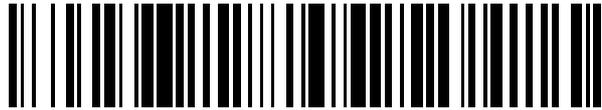


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 834**

51 Int. Cl.:

C01B 39/02 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

C09K 5/16 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2009 E 09169364 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2163520**

54 Título: **Material y procedimiento de almacenamiento de energía térmica**

30 Prioridad:

10.09.2008 FR 0856068

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

20.03.2019

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)
22-30 avenue de Wagram
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**STEVENS, PHILIPPE y
HONGOIS, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 704 834 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

Material y procedimiento de almacenamiento de energía térmica

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un nuevo material mineral a base de zeolita y de sal mineral higroscópica y a la utilización de un material de este tipo para el almacenamiento de energía térmica, a un procedimiento de preparación de una zeolita impregnada y a un procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica tales como se definen en las reivindicaciones.

Estado de la técnica

El calentamiento y la climatización de los edificios consumen, en Francia, aproximadamente un 46 % de la energía total y producen aproximadamente un 20 % de los gases de efecto invernadero. El aprovechamiento óptimo de la fuente de energía renovable que constituye el sol podría contribuir a reducir de manera considerable el consumo de energía fósil y las emisiones de gases de efecto invernadero. Uno de los principales problemas está relacionado con el desfase entre la disponibilidad de los recursos solares y las necesidades de calor. Este desfase puede ser un desfase en el tiempo (verano/invierno) o en el espacio (instalaciones industriales/zonas de vivienda). Almacenar el sobrante de energía solar térmica disponible en verano o la energía térmica emanada por ciertas instalaciones industriales para restituirlas, por ejemplo, en invierno y/o en las zonas de vivienda permitiría resolver este problema.

No obstante, la mayor parte de los materiales disponibles en la actualidad no permiten almacenar la energía térmica solar o industrial sobre unos periodos de tiempo largos (superiores a una semana) y con una compacidad suficiente para una aplicación residencial.

Se pueden distinguir cuatro modos de almacenamiento de energía térmica, a saber

(i) el almacenamiento en forma de *calor sensible*: se llama calor sensible a cualquier calor que desemboca en un cambio de la temperatura del material de almacenamiento de energía. La cantidad de energía almacenada en forma de calor sensible es igual a

$$E = m (\Delta T) C_p$$

donde m es la masa del material (en kg), C_p es su capacidad térmica (expresada en $J.K^{-1}.kg^{-1}$) y ΔT es la diferencia de temperatura;

(ii) el almacenamiento en forma de *calor latente*: se llama calor latente al calor que desemboca en un cambio de estado de un cuerpo (sólido-líquido, líquido-gas) sin cambio de la temperatura de este, por ejemplo, el calor necesario para la evaporación del agua a la temperatura de ebullición de esta;

(iii) el almacenamiento de energía térmica en forma de *energía termoquímica por sorción/desorción*: la adsorción de un compuesto en la superficie de un material sólido o la absorción de un compuesto en el interior de un material sólido poroso se acompañan, de manera general, de una liberación de calor y, de manera inversa, la desorción de un compuesto adsorbido sobre o absorbido en un material sólido necesita un aporte de energía;

(iv) el almacenamiento de energía térmica en forma de energía química por *reacción química reversible*: una de las reacciones químicas reversibles utilizadas de manera habitual para el almacenamiento de energía térmica es la reacción de hidratación/deshidratación de compuestos cristalinos. La eliminación de las moléculas de agua hasta la forma anhidra del compuesto necesita un aporte de energía térmica (reacción endotérmica) que se libera de nuevo cuando el compuesto anhidro, o poco hidratado, se pone en contacto con agua o vapor de agua (reacción exotérmica).

Estos dos últimos modos de almacenamiento de energía presentan la ventaja, con respecto a los dos primeros, de no necesitar un sistema de aislamiento térmico. La sencilla conservación del material de almacenamiento de energía termoquímica o química anhidra (cargado de energía) al resguardo de la humedad permite, en principio, retrasar de manera indefinida el momento de la "descarga" térmica, dicho de otra manera, el momento de la liberación de la energía térmica acumulada.

La presente invención se refiere a una asociación de dos materiales de almacenamiento de energía térmica, eligiéndose uno de entre los materiales de almacenamiento de energía térmica por sorción/desorción y el otro de entre los materiales de almacenamiento de energía térmica por hidratación/deshidratación, llamados, igualmente, a continuación, material higroscópico o sal mineral higroscópica.

Ya se conocen unos materiales de este tipo compuestos a base de un material de sorción y de una sal higroscópica. Incluyen dos componentes: una matriz anfitriona, de manera general, macroporosa o mesoporosa y una sal higroscópica insertada en el volumen poroso de esta. Están preparados por impregnación del material sólido poroso, por ejemplo, gel de sílice, alúmina o carbono poroso, con una solución saturada de una sal higroscópica tales como el $CaCl_2$. La matriz impregnada se seca, a continuación, a alta temperatura. Estos compuestos se conocen con

diferentes denominaciones, a saber, "sorbentes selectivos de agua" (*Selective Water Sorbents*, véanse las referencias [1] a [3]), "acumuladores de calor químico" (*Chemical Heat Accumulator*, véase la referencia [4]) o "sorbentes compuestos" (*Composite Sorbents*, véase la referencia [5]).

5 La estructura particular de unos materiales compuestos de este tipo presenta las siguientes ventajas:

- los materiales compuestos presentan unas capacidades de absorción de agua y unas densidades energéticas superiores a las de los materiales de sorción/desorción solos,
- 10 - gracias a la matriz sólida, los materiales compuestos pueden mecanizarse en ladrillos, gránulos, bolas, barras, placas etc., lo que facilita su manipulación y mejora su consistencia a la realización de ciclos (ciclos de hidratación/deshidratación),
- el reparto del material higroscópico en los poros de la matriz formada por el otro material, mejora de manera considerable su accesibilidad. En efecto, en ausencia de matriz sólida porosa, la hidratación del material higroscópico desemboca en la formación de una capa hidratada superficial, en la que las partículas se pegan las
15 unas a las otras y que se vuelve, de este modo, rápidamente impermeable al vapor de agua e impide la hidratación completa del material higroscópico.

El cloruro de calcio, cuya utilización para el almacenamiento de energía térmica está descrita de manera copiosa en la técnica anterior, presenta, no obstante, una entalpía de deshidratación relativamente escasa, de solamente
20 1.061 kJ/kg (para el $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), lo que limita, por supuesto, su capacidad de almacenamiento. Por otra parte, la temperatura de deshidratación de esta sal es igual a 30 °C solamente. Esta escasa temperatura de deshidratación que parece a primera vista que es una ventaja puede resultar en algunos casos que es un inconveniente. Prohíbe, en efecto, la utilización de esta sal para la producción de calor a más de 30 °C.

25 El artículo de Tokarev M. et al. que lleva por título "New composite sorbent CaCl_2 in mesopores for sorption cooling/heating", *International Journal of Thermal Sciences*, Ediciones Elsevier, París, volumen 41, n.º 5 (2002) describe un procedimiento de preparación de un material compuesto formado por una matriz amorfa de gel de sílice (MCM-41) impregnada de CaCl_2 . La matriz MCM-41 es un material mesoporoso, es decir, un material que tiene un tamaño medio de poros comprendido entre 2 y 50 nm.

30 El artículo de Levitskij et al. que lleva por título "Chemical Heat Accumulators: a new approach to accumulating low potential heat", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1996) 219 - 235, se refiere a, como el documento anterior, un material de almacenamiento de energía térmica a base de gel de sílice amorfa impregnado de sales minerales higroscópicas.

35 El Solicitante, en el marco de sus búsquedas que tienen como propósito desarrollar unos materiales de almacenamiento de energía todavía con más prestaciones, duraderos y fáciles de manipular, ha desarrollado unos nuevos materiales compuestos para el almacenamiento de energía térmica.

40 Ha partido, para ello, de una familia de matrices minerales nanoporosas, conocidas en calidad de materiales de sorción para el almacenamiento de calor: las zeolitas. Se ha fijado como objetivo mejorar las capacidades de almacenamiento térmico de estas zeolitas intentando impregnarlas, a pesar de la porosidad extremadamente fina de estos materiales microporosos, con unas cantidades significativas de sales higroscópicas que presentan un comportamiento de hidratación/deshidratación más interesante que el cloruro de calcio. Durante estos ensayos, ha resultado posible fijar
45 en estas matrices microporosas más de un diez a un veinte por ciento en masa de sales higroscópicas y mejorar, de este modo, de forma notable la capacidad de almacenamiento térmico de las zeolitas.

Objeto de la invención

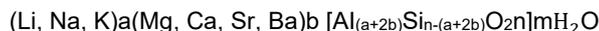
50 La presente invención tiene, por consiguiente, como objeto un procedimiento de preparación de una zeolita impregnada de al menos una sal higroscópica tal como se reivindica, que comprende

- (a) la preparación de una solución acuosa que contiene de un 2 a un 15 % en peso de al menos una sal mineral higroscópica que presenta una entalpía de deshidratación $\Delta H_{\text{deshidratación}}$ al menos igual a 1.200 kJ/kg,
- 55 (b) la impregnación de una zeolita hidratada con la solución acuosa preparada en la etapa (a),
- (c) la evaporación de toda el agua de la solución acuosa en contacto con la zeolita, por ejemplo, por calentamiento y/o aplicación de una presión reducida,
- (d) el secado de la zeolita impregnada, obtenida en la etapa (c), por calentamiento a una temperatura comprendida entre 120 °C y 250 °C, durante un periodo de tiempo al menos igual a 10 horas.

60 La presente invención tiene, además, como objeto una zeolita impregnada obtenida por este procedimiento, así como la utilización de una zeolita de este tipo para el almacenamiento de energía térmica y, en concreto, un procedimiento de almacenamiento que utiliza una zeolita de este tipo.

65 **Descripción detallada de la invención**

Las zeolitas son unos aluminosilicatos de fórmula general



5 donde a, b, n y m son unos números enteros naturales.

Las zeolitas son unos polímeros inorgánicos cristalinos, estructuralmente complejos, formados por un encadenamiento de tetraedros de átomos de oxígeno en el centro de los que se encuentran unos iones Al^{3+} y Si^{4+} . Los tetraedros AlO_4^- y SiO_4 están unidos entre sí por un intercambio de iones de oxígeno. Cada tetraedro de AlO_4^- , presente en la estructura, 10 aporta una carga negativa que está contrarrestada por unos cationes, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} o K^+ .

Existen varias decenas de zeolitas naturales y aproximadamente 200 zeolitas sintéticas, clasificadas principalmente en tres tipos, según su estructura y proporción de Si/Al (véase la Tabla 1 más abajo). Se utilizarán para la presente invención preferentemente unas zeolitas sintéticas de tipo X, con unos poros que presentan un diámetro de 15 aproximadamente 1 nm.

Tabla 1: Principales tipos de zeolitas sintéticas [7]

Familia de zeolita	Estructura de la zeolita natural correspondiente	Proporción n Si/Al	Tipo de zeolita (ejemplos)	Diámetro de los poros
Tipo A	Sodalita	1	Tipo 3A	0,3 nm
			Tipo 4A	0,4 nm
Tipo X	Faujasita	1 a 1,5	Tipo 13X	1,0 nm
Tipo Y	Faujasita	1,5 a 3	Tipo Y	0,7 nm
		> 3	Tipo USY (<i>Ultra Stable Y</i>)	1,4 nm

Es importante que la zeolita de la presente invención esté en el estado hidratado antes de introducirse, en la etapa (a), en la solución de sal mineral higroscópica, en particular, cuando esta solución es una solución relativamente concentrada en sal. En efecto, si la sal no penetra probablemente en los nanoporos de la zeolita, es sustancial hacerla entrar en la fracción de microporos de las zeolitas. Si la zeolita está en el estado anhidro en el momento en que se introduce en una solución concentrada de sal, hay un riesgo de concentración de la sal en la superficie de las partículas y, durante el secado de las partículas, formación de una capa de sal susceptible de hacer barrera a la difusión de moléculas de agua. 20

25 Se entiende por zeolita hidratada, una zeolita que ha estado en contacto durante al menos 4 horas a una temperatura de 25 °C con una atmósfera que tenga una humedad relativa al menos igual a un 60 %, preferentemente al menos igual a un 100 %.

30 El documento de los Estados Unidos US 5 314 852 divulga un procedimiento de impregnación de una zeolita anhidra con una solución muy concentrada de KOH o de otros metales. La zeolita está previamente deshidratada y sumergida en una solución que contiene un 39 % en peso de hidróxido de potasio. Aunque este documento considera, igualmente, la impregnación de una zeolita con MgSO_4 , la zeolita impregnada de la presente invención se distingue de la obtenida por el procedimiento descrito en el documento de los Estados Unidos US 5 314 852 por una distribución más regular del MgSO_4 en las partículas y por la ausencia de una capa de MgSO_4 en la superficie de las partículas. 35

La sal mineral higroscópica utilizada en la presente invención tiene preferentemente una entalpía de deshidratación superior a 1.400 kJ/kg y, en particular, superior a 1.600 kJ/kg. Se entiende por entalpía de deshidratación en este documento la entalpía correspondiente a la eliminación del conjunto de las moléculas de agua de cristalización desde la forma cristalina hidratada más estable de la sal hasta la forma cristalina totalmente anhidra. 40

La sal mineral higroscópica presenta, además, preferentemente al menos una temperatura de deshidratación, determinada por análisis termogravimétrico, superior a 40 °C, preferentemente superior a 60 °C.

45 Se pueden citar, a título de ejemplos de sales minerales higroscópicas utilizables en la presente invención el MgSO_4 y el Na_2SO_4 .

De entre estos, se prefiere, en particular, el sulfato de magnesio. La forma cristalina más estable del sulfato de magnesio y la más extendida en la naturaleza, es la forma heptahidratada ($\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o "epsomita". 50

La entalpía de deshidratación total del sulfato de magnesio es igual a 1.661 kJ/kg, valor de manera considerable superior al del cloruro de calcio hexahidratado ($\Delta H_{\text{deshidratación}} = 1.061 \text{ kJ/kg}$).

Ventajosamente, se prepara durante la etapa (a), una solución acuosa que tenga una concentración en sal higroscópica comprendida entre un 5 y un 12 %, preferentemente entre un 8 y un 10 % en peso, incorporado al peso total de la solución.

5 La masa de sal higroscópica en la solución corresponde preferentemente de manera exacta a la cantidad de sal higroscópica que se desea introducir en la zeolita hidratada. De este modo, determina el porcentaje en masa de sal en el material final.

10 Para favorecer la absorción de la solución por la zeolita y la difusión de los iones en el interior de al menos una parte de la red porosa de esta, la etapa de impregnación (b) se implementa preferentemente a una temperatura superior a la temperatura ambiente, pero inferior al punto de ebullición del agua, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 70 °C y 90 °C, en particular, próxima a 80 °C. Se recomienda dejar la solución en contacto con la zeolita durante un cierto tiempo, necesario para la penetración de la sal en la zeolita. Este periodo de tiempo depende, por supuesto, de la viscosidad de la solución y del tamaño de los poros de la zeolita. El Solicitante ha constatado que un periodo de tiempo de impregnación comprendido entre 30 y 300 minutos, preferentemente entre 60 y 120 minutos, era suficiente, de manera general, para garantizar una absorción satisfactoria de la sal.

20 Cuando la solución acuosa de sal higroscópica está relativamente poco concentrada (de un 2 % a aproximadamente un 6 o un 7 %), esta fase de impregnación sirve ventajosamente para concentrar la solución por evaporación de una parte del agua.

25 Como se ha indicado en la introducción, el Solicitante ha constatado que, contrariamente a lo que se habría podido pensar, era posible cargar la zeolita con unas cantidades relativamente importantes de sal higroscópica. No obstante, cuando se rebasa una cierta cantidad, una fracción demasiado importante de la sal permanece en la superficie de las partículas de zeolita, lo que puede plantear unos problemas de agregación de las partículas entre sí en el estado hidratado. Una cantidad demasiado importante de sal higroscópica en la superficie de la zeolita reduce, además, la aptitud para la realización de ciclos (ciclos de deshidratación y rehidratación) del material. Por otra parte, la accesibilidad de los sitios de hidratación en el interior de la zeolita puede estar reducida de manera considerable por la formación no deseada de una película hidratada de sal en la superficie de la zeolita. Por estas razones, la solución acuosa de sal higroscópica preparada en la etapa (a) no es preferentemente una solución saturada.

35 Por consiguiente, se elegirá preferentemente la relación en peso de dicha sal mineral higroscópica, presente en la solución de impregnación, con respecto a dicha zeolita de manera que esté comprendida entre 3/97 y 30/70, preferentemente entre 5/95 y 25/75 y, en particular, entre 10/90 y 20/80. Estas cifras se entienden considerando el uno y el otro de estos dos componentes en su forma anhidra, aunque la zeolita no se utilice en forma anhidra, sino en forma hidratada.

40 El volumen de la solución de impregnación se elige preferentemente de manera que la mayor parte, incluso la totalidad de esta se absorba por la zeolita. El excedente de solución de impregnación puede eliminarse eventualmente por filtración antes de la etapa de evaporación, aunque una filtración de este tipo no corresponda a un modo de realización preferente del procedimiento. Preferentemente, al menos un 80 % en peso, en particular, al menos un 90 % en peso de la solución de impregnación se absorben por la zeolita en el transcurso de la etapa de impregnación. En un modo de realización particularmente preferente, la totalidad de la masa de sal higroscópica inicialmente introducida se absorbe por la zeolita. Esta absorción puede verificarse de manera fácil por pesaje después de secado.

50 La patente de los Estados Unidos US 5 885 543 divulga un procedimiento de impregnación de una zeolita con una solución acuosa que contiene unas sales higroscópicas tales como el cloruro de calcio, el sulfato de magnesio, el cloruro de potasio y el hidróxido de potasio. La zeolita impregnada preparada en este documento está destinada a liberar dióxido de cloro después de activación por un ácido y contiene, por consiguiente, un clorito metálico, preferentemente clorito de sodio.

55 La solución de impregnación y la zeolita impregnada de la presente invención difieren de las divulgadas en la patente de los Estados Unidos US 5 885 543 entre otros por el hecho de que están exentas de clorito de metal y, en concreto, de clorito de sodio.

60 Después de impregnación de la zeolita con la solución acuosa de sal mineral higroscópica y equilibrado del conjunto durante al menos algunas decenas de minutos, se elimina eventualmente el excedente de solución de impregnación por filtración, se evapora el agua, luego se procede al secado de la zeolita impregnada a una temperatura al menos igual a 120 °C, temperatura, en principio, suficiente para eliminar seis moléculas de agua del sulfato de magnesio heptahidratado y para expulsar al menos parcialmente el agua de adsorción fijada directamente por la red cristalina de la zeolita, preferentemente comprendida entre 120 °C y 220 °C.

65 El secado de la zeolita impregnada se continúa hasta que el peso de esta ya no disminuye más cuando el periodo de tiempo de secado se alarga.

La zeolita obtenida a la salida de la etapa de calentamiento puede utilizarse directamente para el almacenamiento y la restitución de energía química. Puede presentarse, en principio, en cualquier forma, por ejemplo, en forma de ladrillos, de gránulos de forma irregular, de bolas sustancialmente esféricas, de barras o de placas de diferentes espesores.

5 Unas partículas de forma irregular o esférica, preferentemente esférica, que presentan un tamaño medio comprendido entre 0,1 y 5 mm, preferentemente entre 0,5 y 4 mm y, en particular, entre 1 y 3 mm, son particularmente interesantes, ya que pueden utilizarse en lecho fijo o en un sistema de circulación y permiten unos intercambios rápidos de agua y de calor entre las partículas y su entorno.

10 El procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica de la presente invención comprende las siguientes etapas sucesivas:

(i) calentamiento de una zeolita impregnada de al menos una sal mineral higroscópica tal como se ha descrito más arriba hasta una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para deshidratar al menos parcialmente dicha zeolita impregnada,

(ii) conservación y/o transporte de la zeolita impregnada al menos parcialmente deshidratada al resguardo de la humedad y

(iii) exposición de la zeolita impregnada al menos parcialmente deshidratada a vapor de agua, eventualmente mezclado con otros gases inertes, tales como el aire.

20 La deshidratación de la zeolita impregnada se implementa preferentemente por calentamiento hasta una temperatura comprendida entre 90 y 160 °C, preferentemente comprendida entre 120 y 160 °C. La energía térmica provista para obtener la deshidratación al menos parcial de la sal mineral higroscópica y/o del esqueleto sólido de la zeolita se acumula, de este modo, y puede almacenarse casi de manera indefinida y transportarse de manera fácil con la única condición de mantener la zeolita al resguardo de la humedad, en unos compartimentos o recipientes estancos.

La energía térmica puede, en principio, provenir de cualquier fuente de calor. Se citarán, en este documento, a título de ejemplo, sencillamente dos tipos de energías térmicas, disponibles en gran cantidad y a escaso coste y que se almacenan ventajosamente para liberarse en otro momento o en un lugar diferente. El primer tipo de energía térmica disponible es la energía solar, abundante en verano y muy buscada en invierno. Otro tipo de energía térmica que es muy ventajoso almacenar para transportarla a otro lugar es el calor industrial generado, por ejemplo, en unas centrales de energía, unas refinerías u otras fábricas de transformación de materia.

El calor liberado en el transcurso de la etapa de hidratación (iii) se utiliza preferentemente para el calentamiento de edificios, en particular, para el calentamiento de viviendas.

Ejemplo

40 Un estudio experimental ha permitido comparar las prestaciones térmicas de una zeolita impregnada de sulfato de magnesio con las de un gel de sílice impregnado de la misma sal higroscópica. Se impregnaron unas muestras de zeolita y de gel de sílice de sulfato de magnesio según el protocolo descrito anteriormente:

Se preparó una solución acuosa de sulfato de magnesio (29,4 g.L⁻¹) por disolución de 8,8 g de sal higroscópica en 300 mL de agua a una temperatura de 80 °C. Se introducen, a continuación, en una solución de este tipo, respectivamente:

- 45 - 50 g de zeolita (proveedor MERCK) o
- 50 g de gel de sílice (proveedor MERCK)

Las características de los materiales de base utilizados (zeolita, gel de sílice y sulfato de magnesio) se presentan en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Características de los materiales utilizados para la preparación de los productos compuestos

Tipo de material	Forma	Marca	Diámetro de las bolas	Diámetro de los poros cristalinos	Densidad aparente
Zeolita	Tamiz molecular (bolas)	MERCK	2 mm	1 nm	660 kg.m ⁻³
Gel de sílice	Bolas	MERCK	2-5 mm	2,0-2,5 nm	750 kg.m ⁻³
Sulfato de magnesio	Polvo	AnalaR NORMAPUR (Prolabo)	-	-	600 kg.m ⁻³

Se deja cada una de las mezclas preparadas más arriba reposar a una temperatura comprendida entre 70 y 80 °C

durante unas a dos horas. Después de evaporación total del agua, los materiales se secan durante 24 horas a 150 °C.

De este modo, se obtiene una zeolita impregnada que contiene un 15 % en masa de sulfato de magnesio (ZM15), así como un gel de sílice que contiene un 16 % en masa de sulfato de magnesio (SM16).

5 Cuatro muestras, es decir, respectivamente 25 g de zeolita pura, 25 g de zeolita impregnada, 25 g de gel de sílice puro y 25 g de gel de sílice impregnado se hidratan en un reactor abierto, con la ayuda de un flujo de aire húmedo entrante, cuya caudal se controla y mide gracias a un caudalímetro de bola. El reactor, térmicamente aislado (no isoterma), está provisto de termopares para el seguimiento de la temperatura. El aire que entra en el sistema a temperatura ambiente experimenta una elevación de temperatura causada por el calor de hidratación del material. La evolución de la reacción de hidratación está seguida por medición de:

- la temperatura del aire saturado en agua a la entrada
- la temperatura del material en el transcurso de hidratación
- 15 - la toma de masa del material al final de hidratación
- la higrometría relativa y la temperatura del aire a la salida del reactor.

La Figura 1 presenta la evolución de la diferencia entre la temperatura del aire entrante en el reactor (temperatura ambiente) y la temperatura del aire a la salida del reactor en el transcurso del tiempo.

20 El área bajo cada una de las curvas corresponde a la energía térmica liberada por el material en cuestión.

Cuando se considera únicamente la energía térmica total desprendida, al cabo de cinco horas, por los dos materiales compuestos ZM15 y SM16, estos dos materiales parecen más o menos equivalentes y el material comparativo, SM16, libera incluso una cantidad total de energía térmica ligeramente superior a la desprendida por el ZM15 según la invención.

No obstante, en el campo técnico del calentamiento de espacios, la energía térmica recuperada a alta temperatura tiene de manera considerable más valor que la energía térmica a temperatura media. Dicho de otra manera, se estima, de manera general, que es necesaria una diferencia de temperatura entre la temperatura de la habitación y el material calefactor de al menos 20 °C para poder calentar dicha habitación de forma satisfactoria.

Analizando las curvas de la figura 1 a la luz de esta exigencia, se ve cómodamente que la cantidad de energía térmica recuperada en forma de una ΔT° de al menos 20 °C (= área bajo la curva entre los dos puntos de intersección con la línea horizontal que pasa por 20 °C representada en la Figura 2) es de manera considerable más elevada para el material compuesto según la invención ZM15 que para el material compuesto comparativo SM16.

- [1] Yu. I. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola, V. N. Parmon, A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems, Applied Thermal Engineering, vol. 22, tomo 2, 2002, pág. 191-204.
- 40 [2] B. Dawoud, Yu. I. Aristov, Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps, International Journal of Heat and Mass transfer, vol. 46, tomo 2, 2003, pág. 273-281.
- [3] A. Freni, F. Russo, S. Vasta, M. Tokarev, Yu.I. Aristov, G. Restuccia, An advanced solid sorption chiller using SWS-1L, Applied Thermal Engineering, vol. 27, tomo 13, 2007, pág. 2.200-2.204
- 45 [4] E. A. Levitskij, Yu. I. Aristov, M. M. Tokarev, V. N. Parmon, "Chemical Heat Accumulators": A new approach to accumulating low potential heat, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 44, tomo 3, 1996, pág. 219-235.
- [5] D. Zhu, H. Wu, S. Wang, Expérimental study on composite silica gel supported CaCl₂ sorbent for low grade heat storage, International Journal of Thermal Sciences, vol. 45, tomo 8, 2006 pág. 804-813.
- 50 [6] H. Wu, S. Wang, D. Zhu, Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties of composite sorbent for solar heat storage, Solar Energy, vol. 81, tomo 7, 2007, pág. 864-871.
- [7] R.T. Yang, Adsorbents - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Nueva Jersey, 2003.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada, que comprende
- 5 (a) la preparación de una solución acuosa que contiene de un 2 a un 15 % en peso de al menos una sal mineral higroscópica que presenta una entalpía de deshidratación $\Delta H_{\text{deshidratación}}$ al menos igual a 1.200 kJ/kg,
 (b) la impregnación de una zeolita hidratada con la solución acuosa preparada en la etapa (a),
 (c) la evaporación de toda el agua de la solución acuosa en contacto con la zeolita,
 10 (d) el secado de la zeolita impregnada, obtenida en la etapa (c), por calentamiento a una temperatura comprendida entre 120 °C y 250 °C, durante un periodo de tiempo al menos igual a 10 horas,
- siendo la zeolita hidratada una zeolita que ha estado en contacto durante al menos 4 horas a una temperatura de 25 °C con una atmósfera que tenga una humedad relativa al menos igual a un 60 %.
- 15 2. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la etapa de impregnación (b) se implementa a una temperatura comprendida entre 70 °C y 90 °C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 y 300 minutos, preferentemente entre 60 y 120 minutos.
3. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 20 **caracterizado por el hecho de que** la solución de sal mineral higroscópica está exenta de clorito de sodio.
4. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por el hecho de que la relación en peso de dicha sal mineral higroscópica, considerada en su forma anhidra, con respecto a dicha zeolita, igualmente considerada en su forma anhidra, está comprendida entre 3/97 y
 25 30/70, preferentemente entre 5/95 y 25/75 y, en particular, entre 10/90 y 20/80.
5. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por el hecho de que la sal mineral es el sulfato de magnesio.
- 30 6. Procedimiento de preparación de una zeolita impregnada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado por el hecho de que el secado de la zeolita impregnada (etapa (d)) se implementa a una temperatura comprendida entre 120 y 220 °C, preferentemente hasta que su peso ya no disminuya más.
7. Zeolita impregnada de al menos una sal mineral higroscópica susceptible de obtenerse por un procedimiento según
 35 una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Zeolita impregnada según la reivindicación 7, **caracterizada por el hecho de que** se presenta en forma de partículas que presentan un tamaño medio comprendido entre 0,1 y 5 mm, preferentemente entre 0,5 y 4 mm y, en particular, entre 1 y 3 mm.
- 40 9. Zeolita impregnada según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada por el hecho de que** las partículas son unas partículas sustancialmente esféricas.
10. Utilización de una zeolita impregnada de al menos una sal mineral higroscópica según una cualquiera de las
 45 reivindicaciones 7 a 9, para el almacenamiento de energía térmica.
11. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 50 (i) calentamiento de una zeolita impregnada de al menos una sal mineral higroscópica según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 hasta una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para deshidratar al menos parcialmente dicha zeolita impregnada,
 (ii) conservación y/o transporte de la zeolita impregnada al menos parcialmente deshidratada al resguardo de la humedad y
 55 (iii) exposición de la zeolita impregnada al menos parcialmente deshidratada a vapor de agua, eventualmente mezclado con otros gases inertes, tales como el aire.
12. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica según la reivindicación 11, **caracterizado por el hecho de que** en el transcurso de la etapa de deshidratación (i), la zeolita impregnada se calienta hasta una temperatura comprendida entre 90 y 160 °C, preferentemente comprendida entre 120 y 160 °C.
- 60 13. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica según la reivindicación 11 o 12, **caracterizado por el hecho de que** la energía térmica que sirve para el calentamiento de la zeolita impregnada, en el transcurso de la etapa de deshidratación (i), es la energía solar o calor generado por unos procedimientos industriales.
- 65

14. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía térmica según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por el hecho de que** el calor liberado en el transcurso de la etapa de hidratación (iii) se utiliza para el calentamiento de edificios, en particular, para el calentamiento de viviendas.

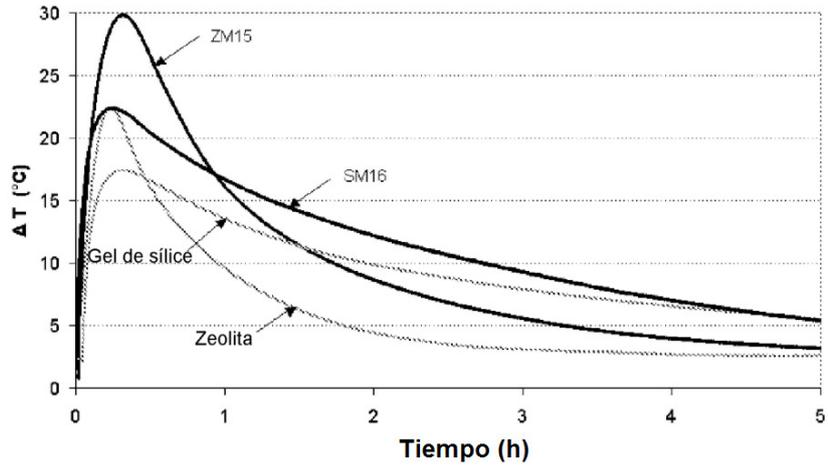


FIGURA 1

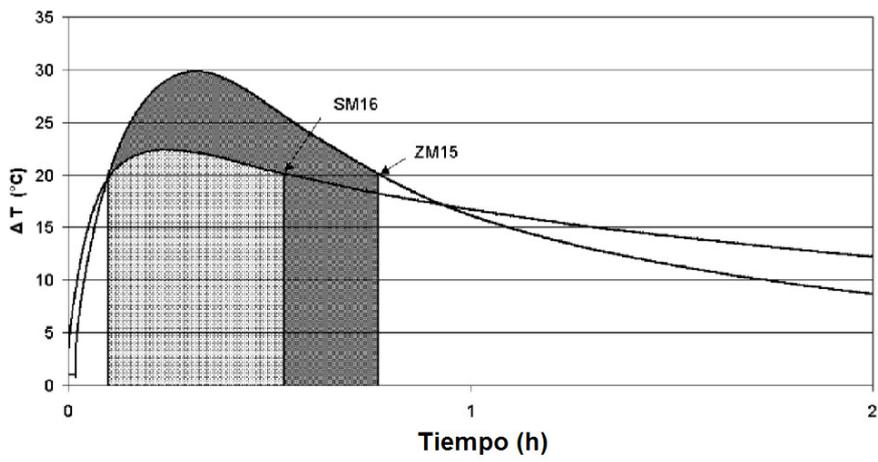


FIGURA 2