

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 340**

51 Int. Cl.:

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 30/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2014 PCT/US2014/040124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14197290**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2014 E 14732789 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3004277**

54 Título: **Uso de éteres de alquil-perfluoroalqueno y sus mezclas en bombas de calor a altas temperaturas**

30 Prioridad:

04.06.2013 US 201361830922 P

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

01.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KONTOMARIS, KONSTANTINOS;
LOUSENBERG, ROBERT, D. y
BARTELT, JOAN, ELLEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 340 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

Uso de éteres de alquil-perfluoroalqueno y sus mezclas en bombas de calor a altas temperaturas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a métodos y sistemas que tienen utilidad en numerosas aplicaciones y, en particular, en bombas de calor a altas temperaturas.

Antecedentes de la invención

10 Las tendencias actuales que moldean el panorama energético global sugieren que, en un futuro próximo, se utilizará cada vez más el calor a bajas temperaturas (es decir, calor a temperaturas inferiores a los 250°C aproximadamente). Dicho calor puede recuperarse de diversas operaciones comerciales o industriales, puede extraerse de depósitos geotérmicos o hidrotérmicos o puede generarse a través de colectores solares. La motivación para la utilización del calor a bajas temperaturas se obtiene aumentando los precios de la energía y generando una mayor conciencia de los impactos ambientales, en general, y de la amenaza para el clima de la tierra, en particular, del uso de combustibles fósiles.

15 La elevación de la temperatura del calor disponible a través de bombas de calor por compresión mecánica a altas temperaturas (HTHP, *high temperature mechanical compression heat pumps*) para cumplir con los requisitos de calefacción es un enfoque prometedor para el uso de calor a bajas temperaturas. Las bombas de calor que funcionan según un ciclo de Rankine inverso requieren el uso de fluidos de trabajo. Los fluidos de trabajo comerciales que se usan o podrían usarse para las HTHP (por ejemplo, HFC-245fa, Vertrel® XF, HFC-365mfc) están siendo objeto de un escrutinio cada vez estricto, debido a su potencial de calentamiento global (GWP, *Global Warming Potential*) relativamente alto. Resulta muy claro que existe una creciente necesidad de hallar fluidos de trabajo que sean más ambientalmente sostenibles para las HTHP.

20 El uso de fluidos de trabajo con un ODP [*Ozone Depletion Potential*, Potencial de agotamiento del ozono] nulo y con un bajo GWP basados en hidrofluoroolefinas (HFO) para bombas de calor a altas temperaturas se ha descrito anteriormente. Sin embargo, las temperaturas críticas de los fluidos de trabajo basados en HFO antes descritos restringen el límite máximo de los fluidos de trabajo basados en HFO descritos en la práctica y limitan las temperaturas de condensación prácticas máximas que podrían suministrarse mediante una bomba de calor que funcione de acuerdo con el ciclo de Rankine inverso convencional a 160°C aproximadamente.

25 Las composiciones de la presente invención son parte de una búsqueda continua de la próxima generación de materiales con bajo potencial de calentamiento global. Dichos materiales deben tener un bajo impacto ambiental, según se mida por un bajo potencial de calentamiento global y un potencial de agotamiento de ozono nulo. Se necesitan nuevos fluidos de trabajo para bombas de calor a altas temperaturas.

30 Los éteres de alquil-perfluoroalqueno son conocidos para usar como fluidos de trabajo en bombas de calor a bajas temperaturas, véase el documento de patente estadounidense número US 2012/0006510 A1. Los éteres de alquil-perfluoroalcanos también son conocidos por usar en bombas de calor, véase el documento de patente francesa número FR 2 928 648 A1.

Sumario de la invención

La presente invención describe fluidos de trabajo de bajo GWP, con temperaturas críticas lo suficientemente altas como para permitir que las bombas de calor a altas temperaturas suministren temperaturas de condensación cercanas a los 230°C o incluso superiores.

40 Las realizaciones de la presente invención implican éteres de alquil-perfluoroalqueno, ya sea solos o en combinación con uno o más compuestos, según se describe de una manera detallada a continuación, en el presente documento.

45 De acuerdo con esta invención se proporciona, un método para producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas, que tiene un intercambiador de calor. El método comprende extraer calor de un fluido de trabajo, produciendo así un fluido de trabajo enfriado, en el que dicho fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, y en el que el intercambiador de calor funciona a una temperatura superior a los 150°C.

50 También de acuerdo con esta invención, se proporciona un método para elevar la temperatura operativa del condensador en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas. El método comprende cargar la bomba de calor a altas temperaturas con un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquilperfluoroalqueno, en donde la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura superior a los 150°C.

También de acuerdo con esta invención, se proporciona un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas. El aparato contiene un fluido de trabajo, que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y que funciona a una temperatura superior a los 150°C en un condensador o enfriador de fluido de trabajo supercrítico.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato que consiste en una bomba de calor de un evaporador inundado, según la presente invención.

5 La figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato que consiste en una bomba de calor de expansión directa, según la presente invención.

La figura 3 es un diagrama esquemático de un sistema de bombas de calentamiento en cascada, según la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

10 Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos/frases.

El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento global debido a la emisión atmosférica de un kilogramo de un gas de efecto invernadero en particular, en comparación con la emisión de un kilogramo de dióxido de carbono. El GWP se puede calcular para diferentes horizontes de tiempo que muestran el efecto de la vida útil atmosférica para un gas dado. El GWP para el horizonte de tiempo de 100 años suele ser el valor de referencia.

15 El potencial de agotamiento del ozono (ODP) se define en “La evaluación científica del agotamiento del ozono, 2002, un informe del Proyecto de Global Investigación y Monitorización de la Asociación Meteorológica Mundial”, 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 la capa de ozono en la estratósfera que se espera de un compuesto, sobre una base masa por masa, en relación con el fluorotriclorometano (CFC-11).

20 La capacidad de refrigeración (a veces denominada capacidad de enfriamiento) es una frase empleada para definir el cambio en la entalpía de un refrigerante o fluido de trabajo en un evaporador por unidad de masa de refrigerante o fluido de trabajo que se hace circular. La capacidad de enfriamiento volumétrico se refiere a la cantidad de calor eliminado por el refrigerante o el fluido de trabajo en el evaporador, por unidad de volumen del vapor de refrigerante que sale del evaporador. La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante, de un fluido de trabajo o de una composición de transferencia de calor para producir el enfriamiento. Por lo tanto, cuanto mayor sea la capacidad de enfriamiento volumétrico del fluido de trabajo, mayor será la velocidad de enfriamiento que se pueda producir en el evaporador con el caudal volumétrico máximo alcanzable con un compresor determinado. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor eliminado por el refrigerante en el evaporador por

25 30 unidad de tiempo. De manera similar, la capacidad de calentamiento volumétrico es una frase que se usa para definir la cantidad de calor suministrado por el refrigerante o el fluido de trabajo en el condensador, por unidad de volumen del vapor de fluido de trabajo o del refrigerante que ingresa al compresor. Cuanto mayor sea la capacidad de calentamiento volumétrico del refrigerante o del fluido de trabajo, mayor será la velocidad de calentamiento que se produzca en el condensador, con el caudal volumétrico máximo alcanzable con un compresor determinado.

35 El coeficiente de rendimiento (COP, *coefficient of performance*) es la cantidad de calor eliminado en el evaporador, dividida por la energía requerida para hacer funcionar el compresor. Cuanto mayor sea el COP, mayor será la eficiencia energética. El COP está directamente relacionado con el índice de eficiencia energética (EER, *energy efficiency ratio*), es decir, la clasificación de eficiencia para equipos de refrigeración o acondicionadores de aire a un conjunto específico de temperaturas internas y externas.

40 Según se utiliza en este documento, un medio de transferencia de calor (también denominado en este documento como medio de calentamiento) comprende una composición utilizada para transportar el calor, desde un cuerpo a enfriar hasta el evaporador del enfriador o desde el condensador del enfriador hasta una torre de enfriamiento u otra configuración donde el calor puede ser rechazado al ambiente.

45 Según se utiliza en este documento, un fluido de trabajo comprende un compuesto o mezcla de compuestos que funcionan para transferir calor en un ciclo en el que el fluido de trabajo experimenta un cambio de fase, de un líquido a un gas y nuevamente a un líquido, en un ciclo repetitivo.

50 El subenfriamiento es la reducción de la temperatura de un líquido por debajo del punto de saturación de ese líquido para una presión dada. El punto de saturación es la temperatura a la cual una composición de vapor se condensa completamente en un líquido (también conocido como el punto de burbujeo). Pero el subenfriamiento continúa enfriando el líquido a una temperatura más baja, a la presión dada. Al enfriar un líquido por debajo de la temperatura de saturación, se puede aumentar la capacidad de refrigeración neta. El subenfriamiento mejora así la capacidad de refrigeración y la eficiencia energética de un sistema. La cantidad de subenfriamiento es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados) o qué tan por debajo de su temperatura de saturación se enfría una composición líquida.

55

Supercalentamiento es un término que define qué tan por encima de su temperatura de vapor de saturación (la temperatura a la que, si la composición se enfría, se forma la primera gota de líquido, también denominada “punto de rocío”) se calienta una composición de vapor.

5 El deslizamiento de temperatura (a veces denominado simplemente “deslizamiento”) es el valor absoluto de la diferencia entre las temperaturas de inicio y finalización de un proceso de cambio de fase, por un refrigerante dentro de un componente de un sistema refrigerante, exclusivo de cualquier subenfriamiento o supercalentamiento. Esta frase puede utilizarse para describir la condensación o evaporación de una composición casi azeotrópica o no azeotrópica.

10 Una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando se encuentran en forma líquida bajo una presión dada, entra en ebullición a una temperatura sustancialmente constante, temperatura esta que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales y que proporciona una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida global en proceso de 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).

15 Por consiguiente, las características 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 el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Por lo tanto, una
20 composición azeotrópica se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo, a una presión específica.

25 Para los fines de esta invención, una composición del tipo azeótropo (o casi azeotrópica) significa una composición que se comporta sustancialmente como una composición azeotrópica (es decir, que tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse tras la ebullición o evaporación). Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, las composiciones de vapor y líquido, si es que sufren algún cambio, solo lo hacen en un grado mínimo o insignificante. Esto debe contrastarse con las composiciones que no son del tipo azeotrópicas, en las que durante la ebullición o evaporación, las composiciones de vapor y líquido cambian en un grado sustancial.

30 Según se utiliza en el presente documento, expresiones tales como “comprende/n”, “que comprende/n”, “incluye/n”, “que incluye/n”, “tiene/n”, “que tiene/n” o cualquier otra variación de ellas, cubren una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, un proceso, un método, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos, no expresamente enumerados o inherentes a la composición, al proceso, al método, al artículo o al aparato mencionados. Además, a
35 menos que se diga expresamente lo contrario, “o” se refiere a un “o” inclusivo y no a un “o” exclusivo. Por ejemplo, una de las siguientes situaciones satisface la condición A o B: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderas (o están presentes).

40 La frase de transición “que consiste/n en” excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si estuviera en las reivindicaciones, esto cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los citados, excepto por las impurezas que normalmente se asocian con ellos. Cuando la frase “consiste/n en” aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de aparecer inmediatamente después del preámbulo, limita solo el elemento establecido en esa cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

45 La frase de transición “que consiste/n esencialmente en” se usa para definir una composición, un método o un aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales incluidos afecten materialmente la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La frase “que consiste/n esencialmente en” ocupa un término medio entre “que comprende/n” y “que consiste/n en”.

50 Cuando los solicitantes hayan definido una invención o una parte de ella, con una frase abierta —tal como “que comprende/n”— debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) la descripción ha de interpretarse para describir también tal invención usando las frases “que consiste/n esencialmente en” o “que consiste/n en”.

55 Además, el uso de “un” o “una” se emplea para describir los elementos y componentes explicados en el presente documento. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe interpretarse como que incluye uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que significa lo contrario.

Salvo que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que comúnmente entiende un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque los

métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento se pueden usar en la práctica o el ensayo de realizaciones de la presente invención, los métodos y materiales adecuados se describen a continuación. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

- 5 Los fluidos de trabajo de éter de alquil-perfluoroalqueno descritos en el presente documento para usar en el método destinado a producir calefacción pueden prepararse poniendo en contacto un perfluoroalqueno, tal como perfluoro-3-hepteno, pefluoro-2-hepteno, perfluoro-2-hexeno, perfluoro-3-hexeno o perfluoro-2-penteno con un alcohol, en presencia de una base fuerte, opcionalmente en presencia de un catalizador de transferencia de fase, como se describe en detalle en la patente de los Estados Unidos n.º 8.399.713. Por ejemplo, el perfluoro-3-hepteno se puede hacer reaccionar con un alcohol, tal como metanol o etanol, o sus mezclas, en presencia de una solución acuosa de una base fuerte, para producir fluoroéteres insaturados.

En una realización, los productos que surgen de la reacción de perfluoro-3-hepteno con metanol comprenden 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno y 3-metoxiperfluoro-2-hepteno.

- 15 En una realización, los productos que surgen de la reacción de perfluoro-2-penteno con metanol comprenden 4-metoxianperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno y 2- metoxiperfluoro-3-penteno.

En una realización, los productos de la reacción de perfluoro-2-octeno con metanol comprenden cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno y 2-metoxiperfluoro-3-octeno.

20 **Métodos con la bomba de calor a altas temperaturas**

- De acuerdo con esta invención, se proporciona un método para producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas, que tiene un condensador, en el que un fluido de trabajo vaporizado se condensa para calentar un medio de transferencia de calor, y el medio de transferencia de calor calentado se transporta fuera del condensador, hacia un cuerpo a calentar. El método comprende condensar un fluido de trabajo vaporizado en un condensador, produciendo así un fluido de trabajo líquido, en el que dicho fluido de trabajo vaporizado y líquido comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

- En una realización, se proporciona un método para producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas, que comprende extraer calor de un fluido de trabajo, produciendo así un fluido de trabajo enfriado, en el que dicho fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. Se destacan los métodos en los que el fluido de trabajo consiste esencialmente en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. También son importantes los métodos en los que el fluido de trabajo consiste en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

En una realización, el método para producir calefacción utiliza un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

- En una realización, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

a) compuestos de la fórmula $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$, o sus mezclas, en donde R puede ser, ya sea CH_3 , C_2H_5 o sus mezclas, y donde x e y son independientemente 0, 1, 2 o 3, y en donde $x + y = 0, 1, 2$ o 3 que tienen la fórmula;

- 40 b) compuestos de las fórmulas $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ y sus mezclas; en donde x e y son, independientemente, 0, 1, 2, 3 o 4, y en donde $x + y = 0, 1, 2, 3$ o 4; y en donde R es 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propilo, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propilo, 2,2,2-trifluoro-1-etilo, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentilo, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo y

- 45 c) mezclas de compuestos de (a) y (b).

En una realización del método para producir calefacción, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno, 3-metoxiperfluoro-2-hepteno y sus mezclas.

- En una realización del método para producir calefacción, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden 4-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-3-penteno y sus mezclas.

En una realización del método para producir calefacción, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno, 2-metoxiperfluoro-3-octeno y sus mezclas.

En una realización del método para producir calefacción, el fluido de trabajo comprende, además, al menos un compuesto seleccionado entre hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas.

5 En una realización del método para producir calefacción, el fluido de trabajo comprende mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. En una realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metilperfluoro-hepteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en heptano, etanol y trans-1,2-dicloroeteno. En otra realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metilperfluoropenteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trans-1,2-dicloroeteno, metanol, etanol, 2-propanol, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo y 1-bromopropano.

10 En otra realización más del método para producir calefacción, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o n-C₃F₇OCH₃), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o C₄F₉OCH₃), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o C₄F₉OC₂H₅), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluorometil-hexano o (CF₃)₂CF₂CF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-3-pentanona (comercializada con la marca Novec™ 1230 por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno.

También de particular utilidad en el método para producir calefacción son aquellas realizaciones en las que el fluido de trabajo tiene un bajo GWP.

25 En una realización del método para producir calefacción, el intercambiador de calor se selecciona del grupo que consiste en un refrigerador de fluido de trabajo supercrítico y un condensador.

En una realización del método para producir calefacción, el método comprende, además, hacer pasar un primer medio de transferencia de calor a través del intercambiador de calor, por lo que dicha extracción de calor calienta el primer medio de transferencia de calor, y hacer pasar el primer medio de transferencia de calor calentado desde el intercambiador de calor hacia un cuerpo a calentar.

30 Un cuerpo a calentar puede ser cualquier espacio, objeto o fluido que pueda calentarse. En una realización, un cuerpo a calentar puede ser una habitación, un edificio o el compartimiento de pasajeros de un automóvil. De un modo alternativo, en otra realización, un cuerpo a calentar puede ser un medio de transferencia de calor o un fluido de transferencia de calor.

35 En una realización del método para producir calefacción, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo a calentar es agua. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo a calentar es aire para calentar espacios. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es un líquido de transferencia de calor industrial y el cuerpo a calentar es una corriente de un proceso químico.

40 En otra realización del método para producir calefacción, el método para producir calefacción comprende, además, comprimir el fluido de trabajo en un compresor dinámico (por ejemplo, axial o centrífugo) o en un compresor de desplazamiento positivo (por ejemplo, de émbolo, tornillo o espiral). En otra realización, el compresor dinámico es un compresor centrífugo. En otra realización, el compresor dinámico es un compresor de tornillo. En otra realización, el componente dinámico es un compresor de espiral.

En otra realización del método para producir calefacción, el método para producir calefacción comprende, además, comprimir el fluido de trabajo vaporizado en un compresor centrífugo.

45 En una realización del método para producir calefacción, el calentamiento se produce en una bomba de calor que tiene un condensador, que comprende hacer pasar un medio de transferencia de calor a calentar a través de dicho condensador, calentando así el medio de transferencia de calor. En una realización, el medio de transferencia de calor es aire, y el aire caliente proveniente del condensador se hace pasar a un espacio a calentar. En otra realización, el medio de transferencia de calor es una parte de una corriente de un proceso, y la parte calentada se devuelve al proceso.

En algunas realizaciones del método para producir calefacción, el medio de transferencia de calor (o medio de calentamiento) puede seleccionarse entre agua o glicol (tales como etilenglicol o propilenglicol). De particular interés resulta una realización en donde el primer medio de transferencia de calor es agua, y el cuerpo a enfriar es aire, para enfriar el espacio.

55 En otra realización del método para producir calefacción, el medio de transferencia de calor puede ser un líquido de transferencia de calor industrial, en el que el cuerpo a calentar es una corriente de un proceso químico, que incluye

líneas del proceso y equipos del proceso, tales como columnas de destilación. Se destacan los líquidos industriales de transferencia de calor, que incluyen líquidos iónicos, diversas salmueras, como el cloruro de calcio o sodio acuoso, glicoles, como el propilenglicol o etilenglicol, metanol y otros medios de transferencia de calor, como los que se enumeran en el Capítulo 4 del ASHRAE Handbook on Refrigeration, 2006.

5 En una realización, el método para producir calefacción comprende extraer calor en una bomba de calor a altas temperaturas del evaporador inundado, como se ha descrito con anterioridad con respecto a la figura 1. En este método, el fluido de trabajo líquido se evapora, para formar un fluido de trabajo vaporizado cerca de un primer medio de transferencia de calor. El primer medio de transferencia de calor es un líquido tibio, como el agua, que se transporta al evaporador a través de una tubería, desde una fuente de calor a bajas temperaturas. El líquido tibio se
10 enfría y se devuelve a la fuente de calor a bajas temperaturas o se pasa a un cuerpo a enfriar, tal como un edificio. Luego, el fluido de trabajo vaporizado se condensa cerca de un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado que se trae desde las cercanías de un cuerpo a calentar (disipador de calor). El segundo medio de transferencia de calor enfría el fluido de trabajo, de manera que se condense 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
15 o de la red o una corriente de un proceso.

En otra realización, el método para producir calefacción comprende producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas de expansión directa, como se ha descrito con anterioridad con respecto a la figura 2. En este método, el líquido de trabajo líquido se hace pasar a través de un evaporador y se evapora para producir un fluido de trabajo vaporizado. Un primer medio de transferencia de calor líquido es enfriado por el fluido de trabajo que se
20 evapora. El primer medio de transferencia de calor líquido se saca del evaporador y es conducido hacia una fuente de calor a bajas temperaturas o un cuerpo para enfriar. El fluido de trabajo vaporizado se condensa en la proximidad de un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado que se trae desde las cercanías de un cuerpo que se va a calentar (disipador de calor). El segundo medio de transferencia de calor enfría el fluido de trabajo de manera que se condensa para formar un fluido de trabajo líquido. En este método, también se puede usar
25 una bomba de calor de expansión directa para calentar el agua doméstica o de la red o una corriente de un proceso.

En una realización del método para producir calefacción, la bomba de calor a altas temperaturas incluye un compresor, que es un compresor centrífugo.

En una realización del método para producir calor, el calor se intercambia entre al menos dos etapas de calentamiento, en donde el método comprende absorber calor en un fluido de trabajo en una etapa de calentamiento operada a una temperatura de condensación seleccionada y transferir este calor al fluido de trabajo de otra etapa de calentamiento operada a una temperatura de condensación más alta; en el que el fluido de trabajo de la etapa de calentamiento operada a la mayor temperatura de condensación comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.
30

En una realización, se proporciona un método para producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas, en donde el calor se intercambia entre al menos dos etapas dispuestas en una configuración en cascada, que comprende absorber calor a una temperatura más baja seleccionada en un primer fluido de trabajo, en una primera etapa de la cascada y transferir este calor a un segundo fluido de trabajo de una segunda etapa de la cascada, que suministra calor a una temperatura más alta; en el que el segundo fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. El calor suministrado en la segunda etapa de la cascada está a una temperatura de al menos 150°C.
35
40

En otra realización de la invención, se describe un método para elevar la temperatura operativa del condensador en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, que comprende cargar la bomba de calor a altas temperaturas con un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

El uso de éteres de alquil-perfluoroalqueno en bombas de calor a altas temperaturas aumenta la capacidad de estas bombas de calor porque permite el funcionamiento a temperaturas del condensador más altas que las que se pueden lograr con los fluidos de trabajo que se utilizan en sistemas similares en la actualidad.
45

En una realización, el método para elevar la temperatura operativa del condensador en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas utiliza un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

50 En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

a) compuestos de la fórmula $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$, o sus mezclas, en donde R puede ser, ya sea CH_3 , C_2H_5 o sus mezclas, y donde x e y son independientemente 0, 1, 2 o 3, y en donde $x + y = 0, 1, 2$ o 3 que tienen la fórmula;
55

b) compuestos de las fórmulas $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ y sus mezclas; en donde x e y son,

independientemente, 0, 1, 2, 3 o 4, y en donde $x + y = 0, 1, 2, 3$ o 4; y en donde R es 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propilo, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propilo, 2,2,2-trifluoro-1-etilo, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentilo, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo y

c) mezclas de compuestos de (a) y (b).

- 5 En una realización del método para elevar la temperatura operativa máxima posible del condensador, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno, 3-metoxiperfluoro-2-hepteno o sus mezclas.

10 En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: 4-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-3-penteno o sus mezclas.

En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno, 2-metoxiperfluoro-3-octeno o sus mezclas.

15 En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, el fluido de trabajo comprende además al menos un compuesto seleccionado entre: hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolímeros y sus mezclas.

20 En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, el fluido de trabajo comprende mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. En una realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluorohepteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en heptano, etanol y trans-1,2-dicloroeteno, como se describe en . En otra realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluoropenteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trans-1,2-dicloroeteno, metanol, etanol, 2-propanol, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo y 1-bromopropano.

25 En otra realización más del método para elevar la temperatura operativa del condensador, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en: HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-do-decafluoro-2-trifluorometil-hexano o $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4- (trifluorometil)-3-pentanona (comercializada con la marca comercial Novec™ 1230, por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno.

También de particular utilidad en el método de elevar la temperatura operativa del condensador son aquellas realizaciones en las que el fluido de trabajo tiene un GWP bajo.

40 Cuando se utiliza CFC-114 como fluido de trabajo en una bomba de calor a altas temperaturas, la temperatura operativa práctica máxima del condensador es de unos 135°C. Cuando se usa HFC-245fa como fluido de trabajo en una bomba de calor a altas temperaturas, la temperatura operativa práctica máxima del condensador es de aproximadamente 144°C. En una realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura superior a 150°C aproximadamente.

45 En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 160°C aproximadamente. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 170°C aproximadamente. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 180°C. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 190°C. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como

fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 200°C. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 210°C. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 220°C aproximadamente. En otra realización del método para elevar la temperatura operativa del condensador, cuando se utiliza una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo de la bomba de calor, la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura mayor que 230°C aproximadamente.

Puede ser factible que se alcancen temperaturas tan altas como de 230°C con una bomba de calor a altas temperaturas que utilice al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como fluido de trabajo. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 120°C, puede ser necesaria alguna modificación del compresor o de los materiales del compresor.

De acuerdo con esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno en un sistema diseñado originalmente como una enfriadora, que use un fluido de trabajo convencional para enfriadoras (por ejemplo, una enfriadora que use HFC-134a o HCFC-123 o HFC-245fa), con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bombas de calor a altas temperaturas. Por ejemplo, un fluido de trabajo convencional para enfriadoras puede reemplazarse en un sistema de enfriadores existente por un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno para lograr este propósito.

De acuerdo con esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno en un sistema originalmente diseñado como un sistema de bombas de calor de confort (es decir, a bajas temperaturas), utilizando un fluido de trabajo convencional para bombas de calor de confort (por ejemplo, una bomba de calor que use HFC-134a o HCFC-123 o HFC-245fa), con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bombas de calor a altas temperaturas. Por ejemplo, un fluido de trabajo convencional de una bomba de calor de confort puede reemplazarse en un sistema de bombas de calor de confort existente por un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno para lograr este propósito.

Una composición que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno permite el diseño y el funcionamiento de bombas de calor dinámicas (por ejemplo, centrífugas) o de desplazamiento positivo (por ejemplo, de tornillo o espiral), para mejorar el calor disponible a bajas temperaturas, a fin de satisfacer las demandas de calefacción a temperaturas más altas. El calor a bajas temperaturas disponible se suministra al evaporador, y el calor a altas temperaturas se extrae en el condensador. Por ejemplo, el calor residual puede quedar disponible para ser suministrado al evaporador de una bomba de calor que funcione a 100°C en un lugar (por ejemplo, una planta industrial), en donde el calor proveniente del condensador, que funciona a 140°C, se puede utilizar para una operación de secado.

En algunos casos, puede haber calor disponible proveniente de varias otras fuentes (por ejemplo, el calor residual de corrientes de proceso, calor geotérmico o calor solar) a temperaturas superiores a las sugeridas anteriormente, en tanto que quizá pueda requerirse calentamiento a temperaturas aún más altas. Por ejemplo, el calor residual o el calor geotérmico pueden estar disponibles a 125°C, mientras que para una aplicación industrial (por ejemplo, para la generación de vapor a alta temperatura) puede ser necesario que el calentamiento alcance los 175°C. El calor a temperaturas más bajas puede suministrarse al evaporador de una bomba de calor dinámica (por ejemplo, centrífuga) o de desplazamiento positivo en el método o sistema de esta invención, para elevarlo a la temperatura deseada de 175°C y distribuirse en el condensador.

Aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas

En una realización de la presente invención, se proporciona un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, que contiene un fluido de trabajo, que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

a) compuestos de la fórmula $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$, o sus mezclas, en donde R puede ser, ya sea CH_3 , C_2H_5 o sus mezclas, y donde x e y son independientemente 0, 1, 2 o 3, y en donde $x + y = 0, 1, 2$ o 3 que tienen la fórmula;

b) compuestos de las fórmulas $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ y sus mezclas; en donde x e y son, independientemente, 0, 1, 2, 3 o 4, y en donde $x + y = 0, 1, 2, 3$ o 4; y en donde R es 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propilo, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propilo, 2,2,2-trifluoro-1-etilo, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentilo, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo y

c) mezclas de compuestos de (a) y (b).

En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno, 3-metoxiperfluoro-2-hepteno o sus mezclas.

5 En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: 4-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-3-penteno o sus mezclas.

En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno, 2-metoxiperfluoro-3-octeno o sus mezclas.

10 En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende, además, al menos un compuesto seleccionado entre hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropoliéteres y sus mezclas.

15 En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. En una realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil perfluoro-hepteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en heptano, etanol y trans-1,2-dicloroetano según se describe en .

20 En otra realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluoropenteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trans-1,2-dicloroetano, metanol, etanol, 2-propanol, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo y 1-bromopropano.

25 En otra realización más del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o n-C₃F₇OCH₃), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o C₄F₉OCH₃), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o C₄F₉OC₂H₅), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-3-pentanona (comercializada con la marca Novec™ 1230 por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno.

35 Una bomba de calor es un tipo de aparato para producir calefacción y/o refrigeración. Una bomba de calor incluye un evaporador, un compresor, un condensador o un enfriador supercrítico de fluido de trabajo y un dispositivo de expansión. Un fluido de trabajo circula a través de estos componentes en un ciclo de repetición. El calentamiento se produce en el condensador, donde se extrae la energía (en forma de calor) del fluido de trabajo vaporizado, cuando se condensa para formar un fluido de trabajo líquido. El enfriamiento se produce en el evaporador, donde se absorbe la energía para evaporar el fluido de trabajo para formar un fluido de trabajo vaporizado.

40 En una realización, el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas de la presente invención comprende: (a) un evaporador, a través del cual fluye un fluido de trabajo y se evapora; (b) un compresor en comunicación fluida con el evaporador, que comprime el fluido de trabajo evaporado a una presión más alta; (c) un condensador en comunicación fluida con el compresor, a través del cual fluye y se condensa el fluido de trabajo vaporizado a alta presión y (d) un dispositivo de reducción de presión en comunicación fluida con el condensador, en el que se reduce la presión del fluido de trabajo condensado, y dicho dispositivo de reducción de presión está, además, en comunicación fluida con el evaporador, de manera que el fluido de trabajo luego repita el flujo a través de los componentes (a), (b), (c) y (d) en un ciclo de repetición.

45 En una realización, el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas utiliza un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. Se destacan los fluidos de trabajo que consisten esencialmente en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

De particular utilidad en el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas resultan aquellas realizaciones en las que el fluido de trabajo consiste esencialmente en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. También de particular utilidad son aquellas realizaciones en las que el fluido de trabajo comprende una composición azeotrópica o casi azeotrópica.

55 También resultan de particular utilidad en el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas aquellas realizaciones en las que el fluido de trabajo tiene un GWP bajo.

Las bombas de calor pueden incluir evaporadores inundados, una realización de las cuales se muestra en la figura 1 o evaporadores de expansión directa, una realización de los cuales se muestra en la figura 2.

5 Las bombas de calor pueden utilizar compresores de desplazamiento positivo o compresores centrífugos. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen compresores alternativos, de tornillo o de espiral. Se destacan las bombas de calor que utilizan compresores de tornillo. También son importantes las bombas de calor que utilizan compresores centrífugos.

Las bombas de calor residenciales se utilizan para producir aire caliente, destinado a la calefacción de una residencia o un hogar (incluidas las viviendas unifamiliares o de unidades múltiples) y producen temperaturas operativas máximas del condensador de entre aproximadamente 30°C y alrededor de 50°C.

10 Para destacar son las bombas de calor a altas temperaturas que pueden usarse para calentar aire, agua, otro medio de transferencia de calor o una parte de un proceso industrial, como una pieza de equipo, un área de almacenamiento o una corriente de un proceso.

15 La invención se refiere a bombas de calor a altas temperaturas que funcionan a temperaturas del condensador de 150°C o mayores. Los éteres de alquil-perfluoroalqueno permiten el diseño y el funcionamiento de bombas de calor centrífugas, que funcionan a temperaturas del condensador más altas que las que pueden lograrse con muchos de los fluidos de trabajo disponibles actualmente. Un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno puede permitir el diseño y el funcionamiento de bombas de calor, operadas a temperaturas de condensador más altas que las que pueden lograrse con muchos fluidos de trabajo disponibles actualmente.

20 También son de destacar las bombas de calor que se utilizan para producir calefacción y refrigeración simultáneamente. Por ejemplo, una sola unidad de bomba de calor puede producir calefacción, para ser usada con el fin de generar vapor a alta temperatura destinado a uso industrial y también puede producir refrigeración, para ser usada con el propósito de enfriar una corriente de un proceso industrial.

25 Las bombas de calor, que incluyen tanto un evaporador inundado como expansión directa, pueden acoplarse a un sistema de manejo y distribución de aire, para proporcionar secado y deshumidificación. En otra realización, las bombas de calor pueden usarse para calentar agua o generar vapor.

Para ilustrar cómo funcionan las bombas de calor, se hace referencia a las figuras. En la figura 1 se muestra una bomba de calor con evaporador inundado.

30 En esta bomba de calor, un segundo medio de transferencia de calor, que en algunas realizaciones es un líquido caliente, que puede comprender agua, y, en algunas realizaciones, aditivos u otro medio de transferencia de calor, como un glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol), ingresa a la bomba de calor que transporta calor desde una fuente a bajas temperaturas (que no se muestra), como por ejemplo, un recipiente industrial o una corriente de un proceso, que se muestra entrando a la bomba de calor en la flecha 3, a través de un haz de tubos o de una bobina 9, en un evaporador 6, que tiene una entrada y una salida. El segundo medio de transferencia de calor se suministra al evaporador 6, donde se enfría con un líquido de trabajo líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador 6. El fluido de trabajo líquido se evapora a una temperatura más baja que el primer medio de transferencia de calor, que fluye a través del haz de tubos o la bobina 9. El segundo medio de transferencia de calor enfriado recircula nuevamente hacia la fuente de calor a bajas temperaturas, como se muestra con la flecha 4, a través de una porción de retorno del haz de tubos o de la bobina 9. El fluido de trabajo líquido, mostrado en la porción inferior del evaporador 6 en la figura 1, se vaporiza y es succionado hacia el compresor 7, lo que aumenta la presión y la temperatura del fluido de trabajo vaporizado. El compresor 7 comprime este vapor para que pueda condensarse en el condensador 5, a una presión y a una temperatura más altas que la presión y la temperatura del fluido de trabajo vaporizado cuando sale del evaporador 6. Un primer medio de transferencia de calor ingresa al condensador a través de un haz de tubos o de la bobina 10 en el condensador 5, desde un lugar donde se proporciona calor a altas temperaturas ("disipador de calor"), como un calentador de agua de la red o un sistema de generación de vapor en la flecha 1, en la figura 1. El primer medio de transferencia de calor se calienta en el proceso y se devuelve a través del bucle de retorno del haz de tubos o de la bobina 10 y la flecha 2 al disipador de calor. Este primer medio de transferencia de calor enfría el fluido de trabajo vaporizado en el condensador 5 y hace que el vapor se condense como fluido de trabajo líquido, de modo que haya fluido de trabajo líquido en la porción inferior del condensador 5, como se muestra en la figura 1. El fluido de trabajo líquido condensado en el condensador 5 fluye de regreso al evaporador 6, a través del dispositivo de expansión 8, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. Dispositivo de expansión 8 reduce la presión del fluido de trabajo líquido y convierte el fluido de trabajo líquido, al menos parcialmente, en vapor; es decir, el fluido de trabajo líquido se vaporiza instantáneamente a medida que la presión cae entre el condensador 5 y el evaporador 6. La vaporización instantánea [flashing] enfría el fluido de trabajo, es decir, tanto el fluido de trabajo líquido como el fluido de trabajo vaporizado a la temperatura saturada a la presión del evaporador, de modo que tanto el fluido de trabajo líquido como el fluido de trabajo vaporizado estén presentes en el evaporador 6.

En algunas realizaciones, el fluido de trabajo vaporizado se comprime a un estado supercrítico y el condensador 5 se reemplaza por un refrigerante gaseoso, donde el fluido de trabajo vaporizado se enfría a un estado líquido sin

condensación.

En algunas realizaciones, el segundo medio de transferencia de calor usado en el aparato representado en la figura 1 es un medio que regresa desde un lugar donde se proporciona enfriamiento a una corriente o un cuerpo a enfriar. El calor se extrae del segundo medio de transferencia de calor de retorno en el evaporador 6, y el segundo medio de transferencia de calor se devuelve al lugar o cuerpo a enfriar. En esta realización, el aparato representado en la figura 1 actúa para enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor, que proporciona refrigeración a un cuerpo a enfriar (por ejemplo, una corriente de un proceso) y para calentar el primer medio de transferencia de calor, que proporciona calefacción a un cuerpo a calentar (por ejemplo, el agua de la red o una corriente de un proceso).

Se entiende que el aparato representado en la figura 1 puede extraer calor en el evaporador 6 de una amplia variedad de fuentes de calor, incluso el calor solar, geotérmico y residual, y suministrar calor desde el condensador 5 hacia una amplia gama de disipadores de calor.

Debe observarse que para una composición de fluido de trabajo de un solo componente, la composición del fluido de trabajo vaporizado 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 se producirá a una temperatura constante. Sin embargo, si se usa una mezcla (o combinación) de fluidos de trabajo, como en la presente invención, el fluido de trabajo líquido y el fluido de trabajo vaporizado en el evaporador (o en el condensador) pueden tener diferentes composiciones. Esto puede conducir a sistemas ineficientes y dificultades en el servicio del equipo. Un azeótropo o una composición similar a un azeótropo actúan esencialmente como un fluido de trabajo de un solo componente en una bomba de calor, de modo que la composición líquida y la composición de vapor sean esencialmente iguales, reduciendo cualquier ineficacia que pudiera surgir del uso de una composición no azeotrópica o no similar a un azeótropo. Independientemente de lo expuesto con anterioridad, en algunas realizaciones, los fluidos de trabajo zeotrópicos pueden ser ventajosos al crear deslizamientos de temperatura del condensador y/o evaporador que coinciden en gran medida con las variaciones de temperatura en el disipador de calor y/o la fuente de calor, respectivamente, para aumentar la eficacia del intercambio de calor entre el fluido de trabajo y el disipador y/o la fuente.

En la figura 2 se ilustra una realización de una bomba de calor de expansión directa. En la bomba de calor que se ilustra en la figura 2, el segundo medio de transferencia de calor líquido —que en algunas realizaciones es un líquido tibio, como el agua tibia— entra en el evaporador 6' y en la entrada 14. En su mayor parte, el fluido de trabajo líquido (con una pequeña cantidad de fluido de trabajo vaporizado) entra en la bobina 9' en el evaporador en flecha 3' y se evapora. Como resultado, el segundo medio de transferencia de calor líquido se enfría en el evaporador 6', y el segundo medio de transferencia de calor líquido enfriado sale del evaporador 6' en la salida 16, y se envía a una fuente de calor a bajas temperaturas (por ejemplo, agua tibia que fluye hacia una torre de enfriamiento). El fluido de trabajo vaporizado sale del evaporador 6' en la flecha 4' y se envía al compresor 7', donde se comprime y sale como fluido de trabajo vaporizado a alta presión y alta temperatura. Este fluido de trabajo vaporizado entra en el condensador 5', a través de la bobina del condensador 10' en 1'. El fluido de trabajo vaporizado se enfría con un primer medio de transferencia de calor líquido, como el agua, en el condensador 5' y se convierte en líquido. El primer medio de transferencia de calor líquido entra en el condensador 5', a través de la entrada del medio de transferencia de calor del condensador 20. El primer medio de transferencia de calor líquido extrae el calor del fluido de trabajo vaporizado de condensación, que se convierte en fluido de trabajo líquido, y esto entibia el primer medio de transferencia de calor líquido en el condensador 5'. El primer medio de transferencia de calor líquido sale del condensador 5', a través de la salida 18 del medio de transferencia de calor del condensador. El fluido de trabajo condensado sale del condensador 5', a través de la bobina inferior o del haz de tubos 10', como se muestra en la figura 2 y fluye a través del dispositivo de expansión 12, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo de expansión 12 reduce la presión del fluido de trabajo líquido. Una pequeña cantidad de vapor, producido como resultado de la expansión, ingresa al evaporador 6', con fluido de trabajo líquido, a través de la bobina 9', y el ciclo se repite.

En algunas realizaciones, el fluido de trabajo vaporizado se comprime a un estado supercrítico, y el recipiente 5' en la figura 2 representa un refrigerante gaseoso, donde el fluido de trabajo vaporizado se enfría a un estado líquido sin condensación.

En algunas realizaciones, el primer medio de calentamiento líquido utilizado en el aparato representado en la figura 2 es un medio que regresa desde un lugar donde se proporciona enfriamiento a una corriente o un cuerpo a enfriar. El calor se extrae del segundo medio de transferencia de calor de retorno en el evaporador 6', y el segundo medio de transferencia de calor se devuelve al lugar o cuerpo a enfriar. En esta realización, el aparato representado en la figura 2 actúa para enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor (que puede denominarse medio de calentamiento líquido, ya que calienta el fluido de trabajo) que proporciona enfriamiento a un cuerpo a enfriar (por ejemplo, una corriente de un proceso) y calienta el primer medio de transferencia de calor (o medio de calentamiento líquido), que proporciona calefacción a un cuerpo que debe calentarse (por ejemplo, el agua de la red o una corriente de un proceso).

Se entiende que el aparato representado en la figura 2 puede extraer calor en el evaporador 6', de una amplia

variedad de fuentes de calor, que incluyen calor solar, geotérmico y residual y suministrar calor desde el condensador 5', hacia una amplia gama de disipadores de calor.

Los compresores útiles en la presente invención incluyen los compresores dinámicos. Como ejemplos de compresores dinámicos se destacan los compresores centrífugos. Un compresor centrífugo utiliza elementos giratorios para acelerar el fluido de trabajo radialmente, y suele incluir un impulsor y un difusor alojados en una carcasa. Los compresores centrífugos suelen introducir el fluido de trabajo en un ojo impulsor, o entrada central de un impulsor circulante, y acelerarlo radialmente hacia afuera. Un cierto aumento de presión estática ocurre en el impulsor, pero la mayor parte del aumento de presión ocurre en la sección del difusor de la carcasa, donde la velocidad se convierte en presión estática. Cada conjunto impulsor-difusor es una etapa del compresor. Los compresores centrífugos se construyen con 1 a 12 etapas o más, según la presión final deseada y el volumen de refrigerante que se debe manejar.

La relación de presión o relación de compresión de un compresor es la relación de presión de descarga absoluta a la presión de entrada absoluta. La presión suministrada por un compresor centrífugo es prácticamente constante en un intervalo de capacidades relativamente amplio. La presión que puede desarrollar un compresor centrífugo depende de la velocidad de la punta del impulsor. La velocidad de la punta es la velocidad del impulsor medida en su punta y está relacionada con el diámetro del impulsor y sus revoluciones por minuto. La velocidad de la punta requerida en una aplicación específica depende del trabajo que se requiere del compresor para elevar el estado termodinámico del fluido de trabajo desde el evaporador hasta las condiciones del condensador. La capacidad de flujo volumétrico del compresor centrífugo se determina por el tamaño de los pasos a través del impulsor. Esto hace que el tamaño del compresor dependa más de la presión requerida que de la capacidad de flujo volumétrico requerida.

También son notables como ejemplos de compresores dinámicos los compresores axiales. Un compresor en el que el fluido entra y sale en la dirección axial se llama compresor de flujo axial. Los compresores axiales son compresores giratorios o basados en alas delgadas o paletas, en los que el fluido de trabajo fluye principalmente paralelo al eje de rotación. Esto contrasta con otros compresores rotativos, como los compresores centrífugos o de flujo mixto, en los que el fluido de trabajo puede entrar axialmente, pero tiene un componente radial significativo en la salida. Los compresores de flujo axial producen un flujo continuo de gas comprimido y tienen los beneficios de una alta eficiencia y una gran capacidad de flujo de masa, en especial, con relación a su sección transversal. Sin embargo, requieren varias filas de alas delgadas para lograr grandes aumentos de presión, lo que los hace complejos y costosos, en relación con otros diseños.

Los compresores útiles en la presente invención también incluyen compresores de desplazamiento positivo. Los compresores de desplazamiento positivo chupan vapor hacia una cámara, y la cámara disminuye en volumen para comprimir el vapor. Después de comprimido, el vapor es expulsado de la cámara, cuando el volumen de la cámara disminuye todavía más, a cero o casi a cero.

Como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo son para destacar los compresores de émbolo. Los compresores de émbolo utilizan pistones accionados por un cigüeñal. Pueden ser fijos o portátiles, simples o de múltiples etapas y pueden ser impulsados por motores eléctricos o motores de combustión interna. En aplicaciones automotrices se ven pequeños compresores alternativos, de 5 a 30 hp (3,7 a 22,5 kW) y suelen ser para servicio intermitente. En grandes aplicaciones industriales, se encuentran los compresores de émbolo de mayor tamaño, de hasta 100 hp (75 kW). Las presiones de descarga pueden variar desde presión baja hasta presión muy alta (por encima de los 5000 psi o 35 MPa).

También son para destacar, como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo, los compresores de tornillo. Los compresores de tornillo utilizan dos tornillos helicoidales de desplazamiento positivo de malla, para forzar el ingreso del gas a un espacio más pequeño. Los compresores de tornillo son usualmente para operación continua en aplicaciones comerciales e industriales y pueden ser fijos o portátiles. Su aplicación puede ser de 5 hp (3,7 kW) a más de 500 hp (375 kW) y de baja presión a muy alta presión (por encima de los 1200 psi o 8,3 MPa).

También son notables como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de espiral. Los compresores de espiral son similares a los compresores de tornillo e incluyen dos espirales en forma de helicoidal intercalados, para comprimir el gas. La salida es más pulsada que la de un compresor de tornillo rotativo.

En una realización, el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas puede comprender más de un circuito de calentamiento (o bucle o etapa) en una disposición en cascada. El rendimiento (coeficiente de rendimiento para calefacción y capacidad de calefacción volumétrica) de las bombas de calor a altas temperaturas operadas con al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno como el fluido de trabajo se mejora drásticamente cuando el evaporador funciona a temperaturas cercanas a la temperatura del condensador requerida por la aplicación. Cuando el calor suministrado al evaporador solo está disponible a bajas temperaturas, lo que requiere elevaciones a altas temperaturas que conducen a un rendimiento deficiente, conviene una configuración de ciclo en cascada con múltiples circuitos (o bucles o etapas). El fluido de trabajo utilizado en cada circuito en cascada (o bucle o etapa) se selecciona de modo tal que tenga las propiedades óptimas de estabilidad química y termodinámica para el intervalo de temperatura que se encuentra en el circuito o etapa de la cascada en la que se usa el fluido.

En una realización de una bomba de calor en cascada, la bomba de calor tiene dos circuitos o etapas. En una realización, el circuito de etapa baja o baja temperatura del ciclo en cascada con dos circuitos o etapas puede operarse con un fluido de trabajo de menor punto de ebullición que el punto de ebullición del fluido de trabajo usado en la etapa superior o alta. En una realización, el circuito de etapa alta o alta temperatura del ciclo en cascada puede operarse con un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más compuestos seleccionados entre hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas, y preferiblemente con un bajo GWP. En otra realización, el circuito de baja o baja temperatura del ciclo de cascada puede operarse con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado entre éteres de alquil-perfluoroalqueno, hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas que hierven a temperaturas más bajas que el fluido de trabajo de la etapa superior o más alta y, preferiblemente, con un GWP bajo. En una realización, el circuito de etapa baja o a bajas temperaturas del ciclo en cascada funcionaría con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado entre: HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluoro-2-trifluorometil-hexano o $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 1,1,1,2,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-3-pentanona (comercializada con la marca Novoc™ 1230 por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno. También son de particular utilidad en el método para producir calefacción aquellas realizaciones en las que los fluidos de trabajo tienen un GWP bajo.

En otra realización de una bomba de calor en cascada, la bomba de calor tiene tres circuitos o etapas. Cuando el calor suministrado al evaporador solo está disponible a temperaturas incluso más bajas que en el ejemplo anterior, lo que requiere elevaciones a altas temperaturas que conducen a un rendimiento deficiente, conviene una configuración de ciclo en cascada con tres etapas o tres circuitos. En una realización, el circuito con la etapa más baja o de temperatura más baja del ciclo en cascada puede operarse con un fluido de trabajo con un punto de ebullición más bajo que el punto de ebullición del fluido de trabajo usado en la segunda etapa o etapa intermedia. En una realización, el circuito de etapa alta o alta temperatura del ciclo en cascada puede operarse con un fluido de trabajo que comprenda al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más compuestos seleccionados de hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas y preferiblemente con un bajo GWP. En una realización, el circuito de etapa intermedia o temperatura intermedia del ciclo en cascada se puede operar con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado de éteres de alquil-perfluoroalqueno, hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas y preferiblemente con un bajo GWP. En una realización, el circuito de etapa baja o baja temperatura del ciclo en cascada puede operarse con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado de éteres de alquil-perfluoroalqueno, hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, alcoholes, perfluoropolíéters y sus mezclas y preferiblemente con un bajo GWP. En otra realización, el circuito de etapa baja o baja temperatura del ciclo en cascada puede operarse con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado entre HFC-161, HFC-32 (difluorometano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-245cb, HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-134 (1,1,2,2-tetrafluoroetano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropeno), HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluoro-2-trifluorometil-hexano o $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 1,1,1,2,2,4,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-3-pentanona (comercializada con la marca Novoc™ 1230 por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno.

En una realización, el circuito de etapa baja o baja temperatura del ciclo en cascada de tres etapas puede ser operado con un fluido de trabajo que comprenda al menos un compuesto seleccionado de HFC-161, HFC-32 (difluorometano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-245cb, HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-134 (1,1,2,2-tetrafluoroetano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropeno), HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno). Son de destacar los fluidos de trabajo para la etapa baja de una bomba de calor en cascada de tres etapas, los siguientes: HFO-1234yf/HFC-32,

5 HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125, HFO-1234yf/HFC-134a, HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-32, HFO-1234yf/HFC-134, HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-134, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a, E-HFO-1234ze/HFC-32, E-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-125, E-HFO-1234ze/HFC-134a, E-HFO-1234ze/HFC-134, E-HFO-1234ze/HFC-134a/HFC-134, E-HFO-1234ze/HFC-227ea, E-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. También resultan de particular utilidad en el método para producir calefacción aquellas realizaciones en las que los fluidos de trabajo tienen GWP bajos.

10 El evaporador del circuito a bajas temperaturas (o bucle a bajas temperaturas) del ciclo en cascada de dos etapas recibe el calor a bajas temperaturas disponible, eleva el calor a una temperatura intermedia entre la temperatura del calor a bajas temperaturas disponible y la temperatura del servicio de calefacción requerido y transfiere el calor al circuito de etapa alta o a altas temperaturas (o bucle a altas temperaturas) del sistema en cascada, en un intercambiador de calor en cascada. Luego, el circuito a altas temperaturas, operado con un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, eleva aún más el calor recibido en el intercambiador de calor en cascada a la temperatura requerida del condensador, para cumplir con el servicio de calefacción previsto. El concepto de cascada se puede extender a configuraciones con tres o más circuitos que eleven el calor en intervalos de temperatura más amplios y que usen diferentes fluidos en diferentes subintervalos de temperatura para optimizar el rendimiento.

15 En una realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, que tiene más de una etapa, el fluido de trabajo utilizado en la etapa de temperatura más baja comprende al menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1234ye (isómero E o Z), HFO-1336mzz-E y HFC-1243zf.

20 En otra realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas que tiene más de una etapa, el fluido de trabajo utilizado en la etapa de temperatura más baja comprende al menos un fluoroalcano seleccionado del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a y HFC-227ea.

25 En otra realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas que tiene más de una etapa, el fluido de trabajo de la etapa que precede a la etapa final o de temperatura más alta comprende al menos una fluoroolefina o clorofluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en: HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno, isómero E o Z), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf.

30 En otra realización del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas que tiene más de una etapa, en donde el fluido de trabajo de la etapa anterior a la etapa final o de temperatura más alta comprende al menos un fluoroalcano seleccionado del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a y HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema de bombas de calor en cascada, que tiene al menos dos bucles de calentamiento para hacer circular un fluido de trabajo a través de cada bucle. En una realización, el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas tiene al menos dos etapas de calentamiento dispuestas como un sistema de calentamiento en cascada, en donde cada etapa está en comunicación térmica con la siguiente etapa y en donde cada etapa hace circular un fluido de trabajo a través de ella, en donde el calor se transfiere a la etapa final o superior o con la temperatura más alta de la etapa inmediatamente anterior y en donde el fluido de calentamiento de la etapa final comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

40 En otra realización, el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas tiene al menos dos etapas de calentamiento dispuestas como un sistema de calentamiento en cascada, en donde cada etapa hace circular un fluido de trabajo a través de sí, que comprende: (a) un primer dispositivo de expansión para reducir la presión y la temperatura de un primer fluido de trabajo líquido (b) un evaporador en comunicación fluida con el primer dispositivo de expansión que tiene una entrada y una salida; (c) un primer compresor en comunicación fluida con el evaporador y que tiene una entrada y una salida; (d) un sistema de intercambiador de calor en cascada, en comunicación fluida con el primer compresor y que tiene: (i) una primera entrada y una primera salida, y (ii) una segunda entrada y una segunda salida en comunicación térmica con la primera entrada y salida; (e) un segundo compresor en comunicación fluida con la segunda salida del intercambiador de calor en cascada y que tiene una entrada y una salida; (f) un condensador en comunicación fluida con el segundo compresor y que tiene una entrada y una salida; y (g) un segundo dispositivo de expansión en comunicación fluida con el condensador; en donde los segundos fluidos de trabajo comprenden al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema de bombas de calor en cascada que tiene al menos dos bucles de calentamiento para hacer circular un fluido de trabajo a través de cada bucle. Una realización de tal sistema en cascada se muestra, en general, en 110 en la figura 3. El sistema de bombas de calor en cascada 110 de la presente invención tiene por lo menos dos bucles de calentamiento, que incluyen un primer bucle 112 o bucle inferior, que es un bucle a baja temperatura, y un segundo bucle, o bucle superior 114, que es un bucle a alta temperatura 114, como se muestra en

la figura 3. Cada una hace circular un fluido de trabajo a través de sí.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 incluye un primer dispositivo de expansión 116. El primer dispositivo de expansión 116 tiene una entrada 116a y una salida 116b. El primer dispositivo de expansión 116 reduce la presión y la temperatura de un primer fluido de trabajo líquido, que circula a través del primer bucle o bucle a baja temperatura 112.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye un evaporador 118. El evaporador 118 tiene una entrada 118a y una salida 118b. El primer fluido de trabajo líquido proveniente del primer dispositivo de expansión 116 entra en el evaporador 118 a través de la entrada 118a del evaporador y se evapora en el evaporador 118, para formar un primer fluido de trabajo vaporizado. El primer fluido de trabajo vaporizado circula entonces hacia la salida 118b del evaporador.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye el primer compresor 120. El primer compresor 120 tiene una entrada 120a y una salida 120b. El primer fluido de trabajo vaporizado proveniente del evaporador 118 circula hacia la entrada 120a del primer compresor 120 y se comprime, aumentando así la presión y la temperatura del primer fluido de trabajo vaporizado. El primer fluido de trabajo vaporizado comprimido circula entonces hacia la salida 120b del primer compresor 120.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye el sistema de intercambiadores de calor en cascada 122. El intercambiador de calor en cascada 122 tiene una primera entrada 122a y una primera salida 122b. El primer fluido de trabajo vaporizado del primer compresor 120 entra en la primera entrada 122a del intercambiador de calor 122 y se condensa en el intercambiador de calor 122, para formar un primer fluido de trabajo líquido, rechazando así el calor. El primer fluido de trabajo líquido circula entonces hacia la primera salida 122b del intercambiador de calor 122. El intercambiador de calor 122 también incluye una segunda entrada 122c y una segunda salida 122d. Un segundo fluido de trabajo líquido circula desde la segunda entrada 122c hasta la segunda salida 122d del intercambiador de calor 122 y se evapora para formar un segundo fluido de trabajo vaporizado, absorbiendo así el calor rechazado por el primer fluido de trabajo (ya que se condensa). El segundo fluido de trabajo vaporizado circula entonces hacia la segunda salida 122d del intercambiador de calor 122. 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.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye un segundo compresor 124. El segundo compresor 124 tiene una entrada 124a y una salida 124b. El segundo fluido de trabajo vaporizado del intercambiador de calor en cascada 122 se introduce en el compresor 124 a través de la entrada 124a y se comprime, lo que aumenta la presión y la temperatura del segundo fluido de trabajo vaporizado. El segundo fluido de trabajo vaporizado circula entonces hacia la salida 124b del segundo compresor 124.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye un condensador 126, que tiene una entrada 126a y una salida 126b. El segundo fluido de trabajo proveniente del segundo compresor 124 circula desde la entrada 126a y se condensa en el condensador 126, para formar un segundo fluido de trabajo líquido, produciendo así calor. El segundo líquido de trabajo sale del condensador 126, a través de la salida 126b.

El sistema de bombas de calor en cascada 110 también incluye un segundo dispositivo de expansión 128, que tiene una entrada 128a y una salida 128b. El segundo líquido de trabajo pasa a través del segundo dispositivo de expansión 128, que reduce la presión y la temperatura del segundo fluido de trabajo líquido que sale del condensador 126. Este líquido puede vaporizarse parcialmente durante esta expansión. El segundo fluido de trabajo líquido de presión y temperatura reducidas circula hacia la segunda entrada 122c del sistema de intercambiadores de calor en cascada 122 desde el dispositivo de expansión 128.

Además, la estabilidad de los éteres de alquil-perfluoroalqueno a temperaturas más altas que sus temperaturas críticas permite el diseño de bombas de calor operadas de acuerdo con un ciclo supercrítico o transcrito, en el que el fluido de trabajo rechaza el calor en un estado supercrítico y se pone a disposición para su uso en un intervalo de temperaturas (incluidas las temperaturas superiores a la temperatura crítica de los éteres de alquil-perfluoroalqueno). El fluido supercrítico se enfría a un estado líquido, sin pasar por una transición de condensación isotérmica.

Para el funcionamiento del condensador a altas temperaturas (asociadas con elevaciones a altas temperaturas y altas temperaturas de descarga del compresor), resultan convenientes las formulaciones del fluido de trabajo (por ejemplo, éteres de metil-perfluorohepteno) y lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con un enfriamiento usando aceite u otros métodos de mitigación, tales como inyección de fluidos durante la etapa de compresión).

Para el funcionamiento del condensador a altas temperaturas (asociadas con elevaciones a altas temperaturas y altas temperaturas de descarga del compresor), resulta conveniente el uso de compresores centrífugos magnéticos (por ejemplo, del tipo Danfoss-Turbocor) que no requieran el uso de lubricantes.

Para el funcionamiento del condensador a altas temperaturas (asociadas con elevaciones a altas temperaturas y altas temperaturas de descarga del compresor), también puede requerirse la utilización de materiales del compresor

(por ejemplo, juntas herméticas del eje, etc.) con alta estabilidad térmica.

Las composiciones que comprenden al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno pueden emplearse en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, en combinación con tamices moleculares para facilitar la eliminación de la humedad. Los desecantes pueden estar compuestos de alúmina activada, gel de sílice o tamices moleculares basados en zeolita. En algunas realizaciones, los tamices moleculares son más útiles con un tamaño de poro variable ente aproximadamente 3 Angstroms y 6 Angstroms. Los tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

Composiciones para las bombas de calor a altas temperaturas

Una composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. Son de destacar aquellas composiciones en las que el componente del fluido de trabajo consiste esencialmente en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno o en donde el componente del fluido de trabajo consiste en al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

a) compuestos de la fórmula $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$, o sus mezclas, en donde R puede ser, ya sea CH_3 , C_2H_5 o sus mezclas, y donde x e y son independientemente 0, 1, 2 o 3, y en donde $x + y = 0, 1, 2$ o 3 que tienen la fórmula;

b) compuestos de las fórmulas $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$, $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$, $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ y sus mezclas; en donde x e y son, independientemente, 0, 1, 2, 3 o 4, y en donde $x + y = 0, 1, 2, 3$ o 4; y en donde R es 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propilo, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propilo, 2,2,2-trifluoro-1-etilo, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentilo, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo y

c) mezclas de compuestos de (a) y (b).

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno, 3-metoxiperfluoro-2-hepteno o sus mezclas.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, los éteres de alquil-perfluoroalqueno comprenden al menos uno de los siguientes: 4-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-3-penteno o sus mezclas.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, los éteres de alquilfluoruro comprenden al menos uno de los siguientes: cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno, 2-metoxiperfluoro-3-octeno o sus mezclas.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende, además, al menos un compuesto seleccionado entre: hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroéteros, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, siloxanos, hidrocarburos, perfluoropolíéters y sus mezclas.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. En una realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluorohepteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en heptano, etanol, trans-1,2-dicloroetano y sus mezclas.

En otra realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluoropenteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trans-1,2-dicloroetano, metanol, etanol, 2-propanol, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo, 1-bromopropano y sus mezclas.

Para usar en las bombas de calor a altas temperaturas, son importantes los fluidos de trabajo que son mezclas azeotrópicas o similares a las de los azeótropos. Las mezclas que no son azeotrópicas ni similares a los azeótropos se fraccionan en cierto grado, mientras se usan en una bomba de calor a altas temperaturas.

En una realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas. En una realización, la mezcla azeotrópica o casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluorohepteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en heptano, etanol, trans-1,2-dicloroetano y sus mezclas.

En otra realización de la composición para usar en bombas de calor a altas temperaturas, la mezcla azeotrópica o

casi azeotrópica comprende al menos un éter de metil-perfluoropenteno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trans-1,2-dicloroeteno, metanol, etanol, 2-propanol, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo, 1-bromopropano y sus mezclas.

5 Cualquiera de las composiciones descritas en el presente documento puede usarse en una bomba de calor a altas temperaturas. Se destacan las composiciones que comprenden al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno que son particularmente útiles en bombas de calor a altas temperaturas, que son azeotrópicas o del tipo azeotrópico. Las composiciones azeotrópicas tendrán un deslizamiento cero en los intercambiadores de calor, por ejemplo, evaporador y condensador, de una bomba de calor a altas temperaturas.

10 Se ha descrito que al menos uno de los éteres de alquil-perfluoroalqueno forma composiciones azeotrópicas y similares a azeótropo. En particular, se describen mezclas azeotrópicas y casi azeotrópicas de éteres de metil-perfluorohepteno con heptano en la publicación de solicitud de patente estadounidense número 2012/0157362 A1. Además, también se describen mezclas azeotrópicas y casi azeotrópicas de éteres de metil-perfluorohepteno con etanol en la publicación de solicitud de patente estadounidense número 2012/0157363 A1. Por otra parte, las mezclas azeotrópicas y casi azeotrópicas de los éteres de metil-perfluorohepteno con trans-1,2-dicloroeteno se describen en la publicación de solicitud de patente estadounidense número 2012/0227764 A1.

Asimismo, mezclas azeotrópicas o casi azeotrópicas de éteres de metil-perfluoropenteno con trans-1,2-dicloroeteno, metanol, etanol, 2-propanol, heptano, hexano, ciclopentano, formiato de etilo, formiato de metilo, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, HFC-365mfc ($CF_3CH_2CF_2CH_3$) y/o 1-bromopropano se describen en la publicación de la solicitud de patente internacional número WO 2013/040266 A1.

20 En otra realización más del aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno y, de un modo opcional, uno o más fluidos seleccionados del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E o Z (1,2,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (también conocido como HFE-347mcc o $n-C_3F_7OCH_3$), HFE-7100 (también conocido como HFE-449mccc o $C_4F_9OCH_3$), HFE-7200 (también conocido como HFE-569mccc o $C_4F_9OC_2H_5$), HFE-7500 (también conocido como 3-etoxi-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluorometil-hexano o $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)CF_2CF_2CF_3$), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)-3-pentanona (vendida bajo la marca comercial Novec™ 1230 por 3M, St. Paul, Minnesota, EE. UU.), octametilclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano (OMTS), hexametildisiloxano (HMDS), n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexanos, ciclohexano, heptanos y tolueno.

Se destacan las composiciones no inflamables que comprenden al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno. Es de esperar que ciertas composiciones que comprenden al menos un éter de alquilfluoroalqueno y otros compuestos, como los que se describen en el presente documento, sean no inflamables, según la prueba estándar ASTM 681.

35 También son de particular utilidad las composiciones en las que el fluido de trabajo tiene un bajo GWP.

Cualquiera de las composiciones que comprenden al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno también puede comprender al menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicoles, ésteres de polioliol, éteres de polivinilo, aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos, perfluoropolímeros y poli-(alfa)olefinas y/o usarse en combinación con ellos.

40 Los lubricantes útiles incluyen aquellos adecuados para uso con aparatos que consisten en bombas de calor a altas temperaturas. Entre estos lubricantes se encuentran aquellos utilizados convencionalmente en aparatos de refrigeración por compresión de vapor, que utilizan refrigerantes de clorofluorocarbono. En una realización, los lubricantes comprenden aquellos comúnmente conocidos como "aceites minerales" en el campo de la lubricación para refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados, de cadena de carbono ramificada y cadena lineal), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados, que contienen uno o más anillos, caracterizados por enlaces dobles alternados). En una realización, los lubricantes comprenden aquellos comúnmente conocidos como "aceites sintéticos", en el campo de la lubricación para refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquilbencenos de alquilo lineales y ramificados), parafinas sintéticas y naftenos y poli(alfa)olefinas). Los lubricantes convencionales representativos son: el BVM 100 N (aceite mineral parafínico, comercializado por BVA Oils); el aceite mineral nafténico, comercializado por Crompton Co., bajo las marcas comerciales Suniso® 3GS y Suniso® 5GS; el aceite mineral nafténico, comercializado por Pennzoil, bajo la marca registrada Sontex® 372LT; el aceite mineral nafténico comercializado por Calumet Lubricants, bajo la marca registrada Calumet® RO-30; los alquilbencenos lineales comercializados por Shrieve Chemicals, bajo las marcas comerciales Zerol® 75, Zerol® 150 y Zerol® 500 y HAB 22 (alquilbenceno ramificado, comercializado por Nippon Oil).

Los lubricantes útiles también pueden incluir aquellos que han sido diseñados para su uso con refrigerantes de hidrofurocarbono y son miscibles con los refrigerantes de la presente invención en condiciones operativas de los aparatos de refrigeración por compresión y acondicionadores de aire. Dichos lubricantes incluyen, aunque en forma

no taxativa: ésteres de poliol (POE), tales como Castrol® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG), tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), éteres de polivinilo (PVE) y policarbonatos (PC).

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

- 5 Son de destacar los lubricantes para altas temperaturas con estabilidad a altas temperaturas, es decir, estables a temperaturas de al menos 150°C. De particular interés son los lubricantes de poli-alfa-olefinas (POA) con una estabilidad de hasta 200-250°C aproximadamente y los lubricantes de poliol-éster (POE), con estabilidad a temperaturas de hasta 200 a 250°C aproximadamente. También son de particular interés los lubricantes de perfluoropoliéter, que tienen estabilidad a temperaturas variables en un intervalo de hasta 220 y 350°C, ambos valores aproximadamente. Los lubricantes PFPE incluyen aquellos comercializados por DuPont (Wilmington, DE) bajo la marca comercial Krytox®, como la serie XHT, con estabilidad térmica de hasta 300 a 350°C aproximadamente. Otros lubricantes PFPE incluyen aquellos que se comercializan bajo la marca registrada Demnum™, de Daikin Industries (Japón), con una estabilidad térmica de hasta 280 a 330°C, y comercializados por Ausimont (Milán, Italia), bajo las marcas comerciales Fomblin® y Galden®, como el que se comercializa bajo las marcas registradas Fomblin®-Y o Fomblin®-Z, con estabilidad térmica de hasta 220 a 260°C aproximadamente.

Para el funcionamiento del condensador a altas temperaturas (asociadas con elevaciones a altas temperaturas y altas temperaturas de descarga del compresor), resultarán ventajosas las formulaciones para el fluido de trabajo (por ejemplo, al menos un éter de alquil-perfluoralqueno) y para los lubricantes que tengan una alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con enfriamiento por aceite u otros métodos de mitigación).

- 20 En una realización, cualquiera de las composiciones de esta invención puede comprender, además, de 0,01 por ciento en peso a 5 por ciento en peso de un estabilizador, depurador de radicales libres o antioxidante. Tales aditivos adicionales incluyen, entre otros, nitrometano, fenoles impedidos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos o lactonas. Es posible usar aditivos individuales o combinaciones de ellos.

- De un modo opcional, en otra realización, es posible añadir ciertos aditivos para sistemas de refrigeración, aire acondicionado o bombas de calor, según se desee, a cualquiera de los fluidos de trabajo que se han descrito en este documento, con el fin de mejorar el rendimiento y la estabilidad del sistema. Estos aditivos son conocidos en el campo de la refrigeración y acondicionadores de aire e incluyen, entre otros: agentes antidesgaste, lubricantes de presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de superficies metálicas, depuradores de radicales libres y agentes de control de espuma. En general, estos aditivos pueden estar presentes en los fluidos de trabajo en pequeñas cantidades, en relación con la composición general. Típicamente, se utilizan concentraciones variables entre menos de 0,1 por ciento en peso y tanto como 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan en función de los requisitos individuales del sistema. Estos aditivos incluyen miembros de la familia de los triaril-fosfatos de aditivos de lubricidad EP (*extreme pressure*, presión extrema), tales como los trifenil-fosfatos butilados (BTTP, *butylated triphenyl-phosphates*) u otros ésteres de triaril-fosfatos alquilados, por ejemplo, Syn-0-Ad 8478 de Akzo Chemicals, fosfatos de tricresilo y compuestos relacionados. Además, los dialquil-ditiofosfatos metálicos (por ejemplo, dialquil-ditiofosfato de zinc (o ZDDP, *zinc dialkyl dithiophosphate*), Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de productos químicos pueden usarse en las composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen aceites de productos naturales y aditivos de lubricación asimétrica de polihidroxilo aditivos, tales como Synergol TMS (International Lubricants). De manera similar, pueden emplearse estabilizantes tales como antioxidantes, depuradores de radicales libres y eliminadores de agua. Los compuestos en esta categoría pueden incluir, aunque en forma no taxativa, hidroxitolueno butilado (BHT, *butylated hydroxy toluene*), epóxidos y sus mezclas. Los inhibidores de la corrosión incluyen ácido dodecil-succínico (DDSA, *dodecyl succinic acid*), fosfato de amina (AP, *amine phosphate*), oleoil-sarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Los desactivadores de superficies metálicas incluyen areoxalil bis (bencilideno) hidrazida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaomilhidracina, 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaomato, N,N'-(disaliciclideno)-1,2-diaminopropano y ácido etilendiaminotetraacético y sus sales y sus mezclas.

- Cualquiera de las presentes composiciones puede incluir estabilizantes que comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos o fosfitos, alquil-éteres de arilo, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquil-silanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido divinil-tereftálico, ácido difenil-tereftálico, líquidos iónicos y sus mezclas. Los compuestos estabilizantes representativos incluyen, aunque no taxativamente, tocoferol; hidroquinona; t-butil-hidroquinona; monotiofosfatos y ditiofosfatos, comercializados por Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, en adelante "Ciba", bajo la marca registrada Irgalube® 63; ésteres de dialquil-tiofosfato, comercializados por Ciba con las marcas registradas Irgalube® 353 e Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotionatos butilados, comercializados por Ciba, bajo la marca registrada Irgalube® 232; fosfatos de amina, comercializados por Ciba, con la marca registrada Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, comercializados por Ciba como Irgafos® 168; un fosfato tal como (Tris-(di-terc-butilfenilo), comercializado por Ciba, bajo la marca registrada Irgafos® OPH; (Di-n-octilfosfito); e iso-decil-difenil-fosfito, comercializado por Ciba, bajo la marca registrada Irgafos® DDPP; anisol; 1,4-dimetoxibenceno; 1,4-dietoxibenceno; 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-etil-3-hidroxi metil-oxetano, tal como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)-oxetano, tal como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etil-hexiloxi)metil)-oxetano, tal como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metantíol (metil-mercaptano); etantíol (etil-mercaptano); Coenzima A; ácido dímero-captosuccínico (DMSA, *dimer-captosuccinic acid*); mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol);
- 5 cisteína (ácido (R)-2-amino-3-sulfanil-propanoico); lipoamida (1,2-ditiolano-3-pentanamida); 5,7-bis (1,1-dimetiletil)-3-[2,3 (o 3,4)-dimetilfenil]-2(3H)-benzofuranona, comercializado por Ciba, con la marca registrada Irganox® HP-136; fenil-sulfuro de bencilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; dioctadecil-3,3'-tiodipropionato, comercializado por Ciba, con la marca registrada Irganox® PS 802 (Ciba); didodecil-3,3'-tiopropionato, comercializado por Ciba, bajo la marca registrada Irganox® PS 800; sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), comercializados por Ciba, con la marca registrada Tinuvin® 770; poli-(N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidil-succinato, comercializado por Ciba,
- 10 bajo la marca registrada Tinuvin® 622LD (Ciba); metil-bis-sebo amina; bis-sebo-amina; fenol-alfa-naftilamina; bis (dimetilamino) metilsilano (DMAMS); tris (trimetilsilil) silano (TTMSS); viniltrietoxisilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; bencil-fenil-sulfuro, sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos y otros.
- 15 En una realización, los estabilizantes líquidos iónicos comprenden al menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidas o tienen puntos de fusión por debajo de los 100°C. En otra realización, los estabilizantes líquidos iónicos comprenden sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio; y aniones seleccionados del grupo que consiste en [BF₄]-, [PF₆]-, [SbF₆]-, [CF₃SO₃]-, [HCF₂CF₂SO₃]-, [CF₃HFCCF₂SO₃]-, [HCCIFCF₂SO₃]-, [(CF₃SO₂)₂N]-, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]-, [(CF₃SO₂)₃C]-, [CF₃CO₂]- y F-. Los estabilizantes iónicos líquidos representativos incluyen emim BF₄ (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); bmim BF₄ (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); emim PF₆ (1-etil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato) y bmim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos ellos comercializados por Fluka (Sigma-Aldrich).
- 20

Ejemplos

- 25 Los conceptos descritos en este documento se describirán en mayor detalle en el siguiente ejemplo, que no limita el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Bomba de calor con Vertrel® HFX-110, como [fluido de] trabajo

Fluido que suministra una temperatura de condensación de 200°C

- 30 Vertrel® HFX-110 es una mezcla de isómeros de éter de metil-perfluorohepteno, comercializado por E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, EE. UU. La tabla 1 compara el rendimiento de una bomba de calor que funciona con Vertrel® HFX-110 como fluido de trabajo, con el rendimiento con n-heptano como fluido de trabajo. La bomba de calor se utiliza para elevar el calor de una temperatura de evaporación de 150°C a una temperatura de condensación de 200°C. Las temperaturas críticas de Vertrel® HFX-110 y del n-heptano son suficientemente altas
- 35 como para permitir una temperatura de condensación de 200°C. La eficiencia energética de la bomba de calor se cuantifica en términos del coeficiente de rendimiento para calefacción, de COP_h, definido como la relación del calor suministrado (incluidos el des-supercalentamiento del vapor comprimido, la condensación y el subenfriamiento de líquidos) y el trabajo de compresión. La capacidad de calefacción volumétrica, CAP_h, se define como la cantidad de calor suministrado (incluidos el des-supercalentamiento del vapor comprimido, la condensación y el subenfriamiento de líquidos) por unidad de volumen del fluido de trabajo que ingresa al compresor.
- 40

Tabla 1

<u>Rendimiento de una bomba de calor que funciona con Vertrel® HFX-110 como el fluido de trabajo, en comparación con n-heptano</u>				
		n-heptano	Vertrel® HFX-110	HFX-110 versus n-heptano (%)
T _{cr}	°C	267,0	240,0	
T _{cond}	°C	200	200	
T _{evap}	°C	150	150	
Supercalor	K	35	35	
Subenfriamiento	K	25	25	
Eficiencia del compresor		0,7	0,7	
P _{cond}	MPa	0,98	0,86	
P _{evap}	MPa	0,37	0,30	

<u>Rendimiento de una bomba de calor que funciona con Vertrel® HFX-110 como el fluido de trabajo, en comparación con n-heptano</u>				
		n-heptano	Vertrel® HFX-110	HFX-110 versus n-heptano (%)
T_{disch}	°C	211,74	204,86	
COP_h		7,269	7,573	4,2
CAP_h	kJ/m ³	3596,87	3177,73	-11,7

- 5 El rendimiento de la bomba de calor para Vertrel® HFX-110 ($COP_h = 7,573$; $CAP_h = 3177,73 \text{ kJ/m}^3$) sería atractivo. La eficiencia energética (en términos de COP) para calefacción con Vertrel®HFX-110 sería 4,2% más alta que con n-heptano, mientras que la capacidad de calefacción volumétrica con Vertrel®HFX-110 seguiría siendo competitiva. Por otra parte, Vertrel® HFX-110 es no inflamable, mientras que el n-heptano es inflamable. La temperatura de descarga del compresor con Vertrel® HFX-110 sería más baja que con n-heptano. Las altas temperaturas de descarga requerirían materiales adecuados de construcción de equipos y lubricantes adecuados para altas temperaturas (o compresores sin aceite).

Ejemplo 2

Estabilidad química de Vertrel® HFX-110

- 10 La estabilidad química de HFX-110 en presencia de metales se evaluó de acuerdo con la metodología de prueba de tubos sellados de ANSI/ASHRAE, Norma 97-2007. Unos tubos de vidrio sellados, cada uno con tres cupones de metal, fabricados en acero, cobre y aluminio, sumergidos en Vertrel® HFX-110, se envejecieron en un horno calentado a 225°C, durante 7 días. La concentración medida de ion fluoruro en dos muestras de líquido envejecido promedió 53 ppm, lo que indica que la degradación del HFX-110 fue mínima. La pureza de la muestra después del
- 15 envejecimiento siguió siendo alta y comparable a la pureza de la muestra no envejecida.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir calefacción en una bomba de calor a altas temperaturas, que tiene un intercambiador de calor, que comprende extraer calor de un fluido de trabajo, produciendo así un fluido de trabajo enfriado, en el que el fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoralqueno y en el que el intercambiador de calor funciona a una temperatura superior a los 150°C.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende, además, hacer pasar un primer medio de transferencia de calor a través del intercambiador de calor, por lo que dicha extracción de calor calienta el primer medio de transferencia de calor, y hacer pasar el primer medio de transferencia de calor calentado desde el intercambiador de calor hacia un cuerpo a calentar.
- 10 3. El método según la reivindicación 1, que comprende, además, expandir el fluido de trabajo enfriado y luego calentar el fluido de trabajo enfriado en un segundo intercambiador de calor, para producir un fluido de trabajo calentado.
4. El método según la reivindicación 3, que comprende, además, comprimir el fluido de trabajo calentado en un compresor de desplazamiento dinámico o positivo.
- 15 5. Un método para producir calefacción en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, en el que el calor se intercambia entre al menos dos etapas, dispuestas en una configuración en cascada, que comprende lo siguiente:
- absorber calor a una temperatura más baja seleccionada en un primer fluido de trabajo, en una primera etapa de la cascada y transferir este calor a un segundo fluido de trabajo, de una segunda etapa de la cascada, que suministra calor a una temperatura superior a los 150°C;
- 20 en el que el segundo fluido de trabajo comprende al menos un éter de alquil-perfluoralqueno.
6. Un método para elevar la temperatura operativa del condensador en un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas, que comprende lo siguiente:
- cargar el aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas con un fluido de trabajo que comprende al menos un éter de perfluoroalqueno de alquilo, en donde la temperatura operativa del condensador se eleva a una temperatura superior a los 150°C.
- 25 7. Un aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas que contiene un fluido de trabajo, que comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno, en el que dicho aparato comprende un evaporador, un compresor, un condensador o un enfriador de fluido de trabajo supercrítico, y un dispositivo de expansión, y en el que el condensador o el enfriador de fluido de trabajo supercrítico opera a una temperatura superior a los 150°C.
- 30 8. El aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas según la reivindicación 7, que comprende un compresor dinámico o de desplazamiento positivo.
9. El aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas según la reivindicación 7, que tiene al menos dos etapas dispuestas en una configuración en cascada, en donde cada etapa hace circular un fluido de trabajo, en donde el calor se transfiere al fluido de trabajo de una etapa final desde el fluido de trabajo de una etapa precedente y en el que el fluido de trabajo de la etapa final comprende al menos un éter de alquil-perfluoroalqueno.
- 35 10. El aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas según la reivindicación 9, en el que el fluido de trabajo de la etapa precedente comprende al menos una fluoroolefina o cloroolefina, seleccionada del grupo que consiste en; HFO-1234yf, HFO-1234ye-E o Z, HFO-1243zf, E-HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z y HCFO-1233xf.
- 40 11. El aparato que consiste en una bomba de calor a altas temperaturas según la reivindicación 9, en el que el fluido de trabajo de la etapa precedente comprende al menos un fluoroalcano, seleccionado del grupo que consiste en HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc y HFC-4310mee.
- 45

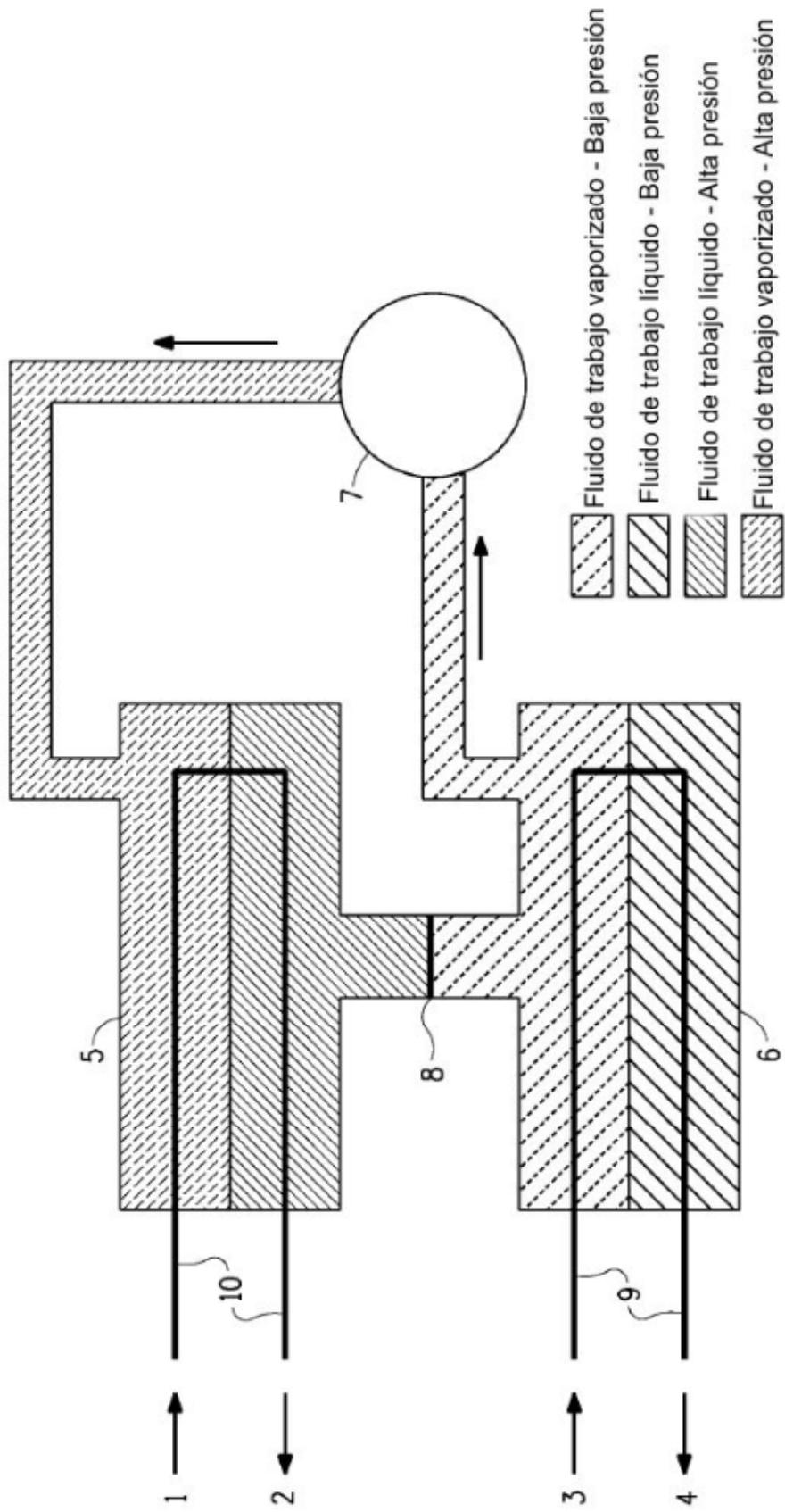


FIGURA 1

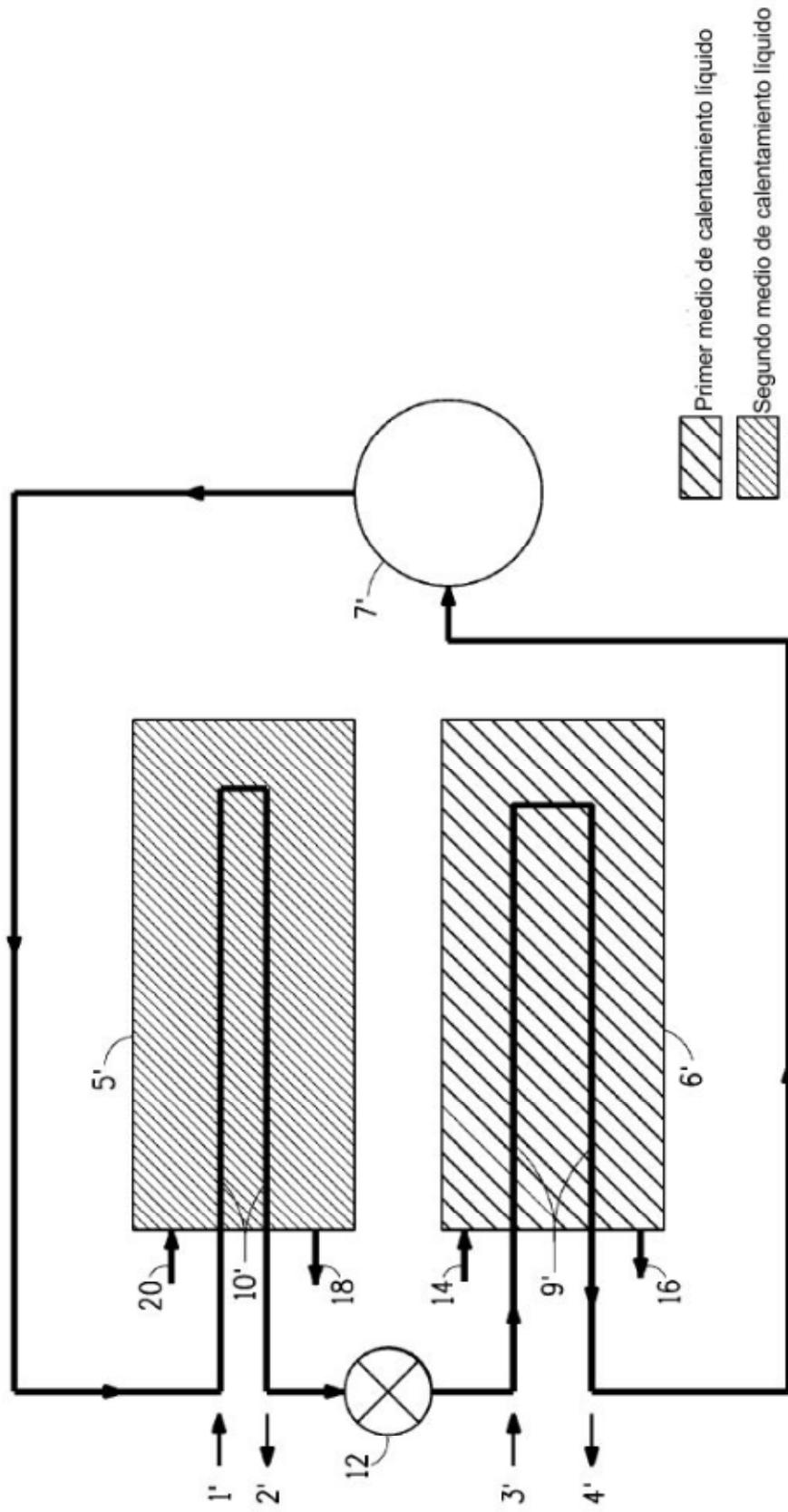


FIGURA 2

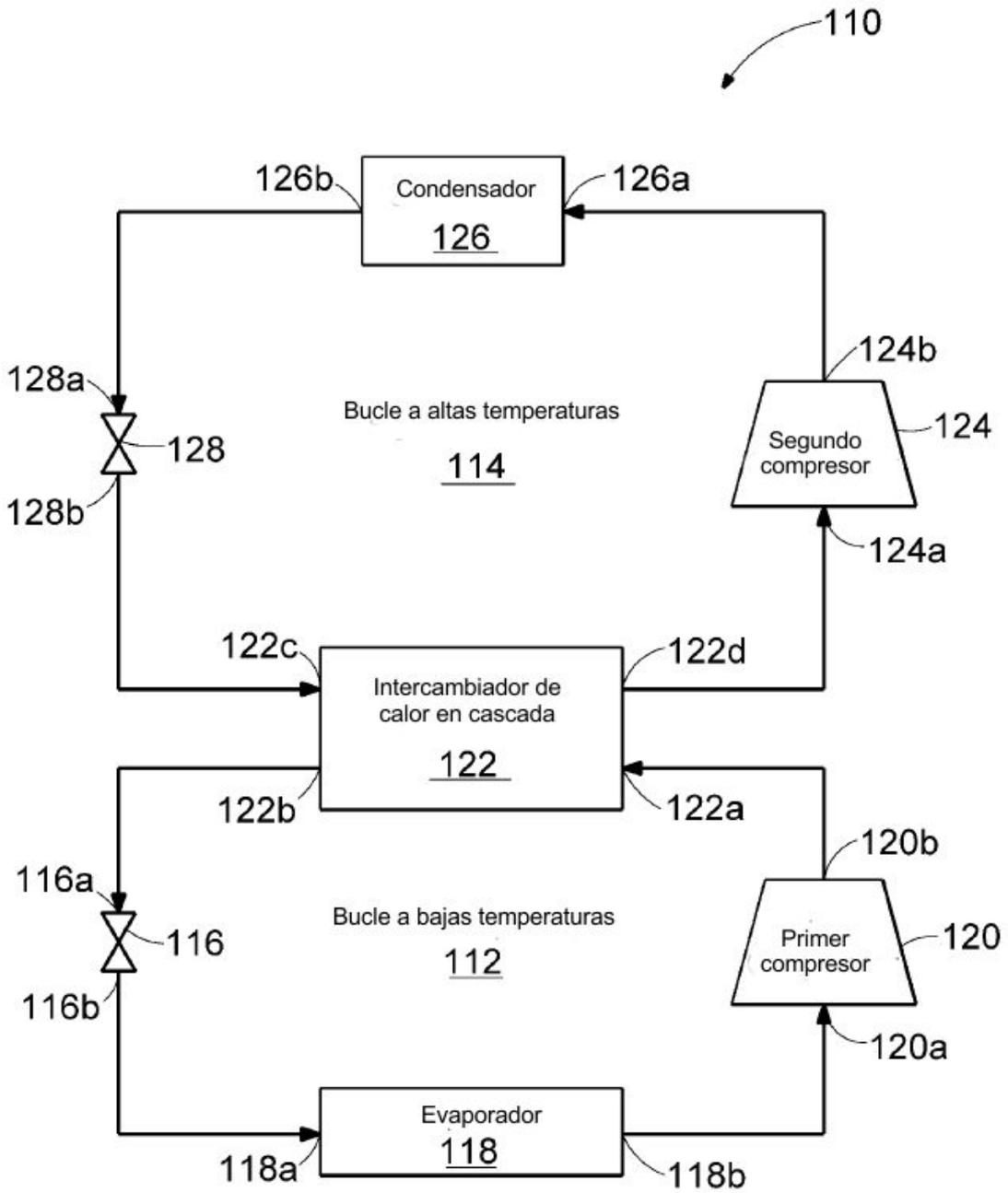


FIGURA 3