

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 794**

51 Int. Cl.:

C07F 1/00 (2006.01)

F28D 9/04 (2006.01)

F28F 3/12 (2006.01)

C07C 63/307 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2007 E 07786667 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2049549**

54 Título: **Adsorbente, procedimiento para su preparación y uso en acumuladores de calor y bombas de calor**

30 Prioridad:

11.08.2006 DE 102006037698

18.09.2006 DE 102006043648

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

30.12.2014

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (33.3%)**

Hansastrasse 27c

80686 München, DE;

**ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG
(33.3%) y**

**JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ
(33.3%)**

72 Inventor/es:

HAHN, ANDREAS;

SCHMIDT, FERDINAND y

HENNINGER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 794 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

Adsorbente, procedimiento para su preparación y uso en acumuladores de calor y bombas de calor

La invención se refiere al uso de un adsorbente de estructuras marco organometálicas (en inglés, metal-organic framework, MOF) hidrófilas y porosas en acumuladores de calor o bombas de calor.

5 Los acumuladores de calor por adsorción ofrecen la posibilidad de una acumulación casi sin pérdidas de calor, de forma particular en el intervalo de temperaturas hasta 250° C, durante un periodo de tiempo prolongado. Una necesidad de tales acumuladores de calor de largo plazo consiste de forma particular en lo que respecta al calentamiento de edificios por energía térmica solar en regiones terrestres con fuerte oscilación anual de la irradiación solar, es decir, en todas las regiones alejadas del ecuador. En estas se da en el transcurso del año la mayor oferta de calor solar en los colectores térmicos en el verano, sin embargo la necesidad de calor es sobre todo en el invierno. En el sentido de procurar un suministro de energía sostenido que se refuerce en fuentes de energía renovables, es deseable la acumulación de calor estacional para el calentamiento de edificios y es requisito para la consecución de proporciones de cobertura solar elevadas en el calentamiento de edificios por energía solar térmica.

10 La acumulación de calor en el intervalo de temperaturas hasta aproximadamente 250° C es un tema importante también para otras aplicaciones. De este modo, por ejemplo, en la generación de corriente descentralizada en equipos con acoplamiento de fuerza-calor (en alemán, KWK) se da de forma típica el problema de distintos perfiles de necesidad temporal para corriente y calor. Para poder operar con corriente estos equipos y poder aprovechar el calor generado se deben acumular entre tanto este calor, hasta que se consume. Para ello se necesitan acumuladores de calor con gran densidad de energía y de alta eficiencia, es decir, bajas pérdidas de calor.

20 Los acumuladores de calor por adsorción a pesar de los esfuerzos en investigación durante decenios no han prevalecido en el mercado hasta ahora. Hasta ahora faltó sobre todo materiales de adsorción que muestren en el intervalo de temperatura deseado un gran rendimiento de carga y calor. Las zeolitas estudiadas y usadas con frecuencia para aplicaciones de acumulación de calor, por ejemplo, zeolitas con los tipos de estructura LTA y FAU, de forma particular las zeolitas de origen comercial A, X e Y, requieren de forma típica para la desorción una diferencia de temperatura de al menos 100° C entre adsorbente y condensador, por ejemplo con una temperatura del condensador de 35° C una temperatura de desorción de al menos 135° C. Esta temperatura no puede conseguirse con colectores planos típicos no o solo con eficiencia de colector muy baja. Por tanto se necesitan colectores de tubos de vacío más caros o colectores de concentración por radiación. En condiciones de carga y descarga típicas de un sistema acumulador solar estacional como, por ejemplo, el descrito en Mittelbach y col., "Solid sorption thermal energy storage for solar heating Systems" (TERRASTOCK 2000, Stuttgart, 28.8.-1.9.2000), se consiguen con las zeolitas citadas rendimientos de carga de no más de 0,18 gramos de agua por gramo de zeolita. En relación a la densidad de una carga de zeolita se pueden conseguir por tanto densidades de energía en acumulador de hasta aproximadamente 150 kWh/m³ (A. Hauer, Dissertation, TU Berlin 2002, "Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen").

35 Con geles de sílice se consiguen densidades de energía comparables, aquí se da el problema principal de la elevación de temperatura de utilidad en la descarga del acumulador.

40 Para la acumulación térmica solar estacional se buscan por tanto adsorbentes cuyas propiedades de adsorción de agua se encuentre entre la de las zeolitas típicas y los geles de sílice típicos. De forma particular se buscan materiales cuyas isobaras de adsorción muestren para una presión de vapor de agua de aproximadamente 56 hPa (que corresponde a un reservorio de agua a 35° C) en el intervalo de temperatura de aproximadamente 60 a 110° C un cambio de carga de al menos 0,2 g/g.

45 Se desarrollaron sustancias marco organometálicas a la vista de un uso posible como acumuladores de hidrógeno a alta temperatura o en general para la acumulación de gas por sorción (U. Müller, „Metal-organic frameworks-prospective industrial applications", J. Mater. Chem. 16(2006), páginas 626-636). Debido a la alta porosidad y superficie son adecuadas para muchos otros ámbitos de aplicación que se cubren de forma clásica con zeolitas como, por ejemplo, la catálisis heterogénea o para la purificación de gas.

50 Solo se encuentran en la mayor parte de los casos protocolos de síntesis para sustancias marco organometálicas para procedimientos discontinuos a escala de laboratorio (K. Schlichte, "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework Compound Cu₃(BTC)₂", Micro. Meso. Mat. 73(2004), páginas 81-88). Estos son además en su mayor parte poco reproducibles debido a la inexacta documentación de las sustancias de partida.

55 Con excepción del material preparado entre tanto a escala industrial MOF-5 no se ha desarrollado procedimiento alguno para la conformación de productos finales cristalinos. Procedimientos de conformación clásicos con aglutinantes orgánicos que se desarrollaron por ejemplo para zeolitas, no son de utilidad para sustancias marco organometálicas ya que estos procedimientos requieren una temperatura de 500° C. Las sustancias marco organometálicas son en su mayor parte solo termoestables hasta aproximadamente 300° C.

Krawiec, Pjotre y col. *Advanced Engineering materials*, 8, (4), 293-396, 2006 describen estructuras marco organometálicas con inclusión mejorada de hidrógeno.

El documento WO 2006/050898 A2 describe estructuras marco organometálicas para el uso como catalizadores o como material acumulador.

5 Partiendo de esto se planteó el objetivo de la presente invención de proporcionar un adsorbente que presentara en lo referente a la adsorción, de forma particular de vapor de agua o metanol, propiedades predestinadas especialmente para el uso en un acumulador de calor por adsorción o una bomba de calor por adsorción. De forma particular un adsorbente de este tipo en ciclo termodinámico de un acumulador de calor por adsorción debería conseguir un rendimiento térmico específico mayor que los materiales conocidos hasta ahora del estado de la técnica.

10 Este objetivo se consigue mediante el uso con las características de la reivindicación 1. Adicionalmente las reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

15 Se proporciona un procedimiento para la preparación de un adsorbente de estructuras marco organometálicas (en inglés, metal-organic framework, MOF) hidrófilas y porosas, en el que se hace reaccionar al menos una sal de metal de transición en al menos un ligando orgánico di- o polidentado. El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico con punto de ebullición alto de al menos 90° C.

20 De forma sorprendente se pudo demostrar que con la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden proporcionar estructuras marco organometálicas que se caracterizan por un tamaño de cristallita esencialmente menor, lo que conduce en lo que respecta a la cinética de sorción a mejoras claras del adsorbente de acuerdo con la invención.

Como sales de metales de transición se tienen en cuenta preferiblemente sales de metales de transición seleccionadas del grupo constituido por cinc, cobre, cobalto, rutenio, osmio, manganeso, níquel y metales de tierras raras.

25 Los ligandos orgánicos son preferiblemente aquellos que presentan átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre que hacen de puente para la complejación de metales de transición. Preferiblemente se seleccionan estos del grupo de ácidos di- y tricarbónicos, prefiriéndose de forma particular ácido tereftálico, ácido trimésico, 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC) 4,4'-bipiridina, ácido bifenilbisulfónico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y mezclas de los mismos.

30 El disolvente que presenta con especial preferencia un punto de ebullición en el intervalo de 90° C a 100° C se selecciona preferiblemente del grupo constituido por dietilenglicol, n-butanol, dioxano, dimetilformamida, dietilformamida y mezclas de los mismos.

35 La realización del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 70° C a 200° C. En la reacción se prefiere una presión de 100 a 5000 kPa (1 a 50 bar). La duración de la reacción puede estar a este respecto en el intervalo de 1 h a 14 días. Es especialmente ventajoso en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención que se pueda evitar el uso de un autoclave.

Se proporciona igualmente un adsorbente que se puede preparar según el procedimiento previamente descrito. El adsorbente presenta a este respecto preferiblemente un diámetro de poro medio en el intervalo de 4 a 50 Å, con especial preferencia de 10 a 30 Å.

40 El adsorbente se encuentra en forma de cristallitas, presentando estas un tamaño medio en el intervalo de 50 nm a 100 µm, de forma particular de 50 nm a 10 µm.

Se puede proporcionar de este modo un adsorbente que presenta una superficie específica según BET de al menos 50 m²/g y con especial preferencia de al menos 500 m²/g.

45 El adsorbente se puede cargar a este respecto tanto con agua como con metanol, alcanzando el rendimiento de carga para agua preferiblemente al menos 20% en peso, y con especial preferencia 30% en peso. La medida del rendimiento de carga se refiere a este respecto a las condiciones de ciclos habituales como se dan en acumuladores de calor o bombas de calor (véase A. Hauer, Dissertation TU Berlin 2002, "Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen"). En el presente caso se determinó el rendimiento de carga en las siguientes condiciones de ciclos: desorción a 140° C frente a condensador a 35° C, adsorción a 35° C frente a evaporador a 10° C.

50 De acuerdo con la invención se proporciona igualmente el uso de estructuras marco organometálicas porosas e hidrófilas de un complejo de un metal de transición seleccionado del grupo constituido por cinc, cobre, cobalto, rutenio, osmio, manganeso, níquel y metales de tierras raras con ligandos orgánicos di- o polidentados o bien fases mixtas de los mismos como adsorbente en acumuladores térmicos y bombas de calor. Estas estructuras marco

muestran de forma sorprendente un rendimiento de carga muy alto en comparación con materiales del estado de la técnica con agua de preferiblemente al menos 20% en peso, con especial preferencia al menos 30% en peso.

Con ayuda de los siguientes ejemplos y figuras se describirá el objeto de acuerdo con la invención más detalladamente, sin que se pretenda limitar este a las formas de realización especiales aquí mostradas.

- 5 La figura 1 muestra tomas microscópicas de las estructuras de rejilla organometálicas preparadas según el estado de la técnica.

La figura 2 muestra tomas microscópicas de las estructuras de rejilla organometálicas preparadas de acuerdo con la invención.

- 10 La figura 3 muestra una toma microscópica de una estructura soporte que está equipada con el adsorbente de acuerdo con la invención y vidrio soluble.

Ejemplo 1

Para la comprobación de la idoneidad general de estos materiales para el uso como medios de acumulación de calor se prepararon y caracterizaron a modo de ejemplo muestras del material hidrófilo $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

- 15 El material hidrófilo $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \times \text{H}_2\text{O}$ mostró de forma sorprendente una idoneidad excelente para el uso como medio de acumulación de calor por sorción basado en agua. Fue base para la preparación el protocolo de síntesis de K. Schlichte y col. "Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004), páginas 81-88 a 120° C en el autoclave, que se demostró muy bien reproducible. El protocolo de síntesis se optimizó en primer lugar con vistas a una duplicación de la concentración así como una duplicación de la cantidad de líquido, de modo que cualquier enfoque de la síntesis pudiera reproducir en su totalidad la múltiple cantidad de material, con lo que ya se podría
- 20 comprobar la idoneidad del material para el uso como acumulador de calor.

- En la síntesis se genera $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \times \text{H}_2\text{O}$ como cristales grandes de aprox. 20 μm de tamaño (véase la fig. 1), que dan lugar a una cinética de sorción muy mala. Todas las muestras preparadas mediante esta síntesis dan lugar a una capacidad de carga ya muy alta con agua claramente de más del 30%, sin alcanzarse el equilibrio en las condiciones de medida, lo que denota una cinética lenta para un posible uso en un acumulador estacional pero ya no debería ser engorroso. En comparación a la zeolitas que corresponden al estado de la técnica para la
- 25 acumulación de calor, las muestras sintetizadas mostraron una hidrofilia menor, pero se pueden desorber pues a menor temperatura. De este modo se puede conseguir un rendimiento de carga claramente mayor en un ciclo de acumulación correspondiente.

Ejemplo 2

- 30 Con vistas a una mejor capacidad de control así como un aumento de escala es ventajoso llevar a cabo una conducción de la reacción a presión normal. Una realización de la reacción a presión normal de la composición original es posible no obstante a una temperatura de reacción como máximo de 78° C, lo que se limita con el punto de ebullición del disolvente etanol. Esta síntesis da lugar solo a rendimientos muy bajos. El tamaño de la cristalita no cambia a este respecto.

- 35 Si se usa en la síntesis según el ejemplo 1 en lugar de etanol disolvente orgánico de alto punto de ebullición como, por ejemplo, dietilenglicol, n-butanol o dioxano, esto aumenta la temperatura de reacción posible a presión normal a 100° C, lo que se limita entonces con el agua en la mezcla. De forma sorprendente se obtiene de este modo cristalitas muy pequeñas en el intervalo de 1 μm e inferiores.

La síntesis se realiza de la siguiente forma:

- 40 en un matraz se disponen 1,75 g de nitrato de cobre, se incorporan 24 ml de agua y se agita hasta la solución completa. A esto se añade una solución de 0,84 g de ácido trimésico en 24 ml de dioxano. A continuación se sumerge el matraz en un baño de aceite aclimatado a 110° C y se provee con un refrigerante de reflujo. Después de cinco días se filtra la solución con succión. Después de cinco días se filtra la solución con succión. El precipitado de color turquesa claro se torna en el secado durante la noche
- 45 en estufa de secado de vacío a 120° C en azul oscuro. La detección de estructura de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ se consigue mediante difracción en polvo así como por sorción de nitrógeno a 77 K.

El ensayo sobre la idoneidad como medio en el intercambiador de calor da lugar esencialmente a una cinética esencialmente mejor así como una capacidad de carga considerablemente mayor hasta el 40% (véase la figura 2). De forma alternativa son ventajosos aglomerados o adherencias de cristalitas menores para la cinética de sorción.

- 50 **Ejemplo 3**

El acoplamiento del material en la estructura del intercambiador de calor debe realizarse mediante una unión en la medida de lo posible sólida y de buena conducción térmica. Adicionalmente el material cristalino debe ser fácilmente abordable por adsorción. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la aplicación de una mezcla de

5 adsorbente cargado por adsorción y vidrio soluble sódico, que se aplica sobre el material soporte. En el proceso de secado subsiguiente (120° C / vacío pero aún por optimizar) se endurece el vidrio soluble sódico en una estructura de poros abiertos, en la que se embebe el adsorbente. Los poros se generan mediante la desgasificación del adsorbente durante el proceso de secado y hacen posible una accesibilidad óptima a los microporos del adsorbente (véase la figura 3). Otros materiales ventajosos son aglutinantes orgánicos como, por ejemplo, celulosa o poli(alcoholes vinílicos).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de estructuras marco organometálicas (MOF) porosas e hidrófilas de un complejo de un metal de transición seleccionado del grupo constituido por Zn, Cu, Co, Ru, Os, Mn, Ni y metales de tierras raras con ligandos orgánicos di- o polidentados o fases mixtas que contienen estos, como adsorbente en acumuladores de calor o bombas de calor.
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque los ligandos orgánicos presentan átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre que hacen de puente, seleccionados preferiblemente del grupo de ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos, y con especial preferencia seleccionados del grupo constituido por ácido tereftálico, ácido trimésico, 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC), 4,4'-bipiridina, ácido bifenilbisulfónico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y mezclas de los mismos.
3. Uso según una de las reivindicaciones 1 ó 1, caracterizado porque el adsorbente presenta una superficie específica de al menos 50 m²/g, de forma particular de al menos 500 m²/g.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el adsorbente está compuesto por cristalitas que presentan un tamaño medio en el intervalo de 50 nm a 100 µm, de forma particular de 50 nm a 100 µm.
- 15 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el adsorbente sirve para la adsorción de agua o metanol.
6. Uso según la reivindicación precedente, caracterizado porque el adsorbente presenta un rendimiento de carga para agua de al menos 20% en peso, de forma particular de al menos 30% en peso.

Fig. 1

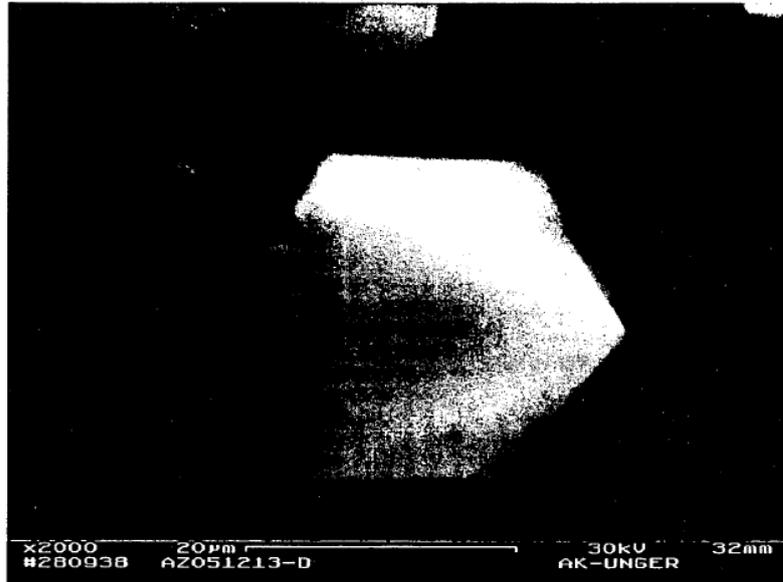


Fig. 2

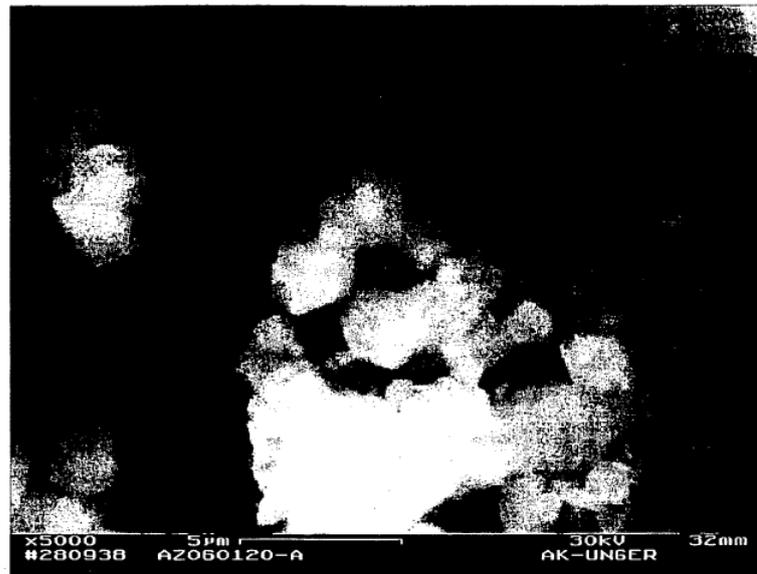


Fig. 3

