(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 739 674**

(51) Int. CI.:

C09K 5/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2009 PCT/US2009/066828**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10065895**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2009 E 09831221 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2364340**

(54) Título: **Compuestos de cloro- y bromo-fluoro olefinas útiles como fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine**

(30) Prioridad:

05.12.2008 US 120125 P
09.01.2009 US 351807
03.12.2009 US 630647

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.02.2020

(73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

(72) Inventor/es:

ZYHOWSKI, GARY;
HULSE, RYAN;
NAIR, HARIDASAN K.;
NALEWAJEK, DAVID y
SINGH, RAJIV R.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Compuestos de cloro- y bromo-fluoro olefinas útiles como fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine

Antecedentes

Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine. Más particularmente, la invención se refiere a cloro-fluoro olefinas como fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine.

Descripción de la técnica relacionada

El agua, normalmente en forma de vapor es por lejos el fluido de trabajo más comúnmente empleado para convertir energía térmica en energía mecánica. Esto es, en parte, debido a su amplia disponibilidad, bajos costes, estabilidad térmica, naturaleza no tóxica y amplio potencial de alcance de trabajo. Sin embargo, se han utilizado otros fluidos tales como amoniaco en determinadas aplicaciones, tales como sistemas de conversión de energía térmica oceánica (OTEC, por sus siglas en inglés). En algunos casos, se han utilizado fluidos tales como CFC-113 para recuperar energía de calor residual, tal como gases de escape de turbinas de gas. Otra posibilidad emplea dos fluidos de trabajo, tales como agua para una primera fase de alta temperatura/presión y un fluido más volátil para una segunda fase más fría. Estos sistemas de energía híbridos (también comúnmente denominados como sistemas de energía binarios) pueden ser más eficientes que el empleo de solo agua y/o vapor.

Para conseguir una fuente de energía segura y fiable, los centros de datos, instalaciones militares, edificios gubernamentales y hoteles, por ejemplo, usan sistemas de generación de energía distribuida. Para evitar la pérdida de servicio que se puede producir con la pérdida de red de suministro eléctrico, que incluye apagones eléctricos en cascada importantes que se pueden producir cuando falla el equipamiento diseñado para evitar tal incidencia, el uso de generación de energía distribuida es probable que aumente. Normalmente, una fuerza motriz *in situ*, tal como una microturbina de gas, acciona un generador eléctrico y produce electricidad para su uso *in situ*. El sistema está conectado a la red o puede funcionar independientemente de la red en algunas circunstancias. De igual modo, los motores de combustión interna que son capaces de funcionar con distintas fuentes de combustible, se usan en la generación de energía distribuida. Las células de combustible también se están comercializando para la generación de energía distribuida. El calor residual de estas fuentes, así como el calor residual de actividades industriales, antorchas de vertederos y calor de fuentes solares y geotérmicas se puede usar para la conversión de energía térmica. Para casos en los que hay disponible energía térmica de bajo a medio grado, normalmente, se usa un fluido de trabajo orgánico en un ciclo de Rankine (en lugar de agua). El uso de un fluido de trabajo orgánico se debe en gran medida a los altos volúmenes (grandes tamaños de equipamiento) que necesitarían alojarse si se usara agua como fluido de trabajo a estas bajas temperaturas.

Cuanto mayor sea la diferencia entre las temperaturas de la fuente y del disipador, mayor es la eficiencia termodinámica del ciclo orgánico de Rankine. De ello se desprende que la eficiencia del sistema del ciclo orgánico de Rankine se ve influenciada por la capacidad de adaptarse un fluido de trabajo a la temperatura de la fuente. Cuanto más próxima es la temperatura de evaporación del fluido de trabajo a la temperatura de la fuente, mayor será su eficiencia. Cuanto mayor es la temperatura crítica del fluido de trabajo, mayor es la eficiencia que se puede lograr. Sin embargo, también existen consideraciones prácticas para la estabilidad térmica, inflamabilidad y compatibilidad de materiales que soportan la selección de un fluido de trabajo. Por ejemplo, para acceder a fuentes de calor residual de alta temperatura, a menudo se usa tolueno como fluido de trabajo. Sin embargo, el tolueno es inflamable y tiene cuestiones toxicológicas. En el intervalo de temperatura de 79 °C a 260 °C (175 °F a 500 °F), se usan fluidos no inflamables tales como HCFC-123 (1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano) y HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano). Sin embargo, HCFC-123 tiene un nivel de exposición permisible relativamente bajo y se sabe que forma HCFC-133a tóxico a temperaturas por debajo de 149 °C (300 °F). Para evitar la descomposición térmica, HCFC-123 puede limitarse a una temperatura de evaporación de 93 °C-121 °C (200 °F-250 °F). Esto limita la eficiencia del ciclo y rendimiento de trabajo. En el caso de HFC-245fa, la temperatura crítica es inferior a la óptima. A menos que se use un equipamiento más robusto para emplear un ciclo transcrítico, el ciclo orgánico de Rankine de HFC-245fa se mantiene por debajo de 154 °C (309 °F) de temperatura crítica. Para aumentar el rendimiento y/o eficiencia de trabajo útil de un ciclo orgánico de Rankine más allá de las limitaciones indicadas anteriormente para HCFC-123 y HFC-245fa, es necesario encontrar fluidos de trabajo con temperaturas críticas superiores de modo que las temperaturas de la fuente tales como turbina de gas y gases de escape de motores de combustión interna pueden llegar lo más próximo posible.

Se han investigado determinados miembros de una clase de químicos conocidos como HFC (hidrofluorocarbonos) como sustitutos de compuestos conocidos como CFC (clorofluorocarbonos) y HCFC (hidroclorofluorocarbonos). Sin embargo, tanto los CFC como los HCFC han demostrado ser perjudiciales para la capa de ozono atmosférica del planeta. El impulso inicial del desarrollo de HFC era producir compuestos no inflamables, no tóxicos y estables que pudieran usarse en aplicaciones de aire acondicionado/bomba de calor/aislantes. Sin embargo, algunos de estos HFC tienen puntos de ebullición muy por encima de la temperatura ambiente. Como se ha mencionado anteriormente, son deseables los fluidos de trabajo con temperaturas críticas por encima de, por ejemplo, HFC-

245fa. Puesto que el punto de ebullición iguala a la temperatura crítica, se desprende que se desean fluidos con puntos de ebullición más altos que HFC-245fa.

Una característica de determinados hidrofluoropropanos, incluido HFC-245fa en comparación con fluoroetanos y fluorometanos, es una capacidad térmica superior debido a, en parte, a un aumento en la contribución del componente vibracional. Esencialmente, una longitud de cadena más larga contribuye en la libertad de vibración; teniendo en cuenta, por supuesto, que los constituyentes y su relativo emplazamiento sobre la molécula también influye en el componente vibracional. Una capacidad térmica superior contribuye en una eficiencia de ciclo superior debido a un componente de extracción de trabajo aumentado y también a un aumento en la eficiencia general del sistema debido a la utilización de energía térmica mejorada (se accede a un porcentaje superior de la energía térmica disponible en el calentamiento sensible). Además, cuanto menor es la relación del calor latente de vaporización con respecto a capacidad térmica, menor es la probabilidad de que haya efectos de puntos críticos significativos en el rendimiento del intercambiador de calor. De este modo, en comparación con HFC-245fa y HCFC-123, los fluidos de trabajo que poseen, por ejemplo, una capacidad de calor de vapor superior, una capacidad de calor líquido superior, una relación de capacidad de calor-a-calor latente inferior, una temperatura crítica superior y una estabilidad térmica superior, un potencial de agotamiento de la capa de ozono inferior, un potencial de calentamiento global inferior, no inflamabilidad y/o propiedades toxicológicas deseables representarían mejoras sobre fluidos tales como HFC-245fa y HCFC-123.

La industria está continuamente buscando nuevos fluidos de trabajo a base de fluorocarbonos que puedan ofrecer alternativas para aplicaciones de refrigeración, bombas de calor, agentes espumantes y de generación de energía. Actualmente son, de especial interés, los compuestos a base de fluorocarbonos que se consideran sustitutos ambientalmente seguros para fluorocarbonos completa o parcialmente halogenados (CFC y HCFC) tales como triclorofluorometano (CFC- 11), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b) y 1,1-dicloro-2,2-trifluoroetano (HCFC-123) que están regulados en conexión con la necesidad de conservar la capa de ozono protectora de la tierra. De igual modo, son deseables fluidos que tiene un potencial de calentamiento global bajo (que afectan el calentamiento global mediante emisiones directas) o un potencial de cambio climático de bajo ciclo de vida (LCCP), una visión del sistema sobre el impacto de calentamiento global. En el último caso, el ciclo orgánico de Rankine mejora el LCCP de muchos sistemas de generación de energía de combustibles fósiles. Con una eficiencia térmica global mejorada, estos sistemas que incorporan un ciclo orgánico de Rankine pueden ganar un rendimiento de trabajo o de energía eléctrica adicional para cumplir la creciente demanda sin consumir combustible fósil adicional y sin generar emisiones de dióxido de carbono adicionales. Para una demanda de energía eléctrica fija, se puede usar un sistema de generación primaria pequeño con el sistema de ciclo de Rankine incorporado. Aquí, de igual modo, el combustible fósil consumido y consiguientes emisiones de dióxido de carbono serán menores en comparación con un sistema primario dimensionado para suministrar la misma demanda de energía eléctrica fija. Los materiales de sustitución también deben poseer estabilidad química, estabilidad térmica, baja toxicidad, no inflamabilidad y eficiencia en uso, mientras que al mismo tiempo no supongan riesgos para la atmósfera del planeta. Además, el sustituido ideal no debe requerir grandes cambios de ingeniería con respecto a la tecnología convencional actualmente usada. También debe ser compatible con los materiales de construcción comúnmente usados y/o disponibles.

Los sistemas de ciclos de Rankine son conocidos por ser medios sencillos y fiables para convertir energía térmica en potencia de eje mecánica. Los fluidos de trabajo orgánicos son útiles en lugar de agua/vapor cuando se detecta energía térmica de bajo grado. Los sistemas de agua/vapor que funcionan con energía térmica de bajo grado (normalmente de 204 °C (400 °F) e inferior) tendrán asociados altos volúmenes y bajas presiones. Para mantener el tamaño pequeño y la alta eficiencia del sistema, se emplean fluidos de trabajo orgánicos con puntos de ebullición cerca de la temperatura ambiente. Tales fluidos tienen densidades de gas superiores que llevan a una capacidad superior y a un transporte favorable, así como propiedades de transferencia que llevan a una eficiencia superior en comparación con agua a bajas temperaturas de funcionamiento.

En ámbitos industriales, hay más oportunidades de usar fluidos de trabajo inflamable tales como tolueno y pentano, en particular, cuando el ámbito industrial tiene grandes cantidades de inflamables ya en el sitio en procesos o almacenamiento. Por ejemplo, cuando el riesgo asociado con el uso de un fluido de trabajo inflamable no es aceptable, tal como generación de energía en áreas pobladas o edificios cercanos, se usan fluidos de fluorocarbono no inflamables tales como CFC-11, CFC-113 y HCFC-123. Aunque estos materiales son no inflamables, suponían un riesgo para el medioambiente debido a su potencial de agotamiento de la capa de ozono.

De forma ideal, el fluido de trabajo orgánico debe ser medioambientalmente aceptable, es decir, que no tenga o tenga poco potencial de agotamiento de la capa de ozono y bajo potencial de calentamiento global, sea no inflamable, de un orden bajo de toxicidad y funcione en presiones positivas. Más recientemente, los hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa, HFC-365mfc y HFC-43-10mee se han empleado como fluidos de trabajo de ciclo orgánicos de Rankine o bien en bruto o bien en mezclas con otros compuestos. Con respecto al potencial de calentamiento global de los fluidos de trabajo, los fluidos existentes a base de hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa, HFC-356mfc, HFC-43-10, hidrofluoroéteres tales como el disponible en el mercado HFE-7100 (3M) tienen potenciales de calentamiento global que pueden considerarse inaceptables en vista de determinadas circunstancias de ciertos países y consiguientes políticas reguladoras.

Los sistemas de ciclo orgánico de Rankine se usan a menudo para recuperar calor residual que procede de procesos industriales. En aplicaciones combinadas de calor y energía (cogeneración), el calor residual de la combustión de combustible usado para conducir la fuerza motriz de un conjunto de generadores se recupera y usa para producir agua caliente para la calefacción de un edificio, por ejemplo, o para suministrar calor para hacer funcionar un refrigerador por absorción para proporcionar enfriamiento. En algunos casos, la demanda de agua caliente es pequeña o no existe. El caso más complejo es cuando la necesidad térmica es variable y la adaptación de carga se vuelve complicada, desestabilizando el funcionamiento eficiente del sistema combinado de calor y energía. En tal caso, es más útil convertir el calor térmico en potencia de eje usando un sistema de ciclo orgánico de Rankine. La potencia de eje puede usarse para hacer funcionar bombas, por ejemplo, o puede usarse para generar electricidad. Mediante el uso de este enfoque, la eficiencia general del sistema es superior y la utilización de combustible es mayor. Las emisiones atmosféricas que proceden de la combustión de combustible pueden disminuirse puesto que puede generarse más energía eléctrica para la misma cantidad de entrada de combustible.

El documento US 6.076.355 describe un motor de pistón accionado por vapor que tiene múltiples fases, en la que cada fase tiene su propia fuente de energía de vapor por separado y en donde los fluidos en cada fase son distintos.

La publicación internacional WO 2006/069362 se refiere a composiciones que comprenden al menos un yodocarbono y su uso como, entre otros, refrigerantes para calentar y enfriar.

Compendio de la invención

Los aspectos de la presente invención van dirigidos a procesos de uso de fluidos de trabajo que comprenden cis 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, (HFCO-1233zd (Z)), trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd (E)) y combinaciones de los mismos.

Las realizaciones de la invención van dirigidas a procesos para convertir energía térmica en energía mecánica vaporizando un fluido de trabajo y expandiendo el vapor resultante o vaporizando el fluido de trabajo y formando un vapor presurizado del fluido de trabajo. Otras realizaciones van dirigidas a un sistema de ciclo de energía binario y un ciclo de Rankine que tiene un circuito secundario.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 representa un gráfico de diagramas de temperatura de fluidos de trabajo en un ciclo de Rankine.

Descripción detallada de la invención

La presente invención va dirigida a procesos que usan fluidos de trabajo que comprenden los compuestos de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno 1233zd(Z) y/o 1233zd(E)) y mezclas de los mismos.

Los fluidos de trabajo comprenden compuestos del grupo de (hidroclorofluoroolefina 1233zd(Z) e hidroclorofluoroolefina 1233zd(E)). En determinadas realizaciones, el fluido de trabajo consiste esencialmente en 1233zd(Z). En determinadas otras realizaciones, el fluido de trabajo consiste esencialmente en 1233zd(E).

Los fluidos de trabajo de la presente invención tienen una relación de entropía/temperatura en condiciones de vapor saturado que permite su uso en conversiones de térmicas a mecánicas. Los fluidos de la presente invención o bien tiene una curva de saturación que iguala la expansión isentrópica, lo cual es muy deseable, o bien los fluidos de la invención tienen una curva de saturación con una pendiente positiva que significa que el vapor sobrecalentado saldrá del expansor y, de este modo, será un candidato para la mejora adicional de su eficiencia mediante el uso de un recuperador. Estos últimos fluidos también son deseables pero los sistemas que necesitan un recuperador tienen costes materiales superiores y, de este modo, resultan más caros. Los fluidos que tienen una pendiente negativa con respecto a la curva de saturación son menos deseables ya que existe un riesgo de condensación del fluido de trabajo durante la expansión, a menudo denominado como expansión en húmedo. Los fluidos de la presente invención no muestran este comportamiento de expansión en húmedo.

La energía térmica puede convertirse en energía mecánica en un ciclo de Rankine en un proceso conocido como expansión isentrópica. Por ejemplo, como el gas a una temperatura y presión superiores se expande a través de una turbina hasta una región de presión inferior, trabaja sobre la turbina, saliendo de la turbina a una presión y temperatura inferior. La diferencia en las entalpías del gas entre los dos puntos es igual a la cantidad de trabajo que realiza el gas en la turbina. Si la temperatura es mayor, el gas de presión superior tiene una disminución en su entropía según se reduce la temperatura y presión, el gas no se condensará en una expansión isentrópica; en otras palabras, no se licuará parcialmente según disminuye la temperatura y presión por toda la turbina. Tal condensación puede provocar el desgaste indeseado del dispositivo mecánico (turbina, en este caso) y solo puede superarse sobrecalentando el vapor antes de su entrada en la turbina. Para especies moleculares pequeñas tales como agua, amoniaco y diclorodifluorometano, se necesita el sobrecalentamiento del vapor para evitar la condensación significativa durante una expansión isentrópica. Sin embargo, para moléculas más grandes tales como HCFC-123, HFC-245fa y los compuestos de la presente invención, la entropía aumenta según se eleva la temperatura (en un vapor saturado) y la condensación no se producirá en una expansión isentrópica.

Como se ha mencionado en los antecedentes, con respecto al potencial de calentamiento global de los fluidos de trabajo, los fluidos existentes a base de hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa, HFC-356mfc, HFC-43-10, hidrofluoroéteres tales como el disponible en el mercado HFE-7100 (3M) tienen potenciales de calentamiento global que pueden considerarse inaceptables en vista de las actuales circunstancias y diversas políticas reguladoras.

En tales casos, los fluidos de la invención, que tienen notablemente un potencial de calentamiento global inferior, se pueden usar como fluidos de trabajo o como componentes de mezclas de fluidos de trabajo. De este modo, mezclas viables de, por ejemplo, los HFC anteriormente mencionados con al menos un compuesto de la invención, se pueden usar como fluidos de ciclo orgánico de Rankine, que tienen el beneficio de potencial de calentamiento global reducido mientras que conservan un nivel aceptable de rendimiento.

Los fluidos de trabajo de la invención son útiles como fluidos de conversión energética. Tales compuestos cumplen el requisito de no afectar negativamente la química atmosférica y serían un contribuyente insignificante para el agotamiento de la capa de ozono y para el calentamiento global de gases efecto invernadero en comparación con hidrocarbonos completa y parcialmente halogenados y son adecuados para su uso como fluidos de trabajo en sistemas de conversión de energía térmica.

De este modo, en un método para convertir energía térmica en energía mecánica, en particular, utilizando un sistema de ciclo orgánico de Rankine, los fluidos de trabajo de la invención comprenden al menos un compuesto como se ha definido anteriormente.

Los modelos matemáticos han sostenido que tales compuestos y mezclas de los mismos, no afectarán negativamente la química atmosférica, siendo un contribuyente insignificante para el agotamiento de la capa de ozono y para el calentamiento global de gases efecto invernadero en comparación con los hidrocarbonos saturados completa y parcialmente halogenados.

La presente invención cumple con la necesidad en la técnica de un fluido de trabajo con un potencial de agotamiento de la capa de ozono bajo y que es un contribuyente insignificante para el calentamiento global por gases de efecto invernadero en comparación con materiales de CFC completamente halogenados y HCFC parcialmente halogenados, es eficientemente no inflamable y es química y térmicamente estable en condiciones en las que probablemente va a emplearse. Es decir, los materiales no se degradan por reactivos químicos, por ejemplo, ácidos, bases, agente oxidante y similares o por temperatura superior más de la ambiente (25 ºC). Estos materiales tienen los puntos de ebullición adecuados y características termodinámicas que serían útiles en la conversión de energía térmica a potencia de eje mecánica y generación de energía eléctrica; podrían sacar provecho de algo del calor latente contenido en vapor de baja presión que actualmente no se utiliza bien.

Los materiales anteriormente enumerados pueden emplearse para extraer energía mecánica adicional que procede de fuentes de energía térmica de bajo grado tales como calor residual industrial, energía solar, agua caliente geotérmica, vapor geotérmico de baja presión (disposiciones primarias o secundarias) o equipamiento de generación de energía distribuida que utiliza células de combustible o fuerzas motrices tales como turbinas, micro turbinas o motores de combustión interna. También se puede acceder a vapor de baja presión en un proceso conocido como ciclo binario de Rankine. Se pueden encontrar grandes cantidades de vapor de baja presión en numerosos emplazamientos, tales como en plantas energéticas que generan electricidad que funcionan con combustibles fósiles. Los procesos de ciclo binario que usan estos fluidos de trabajo serían especialmente útiles cuando ya hay disponible un suministro de un "depósito" de baja temperatura de origen natural, tal como una gran masa de agua fría. El fluido particular puede personalizarse para adecuarse a la calidad de enfriamiento (su temperatura) de la planta energética, maximizando la eficiencia del ciclo binario.

Una realización de la invención comprende un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica en un ciclo de Rankine (en el cual se repite el ciclo) que comprende las etapas de vaporizar un fluido de trabajo con una fuente térmica caliente, expandir el vapor resultante y, a continuación, enfriar con una fuente térmica fría para condensar el vapor, y bombear el fluido de trabajo condensado, en donde el fluido de trabajo es al menos un compuesto como se ha definido anteriormente. Las temperaturas dependen de la temperatura de vaporización y la temperatura de condensación del fluido de trabajo.

Otra realización de la invención comprende un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica que comprende calentar un fluido de trabajo a una temperatura suficiente para vaporizar el fluido de trabajo y formar un vapor presurizado de fluido de trabajo y, a continuación, hacer que el vapor presurizado del fluido de trabajo realice un trabajo mecánico, en donde el fluido de trabajo es al menos un compuesto como se ha definido anteriormente. La temperatura depende de la temperatura de vaporización del fluido de trabajo.

La temperatura del fluido de trabajo en la caldera (evaporador) la dicta la temperatura de la fuente. Las temperaturas de la fuente pueden oscilar en gran medida; 90 ºC en geotérmica a >800 °C para gases de combustión o algunas células de combustible. Si se usa un fluido de bajo punto de ebullición, las presiones serán superiores en la caldera y viceversa. El límite de presión superior es probable que esté regido por el coste ya que los recipientes, las tuberías y componentes para paredes más gruesas normalmente costarán más. También, según aumenta el punto de ebullición, también lo hace la temperatura crítica. El uso de fluidos de ebullición más altos para temperaturas de

fuente superiores mejora la eficiencia del ciclo.

En la realización anterior, el trabajo mecánico puede transmitirse a un dispositivo eléctrico tal como un generador para producir energía eléctrica.

Una realización adicional de la invención comprende un ciclo de energía binario que comprende un ciclo de energía primario y un ciclo de energía secundario, en donde se usa un fluido de trabajo primario que comprende vapor de agua de alta temperatura o un vapor de fluido de trabajo orgánico en el ciclo de energía primario, y se usa un fluido de trabajo secundario para convertir energía térmica en energía mecánica, en donde el ciclo de energía secundario comprende: calentar el fluido de trabajo secundario para formar un vapor presurizado y hacer que el vapor presurizado del segundo fluido de trabajo realice trabajo mecánico, en donde el fluido de trabajo secundario comprende al menos un compuesto como se ha definido anteriormente. Tales ciclos de energía binarios se describen, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 4.760.705.

Una realización adicional de la invención comprende un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica que comprende un sistema de ciclo de Rankine y un circuito secundario; en donde el circuito secundario comprende un fluido de transferencia térmica sensible térmicamente estable interpuesto entre una fuente de calor, el sistema de ciclo de Rankine y en comunicación fluida con el sistema de ciclo de Rankine y la fuente de calor para transferir calor desde la fuente de calor al sistema de ciclo de Rankine sin someter el fluido de trabajo del sistema de ciclo orgánico de Rankine a temperaturas de fuente de calor; en donde el fluido de trabajo es al menos un compuesto como se ha definido anteriormente.

Este proceso resulta beneficioso cuando se desea abordar temperaturas de fuente superiores sin someter un fluido de trabajo, tal como los de la invención, directamente a las temperaturas de fuente altas. Si se practica un intercambio térmico directo entre el fluido de trabajo y la fuente de calor, el diseño debe incluir medios para evitar la descomposición térmica del fluido de trabajo, particularmente si hay una interrupción de fluido. Para evitar el riesgo de gastos extra por el diseño más elaborado, se puede usar un fluido más estable, tal como aceite térmico para acceder a la fuente de alta temperatura. Esto proporciona un medio para abordar el alto calor de la fuente, gestionar la complejidad/los costes de diseño y utilizar un fluido con propiedades de otro modo deseables.

La presente invención se ilustra en detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes. Se apreciará que variaciones en las proporciones y alternativas en los elementos de los componentes de la invención resultarán aparentes para los expertos en la técnica y se encuentran dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Cuando se puntúan los fluidos de trabajo según su capacidad de suministrar un ciclo de Rankine eficiente, cuanto mayor es la temperatura crítica, más eficiente es el ciclo que puede obtenerse. Esto se debe a que las temperaturas del evaporador pueden llegar lo más próximo posible a las fuentes de calor de temperatura superior. Los fluidos de trabajo orgánicos para aplicaciones de ciclo de Rankine (a veces denominado como ciclo de energía) se emplean cuando las temperaturas de la fuente son de moderadas a bajas en calidad térmica. A temperaturas elevadas, el agua es un fluido de trabajo muy eficiente; sin embargo, a temperaturas de moderadas a bajas, la termodinámica del agua ya no resulta favorable.

La figura 1 muestra un gráfico de los diagramas de temperatura-entropía para HFC-245fa (comparativo), una mezcla isomérica de compuestos de C_5F_9Cl según la presente invención y tolueno (comparativo). Tanto HFC-245fa como tolueno se usan comercialmente como fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine. Basándose en el área barrida por las cúpulas, se puede concluir que la eficiencia de ciclo de Rankine obtenible con los compuestos de C_5F_9Cl son comparables con la de HFC-245fa pero que la eficiencia es inferior a la que se puede conseguir con el tolueno. Sin embargo, el tolueno tiene cuestiones de toxicidad e inflamabilidad que pueden limitar su uso en diversas aplicaciones de ciclo orgánico de Rankine. De este modo, los fluidos de trabajo no inflamables halogenados de la invención proporcionan una alternativa adecuada.

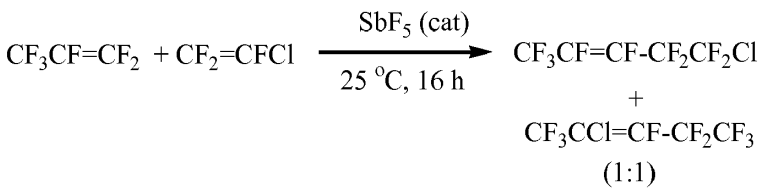
Además de identificar los fluidos de trabajo con altas temperaturas críticas, es deseable encontrar fluidos que tengan el potencial de impacto mínimo sobre el medioambiente puesto que es imposible descartar fugas del almacenamiento, transporte y uso de fluidos de trabajo.

La capacidad de producir tales compuestos y su utilidad en la conversión de energía térmica se demuestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo de referencia 2

Se produjo $CF_3CF=CFCF_2CF_2Cl$ y $CF_3CCl=CFCF_2CF_3$ haciendo reaccionar hexafluoropropeno y clorotrifluoroetileno en presencia de pentafluoruro de antimonio. Estos isómeros co-destilan en un intervalo de punto de ebullición de 52-53°C.

1. Esquema de reacción:



2. Procedimiento

A un reactor Parr/autoclave limpio, seco se añadió SbF5 (40 g, 0,16 mol), parcialmente evacuado y sellado. El reactor Parr se enfrió a de -30 a -35°C, se evacuó y se condensó $CF_3CF=CF_2$ (128 g, 0,85 mol) y $CF_2=CFCl$ (92 g, 0,78 mol), secuencialmente. A continuación, el reactor se selló y se llevó gradualmente a temperatura ambiente (~25 °C) con agitación y se mantuvo a esta temperatura durante 16 horas; la presión en el reactor disminuyó desde 552 kPa a 276 kPa (80 psi a 40 psi) durante este período. Se ventilaron materiales más volátiles que incluían cualquier compuesto de partida no reaccionado en el reactor a través de una trampa de frío (hielo+sal) (se condensaron 20 g de producto en la trampa). El producto restante en el reactor Parr se recogió en un cilindro de metal enfriado (hielo seco) calentando el reactor Parr desde TA a ~50°C de reactor; se recogió un total de 125 g de producto (rendimiento = 60% basándose en CTFE). Se consiguió una purificación adicional mediante la destilación a 52-53 °C/presión atmosférica para producir una mezcla de isómeros - $CF_3CF=CF-CF_2CF_2Cl$ y $CF_3CCl=CF-CF_2CF_3$ (1:1) - como un líquido incoloro (100 g).

Los datos analíticos son consistentes con la estructura. GC/MS (m/e, ion); 226 para M+, (M = C_5ClF_9). RMN 19F (CDCl3) δ = -69,1 (3F, dd, J = 21 y 8 Hz), -72,1 (2F, dq, solapamientos, J = 6 y 5,7 Hz), -117,7 (2F, m), -155,4(1F, dm) y -157,5 (dm) ppm para $CF_3CF=CF-CF_2CF_2Cl$; -64,3 (3F, d, J = 24 Hz), -111,5 (lF, m), -118,9 (2F, m) y -83,9 (3F, dq, solapamientos, J = 3 Hz) ppm para $CF_3CCl=CF-CF_2CF_3$. La relación de isómeros (50:50) se determinó mediante integración del grupo CF_3 en la RMN 19F.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra que las cloro-fluoro olefinas de la invención, los isómeros de HCFO-1233zd, son útiles como fluidos de trabajo de ciclo orgánico de Rankine.

La eficiencia de diversos fluidos de trabajo en un ciclo orgánico de Rankine se compara mediante el siguiente procedimiento descrito en Smith, J. M. et al., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*; McGraw-Hill (1996). Los cálculos del ciclo orgánico de Rankine se realizaron usando las siguientes condiciones: eficiencia de bombeo del 75 %, eficiencia de expansor del 80 %, temperatura de la caldera de 130 ºC, temperatura del condensador de 45 ºC y 1.000 W de calor suministrado a la caldera. El rendimiento de diversos refrigerantes se proporciona en la Tabla 1. Fluidos disponibles en el mercado que incluyen hidrofluorocarbonos tales como HFC-245fa (disponible en Honeywell), HFC-365mfc (disponible en Solvay), HFC-4310mee (disponible en DuPont) y el hidrofluoroéter HFE-7100 (disponible en 3M) se incluyen en la comparación. La eficiencia térmica de HCFO-1233zd (E) es la superior entre todos los compuestos evaluados. El HCFO-1233zd(Z) y HCFO-1233zd(E) también tienen el beneficio añadido de no inflamabilidad y bajo potencial de calentamiento global. Este ejemplo demuestra que las cloro-fluoro olefinas pueden usarse en la generación de energía mediante un ciclo orgánico de Rankine.

Tabla 1 - Resultados del ciclo

		Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Inv.	Inv.
	Unidades	245fa	365mfc	7100	4310mee	C_5F_9Cl	1233zd(Z)	1233zd(E)
Pres. del condensador	kPa (psia)	2335,3 (338,7)	1011,5 (146,7)	645,3 (93,6)	790,1 (114,6)	730,8 (106,0)	803,9 (116,6)	1940,2 (281,4)
Pres. del condensador	kPa (psia)	295,8 (42,9)	115,1 (16,7)	60,0 (8,7)	52,4 (7,6)	69,6 (10,1)	86,9(12,6)	248,9 (36,1)
Recalentamiento en caldera	°C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
Flujo de fluido	g/s	4,4	4,1	5,4	5,1	6,0	3,7	4,5
Trabajo de bomba	J/g	2,12	0,99	0,53	0,66	0,52	0,70	1,79

		Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Inv.	Inv.
	Unidades	245fa	365mfc	7100	4310mee	C_5F_9Cl	1233zd(Z)	1233zd(E)
Trabajo de expansor	J/g	-30,22	-32,22	-22,00	-24,21	-20,12	-37,81	-30,81
Trabajo en neto	J/g	-28,10	-31,23	-21,47	-23,54	-19,59	-37,11	-29,02
Trabajo en neto	W	-122,74	-127,91	-116,21	-119,33	-116,75	-138,79	-130,29
Caldera Q.	J/g	228,94	244,13	184,78	197,30	167,83	267,38	222,75
Eficiencia térmica		0,123	0,128	0,116	0,119	0,117	0,139	0,130

Ejemplo de referencia 4

Además de las clorofluoroolefinas descritas anteriormente, las bromofluoroolefinas tales como las de la Tabla 2 cubren un intervalo de puntos de ebullición inferior al punto de ebullición del agua y son, por lo tanto, útiles en un intervalo de aplicaciones de conversión de energía térmica, es decir, un intervalo de temperaturas de fuente. Los compuestos con los puntos de ebullición altos (> 50°C) son más probables de ser usado para fuentes de calor residual superiores y son comparables con tolueno, por ejemplo.

Tabla 2 - Compuestos de bromofluoroolefina

Compuesto	Punto de ebullición, ºC
CBrF=CF2	-2
CBrH=CF2	6
CF2=CBrCF3	25
CF2=CFCBrF2	28
CHF=CBrCF3	28
CHBr=CFCF3	31
CH2=CBrCF3	34,5
CF2=CHCF2Br	35
CHBr=CHCF3	40
CHF=CHCBrF2	41,5
CH2=CHCBrF2	42
CH2=CHCF2CBrF2	54,5
CH2=CHCBrFCF3	55,4
CBrF2CF(CF3)CH=CH2	79
CH2=C(CF3)CBrF2	79,5

Compuesto	Punto de ebullición, ºC
CF3CF=CHCH2Br	81 a 100 kPa (749Torr)
CH3CH=CHCBrFCF3	92,6 a 100 kPa (750Torr)
CF3CF=CHCHBrCH3	95 a 100 kPa (752 Torr)
CH2=CBrCF2CF2CF2CF3	96
CH3CH=CHCF2CF2Br	97
CF2=CFCH2CH2Br	99

Ejemplo de referencia 5

Se usa $CF_3CBr=CF_2$ para ilustrar la utilidad de las bromo-fluoro olefinas en un ciclo orgánico de Rankine. También, la eficiencia de bromofluoropropenos completamente halogenados se compara con bromofluoropropenos no completamente halogenados. Estos resultados muestran, inesperadamente, que los bromofluoropropenos completamente halogenados son más eficientes como fluidos de trabajo en ciclos orgánicos de Rankine en comparación con bromofluoropropenos no completamente halogenados.

La eficiencia de diversos fluidos de trabajo en un ciclo orgánico de Rankine se compara mediante el siguiente procedimiento descrito en Smith, J. M. et al., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-Hill (1996). Los cálculos del ciclo orgánico de Rankine se realizaron usando las siguientes condiciones: una eficiencia de bombeo del 75 %, eficiencia de expansor del 80 %, temperatura de la caldera de 130 ºC, temperatura del condensador de 45 ºC y 1.000 W de calor suministrado a la caldera. El rendimiento de diversos refrigerantes se proporciona en la Tabla 3. El fluido HFC-245fa disponible en el mercado (disponible en Honeywell) se incluye en la comparación. Las bromo-fluoro olefinas también tienen el beneficio añadido de no inflamabilidad y bajo potencial de calentamiento global. Las bromo-fluoro olefinas también tienen una eficiencia térmica superior a los fluidos disponibles en el mercado. Este ejemplo demuestra que las bromo-fluoro olefinas pueden usarse en la generación de energía mediante un ciclo orgánico de Rankine.

Tabla 3 - Resultados del ciclo

		Comp.	Inv.	Comp.	Comp.
	Unidades	245fa	CHBr=CHCF3	CF2=CHCF2Br	CHBr=CFCF3
Pres. del condensador	kPa (psia)	2335,3 (338,7)	1112,7 (161,39)	1220,4 (177,01)	1235,6 (179,21)
Pres. del condensador	kPa (psia)	295,8 (42,9)	128,0 (18,56)	156,3 (22,67)	159,0 (23,06)
Recalentamiento en caldera	°C	0	0	0	0
Flujo de fluido	g/s	4,4	5,3	6,1	6,1
Trabajo de bomba	J/g	2,12	0,88	0,89	0,9
Trabajo de expansor	J/g	-30,22	-26,2	-22,47	-22,39
Trabajo en neto	J/g	-28,1	-25,32	-21,58	-21,49

		Comp.	Inv.	Comp.	Comp.
	Unidades	245fa	CHBr=CHCF3	CF2=CHCF2Br	CHBr=CFCF3
Trabajo en neto	W	-122,74	-134,43	-130,83	-130,52
Caldera Q.	J/g	228,94	188,35	164,97	164,64
Eficiencia térmica		0,123	0,134	0,131	0,131

Ejemplo 6

También resulta beneficioso en algunos casos incorporar al menos un segundo componente de fluido en el fluido de trabajo. Además del rendimiento, se pueden obtener beneficios en la salud, seguridad y medioambientales cuando se emplea una mezcla de al menos dos componentes de fluido. La mejora en características de inflamabilidad (no inflamabilidad), disminución en potencial impacto medioambiental y/o disminución en niveles de exposición ocupacional debido a una toxicidad reducida se pueden conseguir utilizando mezclas. Por ejemplo, la adición de un fluido de bajo potencial de calentamiento global a un fluido que tiene un rendimiento deseable pero un potencial de calentamiento global más alto puede dar como resultado una mezcla de fluidos con un rendimiento mejorado o aceptable, dependiendo del rendimiento del fluido de bajo calentamiento global, y potencial de calentamiento global mejorado en comparación con el componente de fluido de calentamiento global más alto solo. De este modo, también es un objetivo identificar mezclas que puedan mejorar al menos una característica de un fluido puro como el rendimiento (tal como capacidad o eficiencia), características de inflamabilidad, toxicidad o impacto medioambiental. Los compuestos de la invención pueden mezclarse entre sí (otras hidroclorofluoroolefinas) o con compuestos tales como hidrofluorocarbonos, bromofluoroolefinas, cetonas fluoradas, hidrofluoroéteres, hidrofluoroolefinas, éteres de hidrofluoroolefina, éteres de hidroclorofluoroolefina, hidrocarbonos o éteres.

De acuerdo con las condiciones proporcionadas en el Ejemplo 3, se añadió HCFO-1223zd(Z) a HFC-245fa dando como resultado una mezcla del 50 % de HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) y del 50 % de HCFO-1233zd(Z) que proporcionaba una eficiencia de ciclo teórica de 0,128. La eficiencia de ciclo teórica para HFC-245fa es 0,123. De este modo, hay un aumento del 4 % en la eficiencia del ciclo teórica de la mezcla en comparación con HFC-245fa solo. El potencial de calentamiento global de la mezcla es de 480 mientras que el de HFC-245fa solo es de 950. Hay una reducción del 49 % en el potencial de calentamiento global para la mezcla en comparación con el HFC-245fa solo. En estas condiciones, la presión de evaporación para la mezcla (1586 kPa (230 psia)) es inferior que la de HFC-245fa solo (2337 kPa (339 psia)). El equipamiento funcionaría con una presión de evaporador inferior y, de este modo, tiene una diferencia superior desde la presión de trabajo admisible máxima del equipamiento. Esto significa que se puede acceder a temperaturas de fuente superiores usando el mismo equipamiento mejorando, de este modo, la eficiencia térmica global sin superar necesariamente la presión de trabajo admisible máxima del equipamiento.

En la siguiente Tabla se muestran otras mezclas

Componentes	Beneficio frente a sin compuesto de la invención
245fa/1233zd	PCG inferior, eficiencia térmica superior,
365mfc/1233zd	PCG inferior, eficiencia térmica superior, no inflamable,
365mfc/HT55 perfluoropoliéter/ 1233zd	PCG inferior, eficiencia térmica superior
HFE-7100 ($C_5H_3F_9O$)/1233zd	PCG inferior, eficiencia térmica superior,
Novec 1230 ($C_6F_{10}O$)/1233zd	Toxicidad mejorada (TLV-TWA superior)
HFC 43-10mee ($C_5H_2F_{10}$)/1233zd	PCG inferior, eficiencia térmica superior,

El hidrofluoroéter HFE-7100 y la cetona fluorada Novec® 1230 están disponibles en el mercado en 3M. El hidrofluorocarbono HFC 43-10mee está disponible en el mercado en DuPont. HFC-365mfc/HT55 está disponible en

el mercado en SolvaySolexis como Solkatherm® SES36. Galden® HT55 es un perfluoropoliéter disponible en SolvaySolexis.

Ejemplo 7

Lo que sigue proporciona información con respecto a la seguridad y toxicidad de HCFC-1233zd.

Toxicidad de 1233zd

Se llevó a cabo un ensayo de Ames con HFO-1233zd. El estudio expuso células bacterianas TA 1535, TA1537, TA 98, TA 100 y WP2 uvrA tanto en presencia como sin la presencia de activación metabólica de S-9. Se usaron niveles de exposición de hasta el 90,4 %. El estudio se diseñó para ser completamente compatible con las directrices japonesas, de la U.E. y de los EE.UU. En las condiciones de este estudio, HFO-1233zd no indujo mutaciones en ningún cultivo ni con la presencia ni con la ausencia de activación metabólica de S-9.

Sensibilización cardíaca

En este estudio, se expuso un grupo de 6 perros Beagle a niveles de 25.000, 35.000 y 50.000 ppm (solo 2 perros a este nivel) de HCFC-1233zd. Se llevaron a cabo un total de tres exposiciones, con una separación de al menos 2 días entre las exposiciones. Los perros se expusieron, a continuación, al compuesto de ensayo y se les dio una serie de inyecciones de adrenalina de dosis en aumento (2µg/kg, 4µg/kg, 6µg/kg and 8µg/kg) con una separación mínima entre cada inyección de 3 minutos, durante un total de hasta 12 minutos, mientras que se exponían al artículo de ensayo. Se concluyó que no hubo evidencia de sensibilización cardíaca a 25.0000 ppm.

CL-50 (Rata)

El CL-50 de rata se determinó que era del 11 % en vol. Este nivel es mejor que los productos clorados, HCFC-141b y CFC-113 (aproximadamente 6 % en vol.) y es similar al del CFC-11.

Inflamabilidad

Se evaluó 1233zd para su inflamabilidad según ASTM E-681 a 100 °C. No hubo límites de inflamabilidad.

Estabilidad

Se estudió la estabilidad de 1233zd sometiendo el fluido a 150 °C durante dos semanas en presencia de probetas de metal acopladas (cobre, aluminio y acero) según el método de ensayo de tubo sellado ASHRAE 97. No se observó ninguna descomposición significativa; es decir, no hubo decoloración notable del fluido ni signos de corrosión de las probetas de metal.

Ejemplo de referencia 8

Este ejemplo ilustra el uso de una composición refrigerante que comprende HFO-1234 en donde una gran proporción y, preferentemente, al menos aproximadamente el 75 % en peso e incluso más preferentemente, al menos aproximadamente el 90 % en peso del HFO-1234 es HFO-1234ye (CHF_2-CF=CHF, isómeros cis y trans). Más particularmente, este ejemplo es ilustrativo de tal composición que se usa como un fluido de trabajo en un sistema refrigerante, bomba de calor de alta temperatura y sistema de ciclo orgánico de Rankine. Un ejemplo del primer sistema es uno que tiene una temperatura de evaporación de aproximadamente 2.°C (35 °F) y una temperatura de condensación de aproximadamente 66 ºC (150 ºF). Por razones prácticas, tales sistemas de transferencia térmica, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de desde aproximadamente 2°C (35 °F) a aproximadamente 10 °C (50 °F) y una TC de desde aproximadamente 27 °C (80 °F) a aproximadamente 49 °C (120 °F), se denominan en el presente documento como "enfriador" o sistemas "de AC enfriadores". El funcionamiento de cada uno de tales sistemas que usan R-123 para los fines de comparación y una composición de refrigeración de la presente invención que comprende al menos aproximadamente el 90 % en peso del HFO-1234ye se da a conocer en la Tabla 12 a continuación:

Condiciones de temp. de enfriador a 4 ºC (40 ºC) TE y 35 ºC (95 ºF) TC

Capacidad de propiedad de rendimiento	R-123	Trans-HFO 1234yf	Cis-HFO 1234ye
Rel. a R-123 COP	100	120 %	105 %
Rel. a R-123	100	98 %	105 %

Como se puede observar a partir de la Tabla anterior, muchos de los parámetros importantes de rendimiento del sistema de refrigeración están relativamente cercanos a los parámetros de R-123. Puesto que muchos sistemas de

refrigeración existentes se han diseñado para R-123 o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-123, los expertos en la técnica apreciarán que la ventaja sustancial de un bajo PCG y/o un refrigerante de agotamiento de la capa de ozono bajo que puede usarse como sustitución de R-123 o refrigerantes similares con alto punto de ebullición con modificaciones relativamente mínimas al sistema. Hay descritos métodos de retroadaptación que comprenden reemplazar el refrigerante en un sistema existente con una composición que comprende al menos aproximadamente el 90 % en peso y/o consiste esencialmente en HFO-1234 e incluso más preferentemente cualquiera uno o más de cis-HFO-1234ye, trans-HFO-1234ye y todas las combinaciones y proporciones de los mismos, sin una modificación sustancial al diseño.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra el rendimiento de una realización de la presente invención en la que una composición refrigerante comprende HFCO-1233 en donde una gran proporción y, preferentemente, al menos aproximadamente el 75 % en peso e incluso más preferentemente, al menos aproximadamente el 90 % en peso del HFCO-1233zd es HFCO-1233zd (CF_3-CH=CHCl, isómeros cis y trans). Más particularmente, este ejemplo ilustra el uso de tal composición como un fluido de transferencia de calor en un sistema refrigerante, bomba de calor de alta temperatura o un sistema de ciclo orgánico de Rankine. Un ejemplo del primer sistema es uno que tiene una temperatura de evaporación de aproximadamente 2 °C (35 °F) y una temperatura de condensación de aproximadamente 66 ºC (150 ºF). Por razones prácticas, tales sistemas de transferencia térmica, es decir, sistemas que tienen una temperatura de evaporador de desde aproximadamente 2 °C (35 °F) a aproximadamente 10 °C (50 °F) y una TC de desde aproximadamente 27 °C (80 °F) a aproximadamente 49 °C (120 °F), se denominan en el presente documento como "enfriador" o sistemas "de AC enfriadores". El funcionamiento de cada uno de tales sistemas que usa R-123 y una composición de refrigeración que comprende al menos aproximadamente el 90 % en peso de HFO-1233zd se da a conocer en la Tabla 13 a continuación:

Condiciones de temp. de enfriador a 4 ºC (40 ºC) TE y 35 ºC (95 ºF) TC

Capacidad de propiedad de rendimiento	Unidades	R-123	Trans HFO-1233zd	Cis-HFO-1233zd
Rel. a R-123 COP	%	100	115%	95 %
Rel. a R-123	%	100	98 %	105 %

Como se puede observar a partir de la Tabla anterior, muchos de los parámetros importantes de rendimiento del sistema de refrigeración están relativamente cercanos a los parámetros de R-123. Puesto que muchos sistemas de refrigeración existentes se han diseñado para R-123 o para otros refrigerantes con propiedades similares a R-123, los expertos en la técnica apreciarán que la ventaja sustancial de un bajo PCG y/o un refrigerante de agotamiento de la capa de ozono bajo que puede usarse como sustitución de R-123 o refrigerantes similares con alto punto de ebullición con modificaciones relativamente mínimas al sistema. Se contempla que en determinadas realizaciones la presente invención ha proporcionado métodos de retroadaptación que comprenden reemplazar el refrigerante en un sistema existente con una composición de la presente invención, preferentemente una composición que comprende al menos aproximadamente el 90 % en peso y/o consiste esencialmente en HFO-1233 e incluso más preferentemente cualquiera uno o más de cis-HFO-1233zd, trans-HFO-1233zd y combinaciones de estos en todas sus proporciones, sin modificación sustancial del diseño.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica en un ciclo de Rankine que comprende:

vaporizar un fluido de trabajo con una fuente térmica caliente;

expandir el vapor resultante y, a continuación, enfriar con una fuente térmica fría para condensar el vapor; y

bombear el fluido de trabajo condensado;

en donde el fluido de trabajo se selecciona del grupo que consiste en cis 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(Z)), trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)) y combinaciones de los mismos.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido de trabajo consiste esencialmente en HCFO-1233zd(Z).

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el fluido de trabajo consiste esencialmente en HCFO-1233zd(E).

4. El proceso de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la energía térmica se proporciona mediante una fuente de energía térmica de bajo grado seleccionada de calor residual industrial, energía solar, agua caliente geotérmica, vapor geotérmico de baja presión (disposiciones primarias o secundarias) o equipamiento de generación de energía distribuida que utiliza células de combustible o fuerzas motrices tales como turbinas, micro turbinas o motores de combustión interna.

5. Un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica que comprende:

calentar el fluido de trabajo a una temperatura suficiente para vaporizar el fluido de trabajo y formar un vapor presurizado del fluido de trabajo; y

hacer que el vapor presurizado del fluido de trabajo realice trabajo mecánico; en donde el fluido de trabajo es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

6. El proceso de la reivindicación 5 que comprende adicionalmente transmitir el trabajo mecánico a un dispositivo eléctrico.

7. El proceso de la reivindicación 6 en donde el dispositivo eléctrico es un generador para producir energía eléctrica.

8. Un proceso para un ciclo de energía binario que comprende un ciclo de energía primario y un ciclo de energía secundario, en donde se usa un fluido de trabajo primario que comprende vapor de agua de alta temperatura o un fluido de trabajo orgánico en el ciclo de energía primario, y se usa un fluido de trabajo secundario en el ciclo de energía secundario para convertir energía térmica en energía mecánica, en donde el ciclo de energía secundario comprende:

calentar el fluido de trabajo secundario para formar un vapor presurizado y hacer que el vapor presurizado del fluido de trabajo secundario realice trabajo mecánico; en donde el fluido de trabajo secundario es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

9. Un proceso para convertir energía térmica en energía mecánica que comprende un sistema de ciclo de Rankina y un circuito secundario; en donde el circuito secundario comprende un fluido de transferencia térmica sensible térmicamente estable interpuesto entre una fuente de calor, el sistema de ciclo de Rankine y en comunicación fluida con el sistema de ciclo de Rankine y la fuente de calor para transferir calor desde la fuente de calor al sistema de ciclo de Rankine sin someter un fluido de trabajo del sistema de ciclo orgánico de Rankine a temperaturas de fuente de calor; en donde el fluido de trabajo del sistema de ciclo de Rankine es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

10. Uso de un ciclo orgánico de Rankine de un fluido de trabajo tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

11. Uso en un ciclo orgánico de Rankine de un fluido de trabajo que comprende HCFO-1233zd y HFC-245fa, en donde el fluido de trabajo comprende el 50 % en peso de HCFO-1233zd(Z) y el 50 % en peso de HFC-245fa.

12. Un método que comprende la sustitución de un fluido de transferencia térmica existente en un sistema de ciclo orgánico de Rankine existente con una composición que comprende al menos el 90 % en peso de HCFO-1233zd(Z), HCFO-1233zd(E) y combinaciones de los mismos.

13. El método de la reivindicación 12, en donde la composición consiste esencialmente en HCFO-1233zd(Z), HCFO-1233zd(E) y combinaciones de los mismos.

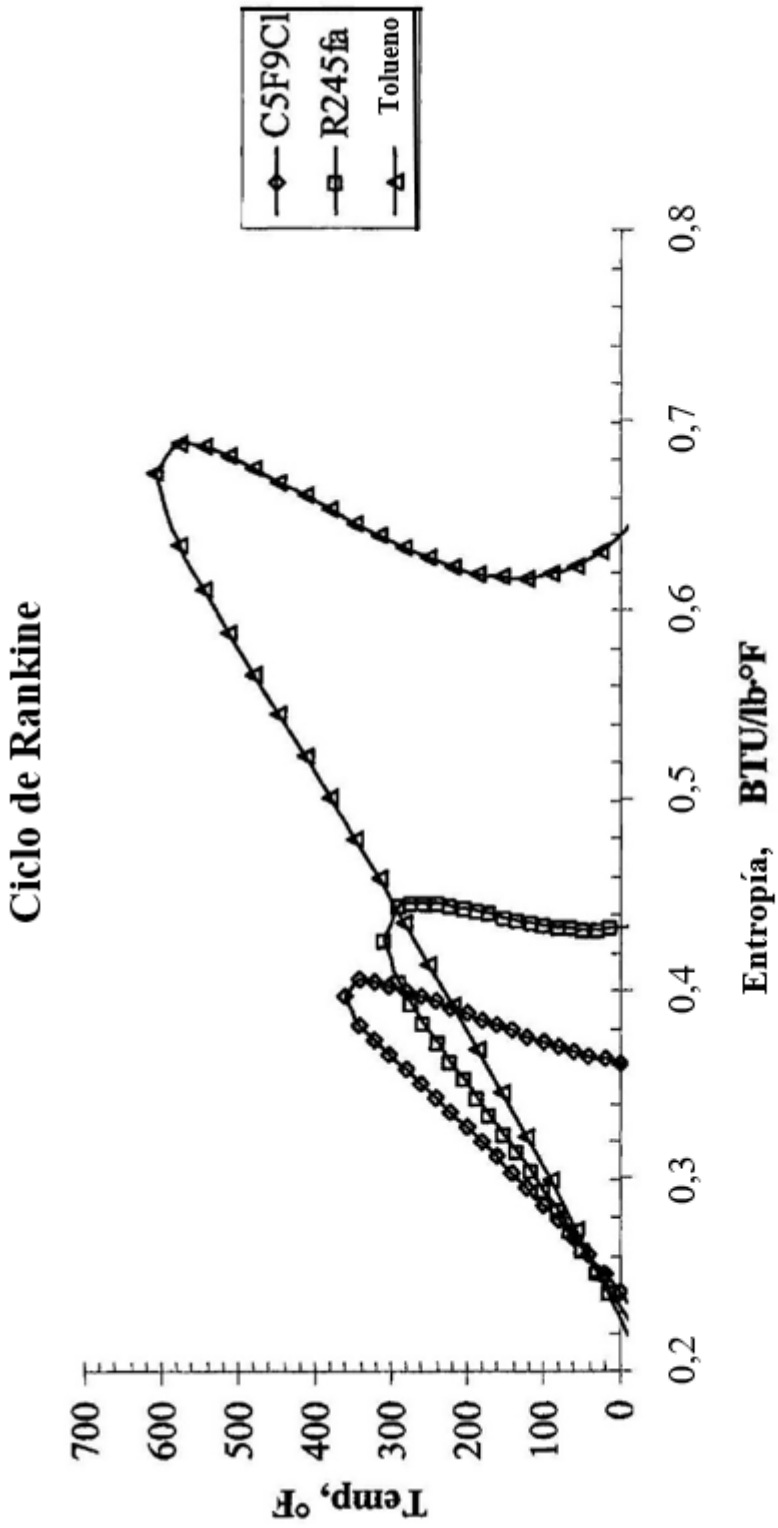

Ciclo de Rankine
C5F9Cl
R245fa
Tolueno
Temp, °F
700
600
500
400
300
200
100
0
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
Entropía, BTU/lb·°F

FIG. 1