

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

20 ENE. 1979

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	(16) A1
(21) 470.660	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
9-6-78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
24279/77	10-6-77	Gran Bretaña
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09K; F24J	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO DE PREPARAR UN NUEVO MATERIAL DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA TERMICA".		
(71) SOLICITANTE (S)		
THE CALOR GROUP. LIMITED		(File G13/HWA/7889)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Calor House, Windsor Road, Slough SL1 2EQ, Inglaterra		
(72) INVENTOR (ES)		
Peter John Charles Kent y John Kenneth Rurik Page		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 69.270)

ACM

1 La presente invención se refiere a materiales de almacenamiento de energía térmica y a dispositivos de cambio de calor que contienen tales materiales.

5 Los materiales de almacenamiento de energía térmica pueden almacenar la energía térmica en forma de calor específico y/o de calor latente. Con frecuencia es deseable utilizar materiales que almacenan energía térmica en forma de calor latente, ya que esto permite minimizar el volumen ocupado por el material de almacenamiento. Esto es ventajoso, por ejemplo, en materiales que trabajan en el intervalo de temperaturas de 10°C a 100°C para el almacenamiento de energía solar, o de calor extraído durante una refrigeración.

15 Los materiales que son útiles para el almacenamiento de energía térmica en forma de calor latente experimentan una transición reversible de una forma a otra al calentarlos a una temperatura de transición característica. Esta transición puede ser de fase sólida a fase líquida (fusión) o de una forma cristalina a otra (denominándose también fusión esta última transición).

20 Se conocen varias sales inorgánicas hidratadas que experimentan una transición a la forma anhidra o una forma menos hidratada por calentamiento a una temperatura característica, y vuelven a la forma más hidratada al enfriarse.

25 Un inconveniente potencial en el uso de muchas de estas sales hidratadas es la incongruencia de la transición de fase, es decir la transformación de la fase sólida de baja temperatura a un estado de dos fases en que coexisten un sólido y un líquido. En el estado de dos fases, -

1 la diferencia de densidades de las dos fases causa la se-
gregación de las mismas, lo que limita su capacidad para
recombinarse y formar la fase sólida única de baja tempe-
ratura. Por consiguiente, se reduce la cantidad de calor
5 recuperable por enfriamiento.

Puede intentarse evitar la formación de dos fases por
encima del punto de transición controlando la composición
inicial del material, pero, incluso para materiales con
una transición congruente de fases, queda el problema de
10 que la fase sólida tiende a sedimentar con el tiempo. Es-
to limita tanto la cinética de la transformación como la
uniformidad de la densidad de almacenamiento de energía -
dentro de un recipiente, y da como resultado el deterioro
del material por repetidos ciclos de calentamiento/enfria-
15 miento.

Se han propuesto materiales de almacenamiento de - -
energía térmica en los que la sal inorgánica hidratada se
espesa por medio de un agente espesante orgánico, por - -
ejemplo polímeros celulósicos, almidón, alginatos o un --
20 agente espesante inorgánico, tal como una arcilla (como -
se describe en la patente de los EE.UU. nº 3.986.969). --
Los agentes espesantes orgánicos antes citados son políme-
ros naturales (o derivados de ellos) y son por lo tanto -
inestables a la hidrólisis y a la acción bacteriana y en-
25 zimática, lo que acorta considerablemente la vida del ma-
terial. Los agentes espesantes inorgánicos antes citados
son más estables, pero se observa que los materiales de -
almacenamiento de energía que contienen tales agentes es-
pesantes sólo pueden usarse en profundidades muy pequeñas
30 (por ejemplo alrededor de 2,5 cm) y por lo tanto deben --

1 disponerse horizontalmente.

5 Se ha encontrado ahora en la invención que se redu--
cen los problemas anteriores según la invención usando un
material de almacenamiento de energía térmica en el que --
una sal inorgánica hidratada, que tiene una temperatura --
de transición a la forma anhidra o una menos hidratada en
el intervalo de 10° a 100°C, se dispersa y se pone en sus
pensión en un hidrogel formado a partir de un polímero --
sintético soluble en agua que tiene grupos colgantes (ra-
10 mificados), de ácido carboxílico o sulfónico, reticulado
con cationes de un metal polivalente.

15 Una ventaja de este material es que la sal inorgáni-
ca hidratada se inmoviliza en estrecha proximidad en pe--
queños volúmenes en toda la masa del gel. Esto minimiza
cualquier segregación que pudiera ocurrir, tras la fusión
de la fase de hidrato, por el hecho de que cualquier can-
tidad de sólido se hundiera al fondo de la mezcla. No --
hay necesidad alguna de usar el material según la invención
en bandejas horizontales planas; el material puede dispo-
20 nerse en columnas verticales de altura importante (por --
ejemplo 50 cm a un metro).

25 Otra ventaja del material según la invención es que
el hidrogel reticulado puede prepararse in situ por reac-
ción entre el respectivo polímero soluble en agua, o una
sal de metal alcalino o de amonio del mismo, y una sal so-
luble en agua del metal polivalente.

30 Los metales polivalentes adecuados incluyen, por ejem-
plo, el cromo, hierro, estaño, magnesio y aluminio. Se --
prefieren el aluminio y el magnesio dada la fácil disponi-
bilidad de sus sales solubles en agua. Las sales solubles

1 - en agua adecuadas de los metales anteriores incluyen, por
ejemplo, los cloruros, nitratos o sulfatos, de las que se
prefieren el sulfato de aluminio y el sulfato de magnesio.
El metal polivalente está presente preferiblemente en una
5 cantidad suficiente para reaccionar con todos los grupos
ácidos del polímero para formar reticulaciones iónicas. -
La cantidad real necesaria para lograr una reacción com-
pleta depende de factores tales como la valencia del me-
tal, la proporción de grupos ácidos en el polímero, y la
10 cantidad de polímero en el material. Son cantidades típi-
cas de metal polivalente las de 0,5 a 5% (expresadas como
peso de sal soluble en agua con respecto al peso del mate-
rial de almacenamiento).

El polímero soluble en agua tiene preferiblemente un
15 esqueleto que contiene unidades de ácido acrílico o ácido
metacrílico, por ejemplo un homopolímero o copolímero de
ácido acrílico o ácido metacrílico, poliacrilamida o poli-
metacrilamida parcialmente hidrolizada, o una sal de los
mismos de metal alcalino o de amonio. En algunas realiza-
20 ciones, el polímero contiene preferiblemente de 5 a 50% -
(por ejemplo 10 a 40%) de grupos carboxílicos, basándose
los tantos por ciento en el número de unidades que se re-
piten en el esqueleto del polímero.

El peso molecular del polímero puede variar en un am-
25 plio intervalo. Para algunas aplicaciones puede ser ven-
tajoso usar polímeros de peso molecular relativamente ba-
jo (por ejemplo 100.000 a 500.000), mientras que para - -
otras aplicaciones pueden preferirse pesos moleculares su-
periores (por ejemplo 1 millón a 8 millones).

30 El polímero soluble en agua está presente preferible

1 mente en el material de almacenamiento de energía térmica
en una cantidad relativamente pequeña, como por ejemplo -
de 0,5 a 10% (por ejemplo alrededor de 5%), basado en el
peso del material.

5 Las sales inorgánicas hidratadas adecuadas para uso
en el material según la presente invención incluyen, por
ejemplo, el cloruro de calcio hexahidratado (cuyo punto -
de fusión es 29°C); el sulfato de sodio decahidratado (cu
yo punto de fusión es 32°C); el fosfato ácido disódico do
10 decahidratado (cuyo punto de fusión es 35,5°C); el tiosul
fato de sodio pentahidratado (cuyo punto de fusión es - -
50°C); el acetato de sodio trihidratado (cuyo punto de fu
sión es 58°C); el hidróxido de bario octahidratado (cuyo
punto de fusión es 75°C) y el nitrato de zinc hexahidrata
15 do (cuyo punto de fusión es 35°C).

Para el almacenamiento de energía solar, la sal hi--
dratada tiene preferiblemente un punto de fusión en el --
intervalo de 20°C a 90°C, y es preferiblemente no tóxica,
no corrosiva y obtenible fácilmente a bajo coste. Las sa
20 les hidratadas preferidas que satisfacen parte o la tota
lidad de los requerimientos anteriores son el sulfato de
sodio decahidratado, el hidrogeno-fosfato disódico dodeca
hidratado, el tiosulfato de sodio pentahidratado, y el --
carbonato de sodio decahidratado.

25 Algunas de las sales hidratadas antes citadas, cuan
do se enfrían por debajo de su punto de fusión, tienden a
experimentar un sobreenfriamiento (es decir no se trans--
forman de nuevo en la forma hidratada hasta que la tempe
ratura es inferior al punto de fusión teórico). Esto pue
30 de hacer que se forme menos forma hidratada de la sal, --

1 con la consiguiente reducción en la cantidad de energía -
liberada. Para evitar el sobreenfriamiento, el material
puede nuclearse, por ejemplo, por un método de transferen-
5 cia de calor como el descrito en la patente de los EE.UU.
nº 2.677.243, por control cuidadoso de las proporciones
de los ingredientes de la composición, o por adición de -
un agente de nucleación insoluble. Un agente de nuclea-
ción preferido para el sulfato de sodio decahidratado es
el bórax, como se propone en la patente de los EE.UU. nº
10 2.677.664.

Cuando hay presente un agente de nucleación, este --
agente, como la sal inorgánica, se dispersa y se pone en
suspensión en el hidrogel y es inmovilizado de modo efi--
caz en él. Esta amplia dispersión de agente de nucleación
15 inmovilizado asegura una nucleación eficaz de la fase de
hidrato durante los ciclos de enfriamiento, inhibiendo --
así el sobreenfriamiento.

El material de almacenamiento de energía térmica se-
gún la invención contiene preferiblemente la sal hidrata-
20 da en una cantidad de desde 66% a 95% en peso, y, opcio--
nalmente, un agente de nucleación en una cantidad de des-
des 1 a 10%, basada en el peso de la sal hidratada.

Sustancialmente todo el resto del material de alma--
cenamiento de energía térmica según la invención es prefe-
25 riblemente agua, y, opcionalmente, un líquido orgánico --
que es miscible con agua. Uno de tales líquidos orgáni--
cos particularmente preferido es un alcohol alifático in-
ferior, tal como etanol (por ejemplo, cuando la sal hidra-
tada es sulfato de sodio decahidratado). Preferiblemente
30 el agua está presente en una cantidad suficiente para hi-

1 dratar toda la sal inorgánica anhidra, y preferiblemente
en un pequeño exceso. El material puede contener agua en
una cantidad de, por ejemplo, de 25 a 75% en peso. Cuan-
do se incluye un líquido orgánico miscible con el agua, -
5 preferiblemente está presente en una cantidad relativamen-
te pequeña, comparada con el agua, por ejemplo de 5 a 25%
basada en el peso de agua.

El material según la invención se usa preferiblemente
en un método de cambio de calor en el que el material se
10 calienta primero a una temperatura superior a la tempera-
tura de transición de la sal hidratada, y el calor se ex-
trae del material haciendo pasar un fluido, a una tempera-
tura inferior a la temperatura de transición antes citada,
en relación de cambio de calor con el mismo. El calenta-
15 miento y enfriamiento alternados del material puede repe-
tirse muchos ciclos.

La presente invención comprende además un dispositi-
vo de cambio de calor, que comprende un depósito que con-
tiene el material de almacenamiento de energía térmica se
20 gún la invención, y medios para suministrar un fluido de
enfriamiento en relación de cambio de calor con el mate-
rial de almacenamiento de energía térmica.

Para que la invención pueda comprenderse más total-
mente, se dan los Ejemplos siguientes sólo como ilustra-
25 ción.

EJEMPLO 1

397 g de sulfato de sodio anhidro, 10 g. de sulfato
de aluminio sólido, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, 40 g de bórax, - -
30 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, y 50 g de la sal de sodio de un polímero de
acrilamida que contenía unidades de ácido acrílico, se --

1 mezclaron a fondo añadiendo al mismo tiempo 70 ml de etanol. El polímero, que tenía un peso molecular promedio -
de alrededor de 7,5 millones y una relación de radicales
5 carboxilo:amida de alrededor de 1:9, era un material obtenible en el comercio de la Allied Colloids Ltd, como - -
WN23.

Después se añadieron 503 ml de agua, agitando al mismo tiempo la mezcla vigorosamente a una temperatura de alrededor de 35°C. En unos segundos la mezcla solidificó -
10 hasta tener un espesor uniforme pero con consistencia - -
flúida, de densidad de alrededor de 1,4 g/cm³. Esta mezcla no contenía exceso de agua en relación con la requerida para hidratar completamente todo el sulfato de sodio -
presente en la mezcla final, y por enfriamiento se transformó completamente en un sólido.

15 Una muestra del sólido se encerró de modo hermético en un tubo de sección cuadrada que medía 5 cm. x 5 cm. x x 50 cm de largo, hecho de plástico inerte. Los extremos del tubo se cerraron herméticamente por medio de tapones de resina epoxídica colada.

20 El tubo se dispuso verticalmente y se calentó alternadamente a alrededor de 60°C. (siendo el tiempo de calentamiento de alrededor de una hora) y se enfrió a alrededor de 20°C por cambio de calor con agua que circulaba por --
25 fuera del tubo (siendo el tiempo de enfriamiento de tres a cuatro horas). Se obtuvieron retenciones térmicas re--
producibles durante más de 500 ciclos de calentamiento y enfriamiento.

30

1

EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que el sulfato de aluminio se sustituyó por la misma cantidad de - - - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

5

En el ensayo de ciclos térmicos se obtuvieron retenciones térmicas reproducibles durante más de 500 ciclos.

10

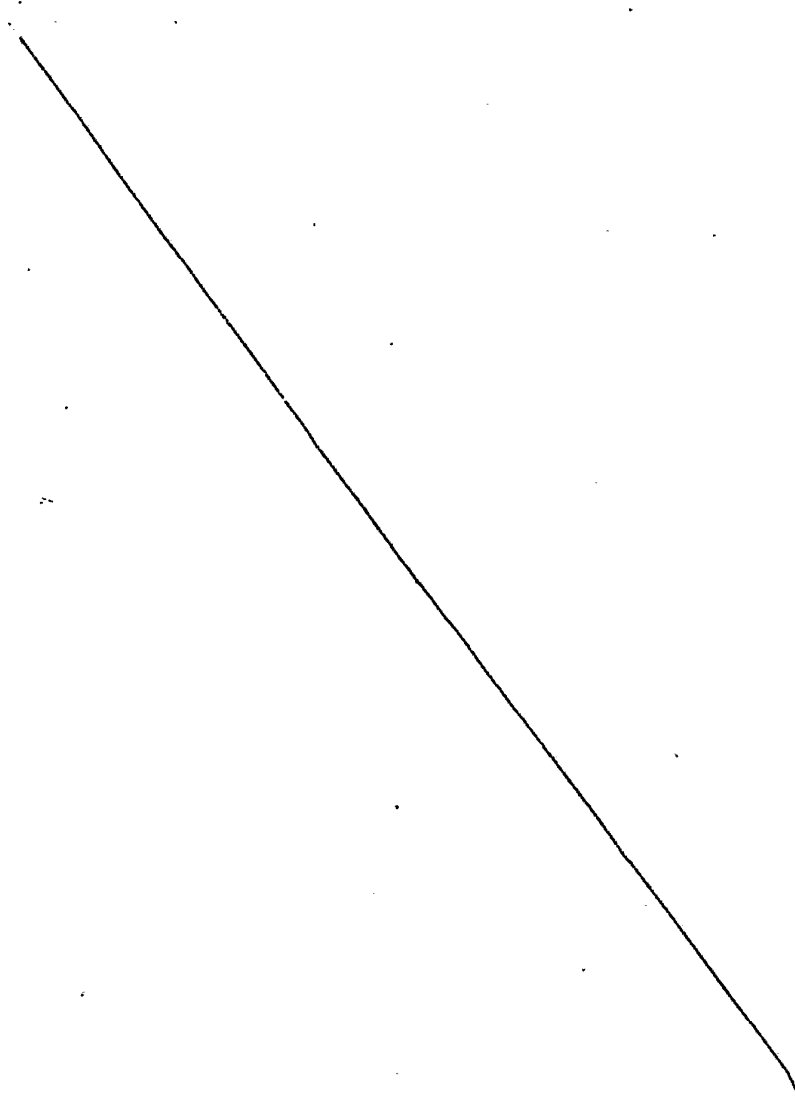
15

20

25

30

27068



1

REIVINDICACIONES

5

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método de preparar un nuevo material de almacenamiento de energía térmica, que comprende al menos una sal inorgánica hidratada que tiene una temperatura de transición a la forma anhidra o a una menos hidratada en el intervalo de 10º a 100ºC, caracterizado por hacer reaccionar una sal soluble en agua de un metal polivalente con un polímero sintético soluble en agua que tiene grupos colgantes (en ramificaciones) de ácido carboxílico o sulfónico, en presencia de la sal inorgánica hidratada, para formar un hidrogel insoluble en agua reticulado iónicamente que tiene la sal inorgánica hidratada dispersada y en suspensión en el mismo.

20

25

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal polivalente es magnesio o aluminio.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el polímero es un homopolímero o copolímero de ácido acrílico o metacrílico o poli(acrilamida o polimetacrilamida parcialmente hidrolizada).

30

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones

1 nes 1^a a 3^a, caracterizado porque el hidrogel contiene
agua en una cantidad suficiente para hidratar toda la sal
inorgánica, y un líquido orgánico miscible con el agua
5 en una cantidad pequeña con relación a la cantidad de
agua.

5^a.-- "UN METODO DE PREPARAR UN NUEVO MATERIAL
DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA TERMICA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

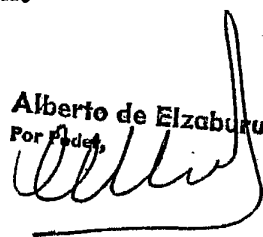
10 Esta Memoria contiene once hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 02.AGO.1978

P.A.

15

Alberto de Elizaburu
Por Fidei,



20

25

30