



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

1 Número de publicación: $2\ 355\ 958$

(51) Int. Cl.:

B01J 20/32 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

F28F 23/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 07786669 .7
- 96 Fecha de presentación : **13.08.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 2049248 97 Fecha de publicación de la solicitud: 22.04.2009
- (54) Título: Adsorbente y su uso en acumuladores de calor y bombas de calor o máquinas frigoríficas.
- (30) Prioridad: **11.08.2006 DE 10 2006 037 528** 18.09.2006 DE 10 2006 043 672
- Titular/es: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V. Hansastrasse 27C 80686 München, DE Technische Universität Dortmund
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 01.04.2011
- (72) Inventor/es: Brovchenko, Ivan; Oleinikova, Alla; Geiger, Alfons y Schmidt, Ferdinand
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 01.04.2011
- (74) Agente: Carpintero López, Mario

ES 2 355 958 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

La invención se refiere a un adsorbente con una estructura de soporte porosa cuyas paredes porosas están recubiertas de un material que muestra un cambio reversible inducido por la temperatura de las propiedades de humectación de comportamiento hidrófilo a hidrófobo, aumentando la hidrofobia al aumentar la temperatura. El adsorbente según la invención se usa en acumuladores de calor y bombas de calor, así como en máquinas frigoríficas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Los acumuladores de calor por adsorción ofrecen la posibilidad de una acumulación de calor casi libre de pérdidas, especialmente en el intervalo de temperatura de hasta 250 °C, durante largos periodos de tiempo. Una necesidad de tales acumuladores de calor a largo plazo radica especialmente en relación con la calefacción solar térmica de edificios en regiones de la Tierra con fuerte oscilación estacional de la radiación solar, es decir, en todas las regiones alejadas del ecuador. Aquí, el mayor suministro de calor solar en el transcurso del año a partir de colectores térmicos se produce en el verano, pero la demanda de calor de calefacción principalmente en el invierno. En el sentido del diseño de un suministro de energía duradero que se basa cada vez más en fuentes de energía renovables, se desea la acumulación de calor estacional para la calefacción de edificios y es un requisito previo para conseguir altas proporciones de cobertura solar en la calefacción solar térmica de edificios.

La acumulación de calor en el intervalo de temperatura de hasta 250 °C también es un asunto importante para muchas otras aplicaciones. Así, por ejemplo, en la producción de electricidad descentralizada en plantas con acoplamiento termoenergético (KWK) normalmente existe el problema de diferentes perfiles de necesidad temporales de electricidad y calor. Para poder operar estas plantas produciendo energía y pudiendo aprovechar el calor generado, este calor debe almacenarse temporalmente hasta que se consuma. Para esto se necesitan acumuladores de calor con alta densidad de energía y alta eficiencia, es decir, bajas pérdidas de calor.

Una variante conocida por el estado de la técnica se basa en que la dependencia de la temperatura de la absorción de agua en materiales porosos se aprovecha para la acumulación de calor. No obstante, a este respecto, además de condiciones de presión inadecuadas, una evolución de la temperatura plana de las isóbaras de adsorción representa una limitación esencial para la aplicación industrial de esta variante. La causa para esto es la difuminación de la transición de condensación capilar/evaporación capilar, es decir, una transición de fase líquido-gas dentro de los poros debida a una amplia distribución de tamaño de poro y a una alta heterogeneidad de la superficie porosa. Esto conduce además a que la condensación capilar o evaporación capilar tenga lugar a temperaturas y presiones que dependen fuertemente del tamaño de poro.

Para la aplicación en bombas de calor y máquinas frigoríficas por adsorción las exigencias al adsorbente son comparables a las existentes para los acumuladores de calor. Aquí también se desea, en comparación con adsorbentes conocidos por el estado de la técnica, una mayor conversión de carga en un estrecho intervalo de temperatura (a presión constante).

En el documento US 2003/0153457 Al se da a conocer un adsorbente que presenta un material adsorbente y una cubierta porosa, conteniendo la cubierta polímeros.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar adsorbentes que no presentaran estas desventajas conocidas por el estado de la técnica y que hicieran posible una transición de fase líquido-gas inducida por la temperatura en un estrecho intervalo de temperatura y presión. Para la aplicación en bombas de calor y máquinas frigoríficas por adsorción se proporcionarán además adsorbentes que hagan posible simplificaciones constructivas de las máquinas y permitan especialmente prescindir del condensador como componente separado.

Este objetivo se alcanza mediante el adsorbente con las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones 14 y 17 se mencionan usos según la invención. Las otras reivindicaciones dependientes muestran variantes ventajosas.

Según la invención se proporciona un adsorbente que presenta una estructura de soporte porosa, estando las paredes porosas recubiertas de al menos un polímero, oligómero y/o mezclas de los mismos. El recubrimiento hace posible a este respecto un cambio reversible inducido por la temperatura de las propiedades de humectación de comportamiento hidrófilo a hidrófobo, aumentando la hidrofobia al aumentar la temperatura.

La posibilidad de cambiar la hidrofilia o la hidrofobia de las paredes porosas abre un camino para una condensación y evaporación controladas de agua en materiales porosos. El cambio de las propiedades de humectación de las paredes porosas puede conseguirse mediante tratamiento químico, mediante radiación y mediante variación de la temperatura. Esto último puede alcanzarse dotando a las superficies de una delgada película de recubrimiento según la invención que al aumentar la temperatura muestra una transición reversible que cambia las propiedades de la superficie de hidrófilas a hidrófobas.

El adsorbente según la invención muestra un cambio repentino del ángulo de contacto de una gota de agua que se encuentra encima cuando se supera una temperatura definida. Si se alcanza un ángulo de contacto de aproximadamente 90°, entonces se realiza el cambio de condensación capilar a evaporación capilar.

El adsorbente según la invención destaca en comparación con los materiales conocidos por el estado de la

técnica especialmente porque la transición de fase líquido-gas transcurre en los poros sincrónicamente en un estrecho intervalo de temperatura y presión a pesar de los diferentes tamaños de poro.

El adsorbente según la invención hace posible una absorción y emisión de calor eficiente en un estrecho intervalo de temperatura y presión técnicamente ventajoso mediante el aprovechamiento de la transición de fase líquidogas en materiales porosos suficientemente duros. La posición de la repentina transición de condensación/evaporación capilar con respecto a la temperatura y la presión puede ajustarse mediante una elección correspondiente del material de recubrimiento.

5

10

15

25

30

35

45

50

Mediante la superficie modificable de las paredes porosas al aumentar la temperatura del comportamiento hidrófilo a hidrófobo se consigue el vaciado de los poros ya a una temperatura de calentamiento más baja y, por tanto, un menor salto de temperatura. Aquí también puede ajustarse la temperatura del vaciado mediante la elección del material de recubrimiento.

Otra ventaja importante es que el efecto de los acumuladores de calor en el adsorbente según la invención se basa esencialmente en la entalpía de condensación y no en la energía de interacción con las paredes porosas.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el recubrimiento de las paredes porosas contiene al menos un polímero LCST. Éste se selecciona con especial preferencia del grupo constituido por poli(met)acrilamidas N-sustituidas, poli(N-vinilcaprolactama), poli(óxidos de alquileno), polialquilenglicoles, poli(éteres vinilalquílicos), hidroxialquilcelulosas, así como sus copolímeros o mezclas.

En otra forma de realización preferida, el recubrimiento contiene al menos un biopolímero desnaturalizable, especialmente del grupo de los péptidos.

El material de recubrimiento puede elegirse de forma que la hidrofobia aumente continuamente al aumentar la temperatura. Pero igualmente también es posible que la hidrofobia ascienda repentinamente en un estrecho intervalo de temperatura.

El espesor de capa del recubrimiento depende fuertemente del material de recubrimiento usado. El espesor de capa se determina a este respecto mediante las cadenas de polímeros u oligómeros usadas. Mediante la hidratación puede aumentarse el espesor de capa aproximadamente en un factor de 2. El espesor de capa mínimo se encuentra a este respecto en el estado seco, es decir, anhidro a 15 Å (= 15·10⁻¹⁰ m), por ejemplo, en el caso que se utilicen péptidos pequeños como material de recubrimiento. El espesor de capa máximo se limita por el tamaño de poro del material de soporte usado. Por tanto, el espesor de capa superior se encuentra a 200 Å (= 200 · 10⁻¹⁰ m).

La estructura de soporte puede seleccionarse preferiblemente del grupo de vidrios de sílice porosos o carbonos porosos como, por ejemplo, carbón activo. El tamaño de poro medio del material de soporte estará en un intervalo que haga posible un volumen de poro suficiente después del recubrimiento. Por tanto, el tamaño medio de poro ascenderá a al menos 50 Å (= $50 \cdot 10^{-10}$ m). Esto no excluye que poros con diámetros más pequeños también estén presentes en la estructura de soporte que, sin embargo, luego no están disponibles para una incorporación de agua. Un límite superior del tamaño medio de poro se encuentra a 2000 Å (= $2000 \cdot 10^{-10}$ m), ya que por encima de este tamaño de poro se producen problemas en la evaporación debido a la metaestabilidad, de manera que el proceso de evaporación exige demasiado tiempo.

La porosidad de la estructura de soporte deberá ser lo más alta posible. Para estructuras de soporte usuales, como vidrios de sílice o carbonos activos, ésta se encuentra en un intervalo de 0,2 a 0,6 cm³/g.

La superficie específica de la estructura de soporte se encuentra preferiblemente en un intervalo de 100 a 1000 40 m²/g.

El adsorbente según la invención se usa en acumuladores de calor, especialmente para la adsorción de agua.

Igualmente, el adsorbente según la invención se usa en bombas de calor y máquinas frigoríficas. En estas aplicaciones, el adsorbente según la invención ofrece la gran ventaja que por encima de una temperatura umbral el adsorbente es hidrófobo y así ya no se necesita un salto de temperatura para la desorción. La condensación pueden entonces realizarse directamente en la superficie del adsorbente y el calor de condensación se introduce directamente de nuevo al proceso de desorción de manera que ya no es necesario ningún condensador como componente separado. De esta manera se reduce la complejidad de la planta y son posibles circuitos hidráulicos más sencillos, así como un control de operación simplificado (especialmente en plantas con varios adsorbentes).

El objeto según la invención se explicará más detalladamente mediante las siguientes figuras sin pretender que ésta se limite a las formas de realización especiales aquí mostradas.

La Fig. 1 muestra mediante un diagrama la dependencia de la presión de vapor del agua de la temperatura en adsorbentes conocidos por el estado de la técnica.

La Fig. 2 muestra mediante un diagrama la dependencia de la presión de vapor del agua de la temperatura de

adsorbentes según la invención.

La Fig. 3 muestra un diagrama de fases μ-T de agua a granel y agua en poros cilíndricos.

La Fig. 4 muestra un diagrama que muestra una transición de fase gas-líquido en dos poros de diferente hidrofilia.

- Mediante la Fig. 1 se muestra la presión de vapor del agua con materiales porosos conocidos por el estado de la técnica en función de la temperatura. A este respecto significan:
 - 1 agua a granel
 - 2 agua en poros grandes
 - 3 agua en poros pequeños
- distribución del tamaño de poro
 - 5 intervalo de trabajo

Los materiales poseen a este respecto una hidrofilia independiente de la temperatura de las paredes porosas. Los poros se llenan con el líquido cuando éstos están en equilibrio con vapor saturado de agua a granel. Un secado de los poros mediante calentamiento, es decir, un movimiento en el diagrama de izquierda a derecha, sólo puede realizarse a presiones por debajo de la presión de vapor del líquido a granel. Esto se ilustra mediante el intervalo rayado en el diagrama. La transición de líquido-vapor está aquí muy extendida debido de la amplia distribución del tamaño de poro en materiales reales. Esto limita la aplicabilidad de materiales porosas para la acumulación de calor.

En la Fig. 2 se representa un diagrama correspondiente a la Fig. 1 para un adsorbente según la invención. Aquí significa:

20 6 agua a granel

15

25

30

35

40

45

50

- 7 poros grandes
- 8 poros pequeños
- 9 poros grandes hidrófobos
- 10 poros grandes hidrófilos

Esto muestra una hidrofobia creciente al aumentar la temperatura. En la Fig. 2 esto se aprecia en que el potencial químico del agua en los poros del adsorbente con el recubrimiento hidrófilo/hidrófobo a partir de una determinada temperatura es mayor que el potencial químico de agua líquida (como fase a granel) a la misma temperatura. Las moléculas de agua forman entonces preferiblemente gotas de agua fuera del adsorbente y no permanecen en los poros del adsorbente. Los poros están llenos a bajas temperaturas y a la presión de vapor de saturación del líquido a granel hasta que la interacción entre el agua y la pared porosa supere en el calentamiento un valor umbral. En el presente diagrama, este valor umbral es a aproximadamente 350 K (~77 °C). El valor umbral U_C de la profundidad del potencial se encuentra a -1 kcal/mol, lo que se corresponde con una hidrofobia superficial entre aquellas de carbono e hidrocarburos. Un vaciado de los poros puede conseguirse mediante calentamiento a la presión de vapor de saturación o inferior, es decir, en el presente caso mediante un calentamiento de éstos a 350K (~77 °C). Cuando U alcanza el valor umbral, casi al mismo tiempo en los poros de todos los tamaño empieza una transición súbita de fase líquido-gas.

El fenómeno representado en la Fig. 2 y previamente descrito significa para la aplicación del adsorbente en máquinas frigoríficas que el vapor que sale del adsorbente todavía se condensaría dentro del adsorbente. Si esto se produce va en la superficie del adsorbente que puede presentarse como gránulo o como capa, por ejemplo, sobre una superficie de intercambiador de calor, el calor de condensación se introduce directamente de nuevo al adsorbente, es decir, se reduce fuertemente la cantidad de calor que debe introducirse por el intercambiador de calor para la desorción. Entonces, en adsorbentes con transición hidrófila/hidrófoba, el salto de temperatura necesario para la desorción es 0, es decir, la desorción y la condensación se realizan al mismo nivel de temperatura, por lo que el calor de condensación puede aprovecharse directamente para la desorción. Sin embargo, durante la absorción a temperatura más baja puede usarse una cierta diferencia de temperatura ya que el adsorbente es hidrófilo a temperatura más baja y así conduce a una reducción de la presión de vapor en comparación con el aqua a granel. En cuanto al balance de energía de una máquina frigorífica usando el adsorbente según la invención, puede comprobarse que como corriente de calor al nivel de temperatura medio, es decir, desde el sistema hacia afuera, tan sólo existe el calor de adsorción. Esta cantidad de calor debe corresponderse con la suma del calor de evaporación y el calor de desorción que fluyen en el sistema. Como el calor de desorción es muy bajo debido al calor de condensación que queda en el adsorbente, puede alcanzarse así una eficacia muy alta (COP). Ésta se encuentra claramente más próxima a la COP del proceso de Carnot que para los adsorbentes conocidos por el estado de la técnica.

En cuanto a máquinas refrigerantes también son de gran importancia las cantidades de calor que deben invertirse o liberarse en un calentamiento y enfriamiento isostéricos. En el calentamiento isostérico se realiza una transición de fase del adsorbente según la invención, es decir, las cadenas de moléculas colapsan y se agrupan. Esto conduce a una alta capacidad de calor efectiva del adsorbente, es decir, el calor "sensible" que presenta una entalpía de cambio de fase, pero no la entalpía de sorción, es claramente mayor que la habitual. Esto conduce además a que una máquina frigorífica con el adsorbente según la invención puede renunciar a un condensador de manera que en los refrigeradores de retorno tan sólo deba disiparse el calor de adsorción. Entonces, esto trae consigo la ventaja que el circuito hidráulico y el control de la operación de una máquina frigorífica puede simplificarse claramente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

En la Fig. 3 se representa un diagrama de fases μ-T de agua a granel y agua en poros cilíndricos que se obtuvieron a partir de cálculos de simulación.

En el equilibrio con agua a granel a la presión de vapor de saturación, los poros de tipo carbono representados por los puntos por debajo de la línea continua se llenan con líquido, mientras que los poros hidrófobos representados por los puntos por encima de la línea continua están llenos de vapor de agua. La línea continua especifica el potencial químico del agua a granel en la línea de equilibrio. Los puntos muestran el potencial químico del agua en el equilibrio de fase líquido-gas en distintos poros cilíndricos.

En el equilibrio con vapor de agua a la presión de vapor de saturación del líquido a granel, los poros de tipo carbono (U = -1,9 kcal/mol) están llenos de líquido, los poros de hidrocarburo (U = -0,4 kcal/mol) de vapor de agua. Si la hidrofobia de las paredes porosas aumenta con la temperatura, el líquido se evapora en los poros por una transición de fase. Esto hace que la profundidad del potencial de interacción de la pared de agua U cambie de -1,9 a -0,4 kcal/mol.

La Fig. 4 muestra mediante un diagrama la transición de fase gas-líquido en dos poros de diferente hidrofilia. Las líneas aquí representadas designan las isotermas de adsorción. La transición se produce a p = p₀ cuando el potencial químico U₀ asciende a aproximadamente -1,0 kcal/mol.

Las Figuras 3 y 4 aclaran el siguiente fenómeno. Si la hidrofilia de las paredes porosas aumenta al aumentar la temperatura y las fuerzas de interacción con las moléculas de agua se encuentran por debajo de -1 kcal/mol, simultáneamente empezará una evaporación capilar en los poros de todos los tamaños. Un comportamiento sincrónico tal puede alcanzarse mediante el recubrimiento de las paredes porosas con materiales modificables por la temperatura. Tales materiales de recubrimiento pueden encontrarse entre las sustancias que en disolución acuosa muestran un comportamiento de disgregación inducido por la temperatura ya que en el uso de éstos como material de recubrimiento también puede esperarse un aumento de la hidrofobia inducido por la temperatura, lo que puede apreciarse, por ejemplo, en un ángulo de contacto de gotas de agua dependiente de la temperatura sobre superficies recubiertas planas. Un material que es especialmente adecuado en este contexto es PNiPAM. Pero para esto también pueden usarse preferiblemente distintos copolímeros de bloque.

En cuanto a una máquina frigorífica, la baja diferencia de temperatura puede representar un problema. En la Fig. 4 se muestra el transcurso de la carga con respecto a la presión de vapor relativa para un poro cilíndrico hidrófilo y uno hidrófobo. El poro hidrófobo se carga primero a una presión de vapor relativa superior a 1, lo que conduce a una evaporación y condensación capilar sobre la superficie del adsorbente. El poro hidrófilo se carga en este ejemplo en la Fig. 4 a una presión de vapor relativa de aproximadamente 0,55. Esto se corresponde con una diferencia de temperatura máxima de 10 a 13 K (°C). Para poder realizar diferencias de temperatura lo más grandes posibles, la capa de polímero que cambia de hidrófila/hidrófoba se modifica de forma que la condensación capilar en el estado hidrófobo se realice a una presión de vapor relativa a ser posible justo por encima de 1, es decir, sólo muestra comportamiento ligeramente hidrófobo, y la condensación capilar en el estado hidrófilo ya se realiza a presión de vapor relativa a ser posible baja. Si la diferencia de temperatura sigue siendo demasiado pequeña a pesar de la modificación de la capa de polímero, una cascada de varios adsorbentes con materiales de diferentes temperaturas de cambio de los polímeros hace posible una mayor diferencia de temperatura del sistema completo. El calor de adsorción del adsorbente con la baja temperatura de cambio del polímero, por lo que aumenta la diferencia de temperatura útil.

REIVINDICACIONES

1.- Adsorbente que contiene una estructura de soporte porosa, en el que las paredes porosas están recubiertas de al menos un polímero, oligómero y/o sus mezclas y este recubrimiento muestra un cambio reversible inducido por la temperatura de las propiedades de humectación de comportamiento hidrófilo a hidrófobo, en el que la hidrofobia aumenta al aumentar la temperatura.

5

10

15

25

30

- 2.- Adsorbente según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento contiene al menos un polímero LCST.
- 3.- Adsorbente según la reivindicación precedente, caracterizado porque el polímero LCST se selecciona del grupo constituido por poli(met)acrilamidas N-sustituidas, poli(N-vinilcaprolactama), poli(óxidos de alquileno), polialquilenglicoles, poli(éteres vinilalquílicos), hidroxialquilcelulosas, así como sus copolímeros o mezclas.
- 4.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento contiene al menos un biopolímero desnaturalizable.
- 5.- Adsorbente según la reivindicación precedente, caracterizado porque el biopolímero se selecciona del grupo de los péptidos.
- 6.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hidrofobia aumenta continuamente con el aumento de temperatura.
 - 7.- Adsorbente según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la hidrofobia aumenta repentinamente en un estrecho intervalo de temperatura.
- 8.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento presenta un espesor de capa en el intervalo de 15·10⁻¹⁰ m (15 Å) a 200·10⁻¹⁰ m (200 Å).
 - 9.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estructura de soporte se selecciona del grupo constituido por vidrios de sílice porosos y carbonos porosos.
 - 10.- Adsorbente según la reivindicación precedente, caracterizado porque la estructura de soporte es carbón activo.
 - 11.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estructura de soporte presenta un tamaño de poro medio en el intervalo de 50·10⁻¹⁰ m (50 Å) a 2000·10⁻¹⁰ m (2000 Å).
 - 12.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estructura de soporte presenta una porosidad en el intervalo de 0,2 a 0,6 cm³/g.
 - 13.- Adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la estructura de soporte presenta una superficie específica de al menos 100 a 1000 m²/g.
 - 14.- Uso del adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes en bombas de calor y acumuladores de calor.
 - 15.- Uso según la reivindicación precedente para la adsorción de agua.
- 16.- Uso según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque mediante la funcionalización de al menos un polímero se ajusta la temperatura para el cambio y/o el ángulo de contacto.
 - 17.- Uso del adsorbente según una de las reivindicaciones precedentes en máquinas frigoríficas.
 - 18.- Uso del adsorbente según la reivindicación 17, caracterizado porque las máquinas frigoríficas trabajan sin condensador.
- 19.- Uso del adsorbente según la reivindicación precedente, caracterizado porque el adsorbente se introduce en un intercambiador de calor que puede condensar el vapor desorbido en la superficie del adsorbente dentro de la unidad intercambiadora de calor y el condensado puede escurrirse e introducirse a un reflujo de condensado hacia el evaporador.

Fig. 1

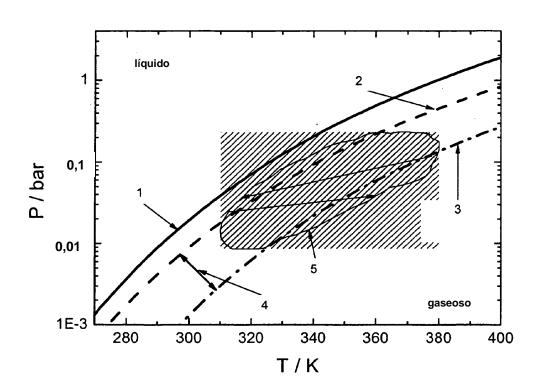


Fig. 2

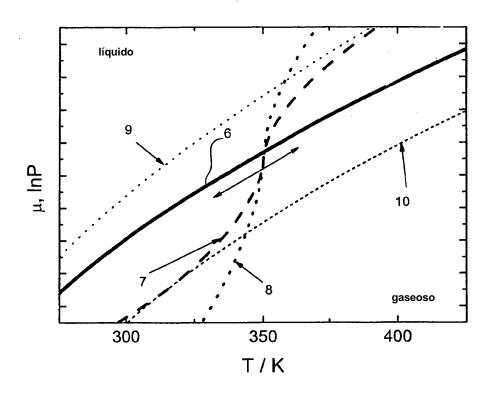


Fig. 3

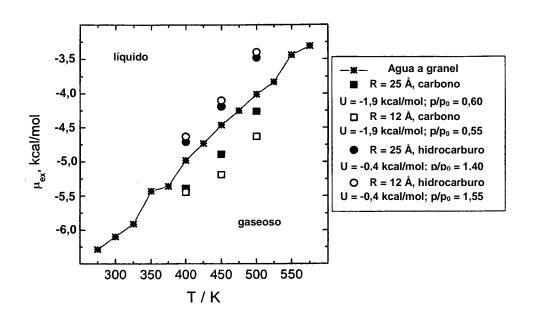


Fig. 4

