismos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita solamente el elemento indicado en esa cláusula; otros elementos ni se excluyen de la reivindicación como un todo.
- La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, un método o un aparato que incluya materiales, pasos, particularidades, componentes o elementos, además de los divulgados literalmente, con la condición de que estos materiales, pasos, particularidades, componentes o elementos incluidos adicionales afecten materialmente a la característica o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada. El término "que consiste esencialmente en" ocupa un punto medio entre "que comprende" y "que consiste en".
- Cuando los solicitantes han definido una invención o una porción de la misma con un término abierto tal como "que comprende", se debe entender fácilmente que (a menos que se indique otra cosa) se debe interpretar que la descripción también describe esta invención usando los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".
- Además, el uso de "un" o "uno" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente. Esto se realiza meramente por comodidad y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción se debe leer para incluir uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que signifique otra cosa.
- A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que es entendido comúnmente por un experto normal en la técnica a la que pertenece esta invención.
- Composiciones
- Las composiciones que se divultan para el uso en los presentes métodos y aparatos incluyen fluidos de trabajo que comprenden Z-1,1,1,1,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz).
- Z-HFO-1336mzz es un compuesto conocido y su método de preparación se ha divulgado, por ejemplo, en la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. Nº 2008-0269532.
- Composiciones que también pueden ser útiles en ciertas realizaciones de los presentes métodos y aparatos pueden incluir compuestos seleccionados del grupo que consiste en difluorometano (HFC-32), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze, isómero E y/o Z), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134) y 1,1,1,2,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea).
- El HFO-1234ze está disponible comercialmente de ciertos fabricantes de fluorocarbonos (por ejemplo, Honeywell International Inc., Morristown, NJ) o se puede elaborar mediante métodos conocidos en la técnica. En particular, *E*-HFO-1234ze se puede preparar mediante deshidrofluoración de un 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, CF₃CHFCH₂F) o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, CF₃CH₂CHF₂). La reacción de deshidrofluoración puede tener lugar en fase de vapor en presencia o ausencia de catalizador, y también en fase líquida mediante reacción con una sustancia cáustica, tal como NaOH o KOH. Estas reacciones se describen con más detalle en la Publicación de Patente de EE. UU. Nº 2006/0106263.
- El HFO-1234yf también se puede elaborar mediante métodos conocidos en la técnica. En particular, el HFO-1234yf

se puede preparar mediante la deshidrofluoración de un 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb, CF₃CHFCH₂F) o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb, CF₃CF₂CH₃). La reacción de deshidrofluoración puede tener lugar en fase de vapor en presencia o ausencia de catalizador, y también en fase líquida mediante reacción con una sustancia cáustica, tal como NaOH o KOH. Estas reacciones se describen con más detalle en la Publicación de Patente de EE. UU. Nº 2006/0106263.

El HFC-32 está disponible comercialmente o se puede elaborar mediante la fluorodescloración de cloruro de metileno mediante la reacción con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado, tal como se describe en la Patente de EE. UU. Nº 6.274.781.

El HFC-134a y el HFC-134 pueden estar disponibles comercialmente o se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo mediante el método descrito en la Pat. de Reino Unido Nº 1578933 mediante la hidrogenación de tetrafluoroetileno. La última reacción se puede efectuar convenientemente a temperaturas normales o elevadas, por ejemplo hasta 250°C, en presencia de un catalizador de hidrogenación, a modo de ejemplo, paladio sobre alúmina. Adicionalmente, el HFC-134 también se puede elaborar mediante la hidrogenación de 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (es decir, CCIF₂CCIF₂ o CFC-114) hasta 1,1,2,2-tetrafluoroetano según se presenta por J. L. Bitner et al. en U.S. Dep. Comm. Off. Tech. Serv/Rep. 136732, (1958), pp. 25-27. El HFC-134a se puede elaborar mediante la hidrogenación de 1,1-dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (es decir, CCl₂FCF₃ o CFC-114a) hasta 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

En una realización, las composiciones divulgadas en la presente memoria se pueden usar en combinación con un desecante en un equipo de refrigeración o acondicionamiento de aire (incluyendo enfriadores), para ayudar en la retirada de humedad. Los desecantes pueden estar compuestos por alúmina activada, gel de sílice o tamices moleculares basados en zeolita. Tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

En una realización, las composiciones divulgadas en la presente memoria se pueden usar en combinación con al menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicos, ésteres poliolícos, poliviniléteres, aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos y poli(alfa)olefinas.

En algunas realizaciones, lubricantes útiles en combinación con las composiciones que se divultan en la presente memoria pueden comprender los adecuados para el uso con aparatos de refrigeración o acondicionamiento de aire. Entre estos lubricantes están los usados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión de vapor que utilizan refrigerantes hidrofluorocarbonados. En una realización, los lubricantes comprenden los conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena lineal y cadena ramificada), naftenos (es decir parafinas cíclicas) y compuestos aromáticos (es decir hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos). En una realización, los lubricantes comprenden los conocidos comúnmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de la refrigeración por compresión. Aceites sintéticos comprenden alquilarios (es decir alquilbencenos lineales y ramificados), parafinas y naftenos sintéticos y poli(alfaolefinas). Lubricantes convencionales representativos son el BVM 100 N disponible comercialmente (aceite mineral parafínico vendido por BVA Oils), aceite mineral nafténico disponible comercialmente de Crompton Co. bajo las marcas comerciales Suniso® 3GS y Suniso® 5GS, aceite mineral nafténico disponible comercialmente de Pennzoil bajo la marca comercial Sontex® 372LT, aceite mineral nafténico disponible comercialmente de Calumet Lubricants bajo la marca comercial Calumet® RO-30, alquilbencenos lineales disponibles comercialmente de Shrieve Chemicals bajo las marcas comerciales Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500, y HAB 22 (alquilbenceno ramificado vendido por Nippon Oil).

En otras realizaciones, los lubricantes también pueden comprender los que se han diseñado para el uso con refrigerantes hidrofluorocarbonados y son miscibles con refrigerantes de la presente invención bajo las condiciones de funcionamiento de aparatos de refrigeración por compresión o acondicionamiento de aire. Estos lubricantes incluyen, pero no se limitan a, ésteres poliolícos (POE, por sus siglas en inglés) tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicos (PAG) tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), poli(éteres vinílicos) (PVE, por sus siglas en inglés) y policarbonatos (PC).

Los lubricantes se seleccionan al considerar los requisitos de un compresor dado y el ambiente al que se expondrá el lubricante.

Se destacan lubricantes de alta temperatura con estabilidad a altas temperaturas. La temperatura más alta que alcance la bomba de calor determinará qué lubricantes se requieren. En una realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 150°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 155°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de al menos 165°C. Se destacan particularmente lubricantes polialfaolefínicos (POA) con estabilidad hasta aproximadamente 200°C y lubricantes de éster poliolíco (POE) con estabilidad a temperaturas de hasta aproximadamente 200 a 220°C. También se destacan particularmente lubricantes de perfluoropolíeter que tienen estabilidad a temperaturas de aproximadamente 220 a aproximadamente 350°C. Los lubricantes de PFPE incluyen los disponibles de DuPont (Wilmington, DE) bajo la marca

- comercial Krytox®, tales como la serie XHT con estabilidad térmica hasta aproximadamente de 300 a 350°C. Otros lubricantes de PFPE incluyen los vendidos bajo la marca comercial Demnum™ de Daikin Industries (Japón) con estabilidad térmica hasta aproximadamente de 280 a 330°C, y disponibles de Ausimont (Milán, Italia), bajo las marcas comerciales Fomblin® y Galden® tal como los disponibles bajo la marca comercial Fomblin®-Y Fomblin®-Z con estabilidad térmica hasta aproximadamente de 220 a 260°C.
- Para el funcionamiento de condensadores de alta temperatura (asociada a altas elevaciones de temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor), serán ventajosas formulaciones de fluido de trabajo (por ejemplo HFO-1336mzz-Z o combinaciones que contienen HFO-1336mzz-Z) y lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con enfriamiento con aceite u otros enfoques de mitigación).
- En una realización, la presente invención incluye una composición que comprende: (a) Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno; (b) 2-cloropropano; y (c) al menos un lubricante adecuado para el uso a una temperatura de al menos aproximadamente 150°C; en donde el 2-cloropropano está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica o pseudoazeotrópica con Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Se destacan realizaciones en las que el lubricante es adecuado para el uso a una temperatura de al menos aproximadamente 155°C. También se destacan realizaciones en las que el lubricante es adecuado para el uso a una temperatura de al menos aproximadamente 165°C.
- Se divulga previamente en la Publicación de Solicitud de Patente PCT Nº WO2009/155490 que Z-HFO-1336mzz y el 2-cloropropano forman composiciones azeotrópicas que varían de aproximadamente 51,05 por ciento en peso (33,3 por ciento en moles) a aproximadamente 99,37 por ciento en peso (98,7 por ciento en moles) de Z-HFO-1336mzz y de aproximadamente 0,63 por ciento en peso (1,3 por ciento en moles) a aproximadamente 48,95 por ciento en peso (66,7 por ciento en moles) de 2-cloropropano (formando composiciones azeotrópicas que hierven a una temperatura de aproximadamente -50°C a aproximadamente 160°C y a una presión de aproximadamente 1,4 kPa (0,2 psia) a aproximadamente 2358 kPa (342 psia)). Por ejemplo, a 29,8°C y presión atmosférica (101 kPa, 14,7 psia), la composición azeotrópica es 69,1 por ciento en peso (51,7% en moles) de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 30,9 por ciento en peso (48,3% en moles) de 2-cloropropano. Se divulgaban adicionalmente las composiciones pseudoazeotrópicas formadas entre Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano. A temperaturas de 20°C y superiores, las composiciones pseudoazeotrópicas contienen de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso de Z-HFO-1336mzz y de aproximadamente 99 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso de 2-cloropropano.
- De particular utilidad serán composiciones ignífugas que comprenden Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano. Se espera que las composiciones que comprenden Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano con menos de 5 por ciento en peso de 2-cloropropano sean ignífugas, mientras que se ha encontrado que las composiciones que contienen 4 por ciento en peso o menos de 2-cloropropano son ignífugas.
- En una realización, las composiciones se pueden usar con de aproximadamente 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso de un estabilizante, un eliminador de radicales libres o un antioxidante. Estos otros aditivos incluyen, pero no se limitan a, nitrometano, fenoles impedidos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas. Se pueden usar aditivos individuales o combinaciones.
- Opcionalmente, en otra realización, se pueden añadir ciertos aditivos para sistemas de refrigeración, acondicionamiento de aire o bomba de calor, según se desee, a los fluidos de trabajo que se divultan en la presente memoria a fin de mejorar el rendimiento y la estabilidad del sistema. Estos aditivos se conocen en el campo de la refrigeración y el acondicionamiento de aire e incluyen, pero no se limitan a, agentes antidesgaste, lubricantes para presiones extremas, inhibidores de la corrosión y la oxidación, desactivadores superficiales de metales, eliminadores de radicales libres y agentes para el control de la espuma. En general, estos aditivos pueden estar presentes en los fluidos de trabajo en pequeñas cantidades con relación a la composición global. Normalmente, se usan concentraciones de menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a tanto como aproximadamente 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan sobre la base de los requisitos de los sistemas individuales. Estos aditivos incluyen miembros de la familia de fosfato de triario de aditivos de lubricidad a EP (presiones extremas, por sus siglas en inglés), tales como fosfatos de trifenilo butilados (BTPP, por sus siglas en inglés) u otros ésteres de fosfato de triario alquilados, por ejemplo Syn-0-Ad 8478 de Akzo Chemicals, fosfatos de tricresilo y compuestos relacionados. Adicionalmente, se pueden usar los dialquilditiofosfatos metálicos (por ejemplo, dialquilditiofosfato de cinc (o ZDDP, por sus siglas en inglés), Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de productos químicos en composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos de lubricación polihidroxilados asimétricos, tales como Synergol TMS (International Lubricants). De forma similar, se pueden emplear estabilizantes tales como antioxidantes, eliminadores de radicales libres y eliminadores de agua. Compuestos de esta categoría pueden incluir, pero no se limitan a, hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés), epóxidos y mezclas de los mismos. Los inhibidores de la corrosión incluyen ácido dodecilsuccínico (DDSA, por sus siglas en inglés), fosfato de amina (AP, por sus siglas en inglés), oleoilsarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Desactivadores superficiales de metales incluyen areoxalil-bis(benciliden)hidracida (nº reg. CAS 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocincamoihidracina (nº reg. CAS 32687-78-8), 2,2,'-oxamidobis-etyl-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocincamato (nº reg. CAS 70331-94-1), N,N'-(disaliciclideno)-1,2-diaminopropano (nº reg. CAS 102-62-4).

reg. CAS 94-91-7) y ácido etilendiaminotetraacético (nº reg. CAS 60-00-4) y sus sales, y mezclas de los mismos.

En otras realizaciones, aditivos adicionales incluyen estabilizantes que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforionatos butilados, organofosfatos o fosfitos, aril-alquil-éteres, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido diviniltereftálico, ácido difeniltereftálico, líquidos iónicos, y mezclas de los mismos. Compuestos estabilizantes representativos incluyen pero no se limitan a tocoferol; hidroquinona; t-butilhidroquinona; monotiofosfatos; y ditiofosfatos, disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en lo sucesivo en la presente memoria "Ciba", bajo la marca comercial Irgalube® 63; ésteres de dialquiltiofosfato, disponibles comercialmente de Ciba bajo las marcas comerciales Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifénilfosforionatos butilados, disponibles comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irgalube® 232; fosfatos de amina, disponibles comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irgafos® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, disponibles comercialmente de Ciba como Irgafos® 168; un fosfato tal como (tris-(di-terc-butilfenilo), disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irgafos® OPH; (fosfito de di-n-octilo); y fosfito de iso-decidifenilo, disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irgafos® DDPP; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-diethoxibenceno; 1,3,5-trimetoxibenceno; d-limoneno; retinal; pineno; mentol; vitamina A; terpineno; dipenteno; licopeno; betacaroteno; bornano; óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,2-butileno; n-butil-glicidil-éter; trifluorometiloxirano; 1,1-bis(trifluorometil)oxirano; 3-etyl-3-hidroximetil-oxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etyl-3-(fenoxi)metil-oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etyl-3-((2-ethyl-hexiloxo)metil)-oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metanotiol (metilmercaptano); etanotiol (etilmercaptano); coenzima A; ácido dimercaptosuccínico (DMSA, por sus siglas en inglés); mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiolo); cisteína (ácido (R)-2-amino-3-sulfanil-propanoico); lipoamida (1,2-ditíolano-3-pantanamida); 5,7-bis(1,1-dimetiletil)-3-[2,3(o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona, disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irganox® HP-136; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tioldipropionato de dioctadecilo, disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irganox® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de diisodécilo, disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Irganox® PS 800; sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Tinuvin® 770; poli(succinato de (N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo), disponible comercialmente de Ciba bajo la marca comercial Tinuvin® 622LD (Ciba); metil-bis-seboamina; bis-seboamina; fenol-alfa-naftilamina; bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil)silano (TTMSS); viniltriethoxsilano; viniltrimetoxsilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; sulfuro de bencilfenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos; y otros.

En una realización, los estabilizantes líquidos iónicos comprenden al menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que tienen puntos de fusión por debajo de 100°C. En otra realización, los estabilizantes líquidos iónicos comprenden sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridacínio, pirimidinio, piracínio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio; y aniones seleccionados del grupo que consiste en [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [HCF₂CF₂SO₃]⁻, [CF₃HFCF₂SO₃]⁻, [HCCIFCF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [CF₃CO₂]⁻ y F⁻. Estabilizantes líquidos iónicos representativos incluyen BF₄ de emim (tetrafluoroborato de 1-etyl-3-metilimidazolio); BF₄ de bmim (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); PF₆ de emim (hexafluorofosfato de 1-etyl-3-metilimidazolio); PF₆ de bmim (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos los cuales están disponibles de Fluka (Sigma-Aldrich).

Bombas de calor

En una realización de la presente invención, se proporciona un aparato de bomba de calor que contiene un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

Una bomba de calor es un tipo de aparato para producir calentamiento y/o enfriamiento. Una bomba de calor incluye un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un fluido de trabajo circula a través de estos componentes en un ciclo repetitivo. El calentamiento se produce en el condensador en el que se extrae energía (en forma de calor) del fluido de trabajo en forma de vapor a medida que se condensa para formar fluido de trabajo líquido. El enfriamiento se produce en el evaporador donde se absorbe energía para evaporar el fluido de trabajo para formar fluido de trabajo en forma de vapor.

Las bombas de calor pueden incluir evaporadores inundados una de cuyas realizaciones se muestra en la Figura 1, o evaporadores de expansión directa, una de cuyas realizaciones se muestra en la Figura 2.

Las bombas de calor pueden utilizar compresores de desplazamiento positivo o compresores dinámicos. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen compresores alternativos, de tornillos o de caracol. Son notables las bombas de calor que usan compresores de tornillo. Los compresores dinámicos incluyen compresores centrífugos y axiales. También son notables las bombas de calor que usan compresores centrífugos.

Las bombas de calor domiciliarias se usan para producir aire caliente para calentar una residencia o domicilio (incluyendo viviendas unifamiliares o adosadas) y producir temperaturas de funcionamiento del condensador máximas de aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C.

Se destacan bombas de calor de alta temperatura que se pueden usar para calentar aire, agua, otro medio de termotransferencia o alguna porción de un procedimiento industrial, tal como un fragmento de equipo, una zona de almacenamiento o una corriente de procesamiento. Estas bombas de calor pueden producir temperaturas de funcionamiento del condensador máximas mayores de aproximadamente 55°C. La temperatura de funcionamiento del condensador máxima que se puede alcanzar en una bomba de calor de alta temperatura depende del fluido de trabajo usado. Esta temperatura de funcionamiento del condensador máxima está limitada por las características de ebullición normales del fluido de trabajo (por ejemplo presión de saturación y temperatura crítica) y también por la presión a la que el compresor de la bomba de calor puede elevar la presión del fluido de trabajo en forma de vapor. Esta temperatura máxima hasta la que se puede exponer el fluido de trabajo está limitada por la estabilidad térmica del fluido de trabajo.

Son de valor particular las bombas de calor de alta temperatura que funcionan a temperaturas del condensador de al menos aproximadamente 100°C. El HFO-1336mzz-Z permite el diseño y el funcionamiento de bombas de calor centrífugas, que funcionan a temperaturas del condensador superiores a las accesibles con muchos fluidos de trabajo actualmente disponibles. Se destacan realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de hasta aproximadamente 150°C. También se destacan realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de hasta aproximadamente 155°C. También se destacan realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de hasta aproximadamente 165°C. Se destacan particularmente realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de al menos aproximadamente 150°C. Ejemplos incluyen realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de al menos aproximadamente 155°C; y realizaciones que usan fluidos de trabajo que comprenden Z-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas del condensador de al menos aproximadamente 165°C.

También se destacan bombas de calor que se usan para producir calentamiento y enfriamiento simultáneamente. A modo de ejemplo, una sola unidad de bomba de calor puede producir agua caliente para uso doméstico y también puede producir enfriamiento para acondicionamiento de aire domiciliario en verano.

Las bombas de calor, incluyendo tanto de evaporador inundado como de expansión directa, se pueden acoplar a un sistema de manejo y distribución de aire para proporcionar acondicionamiento de aire domiciliario (enfriamiento y deshumidificación del aire) y/o calentamiento de residencias (casas unifamiliares o adosadas) y grandes edificios comerciales, incluyendo hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares. En otra realización, las bombas de calor se pueden usar para calentar agua.

Para ilustrar cómo funcionan las bombas de calor, se hace referencia a las Figuras. Una bomba de calor de evaporador inundado se muestra en la Figura 1. En esta bomba de calor, un primer medio de termotransferencia, que es un líquido caliente, que comprende agua, y, en algunas realizaciones, aditivos, u otro medio de termotransferencia tal como un glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol), entra en la bomba de calor llevando calor procedente de una fuente de baja temperatura, tal como un sistema de manejo de aire de un edificio o agua de calentamiento procedente de condensadores de una planta refrigeradora que fluye hasta la torre de enfriamiento, mostrados entrando en la flecha 3, a través de un haz de tubos o un serpentín 9, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El primer medio de termotransferencia caliente se aporta al evaporador, donde es enfriado por fluido de trabajo líquido, que se muestra en la porción inferior del evaporador. Nótese que en la Figura 1 se muestra que el haz de tubos o el serpentín 9 está situado en el evaporador 6 parcialmente en el fluido de trabajo en forma de vapor y parcialmente en el fluido de trabajo líquido. En la mayoría de los casos, el haz de tubos o serpentín 9 estará completamente sumergido en el fluido de trabajo líquido contenido en el evaporador 6. El fluido de trabajo líquido se evapora debido a que tiene una temperatura de evaporación (a la presión de funcionamiento del evaporador) inferior que la temperatura del primer medio de termotransferencia caliente que fluye a través del haz de tubos o serpentín 9. El primer medio de termotransferencia enfriado se recircula de nuevo hasta la fuente de calor de baja temperatura según se muestra por la flecha 4, a través de una porción de retorno del haz de tubos o serpentín 9. El fluido de trabajo líquido, mostrado en la porción inferior del evaporador 6 en la Figura 1, se vaporiza y se introduce en un compresor 7, que incrementa la presión y la temperatura del vapor de fluido de trabajo. El compresor comprime este vapor de modo que se puede condensar en un condensador 5 a una presión y temperatura superior que la presión y la temperatura del vapor de fluido de trabajo cuando sale del evaporador. Un segundo medio de termotransferencia entra en el condensador en la flecha 1 en la Figura 1 a través de un haz de tubos o serpentín 10 en el condensador 5 desde una posición a la que se proporciona alta temperatura ("disipador de calor") tal como un calentador de agua doméstica o de servicio o un sistema de calentamiento hidrónico. El segundo medio de termotransferencia se calienta en el proceso y se devuelve a través de una tubería de retorno del haz de tubos o serpentín 10, según se muestra mediante la flecha 2, al disipador de calor. Este segundo medio de termotransferencia enfriá el vapor de fluido de trabajo en el condensador y hace que el vapor se condense hasta fluido de trabajo líquido, de modo que haya fluido de trabajo líquido en la porción inferior del condensador según se muestra en la Figura 1. El fluido de trabajo líquido condensado en el condensador fluye de nuevo al evaporador a través de un dispositivo 8 de expansión, que, por ejemplo, puede ser un orificio o una válvula de expansión. El dispositivo 8 de expansión reduce la presión del fluido de trabajo líquido y convierte el fluido de trabajo líquido parcialmente en vapor, es decir, que el fluido de trabajo líquido se vaporiza instantáneamente cuando

la presión cae entre el condensador y el evaporador. La vaporización instantánea enfriá el fluido de trabajo, es decir, tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor de fluido de trabajo, hasta la temperatura saturada a la presión del evaporador, de modo que tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor de fluido de trabajo estén presentes en el evaporador.

- 5 En la presente invención, el vapor de fluido de trabajo se comprime hasta un estado supercrítico y el recipiente 5 de la Figura 1 representa un enfriador de fluido supercrítico, denominado a menudo un enfriador de gas, donde el fluido de trabajo se enfriá hasta un estado líquido sin condensación.
- 10 En algunas realizaciones, el primer medio de termotransferencia usado en el aparato representado en la Figura 1 es agua refrigerada que retorna desde un edificio en el que se proporciona acondicionamiento de aire o de algún otro cuerpo que se haya de enfriar. Se extrae calor del agua refrigerada de retorno en el evaporador 6 y el agua refrigerada enfriada se suministra de nuevo al edificio u otro cuerpo que se haya de enfriar. En esta realización, el aparato representado en la Figura 1 funciona para enfriar simultáneamente el primer medio de termotransferencia que proporciona enfriamiento a un cuerpo que se ha de enfriar (por ejemplo aire de un edificio) y calentar el segundo medio de termotransferencia que proporciona calentamiento a un cuerpo que se ha de calentar (por ejemplo agua doméstica o de servicio o una corriente de procesamiento).
- 15 Se entiende que el aparato representado en la Figura 1 puede extraer calor en el evaporador 6 desde una amplia variedad de fuentes de calor incluyendo calor solar, geotérmico y residual, y suministrar calor procedente del condensador 5 a una amplia variedad de disipadores de calor.
- 20 Se debe apuntar que para una composición de fluido de trabajo de un solo componente, la composición del fluido de trabajo en forma de vapor en el evaporador y el condensador es la misma que la composición del fluido de trabajo líquido en el evaporador y el condensador. En este caso, la evaporación y la condensación se producen a una temperatura constante. Sin embargo, si se usa una combinación (o mezcla) de fluidos de trabajo, como en la presente invención, el fluido de trabajo líquido y el vapor de fluido de trabajo en el evaporador o en el condensador pueden tener composiciones diferentes. Esto puede conducir a sistemas ineficaces y dificultades en el mantenimiento del equipo, así, es más deseable un fluido de trabajo de un solo componente. Una composición azeotrópica o pseudoazeotrópica funcionará esencialmente como un fluido de trabajo de un solo componente en una bomba de calor, de modo que la composición líquida y la composición en forma de vapor sean esencialmente las mismas, reduciendo cualesquiera ineficacias que pudieran surgir del uso de una composición no azeotrópica o no pseudoazeotrópica.
- 25 Una realización de una bomba de calor de expansión directa se ilustra en la Figura 2. En la bomba de calor que se ilustra en la Figura 2, el primer medio de termotransferencia líquido, que es un líquido caliente, tal como agua caliente, entra en un evaporador 6' en la entrada 14. La mayoría del fluido de trabajo líquido (con una pequeña cantidad de vapor de fluido de trabajo) entra en un serpentín 9' en el evaporador en la flecha 3' y se evapora. Como resultado, el primer medio de termotransferencia líquido se enfriá en el evaporador, y un primer medio de termotransferencia líquido enfriado sale del evaporador por la salida 16, y se envía a una fuente de calor de baja temperatura (por ejemplo, agua caliente que fluye hasta una torre de enfriamiento). El vapor de fluido de trabajo sale del evaporador en la flecha 4' y se envía a un compresor 7', donde se comprime y sale como vapor de fluido de trabajo de alta temperatura y alta presión. Este vapor de fluido de trabajo entra en un condensador 5' a través de un serpentín 10' del condensador en 1'. El vapor de fluido de trabajo es enfriado por un segundo medio de termotransferencia líquido, tal como agua, en el condensador y se convierte en un líquido. El segundo medio de termotransferencia líquido entra en el condensador a través de una entrada 20 para medio de termotransferencia del condensador. El segundo medio de termotransferencia líquido extrae calor del vapor de fluido de trabajo que se condensa, que se convierte en fluido de trabajo líquido, y esto calienta el segundo medio de termotransferencia líquido en el condensador. El segundo medio de termotransferencia líquido sale del condensador a través de una salida 18 para medio de termotransferencia del condensador. El fluido de trabajo condensado sale del condensador a través de un serpentín 10' inferior en la flecha 2' según se muestra en la Figura 2 y fluye a través de un dispositivo 12 de expansión, que puede ser, por ejemplo, un orificio o una válvula de expansión. El dispositivo 12 de expansión reduce la presión del fluido de trabajo líquido. Una pequeña cantidad de vapor, producida como resultado de la expansión, entra en el evaporador con fluido de trabajo líquido a través del serpentín 9' y el ciclo se repite.
- 30 35 En la presente invención, el vapor de fluido de trabajo se comprime hasta un estado supercrítico y el recipiente 5' de la Figura 2 representa un enfriador de fluido supercrítico, denominado a menudo un enfriador de gas, donde el fluido de trabajo se enfriá hasta un estado líquido sin condensación.
- 40 45 En algunas realizaciones, el primer medio de termotransferencia usado en el aparato representado en la Figura 2 es agua refrigerada que retorna de un edificio en el que se proporciona acondicionamiento de aire o de algún otro cuerpo que se haya de enfriar. Se extrae calor del agua refrigerada de retorno en el evaporador 6' y el agua refrigerada enfriada se suministra de nuevo al edificio u otro cuerpo que se haya de enfriar. En esta realización, el aparato representado en la Figura 2 funciona para enfriar simultáneamente el primer medio de termotransferencia que proporciona enfriamiento a un cuerpo que se ha de enfriar (por ejemplo, aire de un edificio) y calentar el segundo medio de termotransferencia que proporciona calor a un cuerpo que se ha de calentar (por ejemplo, agua doméstica
- 50 55 60 65

o de servicio o una corriente de procesamiento).

Se entiende que el aparato representado en la Figura 2 puede extraer calor en el evaporador 6' desde una amplia variedad de fuentes de calor incluyendo calor solar, geotérmico y residual, y suministrar calor procedente del condensador 5' a una amplia variedad de disipadores de calor.

Compresores útiles en la presente invención incluyen compresores dinámicos. Son notables como ejemplos de compresores dinámicos los compresores centrífugos. Un compresor centrífugo usa elementos giratorios para acelerar el fluido de trabajo radialmente, y normalmente incluye un propulsor y un difusor alojados en una carcasa. Los compresores centrífugos recogen habitualmente fluido de trabajo en un oído del rolete, o entrada central de un propulsor circulatorio, y lo aceleran radialmente hacia el exterior. Se produce algún aumento de presión en el propulsor, pero la mayoría del aumento de presión se produce en el difusor, donde la energía cinética se convierte en energía potencial (o libremente, el momento se convierte en presión). Cada conjunto propulsor-difusor es una etapa del compresor. Los compresores centrífugos se construyen con de 1 a 12 o más etapas, dependiendo de la presión final deseada y el volumen de refrigerante que se vaya a manejar.

La relación de presiones, o relación de compresión, de un compresor es la relación de presión de descarga absoluta a la presión de entrada absoluta. La presión aportada por un compresor centrífugo es prácticamente constante a lo largo de un intervalo de capacidades relativamente amplio. La presión que puede desarrollar un compresor centrífugo depende de la velocidad periférica del propulsor. La velocidad periférica es la velocidad del propulsor medida en los extremos de sus álabes y está relacionada con el diámetro del propulsor y su velocidad rotacional expresada a menudo en revoluciones por minuto. La velocidad periférica requerida en una aplicación específica depende del trabajo del compresor que se requiera para elevar el estado termodinámico del fluido de trabajo desde las condiciones del evaporador hasta las del condensador. La capacidad de flujo volumétrico del compresor centrífugo está determinada por el tamaño de los pasajes a través del propulsor. Esto hace al tamaño del compresor más dependiente de la presión requerida que de la capacidad de flujo volumétrico requerida.

También se destacan como ejemplos de compresores dinámicos los compresores axiales. Un compresor en el que el fluido entra y sale en la dirección axial se denomina un compresor de flujo axial. Los compresores axiales son compresores giratorios basados en paletas aerodinámicas o álabes en los que el fluido de trabajo fluye principalmente paralelo al eje de rotación. Esto está en contraste con otros compresores giratorios tales como los compresores centrífugos o de flujo mixto en los que el fluido de trabajo puede entrar axialmente pero tendrá un componente radial significativo a la salida. Los compresores de flujo axial producen un flujo continuo de gas comprimido, y tienen los beneficios de altas eficacias y gran capacidad de flujo másico, particularmente en relación con su sección transversal. Sin embargo, si requieren varias filas de paletas aerodinámicas para alcanzar grandes aumentos de presión haciéndolos complejos y costosos en relación con otros diseños.

Compresores útiles en la presente invención también incluyen compresores de desplazamiento positivo. Los compresores de desplazamiento positivo atraen vapor a una cámara, y la cámara disminuye de volumen para comprimir el vapor. Después de ser comprimido, el vapor es forzado a salir de la cámara al disminuir adicionalmente el volumen de la cámara hasta cero o casi cero.

A destacar como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo son los compresores alternativos. Los compresores alternativos usan pistones conducidos por un cigüeñal. Pueden ser bien estacionarios o bien portátiles, pueden ser de una sola etapa o de múltiples etapas y pueden ser conducidos por motores eléctricos o motores de combustión interna. Pequeños compresores alternativos de 3,7 a 22,4 kW (5 a 30 hp) se observan en aplicaciones automovilísticas y son típicos para servicio intermitente. Compresores alternativos mayores de hasta 74,6 kW (100 hp) se encuentran en aplicaciones industriales grandes. Las presiones de descarga pueden variar de baja presión a presión muy alta (por encima de 35 MPa o 5000 psi).

También se destacan como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo compresores de tornillos. Los compresores de tornillos usan dos tornillos helicoidales giratorios de desplazamiento positivo engranados para forzar el gas a un espacio más pequeño. Los compresores de tornillos son habitualmente para un funcionamiento continuo en aplicación comercial e industrial y pueden ser bien estacionarios o bien portátiles. Su aplicación puede ser de 5 hp (3,7 kW) a más de 500 hp (375 kW) y de baja presión a presión muy alta (por encima de 8,3 MPa o 1200 psi).

También se destacan como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de caracol. Los compresores de caracol son similares a los compresores de tornillos e incluyen dos caracoles helicoidales para comprimir el gas. El resultado es más pulsátil que el de un compresor de tornillos giratorios.

En una realización, el aparato de bomba de calor de alta temperatura puede comprender más de un circuito (o tubería). El rendimiento (coeficiente de rendimiento para el calentamiento y capacidad de calentamiento volumétrica) de bombas de calor de alta temperatura que funcionan con HFO-1336mzz-Z como el fluido de trabajo se mejora drásticamente cuando el evaporador se hace funcionar a temperaturas que se aproximan a la temperatura del condensador requerida por la aplicación, es decir que el aumento de temperatura requerido se reduce. Cuando el calor suministrado al evaporador solo está disponible a bajas temperaturas, requiriendo así altas elevaciones de

temperatura que conducen a un rendimiento pobre, puede ser ventajosa una configuración de ciclo en cascada de doble fluido/doble circuito. La etapa baja o circuito de baja temperatura del ciclo en cascada se haría funcionar con un fluido de punto de ebullición inferior que HFO-1336mzz-Z y preferiblemente con un GWP, relativamente, bajo, tal como

- 5 HFO-1234yf/HFC-32, HFO-1234yf/HFC-134a, HFO-1234yf/HFC-134,HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-134, E-HFO-1234ze /HFC-134a, E-HFO-1234ze /HFC-134, E-HFO-1234ze/HFC-134a/HFC-134, E-HFO-1234ze /HFC-227ea, E-
10 HFO-1234ze/HFC-134/HFC-227ea, E-HFO-1234ze /HFC-134/HFC-134a/HFC-227ea, HFO-1234yf/ E-HFO-1234ze /HFC-134/HFC-134a/HFC-227ea, etc. El evaporador del circuito de baja temperatura (o tubería de baja temperatura) del ciclo en cascada recibe el calor de baja temperatura disponible, eleva el calor hasta una temperatura intermedia entre la temperatura del calor de baja temperatura disponible y la temperatura del servicio de calentamiento requerido
15 y transfiere el calor a la etapa alta o circuito de alta temperatura (o tubería de alta temperatura) del sistema en cascada en un termostintercambiador en cascada. A continuación, el circuito de alta temperatura, que funciona con un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz (por ejemplo, una mezcla de Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano), eleva adicionalmente el calor recibido en el termostintercambiador en cascada hasta la temperatura del condensador requerida para cumplir el servicio de calentamiento pretendido. El concepto de cascada se puede extender a configuraciones con tres o más circuitos que elevan el calor a lo largo de intervalos de temperatura más amplios y que usan diferentes fluidos a lo largo de subintervalos de temperatura diferentes para optimizar el rendimiento.

Según la presente invención, se proporciona un sistema de bomba de calor en cascada que tiene al menos dos tuberías de calentamiento para hacer circular un fluido de trabajo a través de cada tubería. Una realización de este sistema en cascada se muestra generalmente en 110 en la Figura 3. El sistema de bomba de calor en cascada de la presente invención tiene al menos dos tuberías de calentamiento, incluyendo una primera tubería 112 inferior según se muestra en la Figura 3, que es una tubería de baja temperatura, y una segunda tubería 114 superior según se muestra en la Figura 3, que es una tubería 114 de alta temperatura. Cada una hace circular a su través un fluido de trabajo.

25 Según se muestra en la Figura 3, el sistema de bomba de calor en cascada incluye un primer dispositivo 116 de expansión. El primer dispositivo de expansión tiene una entrada 116a y una salida 116b. El primer dispositivo de expansión reduce la presión y la temperatura de un primer líquido de fluido de trabajo que circula a través de la primera tubería de baja temperatura.

30 El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un evaporador 118. El evaporador tiene una entrada 118a y una salida 118b. El primer líquido de fluido de trabajo procedente del primer dispositivo de expansión entra en el evaporador a través de la entrada del evaporador y se evapora en el evaporador para formar un primer vapor de fluido de trabajo. El primer vapor de fluido de trabajo circula a continuación hasta la salida del evaporador.

35 El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un primer compresor 120. El primer compresor tiene una entrada 120a y una salida 120b. El primer vapor de fluido de trabajo procedente del evaporador circula hasta la entrada del primer compresor y se comprime, incrementando de ese modo la presión y la temperatura del primer vapor de fluido de trabajo. El primer vapor de fluido de trabajo comprimido circula a continuación hasta la salida del primer compresor.

40 El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un sistema 122 de termostintercambiador en cascada. El termostintercambiador en cascada tiene una primera entrada 122a y una primera salida 122b. El primer vapor de fluido de trabajo procedente del primer compresor entra en la primera entrada del termostintercambiador y se condensa en el termostintercambiador para formar un primer líquido de fluido de trabajo, rechazando de ese modo calor. El primer líquido de fluido de trabajo circula a continuación a la primera salida del termostintercambiador. El termostintercambiador también incluye una segunda entrada 122c y una segunda salida 122d. Un segundo líquido de fluido de trabajo circula desde la segunda entrada hasta la segunda salida del termostintercambiador y se evapora para formar un segundo vapor de fluido de trabajo, absorbiendo de ese modo el calor rechazado por el primer fluido de trabajo (a medida que se condensa). El segundo vapor de fluido de trabajo circula a continuación hasta la segunda salida del termostintercambiador. Así, en la realización de la Figura 3, el calor rechazado por el primer fluido de trabajo es absorbido directamente por el segundo fluido de trabajo.

45 55 El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un segundo compresor 124. El segundo compresor tiene una entrada 124a y una salida 124b. El segundo vapor de fluido de trabajo procedente del termostintercambiador en cascada es atraído al compresor a través de la entrada y se comprime, incrementando de ese modo la presión y la temperatura del segundo vapor de fluido de trabajo. El segundo vapor de fluido de trabajo circula a continuación hacia la salida del segundo compresor.

60 65 El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un condensador 126 que tiene una entrada 126a y una salida 126b. El segundo fluido de trabajo procedente del segundo compresor circula desde la entrada y se condensa en el condensador para formar un segundo líquido de fluido de trabajo, produciendo así calor. El segundo líquido de fluido de trabajo sale del condensador a través de la salida.

El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un segundo dispositivo de

expansión 128 que tiene una entrada 128a y una salida 128b. El segundo líquido de fluido de trabajo pasa a través del segundo dispositivo de expansión, que reduce la presión y la temperatura del segundo líquido de fluido de trabajo que sale del condensador. Este líquido se puede vaporizar parcialmente durante la expansión. El segundo líquido de fluido de trabajo de presión y temperatura reducidas circula hacia la segunda entrada del sistema de termosto intercambiador en cascada desde el dispositivo de expansión.

- 5 La estabilidad de HFO-1336mzz-Z a temperaturas superiores a su temperatura crítica permite el diseño de bombas de calor que funcionan según un estado transcrítico o supercrítico en el que el calor es rechazado por el fluido de trabajo en un estado supercrítico y se hace disponible para el uso a lo largo de un intervalo de temperaturas (incluyendo 10 temperaturas superiores a la temperatura crítica de Z-HFO-1336mzz) (véase el documento de Angelino e Invernizzi, Int. J. Refrig., 1994, Vol. 17, Nº 8, pp 543-554). El fluido supercrítico se enfriá hasta un estado líquido sin pasar a través de una transición de condensación isotérmica. Diversas configuraciones de los ciclos son descritas por Angelino e Invernizzi.
- 15 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado con elevaciones de alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) serán ventajosas formulaciones de fluido de trabajo (por ejemplo, Z-HFO-1336mzz o combinaciones que contienen Z-HFO-1336mzz) y lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con enfriamiento con aceite u otros enfoques de mitigación).
- 20 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado con elevaciones de alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) será ventajoso el uso de compresores centrífugos magnéticos (por ejemplo, tipo Danfoss-Turbocor) que no requieren el uso de lubricantes.
- 25 Para el funcionamiento del condensador a alta temperatura (asociado con elevaciones de alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) también se requerirá el uso de materiales del compresor (por ejemplo, obturadores del eje, etc.) con alta estabilidad térmica.

Métodos

- 30 Se describe en la presente memoria un método para producir calentamiento en una bomba de calor de alta temperatura que comprende condensar un fluido de trabajo en forma de vapor que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, en un condensador, produciendo de ese modo un fluido de trabajo líquido.
- 35 En una realización de dicho método, el calentamiento se produce en una bomba de calor que comprende dicho condensador, que comprende además hacer pasar un medio de termotransferencia a través del condensador, con lo que dicha condensación del fluido de trabajo calienta el medio de termotransferencia, y hacer pasar el medio de termotransferencia calentado desde el condensador hasta un cuerpo que se ha de calentar.
- 40 Un cuerpo que se ha de calentar puede ser cualquier espacio, objeto o fluido que se pueda calentar. En una realización, un cuerpo que se ha de calentar puede ser una habitación, un edificio o el compartimento de pasajeros de un automóvil. Alternativamente, en otra realización, un cuerpo que se ha de calentar puede ser un segundo o el medio o el fluido de termotransferencia.
- 45 En una realización, el medio de termotransferencia es agua y el cuerpo que se ha de calentar es agua. En otra realización, el medio de termotransferencia es agua y el cuerpo que se ha de calentar es aire para el calentamiento de un espacio. En otra realización, el medio de termotransferencia es un líquido de termotransferencia industrial y el cuerpo que se ha de calentar es una corriente de procesamiento químico.
- 50 En otra realización, el método para producir calentamiento comprende además comprimir el vapor de fluido de trabajo en un compresor centrífugo.
- 55 En una realización, el calentamiento se produce en una bomba de calor que comprende dicho condensador, que comprende además hacer pasar un fluido que se ha de calentar a través de dicho condensador, calentando así el fluido. En una realización, el fluido es aire, y el aire calentado procedente del condensador se hace pasar a un espacio que se ha de calentar. En otra realización, el fluido es una porción de una corriente de procesamiento y la porción calentada se devuelve al procedimiento.
- 60 En algunas realizaciones, el medio de termotransferencia se puede seleccionar de agua, glicol (tal como etilenglicol o propilenglicol). Se destaca particularmente una realización en la que el primer medio de termotransferencia es agua y el cuerpo que se ha de enfriar es aire para el enfriamiento de un espacio.
- 65 En otra realización, el medio de termotransferencia puede ser un líquido de termotransferencia industrial, en donde el cuerpo que se ha de calentar es una corriente de procesamiento químico, que incluye conductos de procesamiento y equipos de procesamiento tales como columnas de destilación. Se destacan líquidos de termotransferencia industriales incluyendo líquidos iónicos, diversas salmueras tales como cloruro cálcico o sódico acuoso, glicoles tales como propilenglicol o etilenglicol, metanol, y otros medios de termotransferencia tales como los listados en la sección

4 de the 2006 ASHRAE Handbook on Refrigeration.

- En una realización, el método para producir calentamiento comprende extraer calor en una bomba de calor de alta temperatura de evaporador inundado según se describe anteriormente con respecto a la Figura 1. En este método, el fluido de trabajo líquido se evapora para formar un vapor de fluido de trabajo en la proximidad de un primer medio de termotransferencia. El primer medio de termotransferencia es un líquido, tal como agua, caliente que se transporta al evaporador a través de un tubo desde una fuente de calor de baja temperatura. El líquido caliente se enfriá y se devuelve a la fuente de calor de baja temperatura o se hace pasar a un cuerpo que se ha de enfriar, tal como un edificio. A continuación, el vapor de fluido de trabajo se condensa en la proximidad de un segundo medio de termotransferencia, que es un líquido refrigerado que es recogido desde la proximidad de un cuerpo que se ha de calentar (disipador de calor). El segundo medio de termotransferencia enfriá el fluido de trabajo de modo que se condensa para formar un fluido de trabajo líquido. En este método, también se puede usar una bomba de calor de evaporador inundado para calentar agua doméstica o de servicio o una corriente de procesamiento.
- En otra realización, el método para producir calentamiento comprende producir calentamiento en una bomba de calor de alta temperatura de expansión directa según se describe anteriormente con respecto a la Figura 2. En este método, el fluido de trabajo líquido se hace pasar a través de un evaporador y se evapora para producir un vapor de fluido de trabajo. Un primer medio de termotransferencia líquido se enfriá mediante el fluido de trabajo que se evapora. El primer medio de termotransferencia líquido se hace pasar desde el evaporador a una fuente de calor de baja temperatura o un cuerpo que se ha de enfriar. A continuación, el vapor de fluido de trabajo se condensa en la proximidad de un segundo medio de termotransferencia, que es un líquido refrigerado que es recogido desde la proximidad de un cuerpo que se ha de calentar (disipador de calor). El segundo medio de termotransferencia enfriá el fluido de trabajo de modo que se condensa para formar un fluido de trabajo líquido. En este método, también se puede usar una bomba de calor de expansión directa para calentar agua doméstica o de servicio o una corriente de procesamiento.
- En algunas realizaciones del método para producir calor en una bomba de calor de alta temperatura, se intercambia calor entre al menos dos etapas de calentamiento en lo que se denomina previamente una bomba de calor en cascada. En estas realizaciones, el método comprende absorber calor en un fluido de trabajo en una etapa de calentamiento que funciona a una temperatura de condensación seleccionada y transferir este calor al fluido de trabajo de otra etapa de calentamiento que funciona a una temperatura de condensación superior; en donde el fluido de trabajo de la etapa de calentamiento que funciona a la temperatura de condensación superior comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. El fluido de trabajo de la etapa de calentamiento que funciona a la temperatura de condensación superior puede comprender adicionalmente 2-cloropropano. El método para producir calor se puede efectuar en un sistema de bomba de calor en cascada con 2 etapas de calentamiento o con un sistema de bomba de calor en cascada con más de 2 etapas de calentamiento.
- En una realización del método para producir calor, la bomba de calor de alta temperatura incluye un compresor que es un compresor centrífugo.
- Se describe además un método para elevar la temperatura de funcionamiento viable máxima del condensador en un aparato de bomba de calor de alta temperatura que comprende cargar la bomba de calor de alta temperatura con un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
- El uso de Z-HFO-1336mzz en bombas de calor de alta temperatura incrementa la capacidad de estas bombas de calor debido a que permite el funcionamiento a temperaturas del condensador superiores que las alcanzables con fluidos de trabajo usados actualmente en sistemas similares. Las temperaturas del condensador alcanzadas con HFC-245fa y CFC-114 son las más altas alcanzables con sistemas actuales.
- Cuando se usa CFC-114 como el fluido de trabajo en una bomba de calor de alta temperatura, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador con bombas de calor centrífugas actualmente disponible es aproximadamente 122°C. En una realización del método para elevar la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando se usa una composición que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como el fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador se eleva hasta una temperatura mayor que aproximadamente 122°C.
- En otra realización del método para elevar la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando se usa una composición que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como el fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador se eleva hasta una temperatura mayor que aproximadamente 125°C.
- En otra realización del método para elevar la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando se usa una composición que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como el fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador se eleva hasta una temperatura mayor que aproximadamente 130°C.
- En una realización, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando el fluido de trabajo

comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, se eleva hasta al menos aproximadamente 150°C.

En otra realización, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando el fluido de trabajo comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, se eleva hasta al menos aproximadamente 155°C.

5 En otra realización, la temperatura de funcionamiento factible máxima del condensador, cuando el fluido de trabajo comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, se eleva hasta al menos aproximadamente 165°C.

10 Es factible que se puedan alcanzar temperaturas tan altas como 170°C (o superiores cuando está permitido un funcionamiento transcrítico) con una bomba de calor de alta temperatura utilizando Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Sin embargo, a temperaturas mayores de 155°C, puede ser necesaria alguna modificación del compresor, o los materiales del compresor.

15 Se describe adicionalmente en la presente memoria un método para reemplazar un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en CFC-114, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, CFC-11 y HCFC-123 en una bomba de calor de alta temperatura diseñada para dicho fluido de trabajo, que comprende proporcionar un fluido de trabajo de sustitución que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

20 Se describe adicionalmente en la presente memoria un método para usar una composición de fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz en una bomba de calor de alta temperatura adecuada para usar un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en CFC-114, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, CFC-11 y HCFC-123. El método comprende cargar la bomba de calor de alta temperatura con el fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz. En otra realización, el método comprende cargar la bomba de calor de alta temperatura con un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano. En otra realización, el método comprende cargar la bomba de calor de alta temperatura con un fluido de trabajo que consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano. En otra realización, el fluido de trabajo comprende además un lubricante.

25 Según esta invención, es posible reemplazar un fluido de la bomba de calor de alta temperatura (por ejemplo, CFC-114 o HFC-245fa) en un sistema diseñado originalmente para dicho fluido de la bomba de calor de alta temperatura por un fluido de trabajo que comprenda Z-HFO-1336mzz a fin de elevar la temperatura de trabajo del condensador.

30 Según esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz en un sistema originalmente diseñado como un enfriador usando un fluido de trabajo de un enfriador convencional (por ejemplo, un enfriador que usa HFC-134a o HCFC-123 o CFC-11 o CFC-12 o HFC-245fa) con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bomba de calor de alta temperatura. Por ejemplo, un fluido de trabajo de un enfriador convencional se puede reemplazar en un sistema de enfriador existente por un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz para alcanzar este propósito. Según esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz en un sistema diseñado originalmente como un sistema de bomba de calor domiciliario (es decir, de baja temperatura) usando un fluido de trabajo de bomba de calor domiciliario convencional (por ejemplo una bomba de calor que usa HFC-134a o HCFC-123 o CFC-11 o CFC-12 o HFC-245fa) con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bomba de calor de alta temperatura. Por ejemplo, un fluido de trabajo de bomba de calor domiciliario convencional se puede reemplazar en un sistema de bomba de calor domiciliario existente por un fluido de trabajo que comprende Z-HFO-1336mzz para alcanzar este propósito.

45 Ejemplos

Los conceptos divulgados en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos.

50 Condiciones de funcionamiento comunes para todos los ejemplos:

Subenfriamiento = 10,00°C

Sobrecalentamiento añadido al evaporador = 15,00°C

55 Eficacia del compresor = 0,80 (80%)

EJEMPLO 1

60 Rendimiento de calentamiento con una fuente de calor disponible a 25°C para Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa y CFC-114

El rendimiento de Z-HFO-1336mzz en una bomba de calor de calentamiento de agua se determina y se compara con el rendimiento para HFC-245fa y CFC-114. Los datos se muestran en la Tablas 1(a) y 1(b). Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador 25 °C

Temperatura del condensador 85 °C

TABLA 1(a)

| variable | unidades | HFC-245fa | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa (Δ%) |
|--|-------------------|-----------|---------------|---------------------------------------|
| Presión (condensador) | MPa | 0,89 | 0,49 | -45,28 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,15 | 0,07 | -50,05 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 93,28 | 86,87 | |
| COP para el calentamiento | | 4,174 | 4,200 | 0,62 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 1.402,37 | 743,06 | -47,01 |
| GWP* | | 1030 | 10 | |

Nótese que el valor de GWP para HFC-245fa se toma de: "Climate Change 2007 - IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Fourth Assessment Report on Climate Change", de la sección titulada "Working Group 1 Report: The Physical Science Basis", Capítulo 2, pp. 212-213, Tabla 2.14. Específicamente, se usan los valores de GWP de un horizonte temporal de 100 años.

TABLA 1(b)

| variable | unidades | CFC-114 | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a CFC-114 (Δ%) |
|--|-------------------|----------|---------------|-------------------------------------|
| Presión (condensador) | MPa | 1,03 | 0,49 | -52,65 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,21 | 0,07 | -65,40 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 90,41 | 86,87 | |
| COP para el calentamiento | | 4,092 | 4,200 | 2,64 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 1.708,15 | 743,06 | -56,50 |
| GWP* | | 10.000 | 9,4 | |

Nótese que el valor de GWP para CFC-114 se toma de Calm, J.M. y G.C. Hourahan, 2007, "Refrigerant data update," Heating/Piping/Air Conditioning Engineering, Vol. 79(1), pp. 50-64.

- 10 El uso de Z-HFO-1336mzz permite esta aplicación con un COP para el calentamiento 0,62% superior que HFC-245fa y 2,64% superior que CFC-114. Por otra parte, Z-HFO-1336mzz ofrece una toxicidad inferior que HFC-245fa y propiedades medioambientales sustancialmente mejores (es decir ODP cero y GWP muy bajo) que tanto CFC-114 como HFC-245fa. Z-HFO-1336mzz no sería una caída en la sustitución de HFC-245fa o CFC-114 en la mayoría de los casos debido a su menor capacidad de calentamiento. Sin embargo, Z-HFO-1336mzz serviría como un excelente fluido de trabajo de bajo GWP en nuevos sistemas que proporcionan una eficacia energética mejorada en comparación con los fluidos de trabajo/sistemas existentes.
- 15

EJEMPLO 2

- 20 Rendimiento de calentamiento con una fuente de calor disponible a 50°C para Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa y CFC-114

El rendimiento de Z-HFO-1336mzz en una bomba de calor de calentamiento de agua se determina y se compara con el rendimiento para HFC-245fa y CFC-114. Los datos se muestran en las Tablas 2(a) y 2(b). Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador 50°C

Temperatura del condensador 85°C

TABLA 2(a)

| variable | unidades | HFC-245fa | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa (Δ%) |
|---------------------------------------|----------|-----------|---------------|---------------------------------------|
| Presión (condensador) | MPa | 0,89 | 0,49 | -45,28 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,34 | 0,18 | -47,85 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 94,87 | 91,22 | |
| COP para el calentamiento | | 7,770 | 7,879 | 1,40 |

(continuación)

| variable | unidades | HFC-245fa | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|-----------|---------------|---|
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 3.157,63 | 1.761,49 | -44,21 |
| GWP* | | 1030 | 10 | |

TABLA 2(b)

| variable | unidades | CFC-114 | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a CFC-114 ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|----------|---------------|---|
| Presión (condensador) | kPa | 1,03 | 0,49 | -52,65 |
| Presión (evaporador) | kPa | 0,44 | 0,18 | -59,68 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 93,86 | 91,22 | |
| COP para el calentamiento | | 7,675 | 7,879 | 2,66 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 3.524,54 | 1.761,49 | -50,02 |
| GWP* | | 10.000 | 9,4 | |

- 5 Cuando la temperatura de la fuente de calor disponible ($T_{evap} = 50^\circ\text{C}$) es superior con relación al Ejemplo 1 ($T_{evap} = 25^\circ\text{C}$) para la misma temperatura del condensador ($T_{cond} = 85^\circ\text{C}$) requerida, el coeficiente de rendimiento (COP o eficacia energética) para el calentamiento y la capacidad de calentamiento volumétrico se mejoran notablemente para todos los fluidos de trabajo, especialmente para Z-HFO-1336mzz. El COP para el calentamiento con Z-HFO-1336mzz es 1,4% superior que HFC-245fa y 2,66% superior que CFC-114. Por otra parte, Z-HFO-1336mzz ofrece una toxicidad inferior que HFC-245fa y propiedades medioambientales sustancialmente mejores (es decir ODP cero y GWP muy bajo) que tanto CFC-114 como HFC-245fa.
- 10 15 Rendimiento de calentamiento y enfriamiento simultáneo para Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa y CFC-114

- Una bomba de calor se puede usar para proporcionar simultáneamente agua caliente para uso doméstico y agua refrigerada para acondicionamiento de aire. El rendimiento de Z-HFO-1336mzz en una máquina que proporcione calentamiento y enfriamiento simultáneamente se determina y se compara con el rendimiento para HFC-245fa y CFC-114. Los datos se muestran en la Tablas 3(a) y 3(b). Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador 5°C

Temperatura del condensador 85°C

TABLA 3(a)

| Variable | unidades | HFC-245fa | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|-----------|---------------|---|
| Presión (condensador) | MPa | 0,89 | 0,49 | -45,28 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,07 | 0,03 | -52,19 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 94,36 | 85,47 | |
| COP para enfriamiento | | 2,952 | 2,946 | -0,20 |
| Capacidad de enfriamiento volumétrico | kJ/m ³ | 661,34 | 331,81 | -49,83 |
| COP para el calentamiento | | 1,952 | 1,946 | -0,31 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 437,33 | 219,18 | -49,88 |
| Total COP | | 4,904 | 4,892 | -0,24 |
| GWP | | 1030 | 10 | |

TABLA 3(b)

| variable | unidades | CFC-114 | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a CFC-114 ($\Delta\%$) |
|---------------------------------------|----------|---------|---------------|---|
| Presión (condensador) | MPa | 1,03 | 0,49 | -52,65 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,11 | 0,03 | -70,28 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 89,18 | 85,47 | |

(continuación)

| variable | unidades | CFC-114 | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a CFC-114 ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|---------|---------------|---|
| COP para enfriamiento | | 2,864 | 2,946 | 2,86 |
| Capacidad de enfriamiento volumétrico | kJ/m ³ | 878,28 | 331,81 | -62,22 |
| COP para el calentamiento | | 1,86 | 1,95 | 4,40 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 571,58 | 219,18 | -61,65 |
| Total COP | | 4,728 | 4,892 | 3,47 |
| GWP | | 10.000 | 9,4 | |

Z-HFO-1336mzz permite esta aplicación con un COP total atractivo para calentamiento y enfriamiento simultáneos que es comparable con HFC-245fa y 3,47% superior que CFC-114. Por otra parte, Z-HFO-1336mzz ofrece una toxicidad inferior que el HFC-245fa y propiedades medioambientales sustancialmente mejores (es decir ODP cero y GWP muy bajo) que tanto CFC-114 como HFC-245fa.

EJEMPLO 4

10 Rendimiento de calentamiento con fuente de calor disponible a 75°C para Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa y CFC-114

15 El rendimiento de Z-HFO-1336mzz en una bomba de calor de alta temperatura se determina y se compara con el rendimiento para HFC-245fa y CFC-114. Los datos se muestran en la Tablas 4(a) y 4(b). Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del evaporador 75°C

Temperatura del condensador 120°C

TABLA 4(a)

| variable | Unidades | HFC-245fa | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a HFC-245fa ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|-----------|---------------|---|
| Presión (condensador) | MPa | 1,93 | 1,10 | -42,98 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,69 | 0,37 | -45,98 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 128,12 | 122,87 | |
| COP para el calentamiento | | 5,933 | 6,157 | 3,78 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 5.017,79 | 2.991,66 | -40,38 |
| GWP* | | 1030 | 10 | |

TABLA 4(b)

| variable | unidades | CFC-114 | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz frente a CFC-114 ($\Delta\%$) |
|--|-------------------|----------|---------------|---|
| Presión (condensador) | kPa | 2,07 | 1,10 | -46,87 |
| Presión (evaporador) | kPa | 0,82 | 0,37 | -54,53 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 128,82 | 122,87 | |
| COP para el calentamiento | | 5,764 | 6,157 | 6,82 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 5.158,96 | 2.991,66 | -42,01 |
| GWP* | | 10,000 | 9,4 | |

El rendimiento de Z-HFO-1336mzz con relación a HFC-245fa y CFC-114 mejora notablemente a temperaturas de funcionamiento superiores. Z-HFO-1336mzz permite una aplicación que requiere una temperatura del condensador

de 120°C usando calor disponible que permite una temperatura del evaporador de 75°C con un COP (eficacia energética) para el calentamiento 3,78% superior que HFC-245fa y 6,82% superior que CFC-114. Por otra parte, Z-HFO-1336mzz ofrece una toxicidad inferior que el HFC-245fa y propiedades medioambientales sustancialmente mejores (es decir ODP cero y GWP muy bajo) que tanto CFC-114 como HFC-245fa.

5

EJEMPLO 5

Rendimiento de calentamiento con fuente de calor disponible a 100°C y 120°C para Z-HFO-1336mzz

- 10 El rendimiento de Z-HFO-1336mzz en una bomba de calor de alta temperatura se determina y se compara con el rendimiento para HFC-245fa y CFC-114. Los datos se muestran en la Tabla 5. Los datos se basan en las siguientes condiciones:

Temperatura del condensador 155°C

15

TABLA 5

| Variable | unidades | Z-HFO-1336mzz | Z-HFO-1336mzz |
|--|-------------------|---------------|---------------|
| Temperatura (evaporador) | °C | 100 | 120 |
| Presión (condensador) | MPa | 2,18 | 2,18 |
| Presión (evaporador) | MPa | 0,70 | 1,10 |
| Temperatura de descarga del compresor | °C | 159,29 | 163,74 |
| COP para el calentamiento | | 4,568 | 8,034 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico | kJ/m ³ | 4.121,62 | 7.003,43 |

- Una temperatura del condensador de 155°C supera la temperatura crítica tanto de HFC-245fa como de CFC-114, así, una bomba de calor que rechace calor a través de un paso de condensación convencional no puede funcionar con cualquiera de estos fluidos de trabajo a esta temperatura del condensador. Z-HFO-1336mzz genera una presión de vapor aproximadamente 2,18 MPa a una temperatura de 155°C. Componentes de enfriadores de gran tonelaje disponibles comúnmente pueden alojar presiones de trabajo máximas de hasta aproximadamente 2,18 MPa sin modificaciones importantes. Por lo tanto, Z-HFO-1336mzz puede permitir aplicaciones que cumplen servicios de calentamiento que requieren temperaturas del condensador de hasta aproximadamente 155°C con sistemas que consisten principalmente en componentes de enfriadores centrífugos de gran tonelaje comúnmente disponibles. Por otra parte, Z-HFO-1336mzz es ignífugo, tiene un perfil de toxicidad atractivo y propiedades medioambientales atractivas, incluyendo una excelente eficacia energética (COP) para estas condiciones de funcionamiento.

EJEMPLO 6

- 30 Estabilidad química y térmica de Z-HFO-1336mzz

La estabilidad química de Z-HFO-1336mzz en presencia de metales se escudriñó según la metodología de ensayo en tubos cerrados de ANSI/ASHRAE Estándar 97-2007. La reserva de Z-HFO-1336mzz usada en los tubos de ensayo cerrados era + de 99,9864% pura (136 ppmw de impurezas) y virtualmente no contenía agua o aire.

35

Tubos de vidrio sellados, que contenían cada uno tres probetas metálicas hechas de acero, cobre y aluminio sumergidas en Z-HFO-1336mzz, se envejecieron en un horno calentado a diversas temperaturas de hasta 250°C durante 14 días. La inspección visual de los tubos después del envejecimiento térmico indicaba líquidos transparentes sin decoloración u otro deterioro visible del fluido. Por otra parte, no había cambio en la apariencia de las probetas metálicas que indicara corrosión u otra degradación.

- 40 La Tabla 6 muestra las concentraciones medidas de ion fluoruro en las muestras líquidas envejecidas. La concentración de ion fluoruro se puede interpretar como un indicador del grado de degradación de Z-HFO-1336mzz. La Tabla 3 indica que la degradación de Z-HFO-1336mzz era sorprendentemente mínima incluso a la temperatura más alta probada (250°C).

TABLA 6

| Concentración de ion fluoruro en muestras de Z-HFO-1336mzz después del envejecimiento a diversas temperaturas durante dos semanas | |
|---|----------|
| Temperatura de envejecimiento | Ion F |
| [°C] | [ppm] |
| 175 | <0,15(*) |
| 200 | 0,18 |
| 225 | 0,23 |
| 250 | 1,50 |

(*) fluoruro no detectable (dentro del límite de detección del método de 0,15 ppm)

La Tabla 7 muestra cambios de composición, cuantificados mediante GCMS, de muestras de Z-HFO-1336mzz después del envejecimiento en presencia de acero, cobre y aluminio a diversas temperaturas durante dos semanas. Solo aparecían porciones insignificantes de nuevos compuestos desconocidos como resultado del envejecimiento a la temperatura más alta probada (250°C).

Se espera que el isómero trans de HFO-1336mzz, E-HFO-1336mzz, sea termodinámicamente más estable que el isómero cis, Z-HFO-1336mzz, en aproximadamente 5 kcal/mol. Sorprendentemente, a pesar de la fuerza accionadora termodinámica sustancial para la isomerización de HFO-1336mzz-Z hasta el isómero trans más estable, los resultados medidos en la Tabla 7 indican que Z-HFO-1336mzz permanecía en gran parte en la forma isomérica Z (o cis) incluso a la temperatura más alta probada (250°C). El efecto de la pequeña proporción (3.022,7 ppm o 0,30227% en peso) de E-HFO-1336mzz que se formaba después de dos semanas de envejecimiento a 250°C sobre las propiedades termodinámicas del fluido de trabajo (Z-HFO-1336mzz) y, por lo tanto, sobre el rendimiento del ciclo, sería insignificante.

15

TABLA 7

| <u>Cambios de composición de muestras de Z-HFO-1336mzz (cuantificadas mediante GCMS) después del envejecimiento en presencia de acero, cobre y aluminio a diversas temperaturas durante dos semanas.</u> | | |
|--|---|---|
| Temperatura de envejecimiento | E-HFO-1336mzz | Compuestos desconocidos (formados como resultado del envejecimiento) |
| [°C] | [ppm] | [ppm] |
| | (mediante la superficie de los picos de GC) | (mediante la superficie de los picos de GC) |
| Reserva inicial de Z-HFO-1336mzz (no envejecida) | No presente | No presente |
| 150 | 23,8 | 0,5 |
| 175 | 38,7 | 4,0 |
| 200 | 116,6 | 25,0 |
| 225 | 343,4 | 77,1 |
| 250 | 3.022,7 | 425,5 |

EJEMPLO 7

20 Inflamabilidad de mezclas de Z-HFO-1336mzz/2-cloropropano

El intervalo ignífugo para composiciones que comprenden Z-HFO-1336mzz y 2-cloropropano se determinó según el procedimiento de prueba ASTM E681- 2001 según se requería en ASHRAE Estándar 34-2007 y se describe en el "Apéndice p" de ASHRAE Estándar 34-2007. Las condiciones de prueba eran 60°C, con 50% de humedad relativa.

25

Una composición que contenía 95 por ciento en peso de Z-HFO-1336mzz y 5 por ciento en peso de 2-cloropropano se probó según se describe anteriormente y se encontró que era inflamable, con un límite de inflamabilidad inferior (LFL) de 7,75 por ciento en volumen y un límite de inflamabilidad superior (UFL) de 8,0 por ciento en volumen en aire.

30 A continuación, una composición que contenía 96 por ciento en peso de Z-HFO-1336mzz y 4 por ciento en peso de 2-cloropropano se probó según se describe anteriormente y se encontró que era ignífuga. Por lo tanto, se esperaba que las composiciones con menos de 5 por ciento en peso de 2-cloropropano fueran ignífugas, mientras que las composiciones que contenían 4 por ciento en peso o menos eran ignífugas.

EJEMPLO 8

35

Rendimiento de una bomba de calor de alta temperatura con una mezcla de Z-HFO-1336mzz/2-cloropropano 80/20% en peso como el fluido de trabajo

40 La Tabla 8 resume el rendimiento de una bomba de calor con un fluido de trabajo que consistía en 80% en peso de Z-HFO-1336mzz y 20% en peso de 2-cloropropano, denominada "Combinación A".

TABLA 8

| <u>Rendimiento de una bomba de calor con un fluido de trabajo que consiste en 80% en peso de Z-HFO-1336mzz y 20% en peso de 2-cloropropano</u> | | |
|--|---------------------------|----------------------|
| | Z-HFO-1336mzz puro | Combinación A |
| Z-HFO-1336mzz, % en peso | 100 | 80 |
| 2-Cloropropano, % en peso | 0 | 20 |
| Temperatura del condensador, °C | 120 | 120 |
| Temperatura del evaporador, °C | 75 | 75 |

(continuación)

| <u>Rendimiento de una bomba de calor con un fluido de trabajo que consiste en 80% en peso de Z-HFO-1336mzz y 20% en peso de 2-cloropropano</u> | | |
|--|---------------------------|----------------------|
| | Z-HFO-1336mzz puro | Combinación A |
| Presión del condensador, MPa | 1,1 | 1,15 |
| Presión del evaporador, MPa | 0,37 | 0,40 |
| Desplazamiento-Evaporador, °C | 0 | 0,05 |
| Desplazamiento-Condensador, °C | 0 | 0 |
| Temperatura de descarga del compresor, °C | 122,9 | 134,4 |
| COP para el calentamiento | 6,157 | 6,321 |
| Capacidad de calentamiento volumétrico, kJ/m ³ | 2990 | 3308 |

- La Combinación A tiene una eficacia para el calentamiento y una capacidad de calentamiento volumétrico sustancialmente superiores que Z-HFO-1336mzz puro. También se espera que tenga una compatibilidad superior con lubricantes de aceite mineral que Z-HFO-1336mzz puro. También se espera que la Combinación A tenga una estabilidad térmica sustancialmente superior y una inflamabilidad sustancialmente inferior que el 2-cloropropano puro.
- 5

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir calentamiento en una bomba de calor de alta temperatura que funciona de acuerdo con un ciclo supercrítico o uno transcrítico, comprendiendo dicho método enfriar un fluido de trabajo supercrítico que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
- 5 2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho fluido de trabajo supercrítico se enfriá a un estado líquido, preferentemente sin pasar a través de una transición de condensación isotérmica.
- 10 3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además comprimir vapor de fluido de trabajo a un estado supercrítico.
- 15 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho enfriamiento se realiza en un condensador, preferentemente en un enfriador de fluidos supercríticos.
- 5 5. El método según la reivindicación 4, que comprende además hacer pasar un medio de termotransferencia a través del condensador, con lo que dicho enfriamiento de fluido de trabajo caliente el medio de termotransferencia, y hacer pasar el medio de termotransferencia calentado desde el condensador hasta un cuerpo que se ha de calentar.
- 20 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se intercambia calor entre al menos dos etapas de calentamiento, que comprenden: absorber calor en un fluido de trabajo en una etapa de calentamiento que funciona a una temperatura del condensador seleccionada y transferir este calor al fluido de trabajo de otra etapa de calentamiento que funciona a una temperatura superior; en donde el fluido de trabajo de la etapa de calentamiento que funciona a la temperatura superior comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
- 25 7. Un aparato de bomba de calor de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, en donde dicha bomba de calor de alta temperatura funciona de acuerdo con un ciclo supercrítico o uno transcrítico.
- 30 8. El aparato de bomba de calor de alta temperatura según la reivindicación 7 que comprende un compresor dinámico o uno de desplazamiento positivo.
- 35 9. El aparato de bomba de calor de alta temperatura según la reivindicación 7 que tiene al menos dos etapas de calentamiento dispuestas como un sistema de calentamiento en cascada, haciendo circular cada etapa un fluido de trabajo a su través, en donde se transfiere calor hasta la etapa final desde la etapa precedente y en donde el fluido de calentamiento de la etapa final comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
- 40 10. El aparato de bomba de calor de alta temperatura según la una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 que tiene al menos dos etapas de calentamiento dispuestas como un sistema de calentamiento en cascada, haciendo circular cada etapa un fluido de trabajo a su través que comprende:
- 45 (a) un primer dispositivo de expansión para reducir la presión de un primer líquido de fluido de trabajo;
 (b) un evaporador que tiene una entrada y una salida, en donde el primer líquido de fluido de trabajo procedente del primer dispositivo de expansión entra en el evaporador a través de la entrada del evaporador y se evapora en el evaporador para formar un primer vapor de fluido de trabajo, y circula hasta la salida;
- 50 (c) un primer compresor que tiene una entrada y una salida, en donde el primer vapor de fluido de trabajo procedente del evaporador circula hasta la entrada del primer compresor y se comprime, incrementando de ese modo la presión y la temperatura del primer vapor de fluido de trabajo, y el primer vapor de fluido de trabajo comprimido circula hasta la salida del primer compresor;
 (d) un sistema termointercambiador en cascada que tiene:
- 55 (i) una primera entrada y una primera salida, en donde el primer vapor de fluido de trabajo del primer compresor circula desde la primera entrada hasta la primera salida y se condensa en el sistema termointercambiador para formar un primer líquido de fluido de trabajo, rechazando de ese modo calor, y
 (ii) una segunda entrada y una segunda salida, en donde un segundo líquido de fluido de trabajo circula desde la segunda entrada hasta la segunda salida y absorbe el calor rechazado por el primer fluido de trabajo y forma un segundo vapor de fluido de trabajo;
- 60 (e) un segundo compresor que tiene una entrada y una salida, en donde el segundo vapor de fluido de trabajo procedente del sistema termointercambiador en cascada es atraído al compresor y se comprime, incrementando de ese modo la presión del segundo vapor de fluido de trabajo por encima de su presión crítica;
 (f) un condensador que tiene una entrada y una salida para hacer circular el segundo vapor de fluido de trabajo a su través desde dicho segundo compresor y para enfriar el segundo fluido de trabajo para formar un segundo fluido de trabajo, produciendo de ese modo calor, en donde el segundo fluido de trabajo sale del condensador a través de la salida; y
 (g) un segundo dispositivo de expansión para reducir la presión del segundo fluido de trabajo que sale del

condensador y entrar en la segunda entrada del sistema termointercambiador en cascada;

en donde el segundo fluido de trabajo comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

- 5 11. El aparato de bomba de calor de alta temperatura según la reivindicación 10, en el que el primer fluido de trabajo comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en HFO-1234yf y E-HFO-1234ze, o al menos un fluoroalcano seleccionado del grupo que consiste en HFC-32, HFC-134a, HFC-134 y HFC-227ea.
- 10 12. El aparato de bomba de calor de alta temperatura según la reivindicación 9, en el que el fluido de trabajo de la etapa que precede a la etapa final comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en HFO-1234yf y E-HFO-1234ze, o menos un fluoroalcano seleccionado del grupo que consiste en HFC-32, HFC-134a, HFC-134 y HFC-227ea.
- 15 13. Uso de un fluido de trabajo que comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en una bomba de calor que funciona de acuerdo con un ciclo transcrítico.

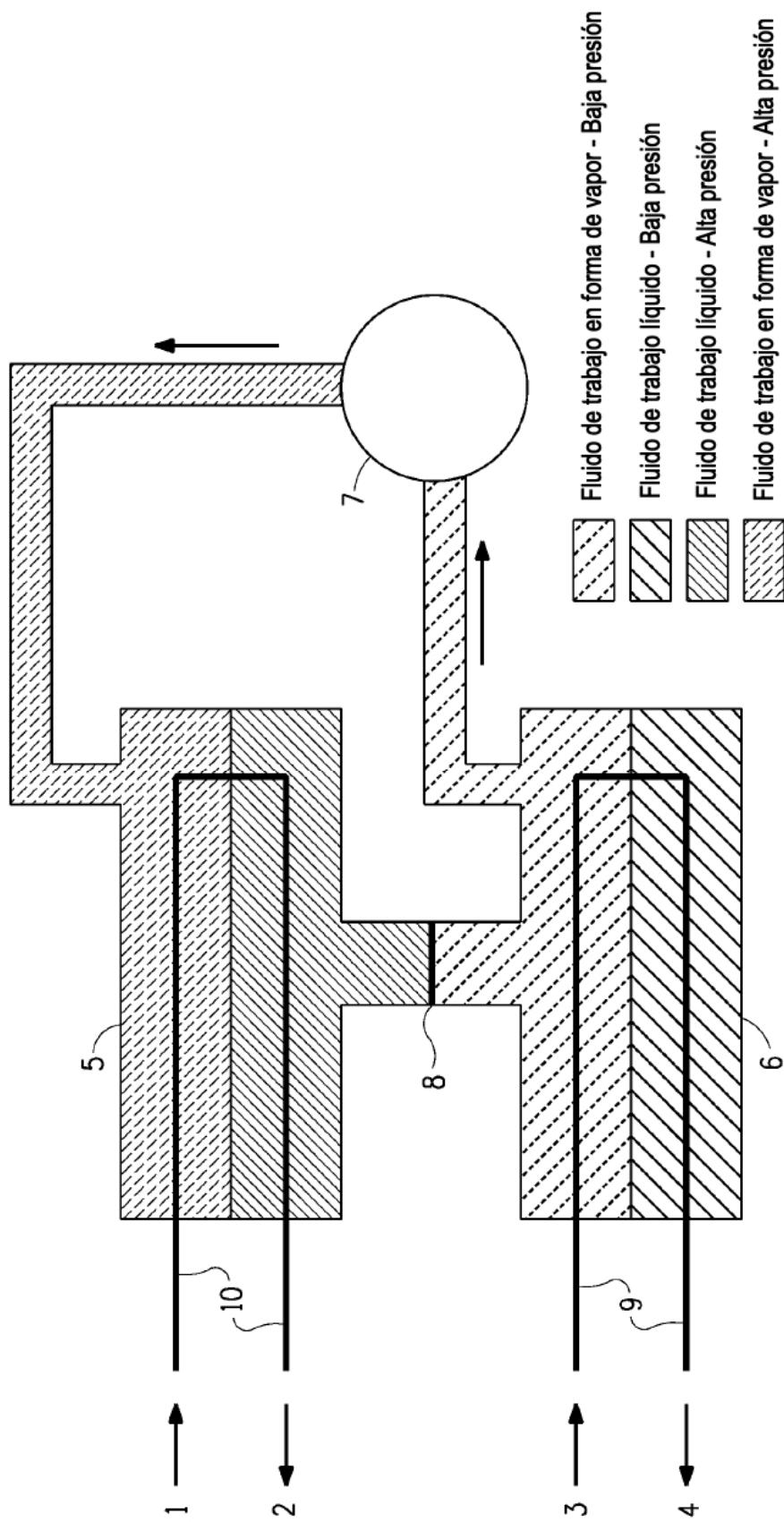


FIG. 1

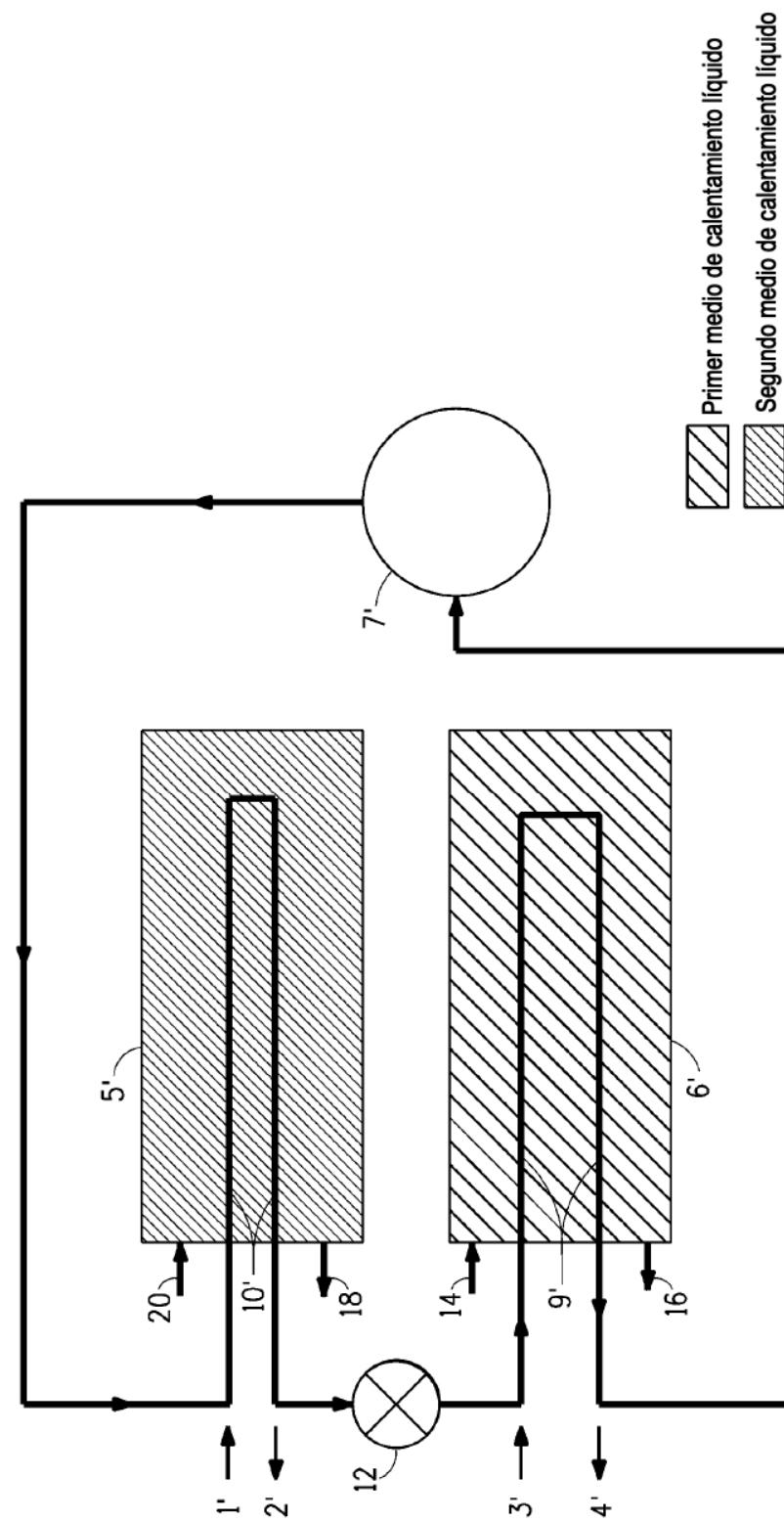


FIG. 2

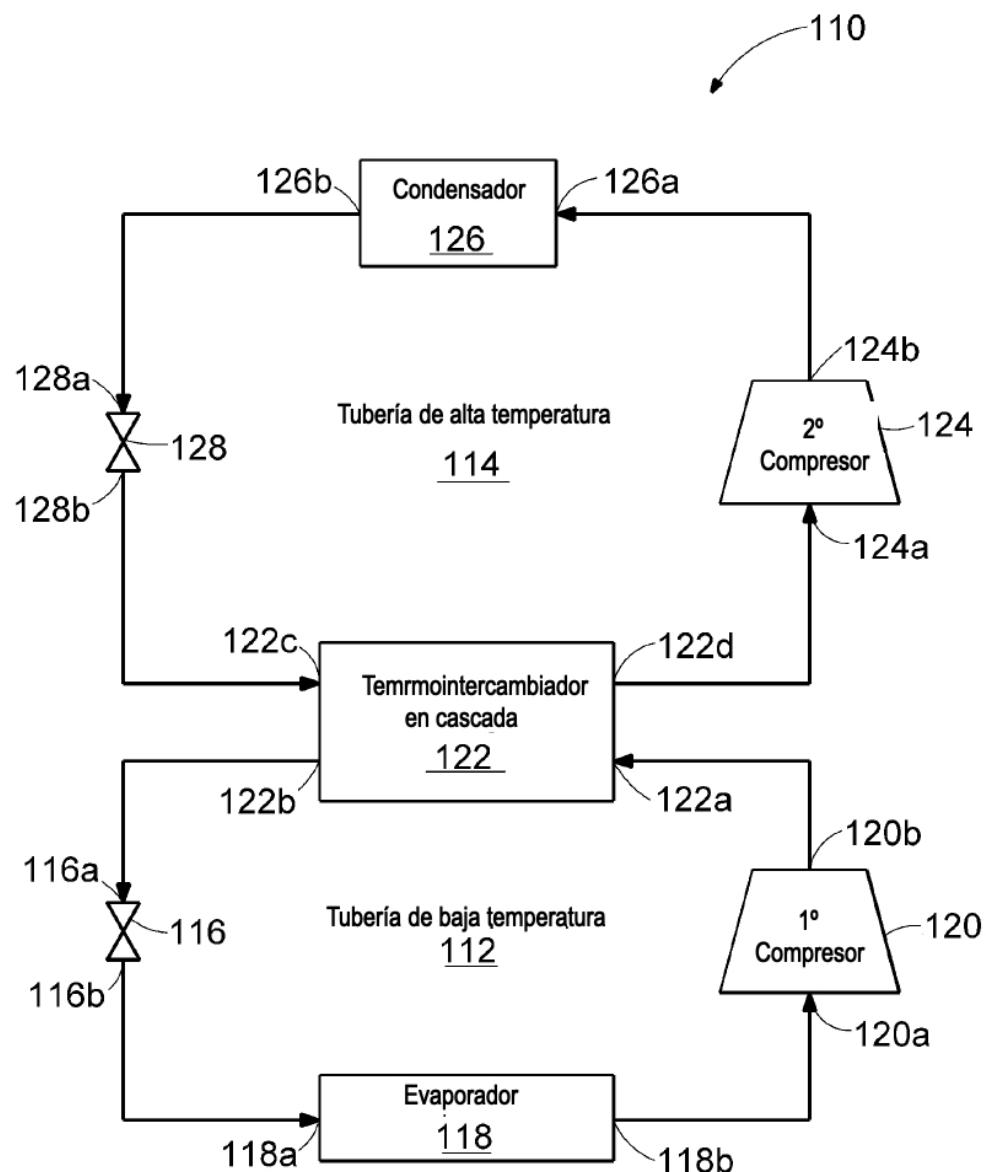


FIG. 3