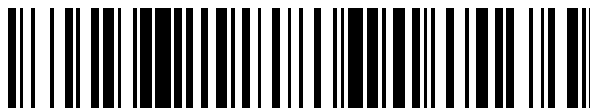


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 381**

21 Número de solicitud: 201131651

51 Int. Cl.:

B01J 20/22 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

F28D 17/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

14.10.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.06.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**EVANGELISTI, Marco;
ROUBEAU, Olivier;
LUIS VITALLA , Fernando y
RUIZ MOLINA, Daniel**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **MEDIO DE REGENERACIÓN APTO PARA SU USO EN INTERCAMBIADORES DE CALOR Y PROCEDIMIENTO ASOCIADO A DICHO MEDIO.**

57 Resumen:

Medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor y procedimiento asociado a dicho medio.

La presente invención se refiere a un medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor, preferentemente intercambiadores de bajas temperaturas o criogénicos, donde dicho medio de regeneración comprende uno o más materiales porosos, mesoporosos o microporosos, encontrándose dichos materiales, preferentemente, saturados en ambiente de gas helio. La invención se refiere, también, a un procedimiento de intercambio de calor basado en un medio de regeneración según dichos materiales, que proporciona una alternativa a los medios y procedimientos existentes en el estado actual de la técnica, basados en el uso de tierras raras.

ES 2 408 381 A1

DESCRIPCIÓN

Medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor y procedimiento asociado a dicho medio.

Campo de de la invención

La presente invención pertenece al campo de física de bajas temperaturas y a su aplicación a la fabricación de intercambiadores de calor. Más concretamente, la invención se refiere a la fabricación de materiales y dispositivos de regeneración empleados en refrigeradores criogénicos.

Estado de la técnica

Actualmente, la práctica totalidad de los refrigeradores criogénicos (más conocidos por el término inglés, "cryocoolers") existentes en el estado de la técnica, están basados en el principio de compresión y expansión cíclica de un gas, dando así lugar a cambios de temperaturas. Dicho tipo de refrigeradores necesitan, en consecuencia, la presencia de uno o más intercambiadores de calor, llamados también regeneradores, que actúan sobre el ciclo frío-caliente del gas, permitiendo a este último fluir, de forma que se produzca una transferencia de calor (energía) desde un "flujo caliente" hacia el "flujo frío". Este proceso tiene lugar por medio del material que constituye el propio regenerador, cuyo requisito principal es una elevada capacidad calorífica volumétrica a la temperatura de trabajo del refrigerador, permitiendo así conservar la energía durante los ciclos de operación.

Los regeneradores comerciales son relativamente fáciles y económicos de fabricar, siempre que las temperaturas de trabajo sean superiores a temperaturas comprendidas entre 15 – 20 K. Para temperaturas inferiores, la selección de los materiales que constituyen el regenerador es mucho más exigente, dado que la contribución principal a la capacidad calorífica volumétrica de dichos materiales se reduce drásticamente a medida que la temperatura desciende, estando dicha capacidad calorífica principalmente determinada por la contribución de la vibración reticular del material que conforma el regenerador, y que es directamente proporcional al cubo de la temperatura (T^3) en el rango de temperaturas inferiores a 15 K. Es por este motivo que se plantea, dentro de este campo de la técnica, la necesidad de encontrar medios adicionales que sean capaces de contribuir a la capacidad calorífica volumétrica, que presenten valores elevados a las bajas temperaturas consideradas (preferentemente inferiores a 15 K). Una solución conocida a este problema, propuesta a finales de los años 80 del siglo XX y utilizada hasta la fecha, reside en emplear regeneradores magnéticos, es decir, materiales constituidos por iones magnéticos que, interactuando entre sí, dan lugar a una transición de fase a un estado ordenado magnéticamente. La capacidad calorífica volumétrica presenta un máximo a la temperatura de transición, determinando así también la temperatura de trabajo del regenerador. Ello ha llevado al desarrollo de varios tipos de refrigeradores criogénicos, siendo más utilizados los denominados Joule-Thomson, Brayton, Stirling, Gifford-McMahon, y PTR (del inglés "Pulse-Tube Refrigerator"). Los citados refrigeradores incorporan regeneradores magnéticos constituidos por aleaciones de tierras raras en forma de partículas/esferas en ambientes preferentemente saturados de gas helio, típicamente del orden de 0,1 mm de diámetro. En particular, los materiales más empleados como regeneradores son Er_3Ni , HoCu_2 y $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (o GOS), que presentan temperaturas de orden magnético en el rango 5 – 10 K y valores elevados de la capacidad calorífica volumétrica, llegando a estar en el rango de 0,4 – 1,1 J/cm³·K, dependiendo de la temperatura.

Para los refrigeradores criogénicos de 4 K, según el estado de la técnica, los regeneradores basados en tierras raras son actualmente los únicos válidos. No obstante, si bien dichos elementos proporcionan al material regenerador la característica deseada de presentar una capacidad calorífica volumétrica elevada, un problema derivado de su utilización es su elevado coste, como consecuencia de la dificultad de extracción de estos materiales y del monopolio del mercado mundial por parte de China. La presente invención está destinada a proporcionar una alternativa a los materiales basados en tierras raras, que permite la fabricación de regeneradores de capacidades comparables a los dispositivos actualmente existentes, pero cuyos costes asociados de fabricación son considerablemente inferiores a los que presentan los regeneradores actuales.

Descripción breve de la invención

Un objeto de la presente invención está orientado a la fabricación de intercambiadores de calor basados en materiales intrínsecamente porosos, bien sean mesoporosos o microporosos, no necesariamente magnéticos, como alternativa a la utilización de las aleaciones de tierras raras empleadas hoy en día como intercambiadores de calor en ambientes saturados de gas helio, por ejemplo para refrigeradores criogénicos de 4 K. A lo largo del presente documento, el término "material microporoso" se interpreta como aquel material que comprende, preferentemente, poros inferiores a 2 nm. El término "material mesoporoso" se interpreta como aquél que comprende, preferentemente, poros de tamaño entre 2 y 50 nm, aunque preferentemente inferior a 10 nm, y el término "material poroso" se refiere indistintamente a aquél que presenta poros de tamaño inferior a 100 nm.

Dicho objeto de la invención se consigue mediante un medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor, que comprende, al menos, un material poroso, mesoporoso o microporoso, preferentemente saturado en ambiente de gas helio. Se consigue con ello un medio de regeneración novedoso, de prestaciones finales comparables a los medios existentes en los regeneradores del estado actual de la técnica basados en tierras raras, pero

que conllevan un abaratamiento frente a los mismos estimado entre uno y dos órdenes de magnitud por debajo del coste de dichos medios de regeneración.

En una realización preferente de la invención, la estructura del material poroso, mesoporoso o microporoso comprende una porosidad unidimensional, o interconectada en dos o tres dimensiones, pudiendo ser dicho material tanto de estructura cristalina como de estructura amorfa (sin una estructura de orden determinado), y con un área de sección de sus poros preferentemente inferior a 10^4 nm^2 .

En una realización preferente de la invención, el material poroso, mesoporoso o microporoso es de tipo:

- (a) inorgánico, comprendiendo, preferentemente, uno o más de los siguientes compuestos: silicatos, fosfatos o sílices mesoporosas.
- (b) orgánico o comprendiendo elementos con masa elemental inferior o igual a la del silicio, tal como los materiales basados en redes covalentes orgánicas.
- (c) méatalo-orgánico, comprendiendo, preferentemente, redes porosas metalo-orgánicas o polímeros porosos de coordinación.

Ello proporciona una gran variedad de materiales aptos para su uso en intercambiadores de calor, adaptables a diversas situaciones en función de las temperaturas de trabajo deseadas o de las capacidades caloríficas volumétricas que se desea obtener.

En una realización preferente de la invención, el material poroso, mesoporoso o microporoso presenta una transición de orden magnético. Ello proporciona fuentes adicionales de modificar o incrementar la capacidad calorífica del regenerador, según las exigencias particulares de cada proceso.

En una realización preferente de la invención, el material poroso, mesoporoso o microporoso se encuentra dispuesto en el medio de regeneración como un agregado de partículas. Más preferentemente, las partículas en agregación comprenden dimensiones (diámetro, longitud, anchura o altura) iguales o superiores a $10 \mu\text{m}$. Ello supone una proporción adecuada entre el tamaño de dichos agregados y los poros de las partículas que los forman, para proporcionar un medio efectivo de regeneración, que facilite el atrapamiento de gas helio dentro de los poros, favoreciendo la circulación del gas helio entre las partículas del medio.

En una realización preferente de la invención, el gas helio del medio de regeneración comprende helio-4 y/o helio-3. Este último favorece la obtención de temperaturas más bajas.

Otro objeto de la presente invención es un regenerador criogénico que comprende un medio de regeneración según las realizaciones descritas en el presente documento.

Otro objeto de la presente invención es un refrigerador criogénico que comprende un regenerador según las realizaciones descritas en el presente documento. En una realización preferente de la invención, el refrigerador comprende medios de circulación del gas helio.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de intercambio de calor que comprende la circulación del gas helio comprendido en un medio de regeneración según las realizaciones descritas en el presente documento.

En una realización preferente de la invención, el procedimiento de intercambio de calor comprende el vaciado del material poroso, mesoporoso o microporoso, previamente a la circulación del gas helio. Ello proporciona un material idóneo para la circulación de dicho gas en el medio de regeneración. Preferentemente, los poros del material poroso, mesoporoso o microporoso son rellenados a través del gas helio en circulación.

En una realización preferente del procedimiento de la invención, la circulación del gas helio se lleva a cabo a una temperatura inferior a 30 K y, más preferentemente, a una temperatura inferior a 15 K. Ello constituye un rango útil para el intercambio de calor en procesos criogénicos.

En una realización preferente del procedimiento de la invención, el gas helio que rellena el material poroso, mesoporoso o microporoso queda confinado en los poros en una proporción superior al 99% en volumen. Ello proporciona un medio óptimo de regeneración que maximiza la capacidad calorífica volumétrica del regenerador.

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción detallada que sigue, así como de las figuras que acompañan al presente documento.

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una representación de la capacidad calorífica volumétrica ρc (expresada en $\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$) en función de la temperatura T (en K), para un regenerador basado en gas helio-4 comprimido a las presiones de 0,7; 1,5 y 2,2 MPa, respectivamente.

La Figura 2 muestra una representación de la capacidad calorífica volumétrica ρc (expresada en $\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$) en función de la temperatura T (en K) para el 20 % y 90 % en volumen del gas helio-4, comprimido a la presión de 1,5 MPa.

La Figura 3 muestra una representación de la capacidad calorífica volumétrica ρc (expresada en $\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$) en función de la temperatura T (en K), para una selección de regeneradores magnéticos (Er_3Ni , HoCu_2 y GOS) y regeneradores de alta temperatura (plomo y acero).

La Figura 4 muestra dos vistas de la estructura del MOF $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6$ mostrando la conectividad de tipo $[\text{Mn}_4]\text{-Mn-}[\text{Mn}_4]$ a través de puentes formato HCOO^- (izquierda) y la formación de canales porosos a lo largo de su estructura (derecha).

La Figura 5 muestra dos imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (izquierda) y microscopía óptica (derecha) de cristales del material MOF ("Metal-Organic Framework" para red metalo-orgánica) integrado por $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$.

La Figura 6 muestra una representación de la capacidad calorífica volumétrica ρc (expresada en $\text{J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$) en función de la temperatura T (en K) para un medio constituido por un material MOF cuya fórmula es $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$, más el gas helio atrapado en el interior de dicho material, donde el helio ocupa el 32 % en volumen del material, y es considerado en la figura para las presiones de 0,7; 1,5 y 2,2 MPa, respectivamente.

La Figura 7 muestra una representación de las ventanas pentagonales (a) y hexagonales (b) que conectan las cavidades en una estructura formada por el material MOF MIL-101. Los correspondientes poros de dicho material tienen una abertura libre de $(1,2 \times 1,2)$ y $(1,4 \times 1,6)$ nm^2 , respectivamente.

La Figura 8 muestra una vista en perspectiva de la estructura del material COF ("Covalent Organic Framework" para red covalente orgánica) COF-103, mostrándose su entramado poroso tridimensional, con un diámetro libre de 0,96 nm.

La Figura 9 muestra una vista en perspectiva de una red Al/Si/O en la estructura de tipo LTA (Zeolita A). Las cavidades LTA de 1,1 nm y los canales entre ellas de 0,4 nm de diámetro que forman la estructura porosa de dicha zeolita aparecen en un tono más claro.

La Figura 10 muestra una vista transversal (arriba) y una vista longitudinal (abajo) tomadas mediante microscopía electrónica en transmisión de una sílice mesoporosa de tipo SBA15 mostrando los poros cilíndricos de diámetro de 4,2 nm.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor, preferentemente intercambiadores de bajas temperaturas o criogénicos, donde dicho medio de regeneración comprende uno o más materiales porosos, mesoporosos o microporosos, encontrándose dichos materiales, preferentemente, saturados en ambiente de gas helio.

Los materiales porosos, mesoporosos o microporosos aptos para utilizarse en el medio de regeneración descrito por la invención constituyen una alternativa al uso de las aleaciones de tierras raras empleadas hoy en día como intercambiadores de calor en ambientes saturados de gas helio, utilizados, por ejemplo, para refrigeradores criogénicos de 4 K. Es importante resaltar que los materiales micro o mesoporosos aquí descritos no son necesariamente materiales magnéticos. Dichos materiales se caracterizan por tener una estructura abierta ("open framework"), robusta y vacía (o vaciable, parcial o totalmente), que da lugar a una porosidad permanente. En cuanto a su forma, los materiales empleados pueden ser cristalinos, comprendiendo una sección de poros regular y homogénea, o amorfos, sin una estructura de orden determinado. Preferentemente, el interior de los materiales porosos, mesoporosos o microporosos empleados está saturado completamente por medio de gas helio, rellenando la totalidad del espacio vacío correspondiente a dicha porosidad, incluso a bajas presiones.

A continuación se definen las clases preferentes de materiales porosos a los cuales se refiere la presente invención:

(a) Son objeto de esta invención materiales con redes inorgánicas micro o mesoporosas, tales como zeolitas (alúmino-silicatos) y materiales relacionados tales como otros silicatos (por ejemplo, Ga, Fe, Zn), fosfatos (por ejemplo, de aluminio, galio, titanio u otros metales de transición, tales como Fe, V, Co, Cr, Mn) o sílices mesoporosas.

Las zeolitas son un conjunto de minerales naturales y sintéticos que comprenden silicatos aluminicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. Aunque existen más de cien fases naturales o sintéticas, todas están constituidas por arquitecturas basadas en tetraedros SiO_4 y AlO_4 que comparten vértices. Las estructuras de las zeolitas presentan canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran cationes de compensación y moléculas de agua. Las zeolitas deshidratadas (por tratamiento térmico) dan acceso a un amplio rango de tipos de sistemas de poros (dimensionalidad 2 ó 3, canales 6 a 14 ciclos de Si/Al, por ejemplo, de 0,25 a 1 nm). Otros sistemas sintéticos

análogos, por ejemplo, con Ga(III) o Fe(III) sustituyendo el Al(III) (galiosilicatos o ferrisilicatos), poseen sistemas de porosidad semejantes a los de los aluminosilicatos.

Otras familias de materiales porosos con arquitectura y sistemas de poros similares a las zeolitas son las basadas en fosfatos, inicialmente desarrollados por Union Carbide (principios de los años 80 del siglo XX). Esta familia incluye aluminofosfatos (AlPO, AlPO₄ es isoelectrónico con SiO₂), silicoaluminofosfatos, metalaluminofosfatos, metasilicoaluminofosfatos y galiofosfatos (GaPO). La mayoría de estos fosfatos porosos tiene una red con conexiones del tipo (4,2) con átomos de Al (o Ga) y P alternándose en los sitios tetraédricos.

Otras familias de materiales porosos inorgánicos objeto de la invención son, por ejemplo, las sílices mesoporosas, tales como las familias llamadas MCM-41 y SBA-15, obtenidas en forma de partículas usando agentes de dirección de estructuras ("template") y calcinación. Estos materiales dan acceso a poros cilíndricos de tamaño superior a los anteriormente descritos, típicamente de 3 a 5 nm de diámetro. Cabe también destacar la existencia de materiales mesoporosos similares, pero con Al o Ti.

Otra familia de materiales porosos inorgánicos objeto de la invención son los elementos metálicos para los cuales se ha podido producir una mesoporosidad bien sea por medio de un agente de dirección de estructura similar a los usados para las sílices mesoporosas, o bien usando dichas sílices mesoporosas como molde.

(b) Son objeto de esta invención materiales con redes porosas metalo-orgánicas (o MOF, del inglés "Metal-Organic Framework") y polímeros porosos de coordinación (o PCP, del inglés "Porous Coordination Polymer"). Se trata de compuestos de coordinación caracterizados por redes cristalinas formadas por iones o grupos de iones metálicos conectados a través de moléculas puentes neutras o cargadas (ligandos neutros o aniónicos), resultando en una red tridimensional con espacios libres o liberables (por vacío / tratamiento térmico / inmersión en un disolvente más vacío). Dichas moléculas puentes contienen grupos coordinativos tales como carboxilato (COO⁻), pyridil (en inglés, "polypyridyl ligands"), imidazolatos o fosfonatos (O₃P-R), entre otros. La riqueza sintética debida a las múltiples variaciones en dichas moléculas puente permite el diseño de materiales porosos con numerosas arquitecturas (incluyendo cajas mesoporosas de hasta 3,5 nm conectadas por canales), tamaños de poros de hasta 3 nm, y por lo tanto áreas superficiales de hasta 6000 m²/g y porosidad total de hasta el 90%.

(c) Son objeto de esta invención materiales con redes covalentes orgánicas (COF del inglés "Covalent Organic Framework") porosas. Pertenecen a esta categoría los materiales con redes 2D o 3D constituidas únicamente por elementos ligeros tales como B, C, N, O, conectados por enlaces covalentes. Se trata de una familia desarrollada recientemente (2005 para 2D, 2007 para 3D), gracias al diseño racional de reacciones de auto- y co-condensación. Debido a la alta fuerza de los enlaces covalentes C-C, C-O, C-B o B-O, estos materiales son particularmente robustos y estables (térmicamente). Por otro lado, son materiales con densidades muy bajas (hasta 0,18 g/cm³, mucho menores que las de los materiales MOF, que comprenden órdenes de densidad de 0.5-0.6 g/cm³). El tamaño de los poros en esos materiales puede alcanzar hasta 2,9 nm, llegando a ser mesoporosos. Se han medido áreas superficiales muy elevadas (hasta 4000 m²/g), con valores similares a los mejores materiales MOF. La porosidad total puede llegar a representar hasta el 70%, en algunos casos.

También son objeto de esta invención los llamados carbonos microporosos y mesoporosos, ejemplo de material poroso amorfo.

Como realización alternativa de la invención, el material poroso, mesoporoso o microporoso puede presentar un orden magnético de largo alcance (transición de fase magnética) en el rango de temperatura de trabajo, y preferentemente en temperaturas inferiores a 30 K. La interacción magnética entre los átomos magnéticos debe ser relativamente débil para que el orden magnético resulte en el rango de bajas temperaturas consideradas. Esto puede ser obtenido, por ejemplo, por medio de puentes de tipo fosfatos, carboxilatos, cianuros, azidas o hidróxidos, entre otros. El orden magnético puede ser indistintamente de tipo ferromagnético, antiferromagnético o ferrimagnético. Un ejemplo es el material MOF con fórmula [Mn₃(HCOO)₆], que presenta una transición a orden ferrimagnético para una temperatura $T \approx 8$ K.

Es importante destacar que los materiales porosos, mesoporosos o microporosos descritos en el presente documento son de fácil y económica fabricación, en especial si se los comparan con las aleaciones de tierras raras que en la actualidad se emplean como regeneradores para bajas temperaturas.

La presente invención también se refiere a un intercambiador de calor que comprende los materiales porosos, mesoporosos o microporosos descritos anteriormente como medio de regeneración para llevar a cabo el intercambio de calor entre dichos materiales y un flujo de gas helio. Dichos materiales porosos, mesoporosos o microporosos están comprendidos preferentemente como agregados de partículas en un ambiente saturado de gas helio (pudiendo ser tanto helio-4 como helio-3, que es más apropiado para obtener muy bajas temperaturas, pero que es mucho más escaso en el planeta que el helio-4, y por tanto más caro). Los agregados de partículas poseen, preferentemente, dimensiones superiores a 10 μ m. El intercambiador de calor comprende, preferentemente, medios que permiten la circulación de gas helio a través del material poroso, mesoporoso o microporoso.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo el intercambio de calor a través del medio de regeneración descrito anteriormente, que comprende la circulación de un flujo de gas helio a través de dicho medio, de tal manera que haya contacto térmico entre el gas y el material poroso, mesoporoso o microporoso. El procedimiento puede comprender, adicionalmente, el vaciado previo de los poros del material, por ejemplo por bombeo. La estructura porosa de los materiales descritos, junto a la fácil difusión del gas helio, permite a este último rellenar la totalidad del espacio vacío en el interior de dichos materiales.

En aplicaciones de bajas temperaturas y criogenia, el procedimiento de circulación del flujo de gas helio se lleva a cabo a una temperatura preferentemente inferior a los 30 K, y aún más preferentemente a temperatura por debajo de 15 K.

El principio físico que justifica el uso de los materiales porosos de esta invención como intercambiadores de calor, es una consecuencia directa del tamaño de los poros y de la presencia del gas helio que fluye a través del contenedor descrito anteriormente. Se debe aquí recordar que el gas helio presenta una capacidad calorífica volumétrica elevada a bajas temperaturas, dependiendo ésta de la presión a la que se encuentra. En la Figura 1 se representa, por ejemplo, la capacidad calorífica volumétrica del helio-4 en función de la temperatura y bajo distinta presiones. Tal y como se puede observar, según las presiones consideradas (que son las típicas empleadas en refrigeradores criogénicos de 4 K comerciales), la capacidad calorífica volumétrica del helio-4 presenta un máximo en el rango de temperatura deseado (5 – 10 K), además de obtener valores que son comparables con los característicos de las aleaciones de tierras raras de uso comercial. Estos datos sugieren que el mismo gas helio comprimido puede actuar de intercambiador de helio, siempre que esté confinado en un volumen bien definido y que este último esté en contacto (térmico) con el flujo de gas helio durante el ciclo de operación del refrigerador.

Es objeto de esta invención proporcionar un método para confinar gas helio comprimido en un volumen bien definido y en contacto con el flujo de gas helio del intercambiador. El confinamiento del gas se obtiene por medio de la presencia del material poroso, y más concretamente por la relación entre el tamaño de los poros con el tamaño de las partículas. Dichas partículas se alojan en un contenedor, de la misma manera que las partículas esféricas de aleaciones de tierras raras rellenan el contenedor regenerador para el caso de refrigeradores criogénicos de 4 K comerciales. La permeabilidad microscópica k_m del medio (contenedor más partículas), que determina el flujo del gas helio a través del contenedor depende del tamaño de dichas partículas, según la expresión $k_m \approx cd^2$, donde c es una constante intrínseca del material y d es el diámetro de la partícula, asumiendo este último de forma esférica. La presencia de canales porosos en los materiales descritos anteriormente determina además una permeabilidad intrínseca del material por medio de la misma expresión $k_i \approx cd_c^2$, pero siendo aquí d_c el diámetro del canal, es decir la permeabilidad intrínseca es proporcional al área de la sección del canal poroso. A partir de la fórmula de la permeabilidad, utilizando para d_c el valor característico según el tipo de material poroso descrito anteriormente y siendo d , por ejemplo, del orden de 1 mm, es decir, comprendido en un rango de valores ideales (0,1 a 2 mm) para el correcto funcionamiento del refrigerador criogénico, es posible determinar la relación $k_i / k_m \approx (d_c / d)^2$. De tal manera se obtiene $k_i / k_m \approx 10^{-12} - 10^{-10}$ según el tamaño preferente de poros (0,4 a 10 nm) de los materiales inorgánicos, metalo-orgánicos y orgánicos descritos anteriormente. Estos valores sugieren que el gas helio queda atrapado en el interior de las partículas. La ley de Darcy que describe el flujo de un gas a través de un medio poroso es la siguiente:

$$Q = \frac{Ak}{\nu} \frac{\Delta p}{L} \quad (1)$$

donde Q es el flujo de gas (en m^3/s), ν es la viscosidad cinemática del gas (en el caso del helio, $\nu = 1.1731 \times 10^{-4} m^2/s$), A es la sección del medio poroso en m^2 , L su altura en m, y Δp la pérdida de presión a través del medio poroso, en Pa.

La ley de Darcy permite estimar la cantidad de gas helio que sale de cada partícula del material poroso durante el tiempo necesario para que el refrigerador cumpla $\frac{1}{2}$ ciclo de funcionamiento (asumiendo que su frecuencia es del orden de 1 Hz). Para la estimación, se consideran además las permeabilidades intrínseca (k_i) y microscópica del medio contenedor más partículas (k_m), así como se consideran los tamaños de la partícula y del contenedor regenerador descrito anteriormente.

Considerando que la pérdida de presión (Δp) a través de un contenedor regenerador de diámetro A es lineal con la longitud de dicho contenedor (L), el ratio $(\Delta p/L)$ en la ley de Darcy es constante. El ratio del flujo a través del medio contenedor con partículas (Q_m) y del flujo intrínseco (Q_i), o sea a través de los poros, microporos o mesoporos de cada partícula, es entonces:

$$\frac{Q_m}{Q_i} = \left(\frac{k_m}{k_i} \right) \times \left(\frac{A_m}{A_i} \right) \quad (2)$$

El flujo de gas helio que sale de cada partícula del material poroso para un tamaño de dicha partícula de 0,1 mm, poros de 1 nm de sección (por el cual $k_i / k_m \approx 10^{-10}$) y un diámetro típico del contenedor regenerador de 3 cm, es aproximadamente 10^{14} veces menor que el flujo a través de dicho contenedor.

En condiciones normales de funcionamiento del refrigerador, el flujo de gas helio es de 1 mol/s, mientras que una pasada de helio dura aproximadamente medio segundo (\approx medio ciclo). Por lo tanto, la cantidad de helio que sale de cada partícula por pasada es aproximadamente $1 \text{ mol} \times 0,5 / 10^{14}$, es decir $\approx 10^{-10} \text{ cm}^3$. Teniendo en cuenta el volumen total de la partícula y la fracción ocupada por el helio en los poros (p. ej. 32 % para el caso del $\text{Mn}_3\text{-MOF}$), esta cantidad representa solamente el $\approx 0,1\%$ del helio contenido en los poros de la partícula, confirmando que en las condiciones de uso, el helio queda mayoritariamente ($> 99\%$ en volumen) confinado en los poros de las partículas del material poroso.

Por lo tanto, la capacidad calorífica volumétrica de cada partícula de material poroso está mayoritariamente determinada por la cantidad de helio atrapado en su interior, que depende del tamaño de los poros. Con porosidades de hasta el 90 %, como es el caso de algunos de los materiales descritos anteriormente, la capacidad calorífica volumétrica corresponde a un 90 % de las curvas representadas en la Figura 1 para el caso del helio-4, en función de la temperatura y según la presión de trabajo. En realidad, la capacidad calorífica volumétrica total es la del conjunto material poroso más helio, que se obtiene al sumar las capacidades caloríficas volumétricas de cada contribución. Sin embargo, en el caso de que dichos materiales sean no magnéticos, la capacidad calorífica volumétrica de éstos es, en términos prácticos, del todo despreciable para este rango de bajas temperaturas. En el caso de materiales porosos magnéticos con temperaturas de orden en el rango de las temperaturas de trabajo, la capacidad calorífica volumétrica total a considerar comprende también una fracción, típicamente menor, debida a la contribución magnética del material que es máxima a la temperatura de orden.

La capacidad calorífica volumétrica a considerar para determinar si un material (o un medio como en el caso de esta invención) es buen candidato para su uso como intercambiador de calor está, resumiendo, determinada en su mayoría por el volumen de helio que consigue atrapar, siendo por lo tanto un porcentaje importante (de ≈ 20 a 90 %) de las curvas representadas en la Figura 1 para el caso del helio-4 (ver Figura 2). Cabe destacar, en definitiva, la comparación favorable del resultado que así se obtiene con, por ejemplo, las curvas de capacidad calorífica volumétrica para los regeneradores magnéticos de uso comercial (ver Figura 3).

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Se selecciona un material MOF con fórmula $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$, que presenta una estructura tridimensional abierta neutra de tipo diamantoides, con canales con abertura del orden de 0,45 nm, delimitados por puentes COO^- entre los cationes Mn(II) (ver Figura 4). Dicho material presenta una transición a orden ferrimagnético a temperatura $T \approx 8 \text{ K}$ y una porosidad total, una vez vaciados los poros, del 32% en volumen. Se prepara dicho material en forma de cristales de tamaño homogéneo, pudiéndose variar dicho tamaño fácilmente desde 10 micras hasta 1 mm (ver Figura 5). Las moléculas de disolvente presentes en los poros tras la síntesis del material (H_2O y CH_3OH) se eliminan a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo vacío, proceso durante el cual los cristales no sufren daño. La capacidad calorífica del material se determinó entre 30 K y 300 mK mostrando un pico asociado al orden ferrimagnético y por tanto una capacidad calorífica volumétrica del orden de $0,1 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{K})$ entre 7 y 8 K. Considerando la capacidad calorífica volumétrica del gas helio en condiciones de uso de un refrigerador criogénico (0,7; 1,5 y 2,2 MPa), se deduce una capacidad calorífica volumétrica para el conjunto $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6 + \text{gas helio atrapado}]$ cercana a la del HoCu_2 u otros materiales basados en tierras raras utilizados en la actualidad, con valores de 0,25 a 0,35 $\text{J}/(\text{cm}^3\text{K})$ entre 5 y 9 K (Figura 6 y, para comparación, véase Figura 3).

Ejemplo 2

Se selecciona un material MOF de tipo MIL-101 con fórmula $\{\text{M}_3\text{X}(\text{H}_2\text{O})\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (con $\text{X}=\text{F}^-$ u OH^- , y M pudiendo ser Cr(III) , Al(III) u otros). La estructura porosa tridimensional del MIL-101 está formada por dos tipos de cavidades, de diámetro interno de 2,9 y 3,4 nm, conectadas por canales de abertura menor de entre 1,2 y 1,6 nm (véase Figura 7). Dichas cavidades, una vez vaciadas, sirven de almacén del gas, mientras que el tamaño más pequeño de las aberturas limita la salida de gas en un ambiente saturado, tal como sucede en el funcionamiento de un refrigerador criogénico. Considerando el volumen de poros medido para el material vaciado de sus moléculas de agua de $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ y la densidad calculada ($0,45 \text{ g}/\text{cm}^3$), el volumen accesible al gas helio es cercano al 90 % del material. Considerando que, por debajo de 10 K, la capacidad calorífica volumétrica del material poroso es despreciable frente a la correspondiente del gas helio atrapado en sus poros, la capacidad calorífica volumétrica para el conjunto $[\text{MIL-101} + \text{gas helio atrapado}]$ es similar a la del helio-4, multiplicada por un factor 0,9 (Figura 1).

Ejemplo 3

Se selecciona el material COF tridimensional de tipo COF-103, obtenido por auto-condensación del tetra(4-dihidroxiborilfenil)silano. La Figura 8 proporciona una vista de la red mostrando los poros interconectados. Considerando el volumen de poros medido para el material vaciado de sus moléculas de agua de $166 \text{ cm}^3/\text{g}$ y la densidad calculada ($0,38 \text{ g}/\text{cm}^3$), el volumen accesible al gas helio es cercano al 63% del material. Considerando que, por debajo de 10 K, la capacidad calorífica volumétrica del material poroso es despreciable frente al gas helio atrapado en sus poros, la

capacidad calorífica volumétrica para el conjunto [COF-103 + gas helio atrapado] es similar a la del helio-4 en la Figura 1, multiplicada por un factor 0,63.

Ejemplo 4

5 Se selecciona la zeolita A (Linde Tipo A o LTA) que presenta una red porosa tridimensional (ver Figura 9) con canales de 0,4 nm de abertura y cavidades internas de 1,1 nm. El volumen delimitado por las cavidades porosas representa un 47% del total de la estructura, por lo que la capacidad calorífica volumétrica para el conjunto [zeolita A + gas helio atrapado] es similar a la del helio-4 en la Figura 1, multiplicada por un factor 0,47.

Ejemplo 5

10 Se selecciona un silicato mesoporoso de la familia SBA-15, obtenido con surfactante de tipo Pluronic P123. La caracterización de la porosidad, (tal y como puede verse en la Figura 10), resulta en un diámetro de los poros cilíndricos del orden de 4,2 nm, junto con un volumen poroso de 0,53 cm³/g, para un volumen total de la porosidad del orden del 65%. Considerando que, por debajo de 10 K, la capacidad calorífica volumétrica de la sílice es despreciable frente a la correspondiendo al gas helio atrapado en sus poros, la capacidad calorífica volumétrica para el conjunto [sílice mesoporosa + gas helio atrapado] es similar a la del helio-4 en la Figura 1, multiplicada por un factor 0,65.

REIVINDICACIONES

1. Medio de regeneración apto para su uso en intercambiadores de calor, caracterizado porque comprende, al menos, un material poroso, mesoporoso o microporoso.
- 5 2. Medio según la reivindicación 1, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso está saturado en ambiente de gas helio.
3. Medio según la reivindicación 1 o 2, donde la estructura del material poroso, mesoporoso o microporoso comprende una porosidad unidimensional, o interconectada en dos o tres dimensiones.
4. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es de estructura cristalina.
- 10 5. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es de estructura amorfa.
6. Medio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los canales porosos que constituyen la estructura del material poroso, mesoporoso o microporoso comprenden un área de sección inferior a 10^4 nm^2 .
- 15 7. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es inorgánico.
8. Medio según la reivindicación 7, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso inorgánico comprende uno o más de los siguientes compuestos: silicatos, fosfatos o sílices mesoporosas.
9. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es orgánico o comprende elementos con masa elemental inferior o igual a la del silicio.
- 20 10. Medio según la reivindicación 9, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es un material con red covalente orgánica (COF).
11. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso es metalo-orgánico.
- 25 12. Medio según la reivindicación 11, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso comprende una red porosa metalo-orgánica (MOF) o un polímero poroso de coordinación (PCP).
13. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso presenta una transición de orden magnético.
14. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el material poroso, mesoporoso o microporoso se encuentra dispuesto en dicho medio como agregado de partículas.
- 30 15. Medio según la reivindicación 14, donde las partículas en agregación comprenden dimensiones superiores a $10 \mu\text{m}$.
16. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15, donde el gas helio comprende helio-4.
17. Medio según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, donde el gas helio comprende helio-3.
- 35 18. Regenerador criogénico que comprende un medio de regeneración según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17.
19. Refrigerador criogénico que comprende un regenerador según la reivindicación 18.
20. Refrigerador según la reivindicación 19, que comprende medios de circulación del gas helio.
21. Procedimiento de intercambio de calor que comprende la circulación del gas helio comprendido en un medio de regeneración según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17.
- 40 22. Procedimiento según la reivindicación 21, que comprende el vaciado del material poroso, mesoporoso o microporoso comprendido en el medio de regeneración, previamente a la circulación del gas helio.
23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 22, donde la circulación del gas helio se lleva a cabo a una temperatura inferior a 30 K.
- 45 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 22, donde la circulación del gas helio se lleva a cabo a una temperatura inferior a 15 K.

25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, donde los poros del material poroso, mesoporoso o microporoso son rellenados por medio del gas helio en circulación.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, donde el gas helio que rellena el material poroso, mesoporoso o microporoso queda confinado dentro de los poros del material poroso, mesoporoso o microporoso en una proporción superior al 99% en volumen.

5

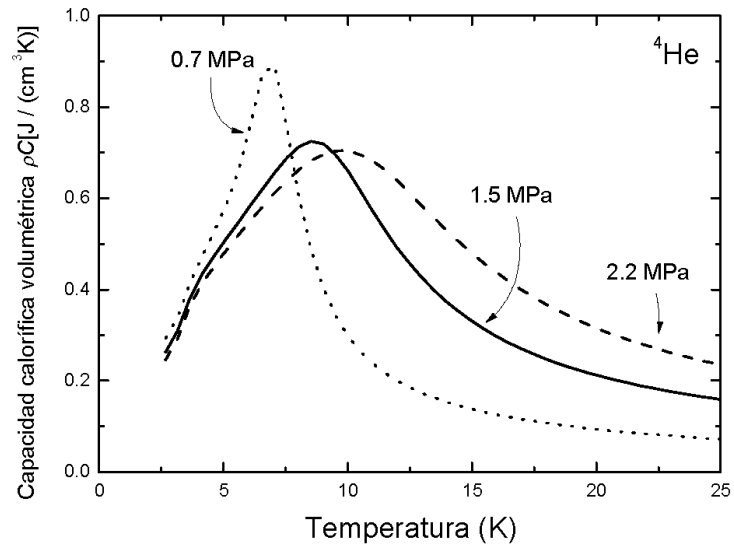


FIG. 1

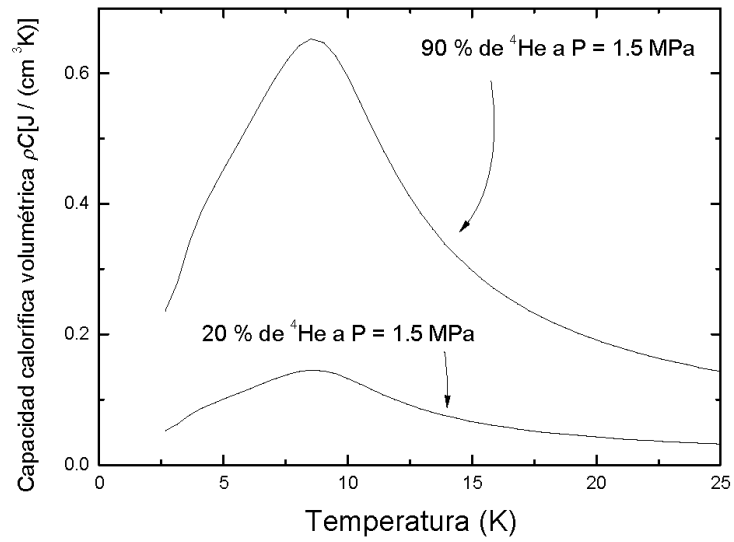


FIG. 2

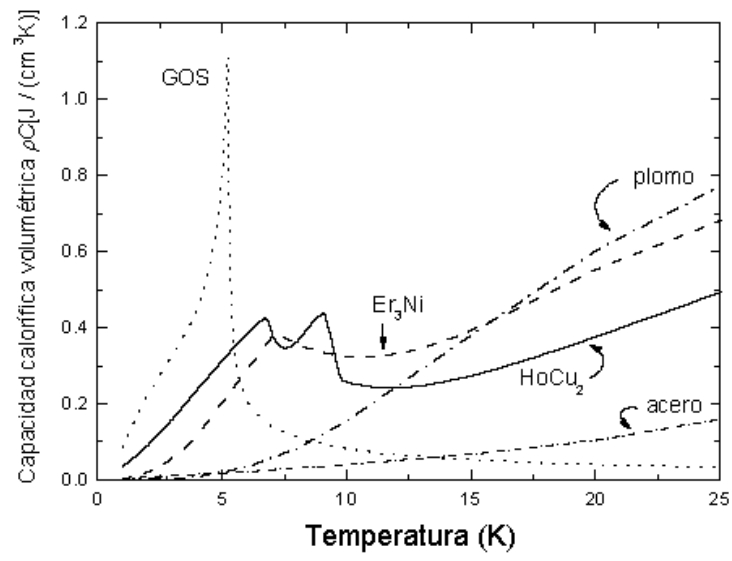


FIG. 3

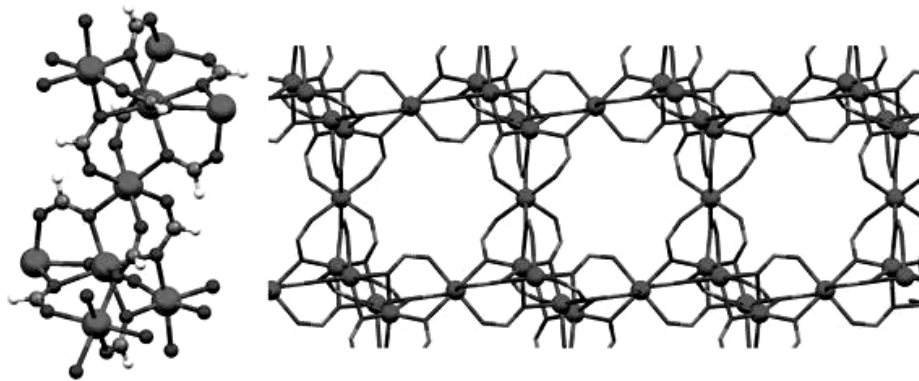


FIG. 4

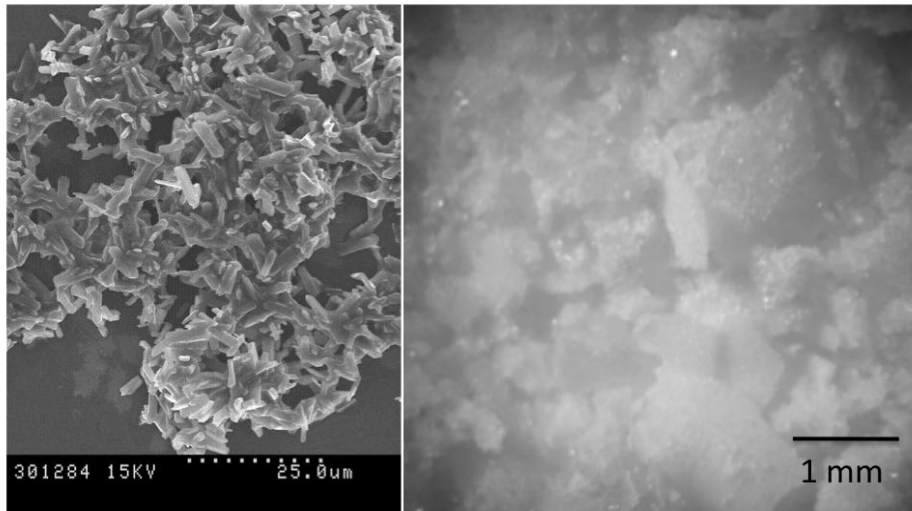


FIG. 5

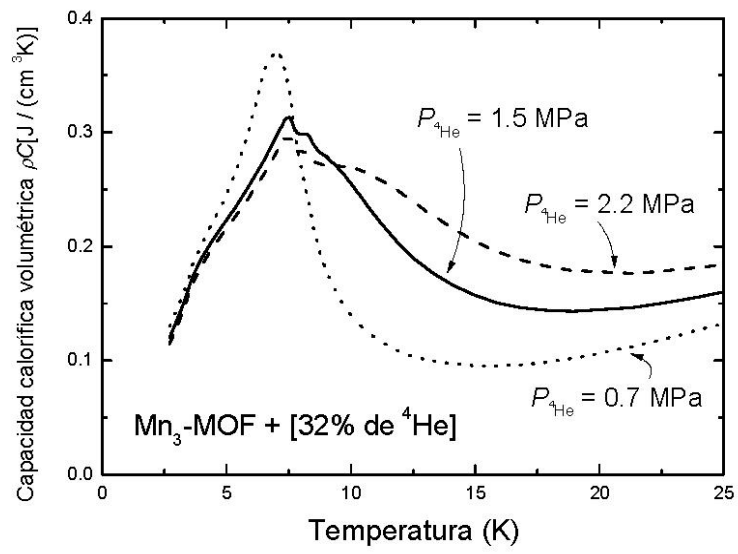


FIG. 6

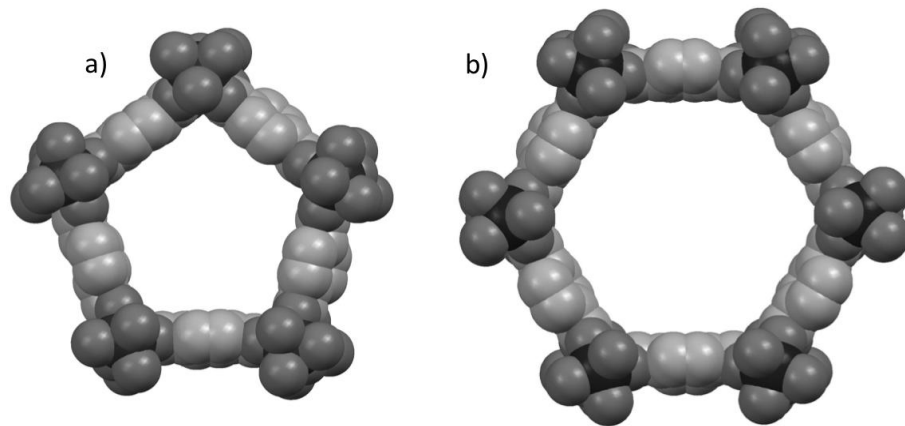


FIG. 7

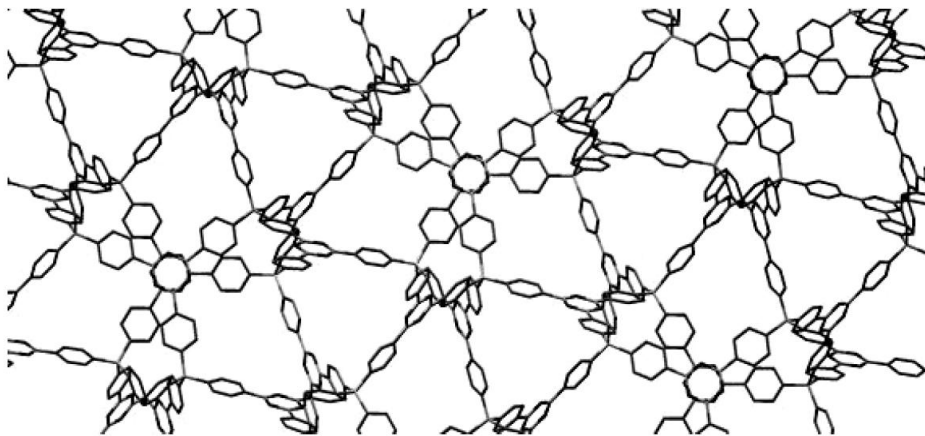


FIG. 8



FIG. 9

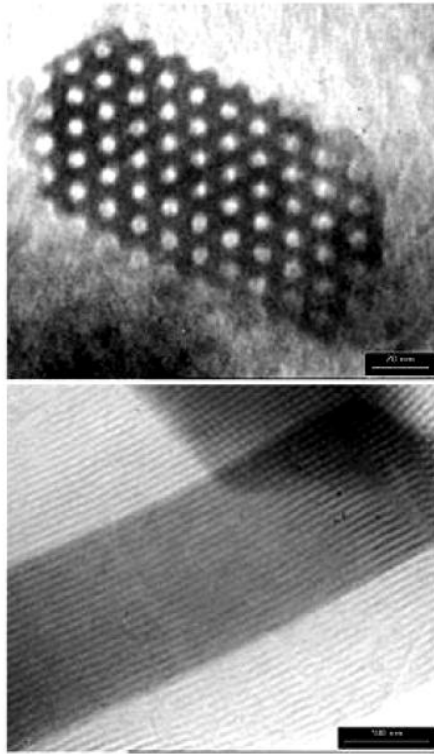


FIG. 10



- ②① N.º solicitud: 201131651
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2011
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **F28D17/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005210889 A1 (ARMAN BAYRAM et al.) 29.09.2005, párrafos [0011],[0021],[0036].	1-5,7,13-21,23-25
A	HUANG Y.H. et al, "Performance of cryogenic regenerator with 3He as working fluid", Chinese Science Bulletin, Vol. 56 No. 16: 1732-1738, Junio 2011, pág. 1732.	1,16,17,21,24
A	US 2002139510 A1 (ISHIZAKI YOSHIHIRO) 03.10.2002, párrafos [3-4],[8],[13].	1,14,15,21,24
A	US 2006225434 A1 (ARMAN BAYRAM et al.) 12.10.2006, párrafos [10],[29-31].	1-26
A	GB 2400902 A (OXFORD MAGNET TECH et al.) 27.10.2004, página 1, líneas 4-6; páginas 2-3.	1-26

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.03.2013

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

F28D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.03.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 6, 8-12, 22, 26	SI
	Reivindicaciones 1-5, 7, 13-21, 23-25	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6, 8-12, 22, 26	SI
	Reivindicaciones 1-5, 7, 13-21, 23-25	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005210889 A1 (ARMAN BAYRAM et al.)	29.09.2005
D02	HUANG Y.H. et al, "Performance of cryogenic regenerator with 3He as working fluid", Chinese Science Bulletin, Vol. 56 No. 16: 1732-1738, Junio 2011, pág. 1732	junio 2011
D03	US 2002139510 A1 (ISHIZAKI YOSHIHIRO)	03.10.2002

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un medio de regeneración para su uso en intercambiadores de calor que comprende un material poroso, mesoporoso o microporoso, así como el procedimiento y el regenerador criogénico que lo utilizan.

El documento D01 divulga un medio poroso de regeneración para cambiadores criogénicos que utiliza helio como fluido refrigerante. Dichos medios pueden ser bolas de acero o plomo, malla metálica, cobre y sus aleaciones, complejos de tierras raras y elementos de transición. (Ver párrafos [0011], [0021], [0036]).

Por tanto, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-5, 7, 13, 18-21, 23, 25, no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 LP).

Las reivindicaciones 14-17, 24 relativas al tamaño de partícula del medio, a la utilización de helio-3 y helio-4 como fluido criogénico y a la temperatura de dicho gas, carecen asimismo de novedad dado que dichos aspectos son ampliamente conocidos en el estado de la técnica (ver documento D02 y D03).

No obstante, ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un medio de regeneración que sea silicatos, una red covalente orgánica o una red metalo-orgánica. Asimismo tampoco revelan un procedimiento de intercambio de calor donde dicho medio es vaciado previamente a su uso y donde el helio quede confinado en un 99%.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 6, 8-12, 22 y 26 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).