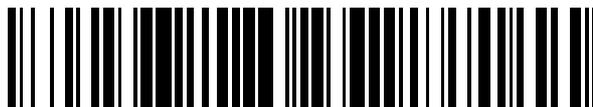


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 362 518**

21 Número de solicitud: 200901423

51 Int. Cl.:

C09K 5/02 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 41/81 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **16.06.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2011**

Fecha de la concesión: **23.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **02.02.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:
ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES S.A.
AVDA. DE LA BUHAIRA, 2
41018 SEVILLA, ES

72 Inventor/es:
PALOMO DEL BARRIO, ELENA;
BEN KHEMIS, SABRI;
MOURAND, DAVID;
NOEL, FREDERIC;
HO-KON-TIAT, VANESSA;
DAUVERGE, JEAN-LUC;
ANGUY, YANNICK;
PRIETO RIOS, CRISTINA y
JOVE LLOVERA, ALEIX

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGIA TERMICA A ALTA TEMPERATURA.**

57 Resumen:

Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura (225 a 488°C) formado por una estructura de carbono porosa al menos parcialmente llena con LiOH/KOH en la que una gran cantidad de energía térmica puede almacenarse o liberarse muy rápidamente. La estructura de carbono se caracteriza por una alta conductividad térmica volumétrica, una baja densidad, una porosidad altamente interconectada y un módulo de elasticidad relativamente alto. Las propiedades notables de las mezclas LiOH/KOH son una gran cantidad de energía implicada en la fusión/cristalización completa, una expansión de volumen relativo bastante baja cuando se funde y una sub-refrigeración bastante baja. Las principales ventajas de los compuestos resultantes son una densidad energética muy alta, una expansión de volumen relativamente baja, una transferencia de calor altamente potenciada, termoadaptabilidad, estabilidad e histéresis insignificante.

ES 2 362 518 B1

DESCRIPCIÓN

Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura.

5 Sector técnico de la invención

La presente invención se refiere a nuevos materiales de cambio de fase para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura ($>200^{\circ}\text{C}$). Son el resultado de llenar una estructura de carbono porosa con un material de cambio de fase de alta densidad energética. La función del material de cambio de fase es almacenar o liberar energía térmica en un intervalo de temperatura elegido, mientras que el carbono sirve para potenciar la transferencia de calor.

Antecedentes de la invención

Actualmente hay muchas aplicaciones que requieren el almacenamiento de una gran cantidad de calor a alta temperatura. En el sector industrial la recuperación, almacenamiento y reutilización del calor residual podría desempeñar un papel importante para un uso eficaz y económico de la energía.

En la generación de energía basada en técnicas de conversión convencionales (es decir, plantas eléctricas de gas o aceite), el almacenamiento de calor podría ser una manera útil para mejorar la eficacia y recuperación de éste, así como para reducir la energía nominal requerida para ajustarse a picos de carga.

En cuanto a las energías renovables, debido al aumento de la cantidad de electricidad generada mediante estas fuentes han comenzado a surgir considerables problemas de estabilidad de la red, ya que dependen de la disponibilidad del recurso, por ejemplo, las plantas solares eléctricas actuales cesan su operación por la noche, por lo que la integración del almacenamiento de la energía térmica evitaría los problemas de estabilidad de la red y alargar el periodo de suministro de energía, lo que contribuye a una comercialización satisfactoria de estas tecnologías.

Por otra parte, para plantas térmicas solares autónomas en parques eléctricos remotos o aislados, el almacenamiento de energía es un elemento clave para maximizar el factor de capacidad y asegurar la disponibilidad. El almacenamiento térmico a alta temperatura podría usarse también para aumentar la eficacia en la co-generación.

Otro campo de aplicación de los nuevos materiales de cambio de fase propuestos podría ser la protección térmica para dispositivos electrónicos de alta energía. En el campo aeroespacial, podrían usarse como un sumidero de calor para evitar el sobrecalentamiento de los satélites durante las órbitas cíclicas, así como para evitar el sobrecalentamiento de los bordes delanteros de los vehículos espaciales durante la reentrada. También en los sistemas de freno para la industria aeronáutica y suavizando los picos de temperatura en las reacciones exotérmicas, para la industria química, serían sectores posibles para los que se requiere una protección térmica importante.

A pesar del interés, se encuentran muy pocos o ningún sistema comercial de almacenamiento de energía térmica a alta temperatura. La razón principal es el aún alto coste de inversión de las tecnologías existentes, que conduce a sistemas que no son económicos.

Un aspecto esencial para conseguir una reducción de costes significativa, es en los sistemas de almacenamiento, el desarrollo de materiales de bajo coste que sean estables a largo plazo y que satisfagan los requisitos energéticos del almacenamiento en las plantas y que evitan el sobredimensionado de la unidad de almacenamiento.

Las realizaciones existentes se basan típicamente en sistemas de almacenamiento de calor sensible usando líquidos (es decir, aceites, sales fundidas) o sólidos (es decir, metales, cerámicos, piedras, hormigón) como medio de almacenamiento. Los líquidos predominan en aplicaciones dentro del intervalo de 150 a 400°C y los sólidos en el intervalo de temperatura más allá de $500/600^{\circ}\text{C}$. Para estos sólidos las densidades de energía varían de $1500\text{-}3000\text{ kJ}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$ y los costes de inversión varían de 30 €/kWh , para el hormigón, a 400 €/kWh , para los materiales cerámicos.

Para reducir los costes de inversión, el conseguir un recipiente compacto es un punto clave en estos sistemas, debido a que una parte significativa del coste del almacenamiento generalmente se debe a los cambiadores de calor, los receptáculos y el aislamiento térmico.

El almacenamiento de calor se basa en materiales de cambio de fase (tecnología de calor latente) que muestran un alto potencial para el desarrollo de sistemas de almacenamiento eficaces y económicos, especialmente para aplicaciones que usan fluidos que experimentan un proceso a temperatura constante, como puede ser el vapor húmedo durante la condensación o evaporación. La mayor ventaja de los materiales de cambio de fase es su capacidad para almacenar/liberar una gran cantidad de calor en un estrecho intervalo de temperatura durante los cambios de fase.

Dentro de ellos, las sales se han identificado como candidatos potenciales para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de calor latente eficaces y económicos. La energía o calor latente implicada en la fusión/cristalización de las sales normalmente está dentro del intervalo de $100\text{-}1000\text{ kJ/kg}$ ($0,2\text{-}2\text{ GJ}/\text{m}^3$), valores que generalmente aumentan con la temperatura de fusión de las sales.

Comparado con las tecnologías de calor sensible, la tecnología de almacenamiento de calor de cambio de fase con sales, hace que el volumen de los sistemas se reduzca significativamente (normalmente más de 10 veces) con lo que se evita el sobredimensionado del intercambiador de calor. Sin embargo, las bajas conductividades térmicas de las sales ($< 1 \text{ W/m/K}$) son un factor limitante para satisfacer los requisitos de energía de las aplicaciones industriales pretendidas.

A baja temperatura, se han propuesto y ensayado diferentes maneras para aumentar la conductividad térmica de los materiales de cambio de fase, principalmente ceras de parafina. El uso de cargas metálicas tales como aditivos de aluminio o cobre, espumas metálicas o aletas, son las soluciones más antiguas. Se encontró que con estos aditivos el tiempo de carga y descarga del sistema de almacenamiento se reducía significativamente. Sin embargo, estas cargas metálicas añaden un peso y un coste significativo a los sistemas de almacenamiento añadiendo además el peligro de que podía aparecer corrosión.

Las ceras de parafina soportadas dentro de una estructura porosa de un catalizador de sílice o de carbono activado, son vías alternativas interesantes a las cargas de metálicas debido a su baja densidad.

Algunos autores han propuesto técnicas de potenciación de la conductividad basándose en aditivos de grafito y espumas de grafito saturadas con o en materiales de cambio de fase (PCM Phase Change Material).

Las patentes WO98/04644, FR2715719A1, US7316262B1 y US6399149B1 están relacionadas también con estructuras porosas (espumas metálicas o de carbono, fibras de carbono) rellenas con materiales de cambio de fase (PCM) que funden a baja temperatura.

En cuanto a la investigación de sistemas de almacenamiento de energía térmica para alta temperatura es muy reciente y principalmente se resuelve a base de sales cuya conductividad se potencia usando grafito. Las razones principales para elegir grafito son su gran resistencia a la corrosión y al ataque químico, su conductividad térmica muy alta y su bajo coste.

En el marco del proyecto DISTOR (Energy Storage for Direct Steam Solar Power Plants), llevado a cabo en la Plataforma Solar de Almería, la viabilidad de las técnicas de potenciación de la conductividad basadas en sistemas sin grafito se ha probado con $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (50% en moles) para aplicaciones a 225°C . Se han investigado dos rutas de elaboración principales: dispersión de las partículas de grafito en una sal fundida y micro-encapsulación por compresión en frío (uniaxial e isostática) de una mezcla de grafito natural expandido y sales en polvo.

Se han realizado desarrollos similares usando esta vez sales como $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, Li-NO_3 , $\text{NaNO}_3/\text{NaCl}$, KNO_3 , $\text{LiCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y LiBr , que funden a 225 , 252 , 295 , 337 , 493 , y 546°C respectivamente.

La patente de Estados Unidos US6399149B1 se refiere a estructuras de carbono porosas llenas con materiales con cambio de fase y revestidas para formar un producto que actúa como sumidero de calor. Sin embargo, para aplicación a alta temperatura, sólo se han considerado los materiales con cambio de fase con transición sólido-líquido por debajo de 1800°C o 1200°C pero que permanecen en estado líquido hasta una temperatura tan alta como 1800°C o 1200°C .

Aunque se ha probado la eficacia del carbono para potenciar la conductividad de la sal, se han identificado diversos problemas y limitaciones para que los compuestos carbono/sal se conviertan en una opción real para el almacenamiento de energía térmica:

- El principal inconveniente está relacionado generalmente con la expansión de volumen de las sales cuando se funden y posteriormente se someten a tensión mecánica. Buscar sales con una expansión de volumen relativamente muy baja, así como estructuras de carbono que permitan la gestión local de la expansión de volumen de las sales, es un aspecto importante para la mejora de materiales de carbono/sales.
- Las sales que ya se han investigado experimentan una fusión a temperatura constante (sales puras, mezclas eutécticas). En consecuencia, su utilización se limita a aplicaciones con fluidos operativos que experimentan un proceso a temperatura constante también, tal como el vapor húmedo durante la condensación o la evaporación. Si se quieren emplear en aplicaciones que se requieran varias temperaturas, tienen que implementarse cascadas de sales apropiadas para satisfacer los requisitos del proceso en términos de temperatura de entrada/salida del fluido operativo. Esto podría ser viable aunque a expensas de la simplicidad de los sistemas de almacenamiento. En dicho sentido, buscar mezclas de sales que experimentan fusión sobre un intervalo apropiado de temperaturas podría ser una alternativa interesante, puesto que no aparece la segregación de los componentes químicos de la sal.
- La densidad energética (calor latente) de las sales ya investigadas varía de 100 a 360 kJ/kg . Buscar una sal que proporcione una densidad energética significativamente mayor será una manera de aumentar la capacidad de los sistemas de almacenamiento y, en consecuencia, la reducción de los costes de inversión.

- La mayoría de los materiales inorgánicos con cambio de fase muestran sub-refrigeración. Este es un fenómeno aleatorio en la naturaleza que podría conducir a diferencias significativas entre las temperaturas de fusión y cristalización. Para las aplicaciones de almacenamiento de energía térmica, la sub-refrigeración generalmente es un inconveniente porque implica usar diferentes temperaturas operativas para carga y descarga.

5

Los compuestos carbono/sal de esta invención superan dichas limitaciones y se convierten en una opción prometedora para el almacenamiento económico de energía térmica dentro del intervalo de 225 a 477°C de temperatura. Como se analizará posteriormente, las principales ventajas de estos compuestos son una densidad energética muy alta, una expansión de volumen relativamente muy baja, una transferencia de calor muy potenciada, termo-adaptabilidad, estabilidad e histéresis inapreciable.

10

Descripción de la invención

15

Así pues, un objetivo de la presente invención es la producción de compuestos de alta conductividad térmica hechos de una estructura de carbono porosa rellena de una sal en la que una gran cantidad de energía térmica puede almacenarse o liberarse muy rápidamente.

20

A medida que se añade calor a la superficie del compuesto, desde una fuente de calor tal como un chip informático, un fluido operativo o radiación como la de la luz del sol, esa energía se transmite rápida y uniformemente a través de la estructura de carbono y después a la sal. En la sal, debido al calor latente de fusión, se absorbe energía varios órdenes de magnitud mayores de la que absorbería un material sin cambio de fase. A la inversa, el compuesto puede utilizarse para liberar energía rápidamente cuando se pone en contacto con un objeto o fluido operativo más frío.

25

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una manera fácil para ajustar la temperatura de fusión/cristalización del compuesto que almacenará la energía, de manera que puede cubrirse un amplio intervalo de temperaturas de aplicación con los mismos componentes químicos.

30

La presente invención pretende también proporcionar compuestos con histéresis insignificante y que permiten la gestión local de la expansión de volumen de la sal cuando se funde.

Estos objetivos se consiguen por una selección adecuada tanto de la sal como de la estructura de carbono porosa.

35

La sal elegida que cumple con los requisitos esperados es el sistema binario LiOH/KOH.

Este material compuesto presenta unas características muy beneficiosas como son:

40

- *Termo-adaptabilidad.* Se consigue cambiando el contenido molar de LiOH dentro de la mezcla de LiOH/KOH y permite cubrir un amplio intervalo de aplicaciones. Por ejemplo, una mezcla con un 46,5% en peso de LiOH podría usarse para almacenar energía a 314°C, mientras que las mezclas con un 78,92% en peso de LiOH se preferirán para almacenamiento de energía dentro del intervalo de 314-450°C de temperatura.

45

- *Densidad energética muy alta.* La energía implicada en las transformaciones completas sólido-líquido de LiOH/KOH es muy alta; pudiendo alcanzar 1500 kJ/kg. Por ejemplo, el calor latente de una mezcla con 46,05% en peso de LiOH es de 535 kJ/kg, mientras el cambio de entalpía implicado en la fusión completa de una mezcla con un 78,92% en peso de LiOH es 1100 kJ/kg. Esto permite un aumento de la capacidad de los sistemas de almacenamiento y, en consecuencia, una reducción de los costes de inversión.

50

- *Expansión de volumen baja.* La expansión de volumen relativa máxima de las mezclas de LiOH/KOH es menor del 9%.

55

- *Transferencia de calor muy potenciada.* Debido a la alta conductividad térmica global (volumétrica) de las estructuras de carbono elegidas, el tiempo requerido para la carga/descarga del sistema de almacenamiento puede reducirse significativamente usando un contenido de carbono muy bajo dentro de los compuestos de carbono/sal.

Este aumento de la conductividad térmica de los compuestos es una manera muy eficaz para reducir el área de intercambio de calor (fluido operativo/medio de almacenamiento) y, en consecuencia, supone una reducción significativa de los costes de inversión.

60

- *Histéresis insignificante.* La sub-refrigeración de las mezclas de LiOH/KOH es bastante baja, es decir, no hay diferencias significativas entre las temperaturas de fusión y de cristalización observadas. En consecuencia, los sistemas de almacenamiento resultantes no requieren diferentes condiciones operativas para carga y descarga.

65

- *Estabilidad.* La asociación “estructuras de carbono - LiOH/KOH” parece ser estable (sin degradación de las propiedades de almacenamiento de energía) con el tiempo.

En cuanto a las estructuras de carbono dentro de las cuales se introduce la sal, pueden usarse estructuras porosas tales como espumas (ya sean espumas de grafito, espumas de carbono vítreo...), panales, bloques de fibras (como fibras de carbono), nanotubos, etc. para potenciar la transferencia de calor de las mezclas de LiOH/KOH. Las propiedades principales requeridas para estas estructuras en relación con el desarrollo de compuestos carbono/sal son:

- 5 ■ Una alta conductividad térmica global (volumétrica). Por ejemplo, las espumas de grafito y los bloques de fibras de carbono pueden mostrar una conductividad térmica global que varía de 50 a 180 W/m/K (comparable a la de los metales).
- 10 ■ Una baja densidad que les convierte en una solución ligera para potenciar la conductividad térmica de las sales. La densidad de las espumas de grafito normalmente varía de 200 a 600 kg/m³.
- 15 ■ Una porosidad altamente interconectada para permitir un llenado fácil de la porosidad. Por ejemplo, más del 96% de la porosidad de las espumas de grafito está inter-conectada o es de porosidad abierta. Los diámetros de poro varían de 60 a 350 μm (valores medios) dependiendo de la densidad aparente de la espuma (600 a 200 kg/m³).
- 20 ■ Un módulo de elasticidad relativamente alto y una resistencia a la compresión que asegura la estabilidad dimensional de la estructura cuando se infiltra con una sal y se somete a una tensión mecánica que da como resultado la fusión de la sal (expansión de volumen). Los bloques de fibra anteriormente mencionados como tipo de estructura de carbono permite un mejor control del módulo de elasticidad volumétrico.

Descripción de los dibujos

25 Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña un juego de dibujos donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

- 30 • La Figura 1 es el diagrama de fases de LiOH/KOH (Fuente: FactSage®).
- La Figura 2 muestra los resultados del ensayo de DSC (Exploración Calorimétrica Diferencial) conseguidos cuando se cicla 10 veces una muestra de LiOH/KOH (46,05% en peso de LiOH).
- 35 • La Figura 3 muestra los resultados del ensayo de DSC (Exploración Calorimétrica Diferencial) conseguidos cuando se cicla 10 veces una muestra de LiOH/KOH (78,92% en peso de LiOH).

Realización preferente de la invención

40 Para lograr una mayor comprensión de la invención a continuación se va a describir el compuesto en cuestión así como su funcionamiento en sus distintas fases.

Los compuestos carbono/sal están hechos de una estructura de carbono porosa al menos parcialmente llena con LiOH/KOH.

45 La estructura porosa puede llenarse con LiOH/KOH fundido por técnicas de infiltración usando vacío o pueden usarse también otros procesos industriales como por ejemplo llenado por condensación de vapor de LiOH/KOH o llenado usando un chorro de aire con pequeñas partículas sólidas de LiOH/KOH en suspensión.

50 En la Figura 1 se suministra el diagrama de fases del sistema binario LiOH/KOH del que se extraen las propiedades más notables de este compuesto, como son:

- 55 ■ Permiten cubrir un amplio intervalo de aplicaciones. Como se muestra en la Figura 1, las concentraciones molares de LiOH iguales a 0, 0,264, 0,314, 0,67 y 1 proporcionan mezclas que funden a 404, 249, 225, 315 y 477°C respectivamente. Por lo tanto, se recomiendan para aplicaciones que requieren un sumidero de calor a temperatura constante o aplicaciones que usan fluidos operativos que experimentan evaporación/condensación a una temperatura cerca de la del punto de fusión de la mezcla. Por el contrario, para aplicación usando fluidos operativos de una sola fase (es decir, vapor sobre-calentado, gas), se prefieren las mezclas que experimentan fusión en un amplio intervalo de temperatura. La concentración de LiOH debe elegirse esta vez para satisfacer lo mejor posible los requisitos del proceso en términos de temperatura de entrada/salida del fluido operativo. Por ejemplo, una mezcla al 90% en moles de LiOH/(LiOH+KOH) puede usarse para almacenar energía en aplicaciones que requieren temperaturas de entrada/salida del fluido iguales a 300-450°C.
- 60 ■ La densidad energética implicada en la transformación completa sólido-líquido es muy alta (véase la Tabla 1). Por ejemplo, el calor latente para una mezcla al 67% en moles de LiOH/(LiOH+KOH) es de 535 kJ/kg; y el cambio de entalpía para la fusión completa de una mezcla al 90% en moles de LiOH/(LiOH+KOH) es de 1095 kJ/kg.
- 65

- La expansión de volumen relativa es bastante baja, menor del 9% para todas las mezclas. Los valores máximos corresponden a KOH puro (aproximadamente 8,6%) y LiOH puro (+8,33%).
- La sub-refrigeración es bastante baja. La Figura 2 muestra resultados de ensayos DSC (Exploración Calorimétrica Diferencial) realizados sobre una mezcla al 67% en moles de LiOH/(LiOH+KOH). Los valores positivos de la compensación del flujo de calor corresponden a la cristalización de la sal mientras que los negativos corresponden a la fusión. La diferencia entre el punto de fusión y la temperatura de cristalización es menor de 2°C como media.
- No se observa segregación de los componentes químicos de LiOH/KOH cuando se usan concentraciones molares de LiOH que conducen a mezclas que experimentan fusión en un intervalo de temperatura en lugar de a temperatura constante. La Figura 3 muestra los resultados de DSC (Exploración Calorimétrica Diferencial) conseguidos cuando se cicla una mezcla de LiOH/KOH al 90% en moles de LiOH/(LiOH+KOH). De hecho, la densidad de LiOH (sólido) es bastante próxima a la densidad de la mezcla LiOH/KOH (líquido) de manera que la gravedad no provoca segregación.

TABLA 1

Intervalo de temperatura de fusión y cambio de entalpía para diferentes mezclas LiOH/KOH

Composición % en peso de LiOH	Composición % en moles de LiOH	Intervalo de fusión (°C)	Cambio de entalpía (kJ/kg)
0	0	403,87	167,03
0	0	248,85-403,87	497,4
0,1	0,2059	225,74	220,82
0,1	0,2059	225,74-291,25	426,9
0,1331	0,2638	225,74-248,85	379,8
0,1627	0,3120	225,74	359,26
0,3	0,50	225,74-294,58	576
0,4207	0,6289	225,74-314,82	726
0,45	0,6533	225,74-314,81	794
0,4605	0,6657	314,82	535
0,4605	0,6657	314,82-338,85	637
0,6	0,7778	314,82-401,07	842
0,8	0,9032	314,82-451,01	1108
1	1	477,01	875

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura **caracterizado** porque se compone de una estructura de carbono porosa que se rellena al menos parcialmente con LiOH/KOH.
2. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura según reivindicación 1 **caracterizado** porque la estructura de carbono es espuma de grafito.
- 10 3. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura según reivindicación 1 **caracterizado** porque la estructura de carbono es espuma de carbono vítreo.
4. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura según reivindicación 1 **caracterizado** porque la estructura de carbono es en forma de panal.
- 15 5. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura según reivindicación 1 **caracterizado** porque la estructura de carbono está hecha de fibras de carbono.
- 20 6. Material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura según reivindicación 1 **caracterizado** porque la estructura de carbono está hecha de nanotubos.
7. Procedimiento de fabricación del material compuesto descrito en las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el llenado de la sal en la estructura de carbono se realiza por condensación de vapor de LiOH/KOH.
- 25 8. Procedimiento de fabricación del material compuesto descrito en las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el llenado de la sal en la estructura de carbono se realiza por chorro de aire con partículas de LiOH/KOH.
9. Procedimiento de fabricación del material compuesto descrito en las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el llenado de la sal en la estructura de carbono se realiza mediante técnicas de infiltración usando vacío.

30

35

40

45

50

55

60

65

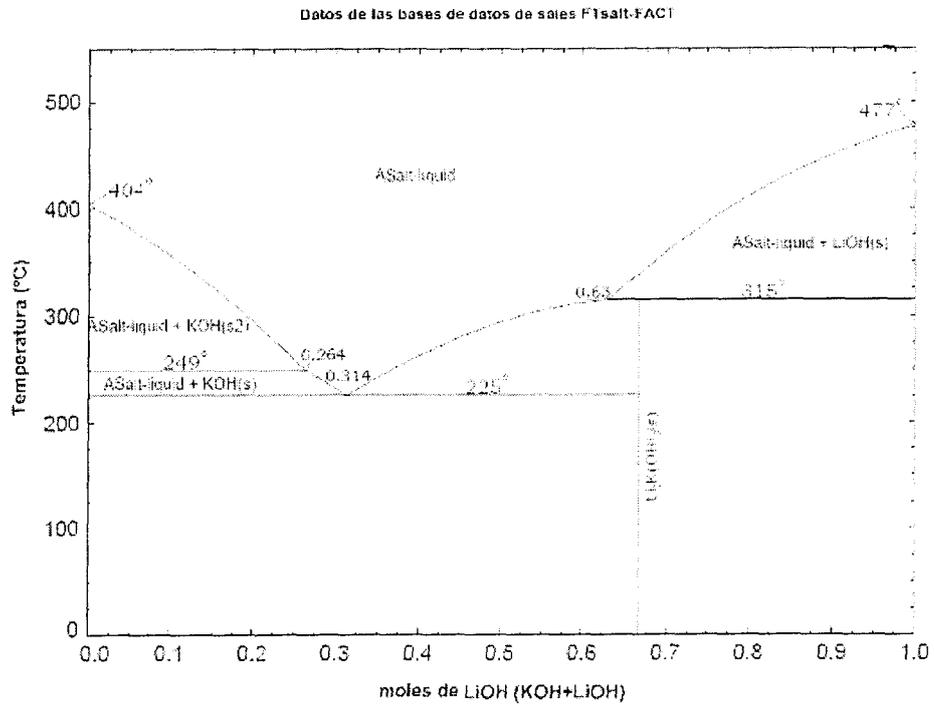


FIGURA 1

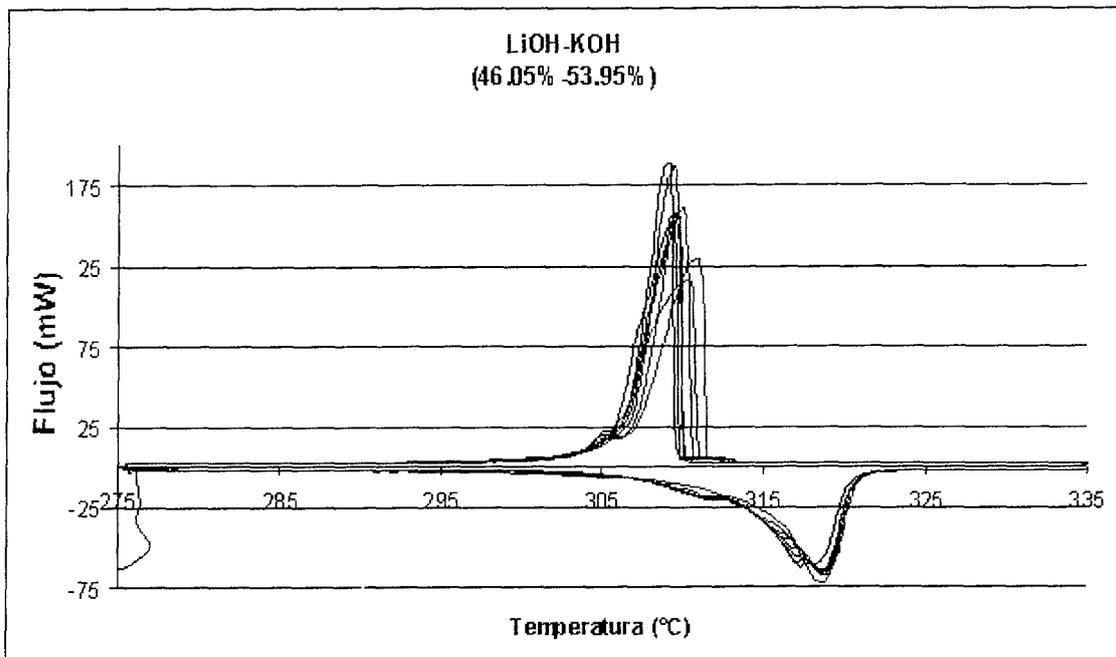


FIGURA 2

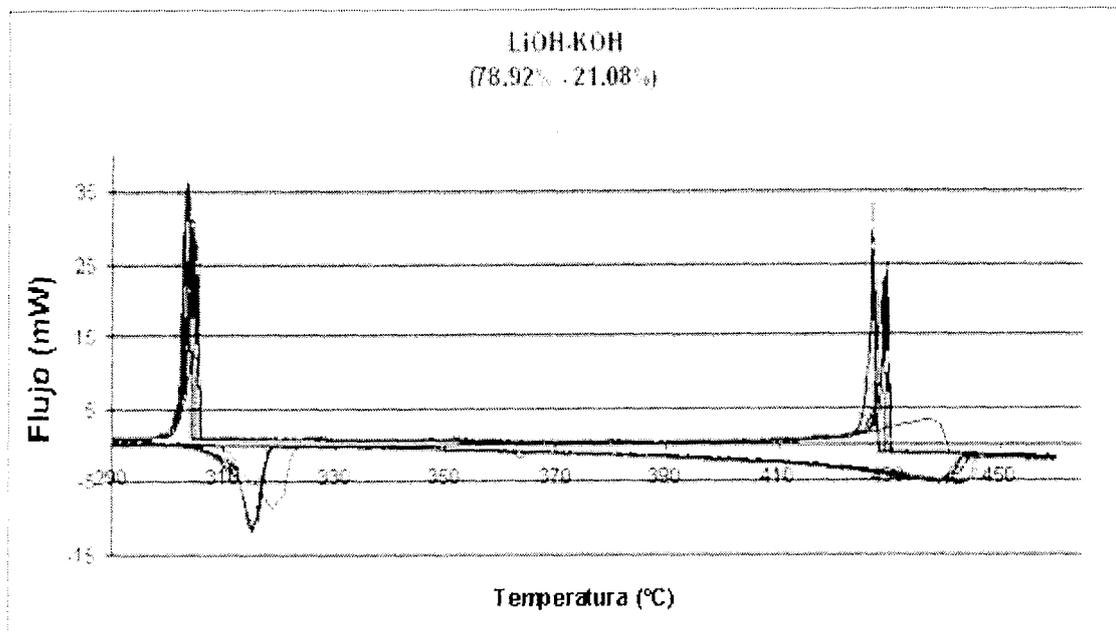


FIGURA 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud:200901423

②² Fecha de presentación de la solicitud: 16.06.2009

③² Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BAUER, T., et al., PMC-graphite composites for high temperature thermal energy storage, The Tenth International Conference on Thermal Energy Storage, [en línea], 2006, [recuperado el 06.10.2010]. Recuperado de Internet: <lt;URL:http://intraweb.stockton.edu/eyes/energy_studies/content/docs/FINAL_PAPERS/8B-1.pdf>; apartados: "1.Background" y "2.Preparation of the composite latent heat storage materials".	1-9
A	KENISARIN, M., et al., Solar energy storage phase change materials, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, Vol. 11, págs.1913-1965; tablas 2-8.	1-9
A	ZALBA, B., et al., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Appl.Thermal Engineering, 2003, Vol. 23, págs.251-283; tablas1-6; figura 2.	1-9
A	WO 9804644 A1 (ZAE BAYERN BAY ZENTRUM FUER AN; SATZGER PETER; ESKA BENEDIKT) 05.02.1998, resumen; página 13, líneas 6-16.	1-9
A	EP 0665413 A1 (THOMSON CSF) 02.08.1995, columna 3, línea 58 - columna 4, línea 27.	1-9
A	US 6399149 B1 (KLETT et al.) 04.06.2002, resumen; columna 4, líneas 27-44; ejemplos 1-3.	1-9
A	US 2003145447 A1 (MOSELEY et al.) 07.08.2003, resumen; párrafos [0002] , [0021].	1-9

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: TODAS

Fecha de realización del informe
23.11.2010

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09K5/02 (2006.01)

C01B31/02 (2006.01)

C04B35/52 (2006.01)

C04B41/81 (2006.01)

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

C09K, C01B, C04B

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, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	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	BAUER, T., PMC-graphite composites for high temperature thermal energy storage, The Tenth International Conference on Thermal Energy Storage, 2006.	
D02	KENISARIN, M., Solar energy storage phase change materials, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, Vol.11, págs.1913-1965.	
D03	ZALBA, B., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, Appl.Thermal Engineering, 2003, Vol.23, págs.251-283.	

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 material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura.

El documento D01 divulga nuevos materiales compuestos basados en una mezcla de sales de nitratos alcalinos, KNO_3 - NaNO_3 , y diferentes tipos de grafito, para almacenamiento de energía a alta temperatura, preparados por infiltración y por compresión. Las sales son los materiales de cambio de fase, que almacenan la energía como calor latente, y el grafito actúa favoreciendo la transferencia de calor.

El documento D02 divulga materiales de cambio de fase para almacenamiento de calor latente para ser utilizados en aplicaciones solares. Estos materiales de cambio de fase se encuentran divididos en: materiales orgánicos (ácidos grasos, alcanos y sus mezclas, parafinas) y sales hidratadas. D02 divulga que el inconveniente que tienen estos materiales es su baja conductividad térmica. Esta conductividad se puede aumentar incluyendo estos materiales en una matriz de, por ejemplo, fibras de carbono o grafito.

El documento D03 divulga materiales de cambio de fase para almacenamiento de energía térmica clasificados de la siguiente manera: materiales inorgánicos (sales hidratadas, mezcla de sales eutécticas, mezclas no eutécticas) y materiales orgánicos (alcoholes, parafinas, ácidos grasos). Estos materiales se encuentran encapsulados, por ejemplo, en grafito.

Ninguno de los documentos citados, que constituyen el estado de la técnica más cercano, divulga un material compuesto para almacenamiento de energía térmica a alta temperatura que se compone de una estructura de carbono porosa que se rellena al menos parcialmente con el sistema binario LiOH/KOH , como material de cambio de fase. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 9 tiene novedad (Art. 6.1 LP).

Por otro lado, las sales utilizadas como material de cambio de fase de la invención, esto es el sistema LiOH/KOH , presentan varias ventajas sobre los materiales de cambio de fase conocidos en la técnica como son: termoadaptabilidad (variando la concentración de LiOH se puede cambiar la temperatura de fusión del material), densidad energética muy alta, expansión de volumen baja y transferencia de calor muy elevada, por ejemplo. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 9 tiene actividad inventiva (Art. 8.1 LP).