

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 412**

51 Int. Cl.:

F25B 30/02 (2006.01)

F25B 1/00 (2006.01)

F25B 7/00 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2013 PCT/US2013/053119**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14022610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2013 E 13825428 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2880380**

54 Título: **Uso de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en bombas de calor**

30 Prioridad:

01.08.2012 US 201261678419 P

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

25.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KONTOMARIS, KONSTANTINOS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 762 412 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 E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en bombas de calor

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a métodos y sistemas que tienen utilidad en numerosas aplicaciones, y en particular, a usos para el compuesto E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E-HFO-1336mzz) en bombas de calor, que incluyen bombas de calor de alta temperatura.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones de la presente invención son parte de una búsqueda continua de la próxima generación de materiales de bajo potencial de calentamiento global. Tales materiales deben tener un bajo impacto medioambiental, como se mide por el bajo potencial de calentamiento global y cero o despreciable potencial de agotamiento del ozono. Se necesitan nuevos fluidos de trabajo de bomba de calor.

El E-HFO-1336mzz es conocido como refrigerante, véase los documentos US 2012/159976 A1 y WO 2011/091404 A1, y también es conocido como componente de una composición de transferencia de calor con E-1-cloro-3,3,3-tricloropropeno, para uso en bombas de calor (documento WO 2012/069867 A1).

15 Las bombas de calor se describen más generalmente en el documento JP 2005 257231 A. Además se describen sistemas de refrigeración en cascada para uso con refrigerantes de fluoroolefina en el documento WO 2011/056824 A2.

20 El calentamiento en el intervalo de alrededor de 40°C a alrededor de 135°C se requiere en una amplia gama de aplicaciones, que incluyen calentamiento de espacios, calentamiento de agua para uso doméstico u otro servicio, secado de alimentos, calentamiento de procedimientos, etc. Actualmente este calentamiento se proporciona principalmente por medio de calentadores que usan combustibles fósiles (por ejemplo, aceite pesado, gas natural, etc.). De este modo se necesitan fluidos de trabajo que pueden proporcionar calentamiento en este intervalo de temperatura o incluso superior.

Sumario de la invención

25 Esta descripción se refiere a sistemas y métodos de bomba de calor que usan E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo para producir calentamiento a temperaturas en el intervalo de alrededor de 40°C a alrededor de 135°C con costes de energía reducidos y emisiones de gases de efecto invernadero reducidas con relación a los calentadores de combustible fósil. Esta descripción también se refiere a sistemas y métodos de bomba de calor que usan E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo (por ejemplo, ciclos transcíticos) para producir calentamiento a temperaturas superiores a alrededor de 140°C con costes de energía reducidos y emisiones de gases de efecto invernadero reducidas con relación a los calentadores de combustible fósil.

30

35 Según la presente invención se proporciona un método para producir calentamiento en una bomba de calor. El método comprende la extracción de calor de un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz, en un intercambiador de calor, produciendo por ello un fluido de trabajo enfriado; en el que la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura y el intercambiador de calor funciona a una temperatura por encima de alrededor de 50°C.

40 También según la presente invención se proporciona un método para producir el calentamiento en una bomba de calor en cascada en el que se intercambia calor entre por lo menos dos etapas de calentamiento. El método comprende la absorción de calor a una temperatura inferior en un primer fluido de trabajo en una primera etapa de calentamiento en cascada y la transferencia de este calor a un segundo fluido de trabajo de una segunda etapa de calentamiento en cascada que evacua calor a una temperatura superior; en el que el segundo fluido de trabajo consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

45 También según la presente invención se proporciona un aparato de bomba de calor. El aparato comprende un calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, un evaporador), compresor, enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador o un enfriador de fluido de trabajo supercrítico) y dispositivo de expansión y dicho aparato contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que dicho aparato contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura y el intercambiador de calor funciona a una temperatura por encima de alrededor de 50°C.

50 También según la presente invención un método para el reemplazo de CFC-12, CFC-114, HCFC-124, HCFC-22, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, hidrocarburos, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze, HFO-1243zf o mezclas que contienen HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf como fluido de trabajo en una bomba de calor o refrigerador diseñado para dicho fluido de trabajo que comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mmz; en el que dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene un enfriador o condensador de fluido de trabajo que funciona a temperatura por

encima de 50°C.

También según la presente invención se proporciona un método para el suministro de calentamiento y enfriamiento simultáneo en un sistema de bomba de calor en cascada. El método comprende proporcionar una etapa (o ciclo) en cascada de baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en NH₃, CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a, hidrocarburos y mezclas de los mismos; y proporcionar una etapa en cascada de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que dicha etapa en cascada de baja temperatura y dicha etapa en cascada de alta temperatura están en contacto térmico.

10 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de evaporador inundado que utiliza una composición que comprende E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato de bomba de calor de expansión directa que utiliza una composición que comprende E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo.

15 La Figura 3 es un diagrama esquemático de un sistema de bomba de calor en cascada que usa una composición que comprende E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

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

20 El potencial de calentamiento global (GWP) es un índice para estimar la contribución al calentamiento global relativa 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 tiempo de vida atmosférica para un gas dado. El GWP para el horizonte temporal de 100 años es comúnmente el valor de referencia.

25 El potencial de agotamiento del ozono (ODP) se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", sección 1.4.4, páginas 1.28 a 1.31 (véase el primer párrafo de esta sección). El ODP representa el grado de agotamiento del ozono en la estratosfera esperado de un compuesto sobre una base masa por masa con relación a fluorotriclorometano (CFC-11).

30 La capacidad de refrigeración (a veces denominada capacidad de enfriamiento) es un término para definir el cambio en entalpía de un refrigerante en un evaporador por unidad de masa de refrigerante que circula. La capacidad de enfriamiento volumétrica se refiere a la cantidad de calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de volumen de vapor de refrigerante que sale del evaporador. La capacidad de refrigeración es una medida de la capacidad de un refrigerante o composición de transferencia de calor para producir enfriamiento. La velocidad de enfriamiento se refiere al calor retirado por el refrigerante en el evaporador por unidad de tiempo.

35 El coeficiente de rendimiento (COP) es la cantidad de calor retirado en el evaporador dividido entre la energía requerida para hacer funcionar el compresor. Cuanto mayor sea el COP, más alta será la eficiencia energética. El COP está directamente relacionado con el factor de eficiencia energética (EER), es decir, el índice de eficiencia para equipo de refrigeración o equipo de aire acondicionado a un conjunto específico de temperaturas interna y externa.

40 Como se usa aquí, un medio de transferencia de calor comprende una composición usada para llevar calor desde una fuente de calor (por ejemplo, desde un cuerpo a enfriar) hasta el calentador de fluido de trabajo de bomba de calor (por ejemplo, evaporador) o desde el enfriador de fluido de trabajo de bomba de calor (por ejemplo, condensador o un enfriador de bomba de fluido de trabajo supercrítico) a un cuerpo a calentar.

45 Como se usa aquí, un fluido de trabajo comprende un compuesto o mezcla de compuestos que funcionan para la transferencia de calor en un ciclo en el que el fluido de trabajo experimenta un cambio de fase de líquido a vapor y de nuevo a líquido en un ciclo que se repite.

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 que una composición de vapor se condensa completamente a un líquido (también denominado punto de burbuja). Pero el subenfriamiento continúa para enfriar el líquido hasta un líquido de temperatura inferior a la presión dada. La cantidad subenfriada es la cantidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación (en grados) o cuanto por debajo de su temperatura de saturación se enfría una composición líquida.

El sobrecalentamiento es un término que define cuanto por encima de su temperatura de saturación de vapor (la temperatura a la que, si se enfría la composición, se forma la primera gota de líquido, también denominada "punto de rocío") se calienta una composición de vapor.

El deslizamiento de temperatura (denominado a veces 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 sobrecalentamiento. Este término se puede usar para describir la condensación o la evaporación de un casi azeótropo o composición no azeotrópica.

Como se usa aquí un intercambiador de calor es un componente de un aparato de bomba de calor en el que se transfiere calor. Un intercambiador de calor puede ser un enfriador de fluido de trabajo, en el que el calor se transfiere desde el fluido de trabajo hasta un medio de transferencia de calor o aire para el calentamiento de confort o un cuerpo a calentar. Cuando el fluido de trabajo experimenta condensación durante el enfriamiento, el enfriador de fluido de trabajo es un condensador. Un intercambiador de calor puede ser un calentador de fluido de trabajo, en el que el calor se transfiere al fluido de trabajo. Cuando el fluido de trabajo experimenta evaporación durante el calentamiento, el calentador de fluido de trabajo es un evaporador.

Como se usa aquí, las expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de las mismas, se pretende que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitada a solo esos elementos sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal composición, procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una o inclusiva y no a una o exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por una cualquiera de las siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente) y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

La frase transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación tal cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de los indicados a excepción de las impurezas ordinariamente asociadas a los mismos. Cuando la frase "consiste en" aparece en una oración del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita solamente el elemento expuesto en esa oración; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su conjunto.

La frase transicional "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método o aparato que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los descritos literalmente, con tal de que estos materiales, etapas, características, componentes, o elementos adicionales incluidos afectan materialmente a la (s) característica (s) básica (s) o nueva (s) de la invención reivindicada. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

Cuando los solicitantes han definido una invención o una porción de la misma con una expresión de extremo abierto tal como "que comprende", se debe entender fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) se debe interpretar que la descripción también describe una invención tal que usa las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

También, el uso de "uno" o "un" se emplea para describir elementos y componentes descritos aquí. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Se debe leer que esta descripción incluye uno o por lo menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se quiere decir lo contrario.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por una persona de experiencia media en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí se pueden usar en la práctica o ensayo de las realizaciones de la presente invención, se describen a continuación métodos y materiales apropiados. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas aquí se incorporan como referencia en su totalidad, a menos que se cite un pasaje particular. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, que incluye las definiciones, mandará. Además, los materiales, métodos, y ejemplos son sólo ilustrativos y no se pretende que sean limitantes.

El E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (también conocido como E-HFO-1336mzz o trans-HFO-1336mzz y que tiene la estructura E-CF₃CH=CHCF₃), se puede preparar por métodos conocidos en la técnica, tal como por hidrodeshloración de 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, como se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. US 2009/0012335 A1.

Métodos de bomba de calor

Según esta invención, se proporciona un método para producir el calentamiento en una bomba de calor. El método comprende la extracción de calor de un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz, en un intercambiador de calor, produciendo por ello un fluido de trabajo enfriado. En el método, el intercambiador de calor se selecciona del grupo que consiste en un enfriador de fluido de trabajo y un condensador de fluido de trabajo.

En el método para la producción de calor en una bomba de calor, la bomba de calor es una bomba de calor de alta

- temperatura en la que el intercambiador de calor (un enfriador de fluido de trabajo o un condensador de fluido de trabajo) en el que se extrae calor del fluido de trabajo se hace funcionar a temperaturas superiores a alrededor de 50°C. En otra realización del método, el intercambiador de calor en el que se extrae calor del fluido de trabajo se hace funcionar a temperaturas mayores de alrededor de 75°C. En otra realización del método, el intercambiador de calor en el que se extrae calor del fluido de trabajo se hace funcionar a temperaturas superiores a alrededor de 100°C.
- En ciertas realizaciones del procedimiento, el intercambiador de calor es un condensador. De este modo se proporciona un método para producir el calentamiento en una bomba de calor que comprende la condensación de un vapor de fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz, en un condensador, produciendo por ello un fluido de trabajo líquido. En este ciclo convencional la presión del fluido de trabajo se mantiene por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo a lo largo de todo el ciclo.
- De particular utilidad en los presentes métodos para la producción de calor son los fluidos de trabajo que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz. También son dignos de mención los fluidos de trabajo que consisten en E-HFO-1336mzz.
- El método para producir calentamiento puede comprender además hacer pasar un primer medio de transferencia de calor a través del intercambiador de calor, por lo que dicha extracción de calor del fluido de trabajo calienta el primer medio de transferencia de calor, y hacer pasar el primer medio de transferencia de calor calentado desde el intercambiador de calor hasta un cuerpo a calentar.
- En los métodos para la producción de calentamiento en una bomba de calor un cuerpo a calentar puede ser cualquier espacio, objeto, corriente o fluido de procedimiento que se puede calentar. En una realización, un cuerpo a calentar puede ser una habitación, edificio o compartimento de pasajeros de un automóvil. Alternativamente, en otra realización, un cuerpo a calentar puede ser un fluido de un bucle secundario, medio de transferencia de calor o fluido de transferencia de calor.
- En una realización, 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 calentamiento de 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 procedimiento químico. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es agua y el cuerpo a calentar es aire para el secado o la deshumidificación.
- En otra realización del método para producir calentamiento, el método comprende además la expansión del fluido de trabajo enfriado y el calentamiento del fluido de trabajo enfriado expandido en un calentador. En algunas realizaciones, en las que el fluido de trabajo enfriado se expande a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo, el calentador es un evaporador. De este modo, en otra realización, el método para la producción de calentamiento comprende además la expansión del fluido de trabajo enfriado y el calentamiento del fluido de trabajo en un evaporador, produciendo de este modo un vapor de fluido de trabajo.
- En otra realización más, el método para producir un calentamiento comprende además comprimir el vapor del fluido de trabajo en un compresor dinámico (por ejemplo, axial o centrífugo) o un compresor de desplazamiento positivo (por ejemplo, recíproco, de tornillo o rollo). La etapa de compresión puede comprimir el vapor de fluido de trabajo a una presión por debajo o por encima de la presión crítica del fluido de trabajo. Si la etapa de compresión comprime el fluido de trabajo desde una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo hasta una presión por encima de la presión crítica del fluido de trabajo, entonces el ciclo se puede denominar un ciclo trans-crítico.
- En una realización, el calentamiento se produce en una bomba de calor que comprende dicho intercambiador de calor, que comprende además hacer pasar un primer medio de transferencia de calor a calentar a través de dicho intercambiador de calor, calentando de este modo el primer medio de transferencia de calor. En una realización, el primer medio de transferencia de calor es aire, y se hace pasar desde el intercambiador de calor a un espacio a calentar. En otra realización, el primer medio de transferencia de calor es una porción de una corriente de procedimiento, y se hace pasar desde el intercambiador de calor de nuevo al procedimiento.
- En algunas realizaciones, un medio de transferencia de calor se puede seleccionar de agua o glicol (tal como etilenglicol o propilenglicol). De particular interés es una realización en la que el segundo medio de transferencia de calor es agua que extrae calor de un cuerpo a enfriar, tal como aire para la refrigeración de un espacio.
- En otra realización, un medio de transferencia de calor puede ser un líquido industrial de transferencia de calor, en el que el cuerpo a calentar es una corriente de proceso químico, que incluye líneas de proceso y equipo de proceso, tal como columnas de destilación. En otra realización, un medio de transferencia de calor puede ser un líquido industrial de transferencia de calor, en el que el cuerpo a calentar es una corriente de proceso químico, que incluye equipos de proceso tales como reactores químicos, secadores, cristalizadores, evaporadores, calderas y bombas de líquido.
- Son dignos de mención los líquidos industriales de transferencia de calor que incluyen líquidos iónicos, varias salmueras, tales como cloruro de calcio o cloruro de sodio acuosos, glicoles tales como propilenglicol o etilenglicol, metanol, amoníaco, tricloroetileno, d-limoneno, cloruro de metileno y otros medios de transferencia de calor tales como los enumerados en la sección 4 del 2006 ASHRAE Handbook of Refrigeration.

En una realización de este método, el fluido de trabajo se calienta en un calentador (o intercambiador de calor) de fluido trabajo por un segundo medio de transferencia de calor para formar un fluido de trabajo calentado. El segundo medio de transferencia de calor es un líquido caliente, tal como agua, que se transporta al calentador de fluido de trabajo desde una fuente de calor de baja temperatura. El segundo medio de transferencia de calor caliente se enfría en el calentador de fluido de trabajo y se devuelve a la fuente de calor de baja temperatura o se pasa a un cuerpo a enfriar, tal como un edificio. El fluido de trabajo calentado se comprime a continuación en un compresor para producir un fluido de trabajo a alta presión. El fluido de trabajo a alta presión se enfría a continuación en un enfriador de fluido de trabajo por un primer medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado traído desde la proximidad de un cuerpo a calentar (sumidero de calor). En este método una bomba de calor también se puede usar para calentar agua para uso doméstico o de servicio o una corriente de procedimiento. En este método una bomba de calor también se puede usar para calentar el agua para el calentamiento de un distrito. La bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) por encima de alrededor de 50°C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) por encima de alrededor de 75°C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) por encima de alrededor de 100°C.

En otra realización del método para producir calentamiento se hace pasar un fluido de trabajo líquido a un evaporador en el que se calienta por un segundo medio de transferencia de calor líquido siendo evaporado de este modo para producir un vapor de fluido de trabajo calentado. El segundo medio de transferencia de calor líquido se enfría calentando el fluido de trabajo y se pasa hacia fuera del evaporador a una fuente de calor de baja temperatura o un cuerpo a enfriar. El vapor de fluido de trabajo calentado se comprime a continuación en un compresor para producir un vapor de fluido de trabajo a alta presión. El vapor de fluido de trabajo a alta presión se enfría a continuación y se condensa en un condensador por un primer medio de transferencia de calor, que es un líquido enfriado traído desde la proximidad de un cuerpo a calentar (sumidero de calor) formando de este modo un fluido de trabajo líquido enfriado. En este método, una bomba de calor también se puede usar para calentar agua para uso doméstico o de servicio o una corriente de procedimiento. En este método una bomba de calor también se puede usar para calentar agua para el calentamiento de un distrito. En otra realización, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del condensador por encima de alrededor de 50°C. En otra realización, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) por encima de alrededor de 75°C. En otra realización más, la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura, que tiene de este modo una temperatura del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) por encima de alrededor de 100°C.

En una realización del método para la producción de calentamiento, la bomba de calor incluye un compresor que es un compresor de desplazamiento dinámico o positivo. Los compresores dinámicos incluyen compresores centrífugos y axiales. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen alternantes, de tornillo y de desplazamiento.

El ciclo de calentamiento convencional descrito anteriormente en el que la presión del fluido de trabajo no excede de la presión crítica del fluido de trabajo se puede denominar un ciclo de calentamiento sub-crítico. En un ciclo de calentamiento sub-crítico se evapora fluido de trabajo líquido en el evaporador (un intercambiador de calor o calentador de fluido de trabajo) y se condensa en el condensador (un intercambiador de calor o enfriador de fluido de trabajo diferente), de este modo cambiando entre líquido y vapor de fluido de trabajo en varias ocasiones cuando se repite el ciclo.

En un ciclo de calentamiento transcrito el fluido de trabajo usado en el ciclo recibe calor (o se puede decir que se calienta) a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo por evaporación en un evaporador o intercambiador de calor o calentador de fluido de trabajo (correspondiente al evaporador de un ciclo sub-crítico). El vapor de fluido de trabajo se comprime a continuación a una presión mayor que la presión crítica del fluido de trabajo y a continuación se enfría sin condensación en un segundo intercambiador de calor o enfriador de fluido de trabajo (que corresponde al condensador en un ciclo sub-crítico) liberando de este modo calor para producir un fluido de trabajo enfriado. La presión de este fluido de trabajo enfriado se reduce por debajo de su presión crítica. De este modo, la presión del fluido de trabajo excede de su presión crítica durante sólo una parte de (pero no durante todo) el ciclo.

Un ciclo de calentamiento supercrítico opera a presiones superiores a la presión crítica del fluido de trabajo durante todo el ciclo e implica las siguientes etapas: compresión de fluido de trabajo, enfriamiento, expansión y calentamiento.

En otra realización de la invención, se proporciona un método para producir el calentamiento en una bomba de calor en la que se intercambia calor entre por lo menos dos etapas de calentamiento en cascada. El método comprende la absorción de calor en un primer fluido de trabajo a una temperatura inferior seleccionada en una primera etapa de calentamiento en cascada y la transferencia de este calor a un segundo fluido de trabajo de una segunda etapa de calentamiento en cascada que evacúa calor a una temperatura del fluido de trabajo superior; en la que el segundo fluido de trabajo consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. Los sistemas de bomba de calor de múltiples etapas (o sistemas de bomba de calor en cascada) permiten que el calor de baja temperatura se eleve a niveles más altos

mediante la intensificación del calor por medio de más de un ciclo o etapa en cascada.

En otra realización de la invención se proporciona un método para elevar la máxima temperatura factible de funcionamiento del enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo en un aparato de bomba de calor de alta temperatura que comprende cargar la bomba de calor de alta temperatura con un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. Las bombas de calor de alta temperatura funcionan a temperaturas más altas del enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, condensador) que las bombas de calor de calentamiento de confort (por ejemplo, bombas de calor residenciales). La temperatura máxima factible del enfriador de fluido de trabajo (o condensador) depende de las propiedades del fluido de trabajo usado (por ejemplo, la temperatura a la que la velocidad de descomposición química del fluido, isomerización u otro cambio químico se vuelve inaceptablemente alta; la temperatura crítica del fluido; la curva presión de saturación del fluido frente a la temperatura) así como ciertas limitaciones del equipo existente.

El uso de una composición que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz en bombas de calor proporciona un fluido de trabajo más ambientalmente sostenible, con bajo GWP (GWP = 32) y cero ODP.

Los componentes de la bomba de calor centrífuga de gran tonelaje comúnmente disponible pueden acomodar presiones de trabajo máximas de hasta alrededor de 2.18 MPa sin modificaciones importantes. Por lo tanto si se alcanzaran presiones más altas de alrededor de 2.18 MPa, sería necesario modificar el equipo para manejar las presiones más altas.

El E-HFO-1336mzz permitiría temperaturas de condensación hasta alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. Por lo tanto, el E-HFO-1336mzz podría permitir temperaturas de condensación de hasta más de 118°C a presiones (menores de 2.18 MPa) factibles con las grandes bombas de calor centrífugas comúnmente disponibles. La temperatura del condensador conseguible con E-HFO-1336mzz sin exceder de una presión del condensador de alrededor de 2.18 MPa es, por lo tanto, comparable a la conseguible con CFC-114 (1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (GWP = 10000), con la temperatura de funcionamiento del condensador máxima alcanzable de alrededor de 123°C) y HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano (GWP = 1030), con la temperatura de funcionamiento del condensador máxima alcanzable de alrededor de 126°C).

En otra realización, el uso de E-HFO-1336mzz puede permitir temperaturas superiores a 118°C limitadas por su temperatura crítica de 137.7°C con compresores apropiados.

Según esta invención, es posible reemplazar un fluido de la bomba de calor de alta temperatura (por ejemplo, CFC-114, HFC-245fa, HFC-236fa, el HCFC-124, HFC-134a, CFC-12) en un sistema diseñado originalmente para dicho fluido de la bomba de calor de alta temperatura por un fluido de trabajo que comprende E-HFO-1336mzz. De este modo se proporciona un método para la sustitución del fluido de trabajo CFC-114, HFC-245fa, HFC-236fa, HCFC-124, HFC-134a o CFC-12 en una bomba de calor de alta temperatura diseñada para dicho fluido de trabajo proporcionando un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. En otra realización, el método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. En el método para el reemplazo del fluido de trabajo CFC-114, HFC-245fa, HFC-236fa, HCFC-124, HFC-134a, CFC-12, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 50°C. En otra realización del método la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 75°C. En otra realización del método la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 100°C. Según esta invención, es posible reemplazar el HCFC-22 (clorodifluorometano) en un sistema diseñado originalmente para HCFC-22 por un fluido de trabajo que comprende E-HFO-1336mzz. De este modo, en una realización se proporciona un método para el reemplazo del fluido de trabajo HCFC-22 en una bomba de calor de alta temperatura diseñada para HCFC-22 proporcionando un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. En otra realización, el método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste en E-HFO-1336mzz.

En el método para el reemplazo de HCFC-22, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 50°C. En otra realización del método para el reemplazo de HCFC-22, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 75°C. En otra realización más del método de reemplazo de HCFC-22, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 100°C.

También según la invención se proporciona un método para el reemplazo de un fluido de trabajo que comprende HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf y opcionalmente uno o más hidrofluorocarburos o hidrocarburos saturados en una bomba de calor o refrigerador diseñados para dicho fluido de trabajo. El método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. En otra realización, el método comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste en E-HFO-1336mzz.

En el método para el reemplazo de un fluido de trabajo que comprende HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf y opcionalmente uno o más hidrofluorocarburos o hidrocarburos saturados en una bomba de calor o enfriador diseñados para dicho fluido de trabajo, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 50°C. En otra realización del método para el reemplazo de un fluido de trabajo que comprende HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf y opcionalmente uno o más hidrofluorocarburos o hidrocarburos saturados, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 75°C. En otra realización más del método para el reemplazo de un fluido de trabajo que comprende HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf y opcionalmente uno o más hidrofluorocarburos o hidrocarburos saturados, dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene una temperatura de funcionamiento del enfriador o condensador de fluido de trabajo por encima de alrededor de 100°C.

En una realización del método el fluido de trabajo reemplazado que se reemplaza es HFC-236fa, HCFC-124, HFC-134a o CFC-12 y la temperatura de condensación factible máxima se puede incrementar por encima de la conseguible con dicho fluido de trabajo reemplazado. En una realización, el reemplazo de HFC-236fa por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 105.5°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización, el reemplazo de HCFC-124 por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 95.5°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización el reemplazo de HFC-134a por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 71.2°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización el reemplazo de HCFC-22 por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 55°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización el reemplazo de HFO-1234yf por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 73°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización el reemplazo de E-HFO-1234ze por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 84°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En otra realización el reemplazo de HFO-1243zf por E-HFO-1336mzz incrementaría la temperatura de condensación factible de alrededor de 79.8°C a alrededor de 118.1°C sin exceder de una presión de condensación de 2.18 MPa. En una realización del método para el reemplazo del fluido de trabajo CFC-114, HFC-245fa, HFC-236fa, HCFC-124, HFC-134a o CFC-12, un refrigerador diseñado para el funcionamiento con dicho fluido de trabajo se puede convertir en una bomba de calor que funciona con fluido de trabajo E-HFO-1336mzz.

En una realización del método para el reemplazo de HCFC-22, un refrigerador diseñado para el funcionamiento con HCFC-22 se puede convertir en una bomba de calor que funciona con un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

En otra realización del método para el reemplazo de un fluido de trabajo que comprende HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf y opcionalmente uno o más hidrofluorocarburos o hidrocarburos saturados un refrigerador diseñado para el funcionamiento con dicho fluido de trabajo se puede convertir en una bomba de calor que funciona con un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

En una realización, se proporciona un método para suministrar simultáneamente calentamiento y enfriamiento en un sistema de bomba de calor en cascada. El método comprende proporcionar una etapa en cascada de baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en NH₃, CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a, hidrocarburos, y mezclas de los mismos; y proporcionar una etapa en cascada de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que dicha etapa en cascada de baja temperatura y dicha etapa en cascada de alta temperatura están en contacto térmico.

Según esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz en un sistema diseñado originalmente como un refrigerador usando un fluido de trabajo de refrigerador convencional (por ejemplo un refrigerador que usa HFC-134a o HFC-245fa) con el propósito de convertir el sistema a un sistema de bomba de calor. Por ejemplo, un fluido de trabajo de refrigerador convencional se puede reemplazar en un sistema de refrigerador existente por un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz para conseguir este propósito.

Según esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz en un sistema diseñado originalmente como un refrigerador usando un fluido de trabajo de refrigerador que contiene un HFO (por ejemplo HFO-1234yf o E-HFO-1234ze) con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bomba de calor. Por ejemplo, un fluido de trabajo de refrigerador que contiene un HFO se puede reemplazar en un sistema de refrigerador existente por un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz para conseguir este propósito.

Según esta invención, también es posible usar un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz

en un sistema diseñado originalmente como un sistema de bomba de calor de calentamiento de confort (es decir, baja temperatura o residencial) usando un fluido de trabajo de bomba de calor de calentamiento de confort convencional (por ejemplo, una bomba de calor que usa HFC-134a o HCFC-123 o HFC-245fa) con el propósito de convertir el sistema en un sistema de bomba de calor de alta temperatura que tiene temperaturas de condensador de alrededor de 50°C o superiores. Por ejemplo, un fluido de trabajo de bomba de calor de calentamiento de confort convencional puede ser reemplazado en un sistema de bomba de calor de calentamiento de confort existente por un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz para conseguir este propósito.

Una composición que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz puede permitir el diseño y funcionamiento de bombas de calor dinámicas (por ejemplo centrífugas) o de desplazamiento positivo (por ejemplo, de tornillo o de desplazamiento) para aumentar el calor disponible a bajas temperaturas para satisfacer las demandas de calentamiento a temperaturas más altas. El calor de baja temperatura disponible sería suministrado al evaporador y el calor de alta temperatura sería extraído en el condensador. Por ejemplo, el calor residual podría estar disponible para ser suministrado al evaporador de una bomba de calor que funciona a 25°C en una ubicación (por ejemplo, un hospital) donde el calor del condensador, que funciona a 85°C, se podría usar para calentar agua (por ejemplo, para el calentamiento hidrónico de espacios u otro servicio).

En algunos casos el calor puede estar disponible de varias otras fuentes (por ejemplo, calor residual de corrientes de proceso, calor geotérmico o calor solar) a temperaturas mayores que las sugeridas anteriormente, mientras que se puede requerir calentar a temperaturas aún más altas. Por ejemplo, el calor residual puede estar disponible a 100°C mientras que el calentamiento a 130°C puede ser requerido para una aplicación industrial. El calor de temperatura inferior podría ser suministrado al calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, evaporador) de una bomba de calor dinámica (por ejemplo centrífuga) o de desplazamiento positivo para ser elevado a la temperatura deseada de 130°C y ser suministrado en el condensador.

Aparato de bomba de calor

En una realización de la presente invención se proporciona un aparato de bomba de calor de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

Una bomba de calor es un tipo de aparato para producir calentamiento y/o enfriamiento. La bomba de calor comprende un calentador (por ejemplo, evaporador) de fluido de trabajo, un compresor, un enfriador (por ejemplo, un condensador) de fluido de trabajo, y un dispositivo de expansión. Un fluido de trabajo circula a través de estos componentes en un ciclo que se repite. El calentamiento puede ser producido en el enfriador de fluido de trabajo (por ejemplo, un condensador) donde la energía (en forma de calor) se extrae del fluido de trabajo a medida que se enfría para formar fluido de trabajo enfriado. El enfriamiento se puede producir en el calentador de fluido de trabajo (por ejemplo, evaporador) donde la energía se absorbe para calentar (y sobre todo, evaporar) el fluido de trabajo para formar fluido de trabajo calentado (sobre todo vapor de fluido de trabajo). La realización en la que el fluido de trabajo se condensa y evapora se puede denominar ciclo sub-crítico y un aparato usado para tal ciclo sub-crítico incluye un evaporador, un compresor, un condensador, y un dispositivo de expansión como se describe anteriormente.

En un ciclo de calentamiento trans-crítico el fluido de trabajo líquido usado en el ciclo recibe calor en un evaporador y se evapora a una presión por debajo de la presión crítica del fluido de trabajo. A continuación, el vapor de fluido de trabajo calentado se comprime a una presión por encima de su presión crítica. El fluido de trabajo a continuación, entra en el enfriador de fluido de trabajo como un fluido por encima de su presión crítica y se enfría (sin condensación) para producir un fluido de trabajo enfriado. Después de que el fluido de trabajo enfriado ha salido del enfriador, su presión se reduce a una presión por debajo de su presión crítica. El fluido de trabajo en un ciclo trans-crítico, por lo tanto, está a una presión superior a su presión crítica para una parte del ciclo y a una presión inferior a su presión crítica para otra parte del ciclo.

En un ciclo de calentamiento supercrítico el fluido de trabajo usado en el ciclo recibe calor en un calentador a una presión más alta que la presión crítica del fluido de trabajo. El fluido de trabajo se comprime a continuación a una presión aún más alta y se enfría en un enfriador liberando de este modo calor. A continuación la presión del fluido de trabajo se reduce a la presión del calentador y por lo tanto, la presión del fluido de trabajo sigue siendo mayor que la presión crítica del fluido de trabajo. De este modo, la presión del fluido de trabajo permanece más alta que su presión crítica en todo el ciclo supercrítico.

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

Las bombas de calor pueden utilizar compresores de desplazamiento positivo o compresores dinámicos. Los compresores de desplazamiento positivo incluyen compresores alternantes, helicoidales, y de desplazamiento. Son dignas de mención las bombas de calor que usan compresores de tornillo. Los compresores dinámicos incluyen compresores centrífugos y axiales. También son dignas de mención las bombas de calor que usan compresores centrífugos.

Las bombas de calor residenciales se usan para producir aire calentado para calentar una residencia o el hogar

(incluyendo casas unifamiliares o de múltiples unidades unidas) y producir máximas temperaturas de funcionamiento del condensador de alrededor de 30°C a alrededor de 50°C.

5 Son dignas de mención las bombas de calor de alta temperatura que se pueden usar para calentar aire, agua, otro medio de transferencia de calor o alguna porción de un procedimiento industrial, tal como una pieza de equipo, área de almacenamiento o corriente de procedimiento. Estas bombas de calor de alta temperatura pueden producir 5 temperaturas máximas de funcionamiento del enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo mayores de alrededor de 50°C. La temperatura máxima de funcionamiento del enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo que se puede conseguir en una bomba de calor de alta temperatura dependerá del fluido de trabajo usado. Esta máxima temperatura de funcionamiento del enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo está 10 limitada por las características de ebullición normal del fluido de trabajo y también por la presión a la que el compresor de la bomba de calor puede elevar la presión del vapor del fluido de trabajo. Esta presión de trabajo máxima permitida está también relacionada con el fluido de trabajo usado en la bomba de calor.

15 Son de particular valor las bombas de calor de alta temperatura que funcionan a temperaturas de enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo de por lo menos alrededor de 80°C. Las composiciones que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz permiten el diseño y el funcionamiento de bombas de calor centrífugas, que funcionan a temperaturas de enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo comparables o superiores a las accesibles con muchos fluidos de trabajo actualmente en uso. Son dignas de mención las realizaciones que usan 20 fluidos de trabajo que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas de enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo de hasta alrededor de 118°C. También son dignas de mención las realizaciones que usan fluidos de trabajo que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz que funcionan a temperaturas de enfriador (por ejemplo, condensador) de fluido de trabajo de hasta alrededor de 137°C. También son dignas de mención las bombas de calor que se usan para producir calentamiento y enfriamiento de manera simultánea. Por ejemplo, una sola unidad de bomba de calor puede producir agua caliente para uso doméstico y también puede producir enfriamiento para aire acondicionado de confort en el verano.

25 Las bombas de calor, que incluyen tanto evaporador inundado como de expansión directa, se pueden acoplar con un sistema de tratamiento y distribución de aire para proporcionar aire acondicionado de confort (enfriando y deshumidificando el aire) y/o calentamiento a edificios residenciales (casas unifamiliares o pareadas) y a grandes edificios comerciales, que incluyen hoteles, edificios de oficinas, hospitales, universidades y similares. En otra 30 realización, las bombas de calor de alta temperatura se pueden usar para calentar agua. En otra realización, las bombas de calor de alta temperatura se pueden usar para calentar edificios residenciales multifamiliares (por ejemplo, edificios de apartamentos de gran altura).

35 Para ilustrar cómo funcionan las bombas de calor de alta temperatura, se hace referencia a las figuras. Una bomba de calor del tipo de evaporador inundado se muestra en la Figura 1. En esta bomba de calor un segundo medio de transferencia de calor, que es un líquido caliente, que comprende agua, y, en algunas realizaciones, aditivos, u otros medios de transferencia de calor tal como un glicol (por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol), entra en la bomba de calor llevando calor desde una fuente de baja temperatura, tal como un sistema de tratamiento de aire de un edificio o agua calentada de condensadores de una planta refrigeradora que fluye hacia la torre de enfriamiento, que se muestra entrando en la flecha 3, a través de un haz de tubos o serpentín 9, en un evaporador 6, que tiene una 40 entrada y una salida. El segundo medio caliente de transferencia de calor se suministra al evaporador, donde se enfría mediante el fluido de trabajo líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador. El fluido de trabajo líquido se evapora a una temperatura más baja que el segundo medio caliente de transferencia de calor que fluye a través del haz de tubos o serpentín 9. El segundo medio de transferencia de calor enfriado se recircula de nuevo a la fuente de calor de baja temperatura, como se muestra por la flecha 4, vía una porción de retorno del haz de tubos o serpentín 9. El fluido de trabajo líquido, que se muestra en la parte inferior del evaporador 6 en la Figura 1, se vaporiza y se arrastra hasta un compresor 7, lo que aumenta la presión y temperatura del vapor del fluido de trabajo. El compresor comprime este vapor de fluido de trabajo de modo que se puede condensar en un condensador 5 a una presión y temperatura más altas que la presión y la temperatura del vapor de fluido de trabajo cuando sale del evaporador. Un primer medio de transferencia de calor entra en el condensador vía un conjunto de tubos o serpentín 10 en el condensador 5 de una localización donde se proporciona calor de alta temperatura ("sumidero de calor") tal 50 como un calentador de agua para uso doméstico o de servicio o un sistema de calentamiento hidrónico en la flecha 1 en la Figura 1. El primer medio de transferencia de calor se calienta en el procedimiento y vuelve vía un bucle de retorno de haz de tubos o serpentín 10 y flecha 2 al sumidero de calor. Este primer medio de transferencia de calor enfría el vapor de fluido de trabajo en el condensador y hace que el vapor se condense a fluido de trabajo líquido, de modo que hay fluido de trabajo líquido en la porción inferior del condensador como se muestra en la Figura 1. El fluido de trabajo líquido condensado en el condensador fluye de vuelta al evaporador a través de un dispositivo de expansión 8, que puede ser un orificio, un tubo capilar o una válvula de expansión. El dispositivo 8 de expansión reduce la presión del fluido de trabajo líquido, y convierte el fluido de trabajo líquido parcialmente en vapor, es decir que el fluido de trabajo líquido se vaporiza a medida que cae la presión entre el condensador y el evaporador. La vaporización enfría el fluido de trabajo, es decir, tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor de fluido de trabajo a la temperatura saturada a la presión del evaporador, de modo que tanto el fluido de trabajo líquido como el vapor de 60 fluido de trabajo están presentes en el evaporador.

Aunque la descripción de la Figura 1 anterior está relacionada con los ciclos de bomba de calor subcrítico, las

realizaciones en las que el ciclo es un ciclo de bomba de calor transcrito o un ciclo de bomba de calor supercrítico se pretende que caigan dentro del alcance de la presente invención. En un ciclo de transcrito, el condensador sería reemplazado por un enfriador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se enfriaría en el enfriador sin condensación. En un ciclo de supercrítico, el condensador sería reemplazado por un enfriador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se enfriaría en el enfriador sin condensación; y también el evaporador sería reemplazado por un calentador de fluido de trabajo y el fluido de trabajo se calentaría en el calentador sin evaporación. En algunas realizaciones, el vapor de fluido de trabajo se comprime a un estado supercrítico y el recipiente 5 en la Figura 1 representa un enfriador de gas en el que se enfría el vapor de fluido de trabajo hasta 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 agua enfriada que regresa de un edificio donde se proporciona aire acondicionado o de algún otro cuerpo a enfriar. El calor se extrae del segundo medio de transferencia de calor que vuelve en el evaporador 6 y el segundo medio de transferencia de calor enfriado se suministra de vuelta al edificio u otro cuerpo a enfriar. En esta realización el aparato representado en la Figura 1 funciona para enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor que proporciona enfriamiento a un cuerpo a ser enfriado (por ejemplo, aire de un edificio) y calienta el primer medio de transferencia de calor que proporciona calentamiento a un cuerpo a calentar (por ejemplo, agua para uso doméstico o de servicio o corriente de procedimiento).

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, que incluyen solar, geotérmica y calor residual y suministrar calor del condensador 5 a una amplia gama de sumideros de calor.

Se debe señalar que para una composición de fluido de trabajo de un solo componente, la composición de vapor de fluido de trabajo en el evaporador y condensador es la misma que la composición del fluido de trabajo líquido en el evaporador y el condensador. En este caso, la evaporación y condensación ocurrirá a temperaturas constantes.

Una realización de una bomba de calor de expansión directa se ilustra en la Figura 2. En la bomba de calor como se ilustra en la Figura 2, el segundo medio de transferencia de calor líquido, que es un líquido caliente, tal como agua caliente, entra en un evaporador 6' en la entrada 14. Fluido de trabajo en su mayoría líquido (con una pequeña cantidad de vapor de fluido de trabajo) entra en un serpentín 9' en el evaporador por la flecha 3' y se evapora. Como resultado, el segundo medio de transferencia de calor líquido se enfría en el evaporador, y un segundo medio de transferencia de calor líquido enfriado sale del evaporador en la salida 16, y se envía a una fuente de calor de baja temperatura (por ejemplo agua caliente que fluye a una torre de enfriamiento). El vapor de fluido de trabajo sale del evaporador en la flecha 4' y se envía a un compresor 7', donde se comprime y sale como vapor de fluido de trabajo de alta temperatura, alta presión. Este vapor de fluido de trabajo entra en un condensador 5' a través de un serpentín de condensador o haz de tubos 10' en 1'. El vapor de fluido de trabajo es enfriado por un primer medio de transferencia de calor líquido, tal como agua, en el condensador y se convierte en un líquido. El primer medio de transferencia de calor líquido entra en el condensador a través de una entrada 20 del medio de transferencia de calor del condensador. El primer medio de transferencia de calor líquido extrae calor del vapor de fluido de trabajo condensado, que se convierte en fluido de trabajo líquido, y esto calienta el primer medio de transferencia de calor líquido en el condensador. El primer medio de transferencia de calor líquido sale del condensador a través de la salida 18 del medio de transferencia de calor del condensador. El fluido de trabajo condensado sale del condensador a través del serpentín inferior o haz de tubos 10' como se muestra en la Figura 2 y fluye a través de un dispositivo de expansión 12, que puede ser un orificio, tubo capilar o 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, entra en el evaporador con fluido de trabajo líquido a través del serpentín 9' y el ciclo se repite.

En algunas realizaciones, el vapor de fluido de trabajo se comprime a un estado supercrítico y el recipiente 5' en la Figura 2 representa un enfriador de gas, donde el vapor de fluido de trabajo 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 2 es agua enfriada que vuelve de un edificio donde se proporciona aire acondicionado o de algún otro 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 enfriado se suministra de vuelta al edificio u otro cuerpo a enfriar. En esta realización el aparato representado en la Figura 2 funciona para enfriar simultáneamente el segundo medio de transferencia de calor que proporciona enfriamiento a un cuerpo a enfriar (por ejemplo, aire de un edificio) y calienta el primer medio de transferencia de calor que proporciona calentamiento a un cuerpo a calentar (por ejemplo, agua para uso doméstico o de servicio o corriente de procedimiento).

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 solar, geotérmica y calor residual y suministra calor del condensador 5' a una amplia gama de sumideros de calor.

Los compresores útiles en la presente invención incluyen compresores dinámicos. Son dignos de mención como ejemplos de compresores dinámicos los compresores centrífugos. Un compresor centrífugo usa elementos rotatorios para acelerar el fluido de trabajo radialmente, y típicamente incluye un impulsor y difusor alojados en una carcasa.

Los compresores centrífugos usualmente recogen fluido de trabajo en el ojo de un impulsor, o entrada central de un impulsor giratorio, y lo aceleran radialmente hacia fuera. Se produce algún aumento de presión estática en la sección del impulsor, pero la mayor parte de la elevación de presión se produce en la sección del difusor, donde la velocidad se convierte en presión. Cada conjunto impulsor-difusor es una etapa del compresor. Los compresores centrífugos se construyen con de 1 a 12 o más etapas de compresor, dependiendo de la presión final deseada y el volumen de refrigerante a manipular.

La relación de presión, o relación de compresión, de un compresor es la relación de la presión de descarga absoluta a la presión de entrada absoluta. La presión suministrada por un compresor centrífugo es prácticamente constante en un intervalo relativamente amplio de capacidades. 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 del compresor que se requiere para elevar el estado termodinámico del fluido de trabajo del evaporador a 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 el tamaño de compresor más dependiente de la presión requerida que la capacidad de flujo volumétrico requerida.

También son dignos de mención como ejemplos de compresores dinámicos los compresores axiales. Un compresor en el que el fluido entra y sale en la dirección axial se denomina un compresor de flujo axial. Los compresores axiales son compresores giratorios, basados en aletas o palas en los que el fluido de trabajo fluye principalmente paralelo al eje de rotación. Esto está en contraste con otros compresores rotatorios, tales como compresores centrífugos o de flujo mixto en los que el fluido de trabajo puede entrar axialmente pero tendrá un componente radial significativo en la salida. Los compresores de flujo axial producen un flujo continuo de gas comprimido, y tienen las ventajas de altas eficiencias y gran capacidad de flujo de masa, particularmente en relación a su sección transversal. Sin embargo, requieren varias filas de láminas de alerones para conseguir grandes elevaciones de presión lo que los hace complejos y caros en relación con otros diseños.

Los compresores útiles en la presente invención también incluyen compresores de desplazamiento positivo. Los compresores de desplazamiento positivo introducen vapor dentro de una cámara, y la cámara disminuye en volumen para comprimir el vapor. Después de ser comprimido, el vapor es expulsado de la cámara al disminuir aún más el volumen de la cámara a cero o casi cero.

Son dignos de mención como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de pistón. Los compresores de pistón usan pistones accionados por un cigüeñal. Pueden ser estacionarios o portátiles, puede ser de una etapa o multietapa, y pueden ser accionados por motores eléctricos o de combustión interna. Los compresores de pistón pequeños de 5 a 30 hp (de 3.7 a 22.5 kW) se ven en aplicaciones de automoción y son generalmente para un servicio intermitente. Los compresores de pistón más grandes de hasta 100 hp (75 kW) se encuentran en grandes aplicaciones industriales. Las presiones de descarga pueden variar de baja presión a una presión muy alta (por encima de 5000 psi o 35 MPa).

También son dignos de mención como ejemplos de compresores de desplazamiento positivo los compresores de tornillo. Los compresores de tornillo usan dos tornillos helicoidales de desplazamiento positivo de malla para forzar el gas dentro de un espacio más pequeño. Los compresores de tornillo son usualmente para un funcionamiento continuo en aplicación comercial e industrial y pueden ser estacionarios o portátiles. Su aplicación puede ser de 5 hp (3.7 kW) a más de 500 hp (375 kW) y de baja presión a una presión muy alta (por encima de 1200 psi o 8.3 MPa).

También son dignos de mención 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 hélices en forma de espiral intercaladas para comprimir el gas. La salida es más pulsada que la de un compresor de tornillo giratorio.

En una realización, el aparato de bomba de calor puede comprender más de un circuito de calentamiento (o bucle o etapa). El rendimiento (coeficiente de rendimiento para calentamiento y capacidad de calentamiento volumétrico) de bombas de calor que funcionan con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo se mejora drásticamente cuando el calentador de fluido de trabajo se hace funcionar a temperaturas que se aproximan a la temperatura del enfriador de fluido de trabajo requerido por la aplicación.

Cuando el calor está disponible a temperaturas relativamente cerca (por ejemplo, dentro de alrededor de 50°C) de la temperatura a la que se requiere el calentamiento, puede ser preferida una bomba de calor de una sola etapa (o un solo bucle) que funciona con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo. Por ejemplo, el calor a 75°C de un procedimiento o una fuente geotérmica de baja calidad se puede aumentar con una bomba de calor de una sola etapa que funciona con E-HFO-1336mzz para satisfacer una demanda de calentamiento a 118°C.

Cuando el calor disponible está a temperaturas sustancialmente más bajas que la temperatura a la que se requiere calentamiento (por ejemplo, en más de 50°C), una bomba de calor con dos o más etapas en una configuración en cascada que usa E-HFO-1336mzz en la etapa en cascada superior puede ser preferida. La etapa (o ciclo) en cascada de baja temperatura contendría un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en NH₃, CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea, HFO-1234yf, E-HFO-

1234ze, HFO-1243zf, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a, hidrocarburos (por ejemplo, propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, etc.), y mezclas de los mismos. El fluido de trabajo preferido para la (s) etapa (s) inferior (es) en cascada de temperatura inferior dependería de la temperatura de la fuente de calor disponible. Para las fuentes de calor de baja temperatura (por ejemplo, aire ambiente de invierno) serían ventajosos fluidos de trabajo con bajos puntos de ebullición (o presiones de vapor equivalentemente altas) tales como CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a y sus mezclas. Por ejemplo, el calor del aire ambiente de invierno a -10°C se puede elevar para producir agua caliente a 65-85°C para uso doméstico u otro servicio, usando una bomba de calor en cascada de dos etapas con E-HFO-1336mzz en la etapa en cascada superior y un fluido de trabajo de la etapa en cascada inferior seleccionado de HFC-32, CO₂, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, una mezcla de HFO-1234yf, E-HFO-1234ze y HFC-32, una mezcla azeotrópica no inflamable de HFO-1234yf y HFC-134a o una mezcla azeotrópica no inflamable de E-HFO-1234ze y HFC-134. Otros posibles fluidos de trabajo para la (s) etapa (s) en cascada inferior (es) pueden incluir HFO-1234ye (1,2,3,3-tetrafluoropropeno, isómero E o Z), HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropeno) y sus mezclas tales como HFO-1234yf/HFC-32, 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-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, HFO-1234yf/HFC-32/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-134a/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-32/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-134/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a/E-HFO-1234ze, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-152a/E-HFO-1234ze, etc. El circuito de baja temperatura (o bucle de baja temperatura o etapa en cascada) del ciclo en cascada recibe el calor de baja temperatura disponible en el evaporador, eleva el calor recibido a una temperatura intermedia entre la temperatura del calor de baja temperatura disponible y la temperatura más alta de la función de calentamiento requerida y transfiere el calor a la etapa alta o circuito de alta temperatura (o bucle de alta temperatura) del sistema en cascada en un intercambiador de calor en cascada. A continuación, el circuito de alta temperatura, que funciona con E-HFO-1336mzz, eleva aún más el calor recibido en el intercambiador de calor en cascada hasta la temperatura requerida del enfriador de fluido de trabajo para cumplir la función de calentamiento prevista. El concepto de cascada se puede extender a configuraciones con tres o más circuitos que elevan el calor en intervalo de temperatura más amplios y que usan diferentes fluidos en diferentes subintervalos de temperatura para optimizar el rendimiento.

Por lo tanto según la presente invención, se proporciona un aparato de bomba de calor que tiene por lo menos dos etapas de calentamiento dispuestas en forma de un sistema de calentamiento en cascada, circulando en cada etapa un fluido de trabajo por ella, en la que se transfiere calor a una etapa final de la etapa anterior y en la que el fluido de trabajo de la etapa final consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz. En otra realización del aparato de bomba de calor que tiene por lo menos dos etapas de calentamiento, el fluido de trabajo de la etapa final consiste en E-HFO-1336mzz.

En una realización, la etapa inferior en cascada (o bucle de temperatura inferior) de una bomba de calor en cascada de dos etapas que funciona con un fluido de trabajo como se describe anteriormente podría proporcionar refrigeración mientras que la etapa superior que funciona con E-HFO-1336mzz podría simultáneamente proporcionar calentamiento. De este modo, se proporciona un método para suministrar calentamiento y enfriamiento simultáneo en un sistema de bomba de calor en cascada que comprende proporcionar una etapa en cascada de baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en NH₃, CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a, hidrocarburos, y mezclas de los mismos; y proporcionar una etapa en cascada de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo, que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

En una realización, la etapa inferior en cascada (o bucle de temperatura inferior) de una bomba de calor en cascada de dos etapas que funciona con un fluido de trabajo como se describe anteriormente podría proporcionar refrigeración mientras que la etapa superior que funciona con E-HFO-1336mzz podría simultáneamente proporcionar calentamiento. De este modo, se proporciona un método para suministrar calentamiento y enfriamiento simultáneo en un sistema de bomba de calor en cascada que comprende proporcionar una etapa en cascada de baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a y mezclas de los mismos; y proporcionar una etapa en cascada de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

Según la presente invención, se proporciona un sistema de bomba de calor en cascada que tiene por lo menos dos bucles de calentamiento para la circulación de un fluido de trabajo a través de cada bucle. Una realización de tal sistema en cascada se muestra generalmente en 110 en la Figura 3. El sistema de bomba de calor en cascada de la presente invención tiene por lo menos dos bucles de calentamiento, que incluyen un primer o inferior bucle 112 como se muestra en la Figura 3, que es un bucle de baja temperatura, y un segundo, o superior bucle 114 como se muestra en la Figura 3, que es un bucle de alta temperatura. Por cada uno circula a su través un fluido de

trabajo.

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

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

El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un primer compresor 120. El primer compresor tiene una entrada 120a y una de salida 120b. El primer vapor de fluido de trabajo del evaporador circula a la entrada del primer compresor y es comprimido, aumentando por ello la presión y la temperatura del primer vapor de fluido de trabajo. El primer vapor de fluido de trabajo comprimido circula a continuación a la salida del primer compresor.

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

El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un segundo compresor 124. El segundo compresor tiene una entrada 124a y una salida 124b. El segundo vapor de fluido de trabajo del intercambiador de calor en cascada se introduce dentro del compresor a través de la entrada y se comprime, incrementando por ello la presión y la temperatura del segundo vapor de fluido de trabajo. El segundo vapor de fluido de trabajo a continuación circula a la salida del segundo compresor.

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

El sistema de bomba de calor en cascada mostrado en la Figura 3 también incluye un segundo dispositivo 128 de expansión que tiene una entrada 128a y una salida 128b. El segundo fluido de trabajo líquido pasa a través del segundo dispositivo de expansión, lo que reduce la presión y la temperatura del segundo fluido de trabajo líquido que sale del condensador. Este líquido puede ser vaporizado parcialmente durante esta expansión. El segundo fluido de trabajo líquido de presión y temperatura reducidas circula a la segunda entrada del sistema de intercambiador de calor en cascada desde el dispositivo de expansión.

Además, en el caso de que fluidos de trabajo que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz sean químicamente estables a temperaturas superiores a su temperatura crítica, entonces estos fluidos de trabajo permiten el diseño de bombas de calor que funcionan según un ciclo supercrítico y/o transcrito en el que el calor es evacuado por el fluido de trabajo en un estado supercrítico y puesto a disposición para su uso en un intervalo de temperaturas (que incluye temperaturas más altas que la temperatura crítica del E-HFO-1336mzz). El fluido supercrítico se enfría a un estado líquido sin pasar por una transición de condensación isotérmica.

Para el funcionamiento del condensador de alta temperatura (asociado a elevaciones de la alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) podrían ser ventajosas formulaciones de fluido de trabajo y lubricantes con alta estabilidad térmica (posiblemente en combinación con enfriamiento de aceite u otros enfoques de mitigación).

Para el funcionamiento del condensador de alta temperatura (asociado a elevaciones de la alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) podría ser ventajoso el uso de compresores centrífugos magnéticos (por ejemplo de tipo Danfoss-Turbocor) que no requieren el uso de lubricantes.

Para el funcionamiento del condensador de alta temperatura (asociado a elevaciones de la alta temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) también se puede requerir el uso de materiales de compresor (por

ejemplo, sellos del eje, etc.) con alta estabilidad térmica.

Las composiciones que consisten esencialmente en E-HFO-1336mzz se pueden usar en un aparato de bomba de calor en combinación con tamices moleculares para ayudar en la retirada 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 de aproximadamente 3 Angstroms, 4 Angstroms, o 5 Angstroms. Los tamices moleculares representativos incluyen MOLSIV XH-7, XH-6, XH-9 y XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL).

Composiciones de bomba de calor

Una composición para su uso en bombas de calor de alta temperatura comprende: (i) un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; y (ii) un estabilizador para evitar la degradación a temperaturas de 50°C o superiores, o (iii) un lubricante apropiado para su uso a 50°C o superiores, o tanto (ii) como (iii). Son dignas de mención las composiciones en las que el componente de fluido de trabajo consiste en E-HFO-1336mzz.

Las composiciones que comprenden E-HFO-1336mzz también pueden comprender y/o ser usadas en combinación con por lo menos un lubricante seleccionado del grupo que consiste en polialquilenglicoles, poliésteres, poliviniléteres, aceites minerales, alquilbencenos, parafinas sintéticas, naftenos sintéticos, y poli(alfa)olefinas.

Los lubricantes útiles incluyen los que son apropiados para su uso con aparatos de bomba de calor de alta temperatura. Entre estos lubricantes están los convencionalmente usados en aparatos de refrigeración por compresión de vapor que utilizan refrigerantes clorofluorocarbonados. En una realización, los lubricantes comprenden los conocidos comúnmente como "aceites minerales" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites minerales comprenden parafinas (es decir, hidrocarburos saturados de cadena de carbono lineal y ramificada), naftenos (es decir, parafinas cíclicas) y aromáticos (es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados que contienen uno o más anillos caracterizados por dobles enlaces alternos). En una realización, los lubricantes comprenden los conocidos comúnmente como "aceites sintéticos" en el campo de la lubricación de refrigeración por compresión. Los aceites sintéticos comprenden alquilarilos (es decir, alquil-alquilbencenos lineales y ramificados), parafinas sintéticas y naftenos, y poli(alfaolefinas). Los lubricantes convencionales representativos son el BVM 100 N (aceite mineral parafínico vendido por Aceites BVA) comercialmente disponible, aceite mineral nafténico disponible comercialmente de Crompton Co. con las marcas comerciales Suniso ® 3GS y Suniso ® 5GS, aceite mineral nafténico disponible comercialmente de Pennzoil con la marca comercial Sontex ® 372LT, aceite nafténico mineral disponible comercialmente de Calumet Lubricants con la marca comercial Calumet ® RO-30, alquilbencenos lineales disponibles comercialmente de Shrieve Chemicals con las marcas comerciales Zerol ® 75, Zerol ® 150 y Zerol ® 500, y HAB 22 (alquilbenceno ramificado vendido por Nippon Oil).

Los lubricantes útiles también pueden incluir aquellos que han sido diseñados para su uso con refrigerantes hidrofluorocarbonados y son miscibles con los refrigerantes de la presente invención en condiciones de funcionamiento de refrigeración por compresión y aparatos de aire acondicionado. Tales lubricantes incluyen, pero no están limitados a, ésteres de poliol (POEs), tales como Castrol ® 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenglicoles (PAG), tales como RL-488A de Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan), poli(éteres de vinilo) (PVEs), y policarbonatos (PC).

Los lubricantes se seleccionan teniendo en cuenta los requisitos de un compresor dado y el medio ambiente al que estará expuesto el lubricante.

Son dignos de mención los lubricantes de alta temperatura con estabilidad a altas temperaturas. La más alta temperatura que conseguirá la bomba de calor determinará que lubricantes se requieren. En una realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 55°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 75°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 100°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 139°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 145°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 155°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 165°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 170°C. En otra realización, el lubricante debe ser estable a temperaturas de por lo menos 200°C.

Son de particular interés los lubricantes de polialfaolefina (POA) con estabilidad hasta alrededor de 200°C y lubricantes de éster de poliol (POE) con estabilidad a temperaturas de hasta de alrededor de 200 a 220°C. También son de particular interés los lubricantes de perfluoropoliéter que tienen estabilidad a temperaturas de alrededor de 220 a alrededor de 350°C. Los lubricantes de PFPE incluyen los disponibles de DuPont (Wilmington, DE) con la marca Krytox ®, tales como la serie XHT con la estabilidad térmica de hasta de alrededor de 300 a 350°C. Otros lubricantes de PFPE incluyen los vendidos con la marca comercial Demnum TM de Daikin Industries (Japón) con estabilidad térmica de hasta de alrededor de 280 a 330°C, y disponibles de Ausimont (Milan, Italia), con las marcas comerciales Fomblin ® y Galden ® tales como las disponibles con la marca Fomblin®-Y Fomblin®-Z con la estabilidad térmica de hasta de alrededor de 220 a 260°C.

Para el funcionamiento del enfriador de fluido de trabajo de alta temperatura (asociado a elevaciones de la alta

temperatura y altas temperaturas de descarga del compresor) serán ventajosas formulaciones de fluido de trabajo (por ejemplo, E-HFO-1336mzz) y lubricantes con estabilidad térmica alta (posiblemente en combinación con refrigeración de aceite u otros enfoques de mitigación). Para el funcionamiento con elevación de alta temperatura, se puede preferir la compresión multietapa con inyección de fluido entre etapas (por ejemplo, en la que parte del refrigerante líquido que sale del condensador se expande a la presión intermedia entre etapas de compresión para des-sobrecalentar los vapores que salen de la etapa de baja compresión). En una realización, las composiciones pueden comprender además de alrededor de 0.01 por ciento en peso a alrededor de 5 por ciento en peso de un estabilizante, (por ejemplo, un eliminador de radicales libres, un eliminador de ácido o un antioxidante) para prevenir la degradación causada a altas temperaturas. Tales otros aditivos incluyen, pero no están limitados a, nitrometano, fenoles impedidos, hidroxilaminas, tioles, fosfitos, o lactonas. Son dignas de mención las composiciones en las que las composiciones comprenden de alrededor de 0.1 por ciento en peso a alrededor de 3 por ciento en peso de un estabilizante. Se pueden usar estabilizantes individuales o combinaciones.

Opcionalmente, en otra realización, se pueden añadir algunos aditivos del sistema de refrigeración, aire acondicionado o bomba de calor, según se desee, a los fluidos de trabajo como se describe aquí con el fin de mejorar el rendimiento y la estabilidad del sistema. Estos aditivos son conocidos en el campo de la refrigeración y aire acondicionado, e incluyen, pero no están limitados a, agentes anti-desgaste, lubricantes de presión extrema, inhibidores de corrosión y oxidación, desactivadores de superficie de metal, eliminadores de radicales libres, y agentes de control de espuma. En general, estos aditivos pueden estar presentes en los fluidos de trabajo en pequeñas cantidades con relación a la composición global. Se usan típicamente concentraciones de menos de alrededor de 0.1 por ciento en peso hasta tanto como de alrededor de 3 por ciento en peso de cada aditivo. Estos aditivos se seleccionan en base de los requisitos individuales del sistema. Estos aditivos incluyen miembros de la familia del triarilfosfato de aditivos de lubricidad de EP (presión extrema), tales como trifenilfosfatos butilados (BTPP), u otros ésteres de triarilfosfato alquilado, por ejemplo, Syn-O-ad 8478 de Akzo Chemicals, fosfatos de tricresilo y compuestos relacionados. Adicionalmente, los ditiofosfatos de dialquilo y metal (por ejemplo, dialquilditiofosfato de cinc (o ZDDP); Lubrizol 1375 y otros miembros de esta familia de productos químicos se pueden usar en composiciones de la presente invención. Otros aditivos antidesgaste incluyen los aceites de productos naturales y aditivos de lubricación de polihidroxilo asimétrico, tales como Synergol TMS (International Lubricants). Similarmente, se pueden emplear estabilizantes tales como antioxidantes, eliminadores de radicales libres, y captadores de agua. Los compuestos de esta categoría pueden incluir, pero no están limitados a, hidroxitolueno butilado (BHT), epóxidos, y mezclas de los mismos. Los inhibidores de corrosión incluyen el ácido dodecilsuccínico (DDSA), fosfato de amina (AP), oleilsarcosina, derivados de imidazona y sulfonatos sustituidos. Los desactivadores de superficie de metal incluyen areoxalibis(benciliden)hidrazida (CAS reg no. 6629-10-3), N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamoi)hidrazina (CAS reg no. 32687-78-8), 2,2'-oxamidobis-etil-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato) (CAS reg no. 70331-94-1), N,N'-(disalicilideno)-1,2-diaminopropano (CAS reg no. 94-91-7) y ácido etilendiaminatetracético (CAS reg no. 60-00-4) y sus sales, y mezclas de los mismos.

Son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 50°C o superiores. También son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 75°C o superiores. También son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 85°C o superiores. También son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 100°C o superiores. También son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 118°C o superiores. También son dignos de mención los estabilizantes para prevenir la degradación a temperaturas de 137°C o superiores.

Son dignos de mención los estabilizantes que comprenden por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fenoles impedidos, tiofosfatos, trifenilfosforotionatos butilados, organofosfatos o fosfitos, alquil-aril-éteres, terpenos, terpenoides, epóxidos, epóxidos fluorados, oxetanos, ácido ascórbico, tioles, lactonas, tioéteres, aminas, nitrometano, alquilsilanos, derivados de benzofenona, sulfuros de arilo, ácido diviniltereftálico, ácido difeniltereftálico, líquidos iónicos, y sus mezclas. Los compuestos estabilizantes representativos incluyen, pero no están limitados a, tocoferol; hidroquinona; t-butilhidroquinona; monotiofosfatos; y ditiofosfatos, disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza, de aquí en adelante "Ciba", con la marca comercial Irgalube® 63; ésteres de dialquiltiofosfato, disponibles comercialmente de Ciba con las marcas comerciales Irgalube® 353 y Irgalube® 350, respectivamente; trifenilfosforotionatos butilados, disponibles comercialmente de Ciba con el nombre comercial Irgalube® 232; fosfatos de amina, disponibles comercialmente de Ciba con el nombre comercial Irgalube® 349 (Ciba); fosfitos impedidos, disponibles comercialmente de Ciba como Irgafos® 168; un fosfato tal como (Tris-(di-terc-butilfenilo), disponible comercialmente de Ciba con el nombre comercial Irgafos® OPH; (fosfito de di-n-octilo), y fosfito de difenilisodecilo, disponible comercialmente de Ciba con las marcas 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-hidroximetil-oxetano, tales como OXT-101 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((fenoxi)metil)oxetano, tales como OXT-211 (Toagosei Co., Ltd); 3-etil-3-((2-etilhexiloxi)metil)oxetano, tales como OXT-212 (Toagosei Co., Ltd); ácido ascórbico; metanotiol (metilmercaptano); etanotiol (etilmercaptano); coenzima A; ácido dimercaptosuccínico (DMSA); mercaptano de pomelo ((R)-2-(4-metilciclohex-3-enil)propano-2-tiol); 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, disponible comercialmente de

- 5 Ciba con el nombre comercial Irganox ® HP-136; sulfuro de fenilo y bencilo; sulfuro de difenilo; diisopropilamina; 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo, disponible comercialmente de Ciba con el nombre comercial Irganox ® PS 802 (Ciba); 3,3'-tiopropionato de didodecilo, disponible comercialmente de Ciba con el nombre comercial Irganox ® PS 800; di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, disponible comercialmente de Ciba con el nombre comercial Tinuvin ®770; poli(succinato de N-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidilo), disponible comercialmente de Ciba con el nombre comercial Tinuvin ® 622LD (Ciba); metil-bis(amina de sebo); bis(amina de sebo); fenol-alfa-naftilamina; bis(dimetilamino)metilsilano (DMAMS); tris(trimetilsilil)silano (TTMSS); viniltrióxidosilano; viniltrimetoxisilano; 2,5-difluorobenzofenona; 2',5'-dihidroxiacetofenona; 2-aminobenzofenona; 2-clorobenzofenona; sulfuro de bencilo y fenilo; sulfuro de difenilo; sulfuro de dibencilo; líquidos iónicos; y otros.
- 10 También son dignos de mención los estabilizantes líquidos iónicos que comprenden por lo menos un líquido iónico. Los líquidos iónicos son sales orgánicas que son líquidos o tienen puntos de fusión por debajo de 100°C. En otra realización, los estabilizantes líquidos iónicos comprenden sales que contienen cationes seleccionados del grupo que consiste en piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio; y aniones seleccionados del grupo que consiste de [BF₄]-, [PF₆]-, [SbF₆]-, [CF₃SO₃]-, [HCF₂CF₂SO₃]-, [CF₃HFCCF₂SO₃]-, [HCCIFCF₂SO₃]-, [(CF₃SO₂)₂N]-, [(CF₃CF₂SO₂)₂N]-, [(CF₃SO₂)₃C]-, [CF₃CO₂]-, y F-. Los estabilizantes líquidos iónicos representativos incluyen emim BF₄ (tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio); bmim BF₄ (tetraborato de 1-butil-3-metilimidazolio); emim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio); y bmim PF₆ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), todos los cuales están disponibles de Fluka (Sigma-Aldrich).
- 15 Las composiciones de la presente invención se pueden preparar por cualquier método conveniente que incluye la mezcla o combinación de las cantidades deseadas. En una realización de esta invención, una composición se puede preparar pesando las cantidades deseadas de componente y después de ello combinándolos en un recipiente apropiado.
- 20

Ejemplos

- 25 Los conceptos descritos aquí se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de esta invención.

Ejemplo 1

Calentamiento con una bomba de calor de una sola etapa de E-HFO-1336mzz usando calor residual: T_{cond} = 85°C; T_{evap} = 30°C

- 30 La Tabla 1 resume el rendimiento esperado de una bomba de calor de una sola etapa con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo usada para proporcionar calentamiento a una temperatura de condensación de 85°C usando calor residual disponible suministrado al evaporador que funciona a 30°C. El calor liberado en el condensador se puede usar para satisfacer diversas funciones de calentamiento tales como calentamiento de locales hidrónico o secado de alimentos. El calor suministrado al evaporador puede ser procedente de una planta refrigeradora. La Tabla 1 muestra que el E-HFO-1336mzz podría permitir una bomba de calor para esta aplicación con COP atractivo para
- 35 calentamiento.

Tabla 1

Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz
T _{cond} [°C]	85
T _{evap} [°C]	30
Sobrecalentamiento del vapor [°C]	10
Subenfriamiento del líquido [°C]	0
Eficiencia del compresor	0.8
P _{cond} [kPa]	1073
Temperatura de descarga del compresor [°C]	87.24
COP _{calentamiento}	3.960
CAP _{calentamiento} [kJ/m ³]	1730

Ejemplo 2

Calentamiento con una bomba de calor de una sola etapa de E-HFO-1336mzz usando calor residual: $T_{\text{cond}} = 118^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evap}} = 65^{\circ}\text{C}$.

5 La Tabla 2 resume el rendimiento esperado de una bomba de calor de una sola etapa con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo usada para proporcionar calentamiento a una temperatura de condensación de 118°C usando calor residual disponible suministrado al evaporador que funciona a 65°C . El calor liberado en el condensador se puede usar para satisfacer diversas funciones de calentamiento de proceso. El calor suministrado al evaporador puede ser procedente de una instalación de generación de energía o una fuente geotérmica de bajo grado. La Tabla 2 muestra que el E-HFO-1336mzz podría permitir una bomba de calor para esta aplicación con un COP atractivo para
10 calentamiento. La presión del condensador permanece dentro del intervalo factible con las bombas de calor centrífugas comúnmente disponibles.

Tabla 2

Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz
$T_{\text{cond}} [^{\circ}\text{C}]$	118
$T_{\text{evap}} [^{\circ}\text{C}]$	65
Sobrecalentamiento del vapor [$^{\circ}\text{C}$]	10
Subenfriamiento del líquido [$^{\circ}\text{C}$]	0
Eficiencia del compresor	0.8
$P_{\text{cond}} [\text{kPa}]$	2174
Temperatura de descarga del compresor [$^{\circ}\text{C}$]	121.68
$\text{COP}_{\text{calentamiento}}$	3.600
$\text{CAP}_{\text{calentamiento}} [\text{kJ}/\text{m}^3]$	3263

Ejemplo 3

15 Calentamiento de agua con calor de aire de ambiente de invierno usando una bomba de calor en cascada (E-HFO-1336mzz; HFC-32) de dos etapas: $T_{\text{cond}} = 65^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evap}} = -10^{\circ}\text{C}$

El rendimiento de una bomba de calor en cascada de dos etapas usada para producir agua caliente para uso doméstico u otro servicio mediante la extracción de calor del aire ambiente frío se resume en la Tabla 3. La etapa en cascada superior usa E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo. La etapa en cascada inferior usa HFC-32 como fluido de trabajo.

20 La temperatura a la que el calor se transfiere desde la etapa en cascada inferior hasta la superior, T_{cascada} , afecta al COP para calentamiento y a la capacidad de calentamiento volumétrico de las dos etapas y, por lo tanto, afecta al COP total para el calentamiento y al coste total del equipo para un objetivo de capacidad de calentamiento global. Se puede demostrar que la maximización del COP total para el calentamiento, y por lo tanto la minimización de los costes de energía de funcionamiento se consigue cuando T_{cascada} se selecciona de modo que las dos etapas en
25 cascada tengan COPs más o menos iguales para calentamiento. A menudo se recomienda que T_{cascada} se seleccione igual al valor de la media geométrica de T_{cond} y T_{evap} :

$$T_{\text{cascada}} [^{\circ}\text{C}] = \text{sqrt} \{ (T_{\text{cond}} [^{\circ}\text{C}] + 273.15) * (T_{\text{evap}} [^{\circ}\text{C}] + 273.15) \} - 273.15 \quad (1)$$

Para $T_{\text{cond}} = 65^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{evap}} = -10^{\circ}\text{C}$, la ecuación (1) conduce a $T_{\text{cascada}} \sim 25^{\circ}\text{C}$. La minimización del coste del equipo puede requerir un valor diferente para T_{cascada} .

30

Tabla 3

Etapa en cascada superior	
Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz
$T_{\text{cond}} [^{\circ}\text{C}]$	65
$T_{\text{cascada}} [^{\circ}\text{C}]$	25
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [$^{\circ}\text{C}$]	5
Subenfriamiento del líquido [$^{\circ}\text{C}$]	0
$P_{\text{cond}} [\text{kPa}]$	654
Temperatura de descarga del compresor [$^{\circ}\text{C}$]	65.39
$\text{COP}_{\text{calentamiento—superior}}$	5.678
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—superior}} [\text{kJ}/\text{m}^3]$	1674
Etapa en cascada inferior	
Fluido de trabajo	HFC-32
$T_{\text{cascada}} [^{\circ}\text{C}]$	25
$T_{\text{evap}} [^{\circ}\text{C}]$	-10
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [$^{\circ}\text{C}$]	0
Subenfriamiento del líquido [$^{\circ}\text{C}$]	0
$P_{\text{cascada}} [\text{kPa}]$	1691
Temperatura de descarga del compresor [$^{\circ}\text{C}$]	69.45
$\text{COP}_{\text{calentamiento—inferior}}$	5.937
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—inferior}} [\text{kJ}/\text{m}^3]$	5069
$\text{COP}_{\text{calentamiento—total}}$	3.176

La Tabla 3 muestra que una bomba de calor en cascada que usa E-HFO-1336mzz en la etapa en cascada superior y HFC-32 en la etapa en cascada inferior sería capaz de producir un calentamiento a 65°C con un COP total atractivo incluso durante un día frío de invierno cuando la temperatura del aire ambiente es solo de -10°C . La presión máxima y las temperaturas de descarga del compresor están totalmente dentro de los intervalos factibles de equipo comúnmente disponible. La velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura inferior sería igual a alrededor de 30.8% de la velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura superior.

Ejemplo 4

10 Calentamiento de agua con calor de aire de ambiente en invierno o evacuado de un sistema de refrigeración que usa una bomba de calor en cascada (E-HFO-1336mzz; CO_2) de dos etapas: $T_{\text{cond}} = 65^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evap}} = -10^{\circ}\text{C}$.

15 El rendimiento de una bomba de calor en cascada de dos etapas usada para producir agua caliente para uso doméstico u otro servicio mediante la extracción de calor del aire ambiente frío se resume en la Tabla 4. La etapa en cascada superior usa E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo. La etapa en cascada inferior usa CO_2 como fluido de trabajo.

Tabla 4

Etapa en cascada superior	
Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz
T_{cond} [°C]	65
T_{cascada} [°C]	21
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [°C]	5
Subenfriamiento del líquido [°C]	0
P_{cond} [kPa]	654
Temperatura de descarga del compresor [°C]	65.22
$\text{COP}_{\text{calentamiento—superior}}$	5.094
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—superior}}$ [kJ/m ³]	1460.95
Etapa en cascada inferior	
Fluido de trabajo	CO ₂
T_{cascada} [°C]	21
T_{evap} [°C]	-10
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [°C]	0
Subenfriamiento del líquido [°C]	0
P_{cascada} [kPa]	5865
Temperatura de descarga del compresor [°C]	61.02
$\text{COP}_{\text{calentamiento—inferior}}$	5.063
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—inferior}}$ [kJ/m ³]	14813
$\text{COP}_{\text{calentamiento—total}}$	2.817

- 5 La Tabla 4 muestra que una bomba de calor en cascada que usa E-HFO-1336mzz en la etapa en cascada superior y CO₂ en la etapa en cascada inferior sería capaz de producir un calentamiento a 65°C con un COP total atractivo incluso durante un día frío de invierno cuando la temperatura de aire ambiente sólo es de -10°C. Las temperaturas de descarga del compresor están totalmente dentro de los intervalos factibles del equipo comúnmente disponible. La presión de la etapa inferior está dentro del intervalo factible de compresores de CO₂ recientemente desarrollados. El uso de CO₂ en la etapa en cascada inferior ofrece un GWP más bajo y una capacidad de calentamiento volumétrico más alta que el HFC-32. Además, el CO₂ no es inflamable mientras que el HFC-32 se clasifica como un fluido inflamable 2L según el estándar 34 de la ASHRAE.
- 10 La etapa en cascada inferior de una bomba de calor en cascada de dos etapas que funciona con CO₂ como fluido de trabajo podría proporcionar refrigeración mientras que la etapa superior que funciona con E-HFO-1336mzz podría simultáneamente proporcionar calentamiento. La velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura inferior sería igual a alrededor de 47.2% de la velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura superior.
- 15 Ejemplo 5

Calentamiento de agua con calor del aire ambiente de invierno usando una bomba de calor en cascada (E-HFO-1336mzz; HFO-1234yf/HFC-134a) de dos etapas: $T_{\text{cond}} = 65^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evap}} = -10^{\circ}\text{C}$

El rendimiento de una bomba de calor en cascada de dos etapas usada para producir agua caliente para el uso doméstico u otro servicio mediante la extracción de calor del aire ambiente frío se resume en la Tabla 5. La etapa en

cascada superior usa E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo. La etapa en cascada inferior usa una mezcla azeotrópica no inflamable que contiene 55 por ciento en peso de HFO-1234yf y HFC-134a como fluido de trabajo.

Tabla 5

Etapa en cascada superior	
Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz
T_{cond} [°C]	65
T_{cascada} [°C]	25
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [°C]	5
Subenfriamiento del líquido [°C]	0
P_{cond} [kPa]	654
Temperatura de descarga del compresor [°C]	65.39
$\text{COP}_{\text{calentamiento—superior}}$	5.678
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—superior}}$ [kJ/m ³]	1674
Etapa en cascada inferior	
Fluido de trabajo	HFO-1234yf/HFC-134a (55/45% en peso)
T_{cascada} [°C]	25
T_{evap} [°C]	-10
Eficiencia del compresor	0.8
Sobrecalentamiento del vapor [°C]	0
Subenfriamiento del líquido [°C]	0
P_{cascada} [kPa]	709
Temperatura de descarga del compresor [°C]	31.28
$\text{COP}_{\text{calentamiento—inferior}}$	5.998
$\text{CAP}_{\text{calentamiento—inferior}}$ [kJ/m ³]	1980.48
$\text{COP}_{\text{calentamiento—total}}$	3.190

- 5 La Tabla 5 muestra que una bomba de calor en cascada que usa E-HFO-1336mzz en la etapa en cascada superior y una mezcla de 55 por ciento en peso/45 por ciento en peso de HFO-1234yf/HFC-134a en la etapa en cascada inferior sería capaz de producir calentamiento a 65°C con un COP total atractivo incluso durante un día frío de invierno cuando la temperatura del aire ambiente sólo es de -10°C. La presión máxima y las temperaturas de descarga del compresor están totalmente dentro de los intervalos factibles de equipo comúnmente disponible. La velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura inferior sería igual a 10 alrededor de 60.6% de la velocidad de flujo de masa del fluido de trabajo en la etapa en cascada de temperatura superior.

Ejemplo 6

Estabilidad química de E-HFO-1336mzz a altas temperaturas

- 15 La estabilidad química de E-HFO-1336mzz en presencia de metales se ensayó según la metodología de ensayo en tubo sellado del estándar 97-2007 de ANSI/ASHRAE. El material de E-HFO-1336mzz usado en los ensayos de tubo sellado no contenía prácticamente nada de agua o aire. Los tubos de vidrio sellados, que contiene cada uno tres probetas metálicas de acero, cobre y aluminio sumergidas en E-HFO-1336mzz, se envejecieron en un horno calentado a 175°C, 225°C y 250°C durante 14 días. La inspección visual de los tubos después del envejecimiento térmico indicaba líquidos claros sin ninguna decoloración u otro deterioro visible del fluido. La concentración de ion

5 fluoruro en las muestras de líquido envejecidas, medida mediante cromatografía iónica, estaba por debajo del límite de detección (3 ppm) incluso después de dos semanas de envejecimiento a 250°C. La concentración de ion fluoruro puede ser interpretada como un indicador del grado de degradación del E-HFO-1336mzz. Por lo tanto, la degradación del E-HFO-1336mzz era mínima. Los análisis de cromatografía de gases (GC) de las muestras de E-HFO-1336mzz después del envejecimiento durante 14 días a 175°C, 225°C y 250°C indicaban una conversión química despreciable del E-HFO-1336mzz y una formación despreciable de nuevos compuestos.

Ejemplo 7

Procedimiento de calentamiento con una bomba de calor transcrito que usa E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo: $T_{\text{enfriador}} = 150^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evaporador}} = 125^{\circ}\text{C}$

10 El ejemplo 6 estableció que el E-HFO-1336mzz permaneció químicamente estable a temperaturas sustancialmente más altas que su temperatura crítica (137.7°C). Por lo tanto, el E-HFO-1336mzz podría permitir bombas de calor transcrito que podrían suministrar calentamiento a temperaturas más altas que las factibles con bombas de calor subcrítico que funcionan con E-HFO-1336mzz.

15 Este ejemplo resume el rendimiento esperado de una bomba de calor transcrito que funciona con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo. Se proporciona calor al evaporador que funciona a $T_{\text{evap}} = 125^{\circ}\text{C}$ y un sobrecalentamiento del vapor de 20K. El enfriador de fluido supercrítico se hace funcionar a una presión de 4 MPa y una temperatura de salida de $T_{\text{enfriador}} = 150^{\circ}\text{C}$. La eficiencia del compresor se especifica como 0.7. La temperatura de descarga del compresor sería 170.2°C. El E-HFO-1336mzz permanecería químicamente estable a 170.2°C. Sin embargo, tales altas temperaturas de descarga del compresor requerirían lubricantes y materiales de construcción del compresor apropiados. El rendimiento del ciclo sería atractivo: el COP para el calentamiento sería 4.983 y la capacidad de calentamiento volumétrico sería 7953.7 kJ/m³.

Ejemplo 8

Reemplazo de HFC-245fa por E-HFO-1336mzz en una bomba de calor de alta temperatura de una sola etapa: $T_{\text{cond}} = 118^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{evap}} = 65^{\circ}\text{C}$

25 La tabla 6 compara el rendimiento esperado de una bomba de calor de una sola etapa con E-HFO-1336mzz como fluido de trabajo con HFC-245fa. La bomba de calor se usa para proporcionar calentamiento a una temperatura de condensación de 118°C usando calor residual disponible suministrado al evaporador que funciona a 65°C. El calor liberado en el condensador se puede usar para satisfacer las funciones de calentamiento de varios procedimientos. El calor suministrado al evaporador puede ser procedente de una fuente geotérmica de bajo grado. La Tabla 6 muestra que el E-HFO-1336mzz sería un reemplazo casi de sustitución directa para el HFC-245fa.

Tabla 6

Fluido de trabajo	E-HFO-1336mzz	HFC-245fa
$T_{\text{cond}} [^{\circ}\text{C}]$	118	118
$T_{\text{evap}} [^{\circ}\text{C}]$	65	65
Sobrecalentamiento del vapor [$^{\circ}\text{C}$]	10	10
Subenfriamiento del líquido [$^{\circ}\text{C}$]	20	20
Eficiencia del compresor	0.8	0.8
$P_{\text{cond}} [\text{kPa}]$	2174	1853
Temperatura de descarga del compresor [$^{\circ}\text{C}$]	121.68	120.28
$\text{COP}_{\text{calentamiento}}$	5.215	5.409
$\text{CAP}_{\text{calentamiento}} [\text{kJ}/\text{m}^3]$	4726.5	4265.9

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir calentamiento en una bomba de calor que comprende:
 5 extraer calor de un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz, en un intercambiador de calor, produciendo por ello un fluido de trabajo enfriado; en el que la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura y el intercambiador de calor funciona a una temperatura por encima de alrededor de 50°C.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el intercambiador de calor se selecciona del grupo que consiste en un enfriador de fluido de trabajo supercrítico y un condensador.
3. El método de 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 hasta un cuerpo a calentar.
 10
4. El método de la reivindicación 1, que comprende además expandir el fluido de trabajo y a continuación calentar el fluido de trabajo en un segundo intercambiador de calor para producir un fluido de trabajo calentado.
5. Un método para producir calentamiento en una bomba de calor, en el que se intercambia calor entre por lo menos dos etapas dispuestas en una configuración en cascada, que comprende:
 15 absorber calor a una temperatura inferior seleccionada en un primer fluido de trabajo en una primera etapa en cascada y transferir este calor a un segundo fluido de trabajo de una segunda etapa en cascada que suministra calor a una temperatura más alta; en el que el segundo fluido de trabajo consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.
6. Un aparato de bomba de calor que comprende un calentador de fluido de trabajo, compresor, enfriador de fluido de trabajo y dispositivo de expansión, en el que dicho aparato contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que la bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura y el intercambiador de calor funciona a una temperatura por encima de alrededor de 50°C.
 20
7. El aparato de bomba de calor de la reivindicación 6 que tiene por lo menos dos etapas dispuestas como un sistema en cascada, haciendo circular en cada etapa un fluido de trabajo a través del mismo, en el que el calor se transfiere a una etapa en cascada final desde la etapa en cascada anterior y en el que el fluido de trabajo de la etapa final consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.
 25
8. Teniendo el aparato de bomba de calor de la reivindicación 7 por lo menos dos etapas dispuestas como un sistema en cascada, haciendo circular en cada etapa un fluido de trabajo a través del mismo que comprende:
 - (a) un primer dispositivo de expansión para reducir la presión y temperatura de un primer fluido de trabajo líquido;
 - 30 (b) un calentador de fluido de trabajo que tiene una entrada y una salida, en el que el primer fluido de trabajo del primer dispositivo de expansión entra en el calentador de fluido de trabajo a través de la entrada del calentador de fluido de trabajo y se calienta en el calentador de fluido de trabajo para formar un primer fluido de trabajo calentado, y circula hasta la salida del calentador de fluido de trabajo;
 - 35 (c) un primer compresor que tiene una entrada y una salida, en el que el primer vapor de fluido de trabajo calentado del calentador de fluido de trabajo circula a la entrada del primer compresor y se comprime, incrementando por ello la presión y la temperatura del primer fluido de trabajo calentado produciendo el primer fluido de trabajo calentado comprimido, y el primer fluido de trabajo calentado comprimido circula hasta la salida del primer compresor;
 - (d) un sistema de intercambiador de calor en cascada que tiene:
 - 40 (i) una primera entrada y una primera salida, en el que el primer fluido de trabajo calentado circula desde la primera entrada hasta la primera salida y se enfría en el sistema intercambiador de calor para formar un primer fluido de trabajo enfriado, evacuando por ello calor, y
 - (ii) una segunda entrada y una segunda salida, en el que un segundo fluido de trabajo circula desde la segunda entrada hasta la segunda salida y absorbe el calor evacuado por el primer fluido de trabajo y forma un segundo fluido de trabajo calentado;
 - 45 (e) un segundo compresor que tiene una entrada y una salida, en el que el segundo fluido de trabajo calentado del sistema intercambiador de calor en cascada se introduce dentro del compresor y se comprime, incrementando por ello la presión y la temperatura del segundo fluido de trabajo calentado;
 - 50 (f) un enfriador de fluido de trabajo que tiene una entrada y una salida para hacer circular el segundo fluido de trabajo calentado a través de él y para enfriar el segundo fluido de trabajo calentado del segundo compresor para formar un segundo fluido de trabajo enfriado, suministrando por ello calor, en el que el segundo fluido de trabajo enfriado sale del enfriador de fluido de trabajo a través de la salida; y

(g) un segundo dispositivo de expansión para reducir la presión y temperatura del segundo fluido de trabajo enfriado que sale del enfriador de fluido de trabajo y entra en la segunda entrada del sistema de intercambiador de calor en cascada;

en el que el segundo fluido de trabajo consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz.

5 9. El aparato de bomba de calor de la reivindicación 8, en el que el primer fluido de trabajo comprende por lo menos una fluoroolefina seleccionada del grupo que consiste en HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, y HFC-1243zf; o por lo menos un fluoroalcano seleccionado del grupo que consiste en HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea y HFC-227ea; o por lo menos un fluido de trabajo seleccionado de hidrocarburos, NH₃, CO₂ o N₂O.

10 10. Un método para reemplazar CFC-12, CFC-114, HCFC-124, HCFC-22, HFC-134a, HFC-236fa, HFC-245fa, hidrocarburos, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze, HFO-1243zf o mezclas que contienen HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, Z-HFO-1234ze o HFO-1243zf como fluido de trabajo en una bomba de calor o refrigerador diseñado para dicho fluido de trabajo que comprende proporcionar un fluido de trabajo de reemplazo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que dicha bomba de calor es una bomba de calor de alta temperatura que tiene un enfriador de fluido de trabajo o una temperatura de funcionamiento del condensador por encima de alrededor de 50°C.

15 11. El método de la reivindicación 10, en el que el fluido de trabajo que se reemplaza es HFC-236fa, HCFC-124, HFC-134a o CFC-12, HCFC-22, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf o mezclas que contienen HFO-1234yf o E-HFO-1234ze o HFO-1243zf y en el que la temperatura de condensación máxima factible se incrementa por encima de la alcanzable con dicho fluido de trabajo reemplazado.

20 12. El método de la reivindicación 11, en el que la temperatura de condensación máxima factible se incrementa hasta aproximadamente 118°C.

25 13. El método de la reivindicación 11, en el que el refrigerador diseñado para dicho fluido de trabajo se convierte en una bomba de calor.

30 14. Un método para suministrar calentamiento y enfriamiento simultáneos en un sistema de bomba de calor en cascada que comprende proporcionar una etapa en cascada de baja temperatura que contiene un fluido de trabajo seleccionado del grupo que consiste en NH₃, CO₂, N₂O, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-227ea, HFC-227ca, HFC-245cb, HFC-236fa, HFC-236ea, HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1243zf, E-HFO-1234ye, HFO-1336yf, HFO-1243yf, Z-HFO-1234ze, HCFO-1233xf, HFC-134a, HFC-134, HFC-161, HFC-152a, hidrocarburos y mezclas de los mismos; y proporcionar una etapa en cascada de alta temperatura que contiene un fluido de trabajo que consiste esencialmente en E-HFO-1336mzz; en el que dicha etapa en cascada de baja temperatura y dicha etapa en cascada de alta temperatura están en contacto térmico.

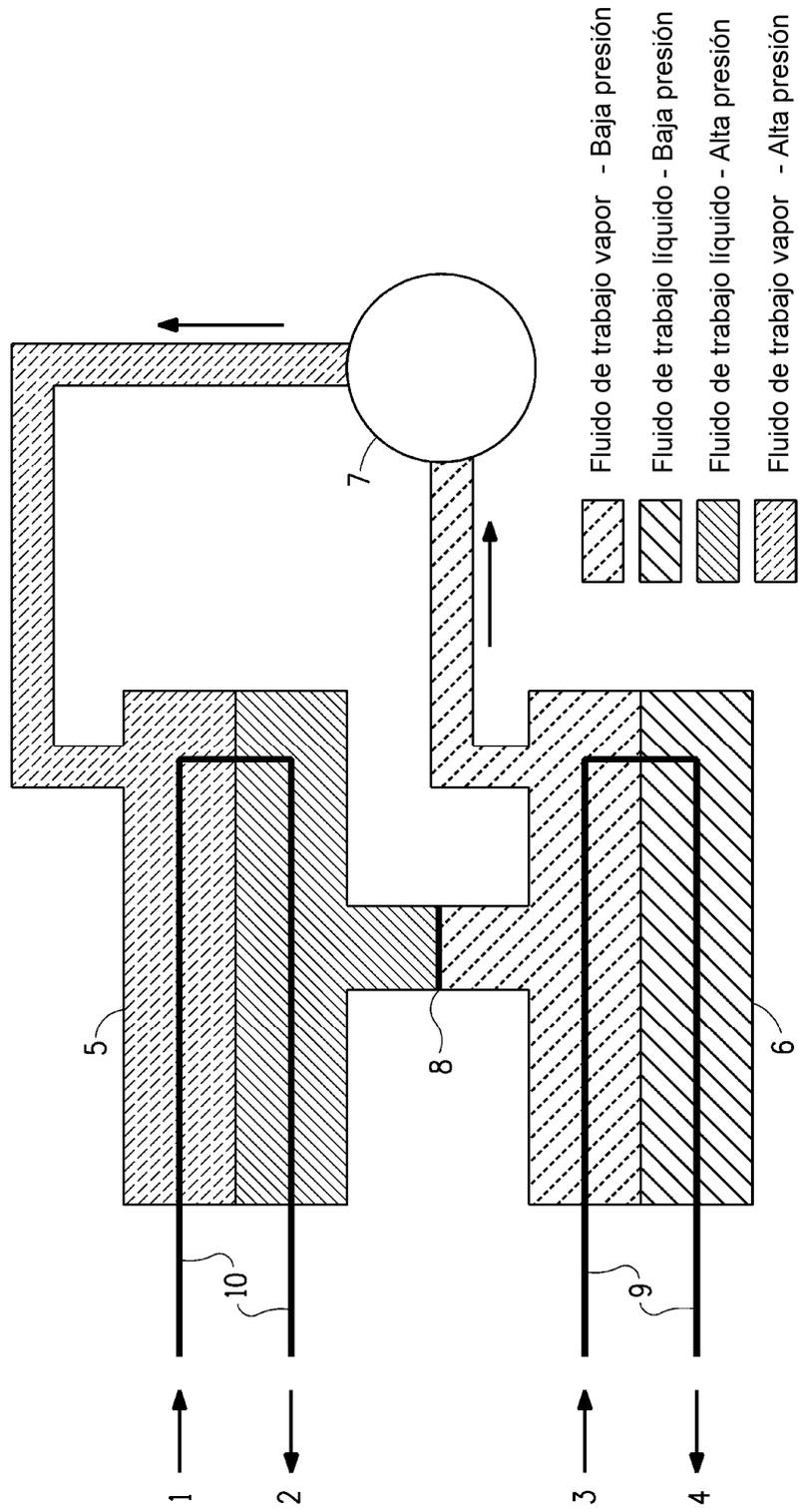


FIG. 1

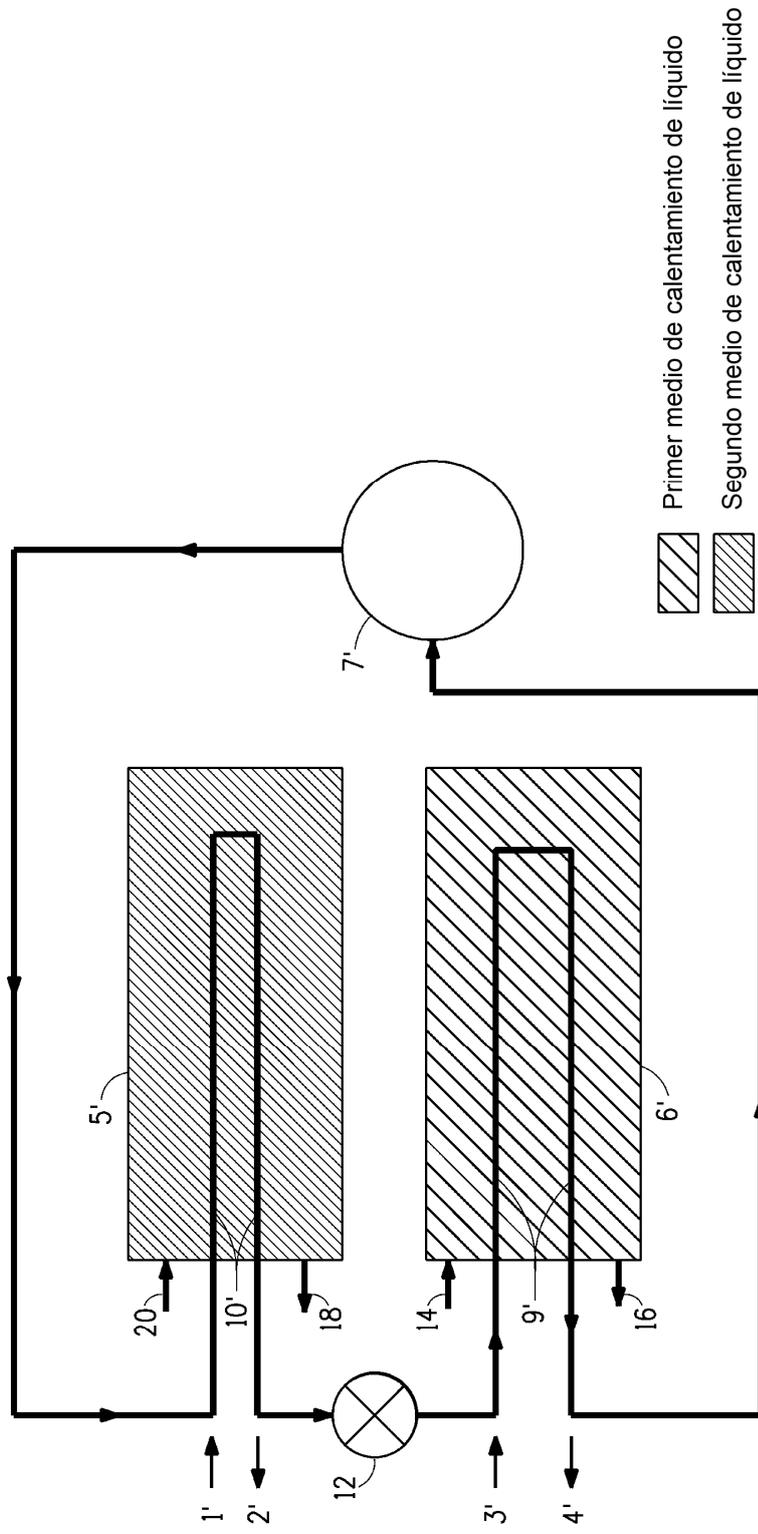


FIG. 2

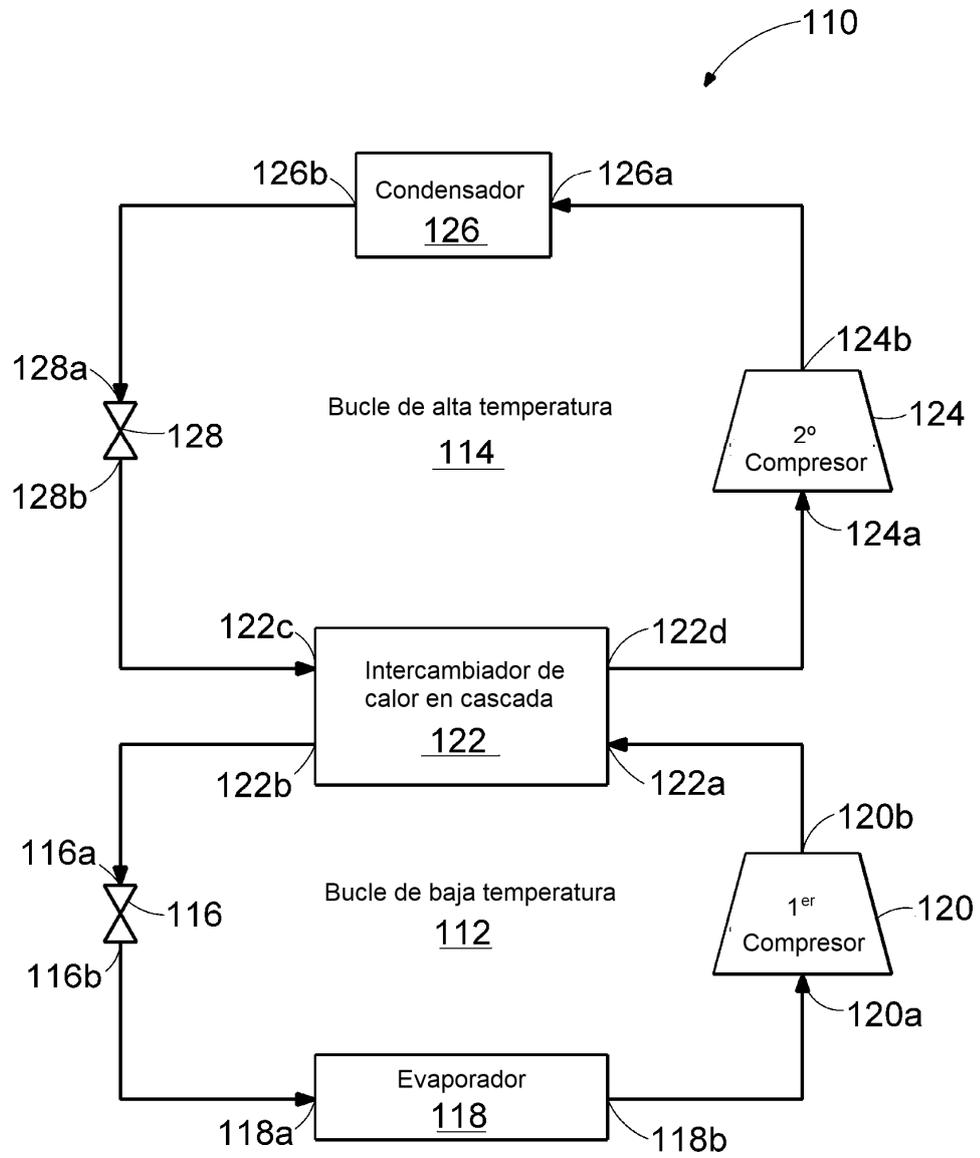


FIG. 3