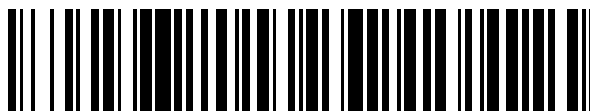


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 453**

51 Int. Cl.:

C09K 5/12 (2006.01)

F24J 2/14 (2006.01)

F24J 2/46 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012** **E 12708929 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2673331**

54 Título: **Mezcla de sales inorgánicas de nitrato**

30 Prioridad:

11.02.2011 IT MI20110204

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

04.01.2016

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**LAZZARI, CARLA;
PASSERA, TAMARA y
CARNELLI, LINO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 555 453 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de sales inorgánicas de nitrato

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla de sales inorgánicas de nitrato que comprende nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrato de cesio en ciertas proporciones, que se puede usar tanto como acumulador de energía térmica (TES – almacenamiento de energía térmica, por sus siglas en inglés) como fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés) dentro de plantas de potencia solar concentrada (CSP, por sus siglas en inglés). Preferiblemente, la presente invención se puede usar en sistemas solares termodinámicos con colectores parabólicos lineales (Solar Trough Systems en terminología anglosajona).

Además, la presente invención se puede usar como fluido de transferencia de calor en un cierto número de aplicaciones para procesos industriales que suponen intercambios de calor en un amplio intervalo de temperaturas.

Técnica anterior

En esta descripción, la expresión “fluido de transferencia de calor” significa para el solicitante un fluido para el intercambio de calor capaz de transportar energía térmica, por ejemplo cuando se mantiene fluyendo en un campo solar, mientras que la expresión “fluido de almacenamiento” se refiere a un fluido de intercambio de calor que tiene la propiedad de almacenar energía térmica cuando se recoge en al menos un dispositivo adecuado (por ejemplo un depósito).

En la tecnología de potencia solar concentrada, la energía solar incidente se convierte en calor a altas temperaturas utilizando diversos montajes de espejos. El calor almacenado se convierte posteriormente en energía eléctrica a través de ciclos de potencia adecuados (por ejemplo el ciclo Rankine) o bien se usa para aplicaciones térmicas. En los sistemas con colectores parabólicos lineales, la radiación solar directa se concentra mediante sistemas parabólicos reflectantes sobre una tubería receptora rectilínea dispuesta justo en el foco del colector parabólico. Esta energía se usa para calentar un fluido, denominado en esta descripción fluido de transferencia de calor, que fluye por la tubería receptora. Estos sistemas, si se combinan con un almacenamiento adecuado de energía térmica, son capaces de producir energía eléctrica también durante períodos del día en los que la radiación solar es escasa o nula, como por la noche. El almacenamiento de energía requiere el uso de grandes cantidades de fluido de transferencia de calor y, en consecuencia, optimizar las características físico-químicas del mismo (como, por ejemplo, una gran capacidad calorífica y una alta estabilidad térmica) conduce a tener ventajas notables, lo que se traduce en la disminución de los costes. Los sistemas comerciales con colectores parabólicos lineales emplean, como fluido de transferencia de calor en las tuberías receptoras, una mezcla de compuestos orgánicos, usualmente aceites diatérmicos que consisten en óxido de difenilo y bifenilo. Este aceite sintético tiene una temperatura de congelación igual a 12°C y un límite superior de temperatura de trabajo cercano a 400°C. La mayor limitación ligada al uso de tales aceites diatérmicos se halla en el límite superior de temperatura de trabajo: a 400°C se produce la descomposición térmica del fluido de transferencia de calor, con la formación de hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos ligeros. Las consecuencias directas son de dos tipos: la necesidad de la sustitución periódica del aceite y la progresiva pérdida del vacío en la corona circular de la tubería receptora, debido a la permeación del hidrógeno, lo que produce como resultado una disminución de la eficiencia. La temperatura de trabajo máxima del aceite diatérmico afecta directamente a la eficiencia del ciclo Rankine limitando la temperatura del vapor sobrecalentado producido a 370°C. Dos problemas más afectan al uso del aceite diatérmico como fluido de transferencia de calor. El aceite diatérmico es volátil, de tal forma que a la temperatura máxima de trabajo la presión de vapor alcanza valores ligeramente por encima de 11 bar, lo que implica como resultado que es necesario mantener el sistema presurizado con un coste notable de bombeo del fluido. El aceite sintético no puede eliminarse en el medio ambiente puesto que es altamente contaminante. Con el fin de aumentar la energía eléctrica de un campo solar que consiste en colectores parabólicos lineales es esencial equipar la planta con un sistema de almacenamiento de forma que actúe como almacenamiento de calor. Generalmente, un sistema de almacenamiento que usa aceite diatérmico, como fluido para almacenar energía, se considera demasiado caro para los volúmenes que se necesitan. Los sistemas actuales apuntan a sistemas de almacenamiento de “calor indirecto”. En dichos sistemas el calor almacenado por el fluido de transferencia de calor dentro del campo solar se transfiere a un segundo fluido que actúa como almacenamiento de calor. Se pueden usar mezclas de sales fundidas como fluido para almacenar energía térmica. Estos fluidos inorgánicos presentan varias características favorables: tienen un intervalo de temperaturas máximas de trabajo de 500°C a 550°C (dependiendo de las sales que se usen), una presión de vapor que, a la temperatura máxima, es de unos pocos milibares y una gran capacidad calorífica (entendiendo por tal el producto de la densidad y el calor específico de dicho fluido inorgánico). Se han construido y ya están funcionando diversas plantas de potencia solar concentrada (CSP) que están provistas de colectores parabólicos lineales que usan aceite diatérmico dentro del campo solar y una mezcla de sales fundidas como fluido de almacenamiento para almacenamiento térmico. Algunos ejemplos son el campo Andasol 1-2 cerca de Granada en España, que consiste en dos plantas gemelas con una potencia eléctrica nominal igual a 50 MWe, cada una de ellas, provista de un almacenamiento térmico de sales fundidas capaz de garantizar 7 horas y media de autonomía a carga completa; el campo Extresol 1 cerca de Torre de Miguel Sesmero en España. En Italia, cerca de la planta de potencia eléctrica de ciclo combinado de Priolo Gargallo (Sicilia), propiedad de la compañía ENEL, comenzó a

funcionar la primera planta de 5 MWe en 2010, denominada Archimede, en la que se usa una mezcla de sales fundidas que consiste en nitratos de sodio y de potasio (sal solar Hitec®), tanto como fluido de transferencia de calor dentro del campo solar como almacenamiento térmico. El uso de sales fundidas como fluido de transferencia de calor, que en el campo solar alcanzan 550°C, permiten producir vapor a 530°C y 100 bar, mejorando de manera significativa la eficiencia del ciclo Rankine. Con estas mezclas, además, se elimina el intercambio de calor entre el fluido de transferencia de calor y el fluido de almacenamiento, lo que supone una mejora de la eficiencia global.

Las composiciones anhidras de sales fundidas disponibles actualmente en el mercado y las conocidas en la bibliografía que se consideran de interés para aplicaciones CSP se listan en la tabla 1.

Tabla 1

LiNO₃	NaNO₃	KNO₃	Ca(NO₃)₂	-	T de fusión	
mol %	mol %	mol %	mol %	mol %	°C	
	50	50			223	Eutético NaNO ₃ – KNO ₃
	66	34			237	Sal solar Hitec ®
	7	44		49 NaNO ₂	141	Composición eutética Hitec ® HTF
	21	49	30		133	Composición eutética Hitec ® XL
30	18	52			120	Eutético LiNO ₃ - NaNO ₃ – KNO ₃
31		58	11		117	Eutético LiNO ₃ - KNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂
31 – 27	20 – 11	38 – 50	12		< 95	Patente Estados Unidos 7.588.694
15	10	30	15	30 CsNO ₃	65	J. W. Raade y D. Padowitz (Solarpaces 2010)

Actualmente, la única composición de sales fundidas usada en plantas CSP es el sistema binario NaNO₃ – KNO₃, una mezcla comercializada con la denominación “Sal Solar Hitec ®”. Este sistema binario tiene un alto punto de fusión, igual a 237°C y es estable hasta temperaturas cercanas a 600°C. La ventaja de usar esta mezcla de sales fundidas radica en su alta capacidad térmica y su estabilidad a altas temperaturas. Sin embargo, un punto de fusión tan alto limita el uso del sistema de almacenamiento, ya que debe mantenerse la temperatura del mismo por encima de 250 – 260°C y ello implica consumo de energía para mantener la mezcla en estado líquido durante largos períodos en los cuales la radiación solar es inexistente o escasa, en los que tal mezcla se usa también como fluido de transferencia de energía en el campo solar. Se debe prestar especial atención al diseño y funcionamiento de la planta con el fin de evitar la solidificación de las sales en las tuberías del campo solar, del ciclo de potencia y del sistema de almacenamiento. Durante la puesta en marcha se necesitan grandes cantidades de energía para la fusión. La mezcla Hitec ® HTF (fluido de transferencia de calor Hitec ®, por sus siglas en inglés) es la composición eutética del sistema ternario que consiste en NaNO₃, KNO₃ y nitrito de sodio. Mediante este sistema ternario, la temperatura de fusión se disminuye notablemente (141°C) con respecto a la mezcla binaria de nitratos de sodio y potasio. Sin embargo, la mezcla no es estable térmicamente a altas temperaturas: se puede usar hasta aproximadamente 450°C y durante un corto período de tiempo es posible alcanzar hasta 540°C en una atmósfera inerte (cobertura de nitrógeno) para evitar la lenta conversión del nitrito en nitrato. La mezcla Hitec ® XL es la composición eutética del sistema ternario NaNO₃ - KNO₃ – Ca(NO₃)₂. Esta mezcla tiene una temperatura de fusión igual a 133°C y, aunque es térmicamente estable a altas temperaturas, la compañía fabricante ha decidido retirarla del mercado. A temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, el sistema ternario tiene una viscosidad tan alta que la mezcla solidifica en forma de vidrio. De hecho, se sabe que el sistema binario KNO₃ – Ca(NO₃)₂ tiene en el intervalo de composición que va de 29 % en moles a 48 % en moles de Ca(NO₃)₂ una transición vítrea en lugar de cristalización (H. Senapati, K. K. Kadiyala, C. A. Angellm, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, n° 18, 1991, 7050-7054). Tal propiedad corresponde a una tendencia no lineal de la viscosidad frente a la temperatura en un

diagrama tipo Arrhenius, con valores muy altos al aproximarse a la temperatura de fusión. Esta característica, que aparece en todos los sistemas en los que están presentes KNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, evita de hecho que se use la mezcla Hitec® XL a temperaturas que están por debajo de la temperatura de fusión del sistema sal solar Hitec® (237°C). Dos sistemas ternarios prometedores son las mezclas eutécticas de los nitratos de litio, sodio y potasio y de los nitratos de litio, potasio y calcio, que tienen temperaturas de fusión de 120°C y 117°C, respectivamente y estabilidad térmica hasta temperaturas de 500°C. Es conocido que el documento de la patente de Estados Unidos número 7.588.694 describe composiciones anhidras que pertenecen al sistema cuaternario LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que tienen una temperatura de fusión por debajo de 95°C y una alta estabilidad térmica hasta 500°C. Como en el caso de la mezcla ternaria Hitec® XL, a pesar de no solidificar en forma de vidrio, puesto que las proporciones molares entre KNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ son más bajas que las indicadas para la transición vítrea, este sistema tiene la característica de tener altas viscosidades a bajas temperaturas. Esta característica física, en cualquier caso debida a la presencia simultánea de KNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ provoca en la práctica un problema cuando dichas mezclas se usan especialmente como fluido de transferencia de calor dentro de las tuberías receptoras. Comparadas con la mezcla binaria sal solar Hitec®, que tiene una viscosidad por debajo de 5 cP a 250°C, las composiciones del sistema cuaternario LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ descritas en el documento de la patente de Estados Unidos número 7.588.694 tienen una mayor viscosidad, igual a 5-6 cP a 300°C. Un objetivo principal para el desarrollo de sistemas de potencia solar concentrada es encontrar mezclas de sales fundidas adecuadas con una temperatura de fusión baja ya que, durante las horas en que la radiación solar es baja o inexistente, en las cuales la sal se mantiene no obstante circulando dentro del campo solar, el calor disipado hacia el medio ambiente exterior es menor, dada la temperatura más baja alcanzable por el fluido. Además, si las mezclas tienen una viscosidad alta a temperaturas cercanas al punto de fusión, como es el caso de la mezcla cuaternaria de nitratos de litio, sodio, potasio y calcio (100 cP a aproximadamente 120°C), la ventaja energética disminuye debido al aumento de la energía necesaria para bombear el fluido. Se sabe que el documento de la patente de Estados Unidos número 4.652.279 describe composiciones acuosas o anhidras para sistemas que comprenden LiNO_3 en una cantidad igual o mayor de 35 % en moles, NaNO_3 en una cantidad igual o mayor de 10 % en moles, KNO_3 en una cantidad igual o mayor de 10 % en moles, CsNO_3 en una cantidad que varía de 0 % en peso a 20 % en peso y RbNO_3 en una cantidad que varía de 0 % en peso a 20 % en peso. Las composiciones pueden ser tanto acuosas como anhidras, con una variación del porcentaje en peso del contenido de agua en el intervalo [0 – 50]. Las mezclas descritas en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.652.279 se usan dentro de ciclos de absorción que explotan el calor latente de evaporación / condensación del agua para transferir calor a puntos de ebullición altos, cuando contienen agua como componente, o para deshumidificar en procesos de secado de gases a altas temperaturas, cuando las mezclas son anhidras. J. W. Raade y D. Padowitz han descrito recientemente una composición anhidra quaternaria ("Desarrollo de un fluido de transferencia de calor de sales fundidas con punto de fusión bajo y alta estabilidad térmica", Solarpaces 2010) que comprende 8 % en peso de LiNO_3 , 6 % en peso de NaNO_3 , 23 % en peso de KNO_3 , 44 % en peso de CsNO_3 y 19 % en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Esta mezcla tiene una temperatura de fusión de 65°C y una pérdida de peso de la muestra comparada con las condiciones iniciales igual a 3% tras calentamiento en aire hasta 561°C y en nitrógeno hasta 563°C (los análisis se han llevado a cabo mediante TGA (análisis termogravimétrico) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min). Según los autores J. W. Raade y D. Padowitz, los datos que se refieren a la estabilidad térmica del sistema quinario necesitan una comprobación experimental adicional. No se conoce la viscosidad de la composición descrita. La mezcla contiene una cantidad alta de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y la proporción molar KNO_3 / $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pertenece al intervalo mostrado para la transición vítrea. Por esta razón, el solicitante ha llevado a cabo algunos ensayos experimentales que reproducen la composición del sistema quinario y se han detectado, durante el enfriamiento, la formación de una fase vítrea y de una fase cristalina. La tendencia de viscosidad presentada en la figura 2 confirma tal comportamiento. Por lo tanto, el solicitante ha desarrollado una nueva mezcla de sales fundidas inorgánicas que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , que tiene una temperatura de fusión por debajo de 100°C, preferentemente en el intervalo de 92 a 93°C, estabilidad térmica por encima de 500°C y una viscosidad a temperaturas cercanas al punto de fusión (40 cP a 120°C) por debajo de la del sistema cuaternario descrito en el documento de la patente de Estados Unidos número 7.588.694 y de la del sistema quinario publicado por J. W. Raade y D. Padowitz, como se muestra en la figura 2. De hecho, todas estas propiedades permiten que la mezcla sujeta de la presente invención se use no solo como fluido de almacenamiento de energía, permitiendo una mayor eficiencia de uso de almacenamiento térmico, sino también como fluido de transferencia de calor dentro del campo solar. En esta descripción, se usan los términos mezcla y composición como equivalentes.

Además de las referencias citadas previamente, el documento de la patente de Estados Unidos 2010/038581 describe composiciones de sales que contienen al menos 10 % en peso de KNO_2 , una cantidad de al menos 15 % en peso de NaNO_2 y una cantidad de al menos 10 % en peso de LiNO_3 . Una disolución líquida acuosa de sales que contiene la composición de sales. El uso de la composición de sales o de la disolución líquida acuosa de sales para almacenar y/o transferir energía térmica.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla de sales inorgánicas de nitrato, que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , en la que el contenido de LiNO_3 varía de 17,5 % en peso a 21,6 % en peso, el contenido de NaNO_3 varía de 10 % en peso a 11 % en peso, el contenido de KNO_3 varía de 27,7 % en peso a 32,6 % en peso y el contenido de CsNO_3 varía de 35,8 % en peso a 43,8 % en peso, incluyendo los valores límites de los intervalos. La presente invención se refiere además al uso de la mezcla de sales inorgánicas como se describe y se reivindica en la

presente descripción para transferir y/o almacenar energía térmica (calor), preferiblemente en plantas de potencia solar concentrada, incluso más preferiblemente en plantas de potencia solar concentrada con colectores parabólicos lineales. La temperatura de fusión de dicha mezcla por debajo de 100°C provoca, de forma ventajosa, una reducción de la pérdida de calor para mantener líquido el fluido de intercambio térmico, con la consiguiente reducción de costes resultante respecto de los sistemas conocidos actualmente. La oportunidad de usar mezclas de sales fundidas con una temperatura baja de fusión es una ventaja, puesto que, durante las horas de radiación solar baja o nula, durante las cuales no obstante la sal se mantiene fluyendo dentro del campo solar, el calor disipado en el medio ambiente exterior es menor, considerando la temperatura más baja que alcanza el fluido.

Las mezclas sujeto de la presente invención tienen una viscosidad más baja que las mezclas cuaternarias similares conocidas, permitiendo de este modo usar estas mezclas de la invención como "almacenamiento" de energía, pero también especialmente como fluido de transferencia de calor en las tuberías receptoras de las plantas CSP, en particular de aquellas que emplean colectores parabólicos lineales. De forma similar, las mezclas sujeto de la presente invención tienen también una viscosidad más baja que las mezclas quaternarias de nitrato descritas por J. W. Raade y D. Padowitz, de acuerdo con las medidas experimentales realizadas por el solicitante para determinar la viscosidad de la composición quaternaria publicada que se muestran en la figura 2. Una baja viscosidad, a baja temperatura, permite recircular el fluido de transferencia de calor en las tuberías receptoras durante períodos en los cuales no hay radiación solar o es insuficiente, de tal forma que se evite la formación de aglomerados sólidos en las tuberías, sin usar mucha energía para el bombeo del fluido.

Breve descripción de los dibujos

Otros objetivos y ventajas adicionales de la presente invención estarán más claros a partir de la siguiente descripción y de los dibujos anexos, los cuales se proporcionan puramente como un ejemplo no limitador, donde:

La figura 1 muestra el análisis DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés, con un equipo Mettler 822) de las composiciones indicadas como mezcla A, mezcla B y mezcla C descritas en la tabla 3.

La figura 2 muestra las medidas de viscosidad de la mezcla C descrita en la tabla 3, del sistema cuaternario que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ descrito en el documento de la patente de Estados Unidos número 7.588.694 y del sistema quinario que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y CsNO_3 , descrito por J. W. Raade y D. Padowitz y

La figura 3 muestra el análisis termogravimétrico de la mezcla C descrita en la tabla 3.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Una realización de la presente invención es una mezcla de sales inorgánicas de nitrato que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 que tiene una temperatura de transición de fase sólido – líquido inferior a 100 ° C, una baja viscosidad y un calor de fusión bajo, características que son esenciales para optimizar la eficiencia de un campo solar que utiliza sales fundidas como fluido de transferencia de calor que es capaz de transferir y/o almacenar energía térmica. Los nitratos de litio y cesio, LiNO_3 y CsNO_3 , añadidos al sistema binario NaNO_3 - KNO_3 reducen la temperatura de fusión en aproximadamente 130°C. La simple mezcla en proporciones arbitrarias de estos cuatro nitratos no lleva a obtener composiciones que tengan un punto de solidificación bajo, una característica fundamental para un fluido de transferencia de calor. En la composición sujeto de la presente invención, el contenido de LiNO_3 varía de 17,5 % en peso a 21,6 % en peso, el contenido de NaNO_3 varía de 10 % en peso a 11 % en peso, el contenido de KNO_3 varía de 27,7 % en peso a 32,6 % en peso y el contenido de CsNO_3 varía de 35,8 % en peso a 43,8 % en peso, incluyendo los valores límites de los intervalos. Preferiblemente, en la composición sujeto de la presente invención, el contenido de LiNO_3 varía de 17,5 % en peso a 19,5 % en peso, el contenido de NaNO_3 varía de 10,5 % en peso a 11 % en peso, el contenido de KNO_3 varía de 27,7 % en peso a 30,1 % en peso y el contenido de CsNO_3 varía de 39,9 % en peso a 43,8 % en peso, incluyendo los valores límites de los intervalos. Las mezclas preferidas son aquellas en las que el contenido de LiNO_3 es de 31,1 % en moles, el contenido de NaNO_3 es de 13,6 % en moles, el contenido de KNO_3 es de 32,27 % en moles y el contenido de CsNO_3 es de 22,5 % en moles. Las mezclas incluso más preferidas son aquellas en las cuales el contenido de LiNO_3 es de 33,4 % en moles, el contenido de NaNO_3 es de 12,5 % en moles, el contenido de KNO_3 es de 34,4 % en moles y el contenido de CsNO_3 es de 19,6 % en moles. Las mezclas incluso más preferidas son aquellas en las cuales el contenido de LiNO_3 es de 28,8 % en moles, el contenido de NaNO_3 es de 14,7 % en moles, el contenido de KNO_3 es de 31,1 % en moles y el contenido de CsNO_3 es de 25,4 % en moles. La idea innovadora de la presente invención consiste en haber identificado un intervalo de composiciones para el sistema cuaternario LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 - CsNO_3 dentro del cual las mezclas tienen un punto de fusión por debajo de 100°C, que preferiblemente varía en el intervalo 92 – 93°C. Las mezclas sujeto de la presente invención experimentan una pérdida de peso igual a 3 % del peso inicial a 615°C, preferiblemente una pérdida de peso por debajo de 3% del peso inicial a 610°C, debido al calentamiento de las mezclas a 10°C/min en atmósfera inerte. La pérdida de peso para esas mezclas es insignificante para temperaturas iguales a 500°C. La viscosidad de las mezclas descritas y reivindicadas está por debajo de 60 cP a 110°C. El calor de fusión de las mezclas identificadas es de aproximadamente 75 kJ/kg; tales mezclas tienen una alta capacidad térmica, baja presión de vapor a altas temperaturas, son químicamente estables en contacto con el aire y no son corrosivas. Las características técnicas descritas previamente pueden pertenecer simultáneamente a las mezclas

sujeto de la presente invención. Considerando los valores de la temperatura de fusión y especialmente los valores de viscosidad tal como se indican en esta descripción, las mezclas sujeto de la presente invención permiten limitar de forma ventajosa las dispersiones térmicas durante el período nocturno, siendo capaces de fluir en el campo solar a temperaturas más bajas que las de los sistemas conocidos, de limitar los consumos de energía eléctrica para el bombeo, de limitar los consumos de energía eléctrica para mantener las sales en estado fundido, de aumentar la eficiencia del ciclo Rankine siendo capaces de trabajar a altas temperaturas, y de mejorar el aprovechamiento del almacenamiento de calor teniendo disponible un intervalo más amplio de temperaturas que va de 110°C a 550°C. Todos estos aspectos aumentan la eficiencia de la conversión de energía solar en energía eléctrica. Además, el bajo punto de fusión y el bajo calor de fusión disminuyen, de manera ventajosa, la energía necesaria tanto para el arranque de la planta como durante las paradas de mantenimiento planificadas o imprevistas. Además, es menos problemático evitar la solidificación de las sales en las tuberías del campo solar, del ciclo de potencia y del sistema de almacenamiento. Debido al punto de fusión que varía en el intervalo 92 - 93°C, la energía eléctrica y/o térmica utilizada para mantener líquido el fluido de transferencia de calor se disminuye, con la resultante reducción de costes respecto del sistema binario sal solar Hitec® (la única mezcla utilizada actualmente en aplicaciones CSP). Comparado con el sistema cuaternario $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ descrito en el documento de la patente de Estados Unidos número 7.588.694 y con el sistema quinario $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CsNO}_3$, descrito por J. W. Raade y D. Padowitz que tiene una temperatura de fusión inferior a 95°C, el sistema $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3$, sujeto de la presente invención, presenta la característica de tener una viscosidad significativamente más baja en todo el intervalo completo de temperaturas en el cual es posible usar las mezclas, 110 - 550°C. Debido a esta propiedad física, una realización adicional de la presente invención es el uso de las mezclas para transferir y/o almacenar energía térmica (calor), es decir, como "fluido de almacenamiento" que almacena energía térmica y/o como fluido de transferencia de calor. Preferiblemente dichas mezclas se usan para transferir y/o almacenar energía térmica (calor) en las tuberías receptoras de las plantas CSP e incluso más preferiblemente en plantas con colectores parabólicos lineales. Un aspecto adicional de la presente invención es un fluido de transferencia y/o almacenamiento de calor que comprende las mezclas descritas y reivindicadas en esta descripción, que tienen la propiedad de intercambiar energía térmica en un campo solar. Otro aspecto más del concepto de la presente invención es una planta de potencia solar concentrada, preferiblemente con colectores parabólicos lineales, que comprende al menos una tubería receptora por la que fluye dicho fluido de transferencia de calor y/o al menos un dispositivo de recogida en el que se almacena dicho fluido de almacenamiento. Otra característica importante del sistema cuaternario sujeto de la presente invención es que todas las mezclas descritas y reivindicadas están sujetas al fenómeno del subenfriamiento: por debajo de la temperatura de fusión es posible observar la presencia de líquido subenfriado. Si no se perturba el sistema, la cristalización comienza a temperaturas unos 30°C más bajas que la temperatura de fusión. Las mezclas sujeto de la presente invención son suficientemente estables a temperaturas por encima de 500°C. Comparadas con el aceite diatérmico, que es estable térmicamente hasta un máximo de 400°C, el uso de un fluido de transferencia con mayor estabilidad térmica a mayores temperaturas permite mejorar la eficiencia del ciclo Rankine con un incremento resultante de la producción de energía eléctrica. Las mezclas sujeto de la presente invención no tienen intervalos de inmiscibilidad. Comparando dichas mezclas con el aceite diatérmico que en el momento actual es el fluido de transferencia de calor más usado en la tecnología CSP con colectores parabólicos lineales, es posible establecer que:

- dichas mezclas de sales fundidas, si se dispersan en el medio ambiente, no son tan contaminantes como el aceite diatérmico, que está clasificado como peligroso para el medio ambiente (el contacto medioambiental con estos últimos agentes o preparaciones puede producir daños al ecosistema a corto o a largo plazo);
- dichas mezclas de sales fundidas tienen una alta densidad y una alta capacidad térmica, lo que permite hacer fluir un caudal más pequeño en el campo solar comparado con el aceite térmico, disminuyendo las caídas de presión en el circuito y, en consecuencia, reduciendo los costes de bombeo del fluido;
- dichas mezclas de sales fundidas permiten funcionar con grandes gradientes de temperatura tanto en el campo solar como en el sistema de almacenamiento mejorando notablemente su eficiencia;
- dichas mezclas de sales fundidas pueden funcionar a altas temperaturas, lo cual, como es sabido, mejora la eficiencia del ciclo de potencia;
- dichas mezclas de sales fundidas tienen una presión de vapor virtualmente cercana a cero lo que permite almacenar el fluido a presión atmosférica, mientras que el aceite diatérmico, que tiene una alta presión de vapor a las temperaturas de trabajo, necesita ser almacenado en depósitos presurizados, inyectando grandes cantidades de nitrógeno en ellos;
- dichas mezclas de sales fundidas son químicamente estables en contacto con el aire.

Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para preparar las mezclas de sales inorgánicas de nitratos de la invención. Son dos los procedimientos posibles preferidos. Un procedimiento preferido comprende las siguientes etapas:

- secar, de manera opcional, en un intervalo de temperatura comprendido entre 100°C y 150°C bajo vacío y durante un tiempo que va de 8 a 15 horas las sales LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , con una pureza superior del 99 %, de forma individual;

5 • mezclar dichas sales posiblemente secas para obtener las mezclas descritas y reivindicadas en la presente descripción.

Un segundo procedimiento preferido para la preparación de las mezclas sujeto de la presente invención comprende las etapas siguientes:

- mezclar las sales individuales LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , con una pureza superior del 99 %, para obtener las mezclas descritas y reivindicadas en la presente descripción;

10 • secar posiblemente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100°C y 150°C bajo vacío y durante un tiempo que va de 8 a 15 horas dichas mezclas.

Se ha utilizado un método para identificar el punto de fusión más bajo de una mezcla de sales inorgánicas que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 . Dicho método comprende las etapas de:

- fundir completamente dicha mezcla con el fin de garantizar la homogeneidad de la misma;

15 • tomar al menos una muestra de dicha mezcla fundida y realizar un análisis calorimétrico en atmósfera inerte, calentando y enfriando dicha muestra a una velocidad que varía de 1°C/min a 20°C/min, preferiblemente 10°C/min, de tal modo que se identifique la temperatura de comienzo de fusión de la misma y se identifiquen, mediante gráficos calorimétricos, las composiciones a las cuales corresponde un mayor porcentaje de mezcla proporcionada con bajo punto de fusión;

20 • reproducir al menos una de las composiciones identificadas y fundir completamente dicha composición, y luego enfriarla hasta la temperatura de inicio de la fusión;

- dejar estar dicha composición durante al menos 5 horas para que alcance el equilibrio termodinámico;

25 • retirar al menos 50 mg del líquido restante y, finalmente, realizar el análisis de la composición del líquido retirado mediante espectroscopia de emisión ICP-OES (plasma de acoplamiento inductivo con espectroscopia de emisión óptica).

Utilizando este método se ha encontrado el intervalo de composición presentado en la tabla 2, que muestra un punto de fusión de 92°C – 93°C y, en particular, las mezclas A, B y C indicadas en la tabla 3 del ejemplo 1.

Tabla 2

% en peso	Compuesto
17,5 – 21,6	LiNO_3
10,0 – 11,0	NaNO_3
27,7 – 32,6	KNO_3
35,8 – 43,8	CsNO_3

30 Se han repetido los ensayos calorimétricos y los perfiles térmicos registrados para las mezclas A, B y C de la tabla 3 hacen resaltar un fenómeno de fusión agudo. Este resultado permite concluir que existe para el sistema cuaternario LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 - CsNO_3 un área total de composición en la que la transición de fase sólido-líquido se produce a una temperatura que varía de 92°C a 93°C, como se indica en la figura 1. Por tanto no hay una única composición característica del punto eutéctico, como ocurre en mezclas binarias y ternarias, sino que existen

35 múltiples mezclas que muestran la temperatura de fusión más baja comparada con las otras composiciones. Otra característica es que las composiciones analizadas están sujetas al fenómeno del sub-enfriamiento. La transición de fase líquido-sólido, si no se perturba el sistema, se produce a una temperatura aproximadamente 30°C inferior a la temperatura de fusión. Además, ninguna composición investigada muestra una transición de fase vítrea.

Ejemplo 1. Mezclas empleadas en la experimentación.

40 La tabla 3 describe las mezclas preparadas y analizadas experimentalmente.

Tabla 3

Mezcla A	Unidad de medida	Valor
LiNO ₃	% mol	33,4
NaNO ₃	% mol	12,5
KNO ₃	% mol	34,4
CsNO ₃	% mol	19,6
Mezcla B	Unidad de medida	Valor
LiNO ₃	% mol	31,1
NaNO ₃	% mol	13,6
KNO ₃	% mol	32,7
CsNO ₃	% mol	22,5
Mezcla C	Unidad de medida	Valor
LiNO ₃	% mol	28,8
NaNO ₃	% mol	14,7
KNO ₃	% mol	31,1
CsNO ₃	% mol	25,4

El punto de fusión de las mezclas cuaternarias descritas en la tabla 3 se ha establecido experimentalmente. Se han preparado las mezclas de sales de nitrato partiendo de sales LiNO₃, NaNO₃, KNO₃ y CsNO₃3 - NaNO₃ - KNO₃ - Ca(NO₃)₂ y al sistema quinario LiNO₃ - NaNO₃ - KNO₃ - Ca(NO₃)₂ - CsNO₃, cuyas medidas de viscosidad se han llevado a cabo con muestras de 15 g que tienen una composición igual a la descrita por J. W. Raade y D. Padowitz en el intervalo de temperatura de 80 a 125°C. Se ha evaluado la estabilidad térmica de la muestra identificada como C mediante ensayos de TGA (análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés), con un equipo Perkin Elmer TGA 7 de análisis térmico. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3. Las mezclas estudiadas comienzan a perder peso a temperaturas por encima de 500°C. A partir del análisis termogravimétrico, realizado en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, se detectó una pérdida de peso igual al 3 %, comparada con la situación inicial, para temperaturas cercanas a 615°C.

REIVINDICACIONES

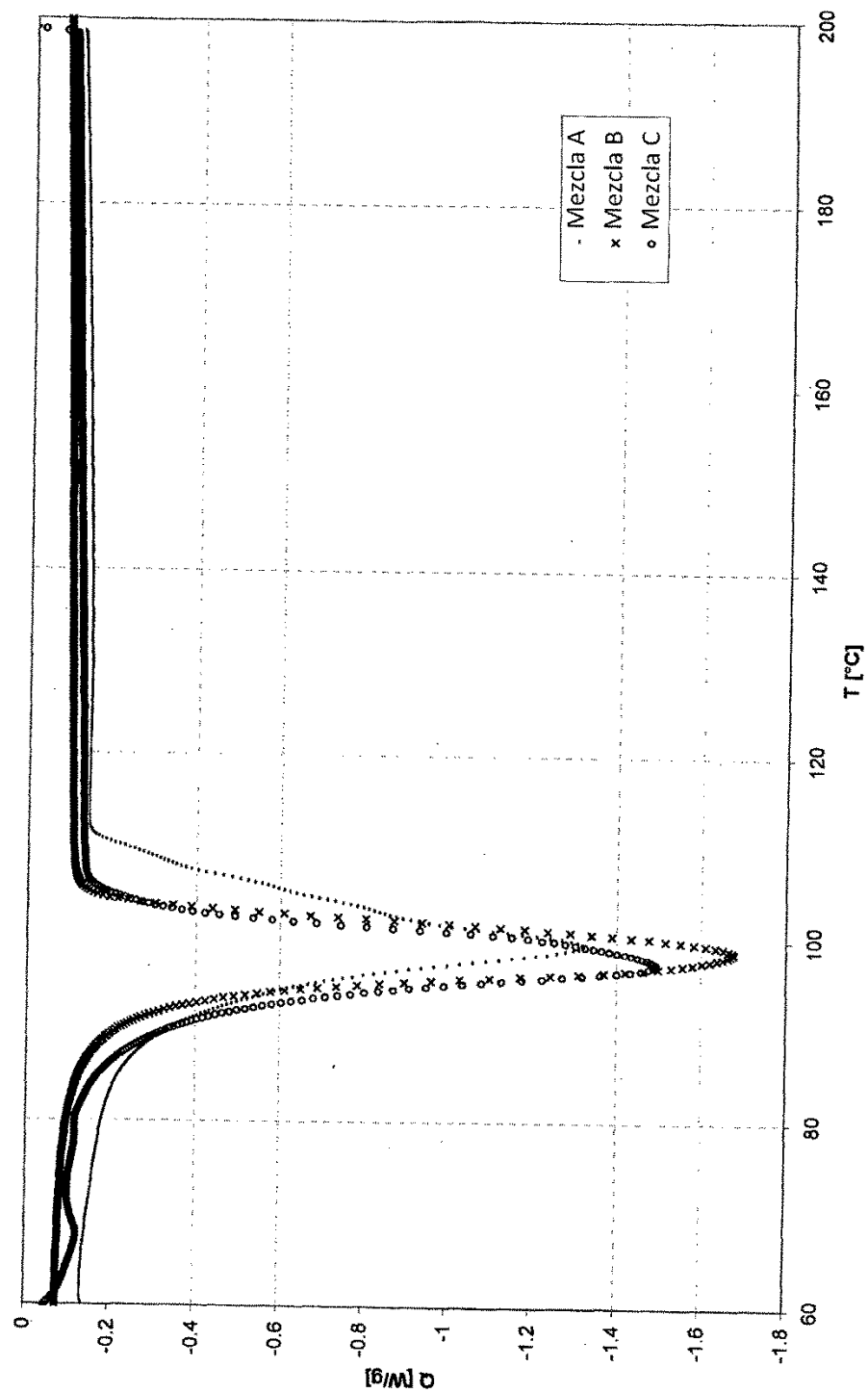
1. Una mezcla de sales inorgánicas de nitrato, que comprende LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , en la cual el contenido de LiNO_3 varía de 17,5 % en peso a 21,6 % en peso, el contenido de NaNO_3 varía de 10 % en peso a 11 % en peso, el contenido de KNO_3 varía de 27,7 % en peso a 32,6 % en peso y el contenido de CsNO_3 varía de 35,8 % en peso a 43,8 % en peso, incluyendo los valores límites de los intervalos.
2. La mezcla según la reivindicación 1, en la que el contenido de LiNO_3 varía de 17,5 % en peso a 19,5 % en peso, el contenido de NaNO_3 varía de 10,5 % en peso a 11 % en peso, el contenido de KNO_3 varía de 27,7 % en peso a 30,1 % en peso y el contenido de CsNO_3 varía de 39,9 % en peso a 43,8 % en peso, incluyendo los valores límites de los intervalos.
3. La mezcla según las reivindicaciones 1 y 2, en la que la temperatura del punto de fusión es inferior a 100°C.
4. La mezcla según la reivindicación 3, en la que la temperatura del punto de fusión varía de 92°C a 93°C.
5. La mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la pérdida de peso es igual a 3% respecto del peso inicial para temperaturas iguales a 615°C.
6. La mezcla según la reivindicación 5, en la que la pérdida de peso es menor de 3% respecto del peso inicial para temperaturas iguales a 610°C.
7. La mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la viscosidad es más baja de 60 cP a 110°C.
8. La mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la temperatura de fusión varía de 92°C a 93°C, la viscosidad es inferior a 60 cP a 110°C y la pérdida de peso es cero para temperaturas iguales a 500°C.
9. La mezcla según la reivindicación 1, que consiste en 33,4 % en moles de LiNO_3 , 12,5 % en moles de NaNO_3 , 34,4 % en moles de KNO_3 y 19,6 % en moles de CsNO_3 .
10. La mezcla según la reivindicación 1, que consiste en 31,1 % en moles de LiNO_3 , 13,6 % en moles de NaNO_3 , 32,27 % en moles de KNO_3 y 22,5 % en moles de CsNO_3 .
11. La mezcla según la reivindicación 1, que consiste en 28,8 % en moles de LiNO_3 , 14,7 % en moles de NaNO_3 , 31,1 % en moles de KNO_3 y 25,4 % en moles de CsNO_3 .
12. Uso de la mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, para transferir y/o almacenar energía térmica.
13. Uso de la mezcla según la reivindicación 12, para transferir y/o almacenar energía térmica en plantas de potencia solar concentrada.
14. Uso de la mezcla según la reivindicación 13, para transferir y/o almacenar energía térmica en plantas de potencia solar concentrada con colectores parabólicos lineales.
15. Un fluido de transferencia de calor y/o de almacenamiento de energía térmica que comprende la mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
16. Un proceso de transferencia de calor en el que el fluido de transferencia de calor comprende la mezcla según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque funciona en el intervalo de temperatura comprendido entre 110°C y 550°C, incluyendo los extremos del intervalo.
17. Una planta de potencia solar concentrada que comprende al menos una tubería receptora en la que fluye el fluido de transferencia de calor según la reivindicación 15 y/o al menos un dispositivo de recogida en el que se acumula el fluido de almacenamiento de energía térmica según la reivindicación 15.
18. Una planta de potencia solar concentrada con colectores parabólicos lineales que comprende al menos una tubería receptora en la que fluye el fluido de transferencia de calor según la reivindicación 15 y/o al menos un dispositivo de recogida en el que se acumula el fluido de almacenamiento de energía térmica según la reivindicación 15.
19. Un procedimiento para preparar una mezcla de sales inorgánicas de nitrato según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las fases siguientes:
 - secar, de manera opcional, en un intervalo de temperatura comprendido entre 100°C y 150°C bajo vacío y durante un tiempo que va de 8 a 15 horas las sales LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , con una pureza superior del 99 %, de forma individual;

- mezclar dichas sales posiblemente secas para obtener una mezcla según las reivindicaciones 1 a 11.

20. Un procedimiento para preparar una mezcla de sales inorgánicas de nitrato según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las fases siguientes:

- 5 - mezclar las sales LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 y CsNO_3 , con una pureza superior del 99 %, para obtener las mezclas según las reivindicaciones de 1 a 11;
- secar opcionalmente dichas mezclas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100°C y 150°C bajo vacío y durante un tiempo que va de 8 a 15 horas.

Figura 1.



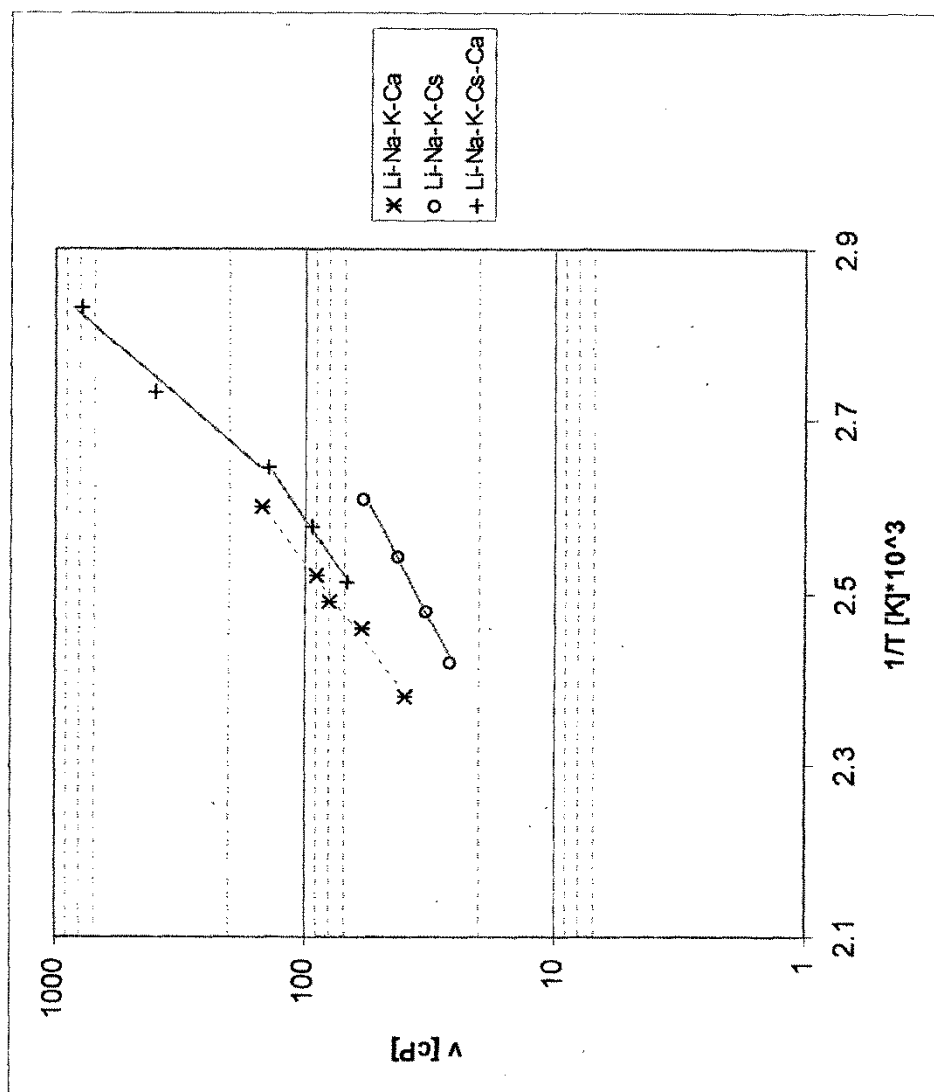


Figura 2.

Figura 3.

