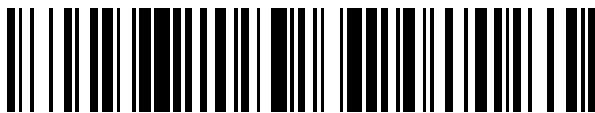




OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 579 763**

(21) Número de solicitud: 201530038

(51) Int. Cl.:

C09K 5/12 (2006.01)
C01F 11/36 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

15.01.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.08.2016

(56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070180

(71) Solicitantes:

QUIMICA DEL ESTRONCIO, S.A.U. (100.0%)
Los Parales, s/n Valle de Escombreras
30350 Cartagena (Murcia) ES

(72) Inventor/es:

LORMAN MARTINEZ, Francisco;
PENA CASTRO, María Pilar;
CONTRERAS SANCHEZ, Luis y
GALINDO PANIAGUA, Francisca

(74) Agente/Representante:

PRIMO DE RIVERA Y URQUIJO, José Antonio

(54) Título: **NUEVAS FORMULACIONES DE SALES DE NITRATOS PARA SU EMPLEO COMO FLUIDO DE ALMACENAMIENTO Y TRANSFERENCIA DE CALOR**

(57) Resumen:

Esta solicitud reclama la formulación innovadora de mezclas de sales de nitrato, cuya composición se basa fundamentalmente en Nitrato de Estroncio y otros nitratos de metales alcalinos. Estas sales, en una composición determinada en esta patente, producen una mezcla eutéctica cuyo punto de fusión es inferior a 210°C, en una formulación ternaria y su descomposición se produce a una temperatura superior a los 500°C. Adicionalmente, se determinan otras composiciones no eutéticas con el fin de adecuar su punto de fusión a las diversas aplicaciones si se considera necesario. Por otro lado, esta formulación ternaria es más competitiva desde el punto de vista económico que las formulaciones actualmente en el mercado.

Esta formulación de sales tiene su aplicación directa como fluido de almacenamiento de calor, así como vehículo de transferencia térmica, siendo de aplicación para los sistemas de acumulación y transmisión de calor en centrales termosolares, así como en cualquier otra aplicación donde se requiera almacenamiento temporal de energía térmica y su posterior transferencia.

La aportación principal de esta invención es la de un fluido capaz de mantener su estado líquido por un tiempo más prolongado y a una temperatura inferior a las formulaciones existentes en el mercado, sin necesidad de aporte de calor externo y además asegurar la estabilidad de la misma a temperaturas más elevadas.

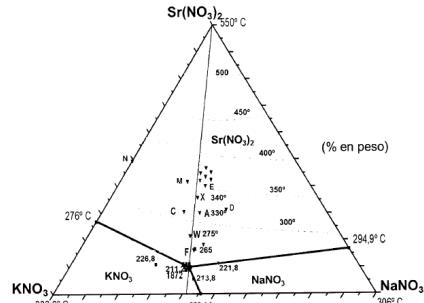


FIGURA 3

DESCRIPCIÓN

Nuevas formulaciones de sales de nitrato para su empleo como fluido de almacenamiento y transferencia de calor

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se enmarca dentro del Sector de Energías Renovables, en particular en el campo de la Energía Térmica. Está dirigida a una formulación innovadora de mezclas de sales de nitrato, cuya composición se basa fundamentalmente en Nitrato de Estroncio y otros dos nitratos de metales alcalinos. Asimismo se contempla su empleo en el almacenamiento y transferencia o transporte de energía térmica.

10 **Antecedentes de la invención**

Uno de los retos importantes para el desarrollo de energías renovables es su almacenamiento y éste es uno de los principales problemas en la producción de energía solar en plantas termosolares. La energía térmica producida es necesario transportarla y almacenarla para su uso posterior.

15 Para el transporte, está bastante generalizado el uso de aceites térmicos sintéticos, debido fundamentalmente a su amplio rango de temperaturas de trabajo, normalmente entre 12 °C y 390 °C aproximadamente, sin que lleguen a congelar, hervir o descomponerse. Sin embargo estos fluidos no son adecuados para el almacenamiento de calor, debido a sus propiedades de baja densidad, baja capacidad calorífica, alta viscosidad y alto coste, fundamentalmente.

20 Hasta ahora el sistema más utilizado, principalmente en las plantas termosolares con almacenamiento de calor, es un fluido consistente en sales binarias fundidas de nitratos. Estas mezclas de sales presentan varias ventajas como fluidos de almacenamiento, como son su alta densidad, alta capacidad calorífica, elevada temperatura de descomposición (generalmente superior a los 500°C) y coste competitivo. Además sus propiedades fisico-químicas las hacen adecuadas para su uso como fluidos de almacenamiento de calor en tanques de grandes dimensiones.

25 30 35 Sin embargo el problema principal al que se enfrenta un almacenamiento de energía térmica con sales fundidas como fluido térmico, es el riesgo de solidificación de la sal, por lo que es necesario mantener el fundido perfectamente aislado y con aporte de calor externo en caso de que la temperatura disminuya a valores cercanos al punto de fusión. Por otro lado, aunque las temperaturas de descomposición son generalmente muy superiores a las de los aceites térmicos, se busca poder trabajar a la máxima temperatura que permita el fluido intermedio (aceite térmico o bien otros como las propias sales) para aumentar la eficacia del ciclo Rankine al entregar la energía almacenada. La estabilidad de estas sales a altas temperaturas es de suma importancia, pues se deben evitar descomposiciones en productos que puedan ocasionar corrosiones o que pudieran ser tóxicos.

40 Las sales de nitratos de metales alcalinos y alcalinotérreos son las más adecuadas para su aplicación como almacenamiento térmico debido a sus buenas propiedades físico-químicas y a su estabilidad a altas temperaturas. Forman mezclas fundidas muy homogéneas y presentan mezclas eutécticas con puntos de fusión inferiores a los puntos de fusión de cada una de las sales puras.

La mezcla de nitratos más empleada en la actualidad es una mezcla binaria de Nitrato

Sódico y Nitrato Potásico (60%:40% en peso) llamada Sal Solar (SS), por motivos comerciales se emplea una formulación en una proporción distinta a la del eutéctico. El coste del KNO_3 es mayor que el del NaNO_3 por lo que una mezcla con mayor proporción de NaNO_3 es más barata aunque su punto de fusión sea más elevado. En la Figura 1 se muestra el diagrama de equilibrio $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$, en dicha figura se puede observar que se trata de un sistema con un eutéctico simple, la composición eutéctica para esta mezcla de sales, se sitúa alrededor del 54% KNO_3 y 46% NaNO_3 en moles. El punto de fusión de esta sal binaria es de $222 \pm 5^\circ\text{C}$. Sin embargo, en la SS, la formación de cristales durante el enfriamiento (temperatura de *liquidus*) comienza a una temperatura más elevada, por lo que en la práctica, los almacenamientos mantienen una temperatura superior a 250°C (normalmente 280°C) para evitar la solidificación del fundido.

Esta alta temperatura de fusión hace que estas sales fundidas no se puedan utilizar directamente como fluido de transporte térmico y que el sistema de almacenamiento sea más costoso energéticamente, reduciéndose además el número de horas de funcionamiento sin aporte de calor.

Otro de los factores a considerar en las sales utilizadas actualmente para su aplicación como acumulador de calor, es el peligro de corrosividad. Este se presenta fundamentalmente por la presencia de impurezas y las posibles descomposiciones de los nitratos en gases nitrosos a altas temperaturas. Una mezcla ideal, debería tener una composición totalmente estable en el rango de temperaturas de trabajo, de forma que no existieran impurezas ni se generaran compuestos capaces de producir corrosión en los equipos de trabajo.

Descripción de las figuras

Figura 1: Sistema eutéctico binario $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$. Se indican las composiciones eutéctica (E) y de la Sal Solar (SS). Referencia: O. Benes, R.J.M. Konings, S. Wurzer, M. Sierig, A. Dockendorf. "A DSC study of the $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ system using an innovative encapsulation technique" *Thermochimica Acta* 509 (2010) 62–66.

Figura 2: Sistema ternario $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: a) Sección isopletal, al 10 % en peso de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en la que se puede observar la influencia de la composición en la temperatura de fusión de mezclas ternarias; b) Sección isopletal entre el eutéctico binario $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ y el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ en la que se puede observar la influencia del estroncio en la temperatura de fusión de mezclas ternarias.

Figura 3: Superficie de liquidus del sistema eutéctico ternario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$.

Figura 4: Conductividad térmica de la Sal Solar (SS) y la sal solar con nitrato de estroncio (TSS) en el rango de temperaturas de 60°C a 280°C .

Figura 5: Variación de la viscosidad con la temperatura para las sales binaria y ternaria en el rango de temperaturas de 250 a 400°C .

Figura 6: Variación del calor específico en las composiciones eutécticas binaria (SS) y ternaria con nitrato de estroncio (TSS) determinado experimentalmente por calorimetría diferencial.

Figura 7: Microanálisis por MEB-EDX de la interfaz acero inoxidable-sal ternaria después de 5000 h en contacto con la sal ternaria con nitrato de estroncio (TSS) a 565°C .

Figura 8: a) Curva de ATD de la composición eutéctica del sistema binario, 54% KNO_3 :46% NaNO_3 molar, mostrando el comportamiento a la fusión durante 4 calentamientos

consecutivos con enfriamientos intermedios; b) Detalle del ATD durante el enfriamiento de las composiciones 50% KNO_3 – 50% NaNO_3 y 54% KNO_3 – 46% NaNO_3 molar.

Figura 9: Detalle de la curva de ATD de la composición eutéctica del sistema binario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ (26 %:74 % molar) en la que se puede observar el comportamiento típico durante del enfriamiento de una composición eutéctica.

Figura 10: ATD de la composición eutéctica del sistema binario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3$ (20 %:80 % molar) en el que se puede apreciar el comportamiento a la fusión típico de un eutéctico. El primer pico endotérmico a 273°C corresponde a la transformación polimórfica del NaNO_3 .

Figura 11: Detalle de la curva de ATD de la mezcla eutéctica ternaria durante el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 350°C mostrando: a) el pico endotérmico correspondiente a la fusión eutéctica con máximo a 207°C y b) el pico exotérmico correspondiente a la cristalización durante el enfriamiento que se inicia a 202,5 °C

Figura 12: Curva de ATD de una composición alejada del eutéctico del sistema ternario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$.

Descripción de la invención

Para superar los problemas y necesidades del estado de la técnica, los autores de la presente invención tras un importante trabajo de investigación han desarrollado un fluido capaz de mantener su estado líquido por un tiempo más prolongado y a una temperatura inferior a las formulaciones existentes en el mercado, sin necesidad de aporte de calor externo y asegurando además la estabilidad de la misma a temperaturas más elevadas.

Esta nueva formulación se basa en una mezcla ternaria de sales, basadas en Nitratos, incluyendo en su composición Nitrato de Estroncio. Esta formulación de sales tiene aplicación directa como fluido de almacenamiento de calor y como vehículo de transferencia térmica, siendo de aplicación para los sistemas de acumulación y transmisión de calor en centrales termosolares, así como en cualquier otra aplicación donde se requiera almacenamiento temporal de energía térmica y su posterior transferencia.

Así, en una realización principal de la invención se contempla una composición que comprende una mezcla ternaria de sales de nitrato, siendo uno de los componentes Nitrato de Estroncio y las dos restantes sales de nitratos alcalinos.

Estas nuevas formulaciones de sales presentan un bajo punto de fusión y una alta temperatura de descomposición.

La composición de la invención presenta formulaciones como las representadas en la tabla 1, consistiendo en mezclas de sales de Nitrato de Estroncio y Nitratos alcalinos como el Sódico y el Potásico.

En la Tabla 1 se puede observar la temperatura de fusión de distintas composiciones binarias y ternarias de nitratos alcalinos (KNO_3 y NaNO_3) y Nitrato de Estroncio, determinada experimentalmente por Análisis Térmico Diferencial y por el método politérmico. En las composiciones con Estroncio se ha comprobado que durante el enfriamiento (marcado con * en la Tabla 1) aparecen fenómenos de subenfriamiento. Se indican los valores obtenidos de "Phase Diagrams for Ceramists" publicados por "American Ceramic Society/NIST" disponibles.

Tabla 1.

Sistema/velocidad de calentamiento	Composición (mol %)			Rango de fusión Experimental ($\pm 5^{\circ}\text{C}$)		Bibliografía
	Sr(NO ₃) ₂	NaNO ₃	KNO ₃	Solidus	Liquidus	
Composición A ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	16,10	40,29	43,59	209/203*	340	
Composición F ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	9,1	45,7	45,19	208/204*	260	
Composición Z ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	4,70	42,94	52,35	209/203*	210	-
Eutéctico KNO ₃ -NaNO ₃ ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0	47	53	219		222
Eutéctico KNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	26	74	0	270		276
Eutéctico NaNO ₃ -Sr(NO ₃) ₂	23	77	0	n.d.		294,6
Eutéctico Sr(NO ₃) ₂ -KNO ₃ -NaNO ₃	4,69	43,24	52,07	208/203*	208	n.d.
KNO ₃ ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0	0	100	327		333,8
NaNO ₃ ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0	100	0	291		306,6
Sr(NO ₃) ₂ ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; descompone a $T>600^{\circ}\text{C}$)	100	0	0	600°C		645

En una realización particular, al menos una de las sales de nitratos alcalinos presente en la composición se selecciona de entre Nitrato de Sodio y Nitrato de Potasio. De forma preferida, la composición de la invención comprende una mezcla de Nitrato de Estroncio, Nitrato de Potasio y Nitrato de Sodio. Preferiblemente, el Nitrato de Estroncio constituye el 5-50% en peso y las sales de nitrato alcalino el 95-50% en peso de la composición.

En una realización preferida, esta mezcla ternaria de sales de nitrato es una mezcla eutéctica cuyo punto de fusión es inferior a 210°C y su descomposición se produce a una temperatura superior a los 500°C.

La composición eutéctica se sitúa en el 10 %:53 %:37 % en peso de Nitratos de Estroncio, Potasio y Sodio respectivamente. En las Figuras 2 y 3 se observa que la temperatura de fusión de este eutéctico es $208 \pm 1,4^{\circ}\text{C}$.

Adicionalmente, en la presente invención se contemplan otras composiciones no eutécticas con el fin de adecuar su punto de fusión a diversas aplicaciones si se considera necesario. Por otro lado, estas formulaciones ternarias pueden ser más competitivas desde el punto de vista económico que las formulaciones actualmente en el mercado, debido a que el precio del Nitrato de Estroncio es muy inferior al del Nitrato Potásico. Entre ellas, se ha escogido una composición ternaria con nitrato de estroncio representativa, denominada TSS, para mostrar las propiedades físico-químicas. Esta composición oscila en un 5-20% de Sr(NO₃)₂, 20-50% de KNO₃ y 40-70% de NaNO₃, en %peso.

Las composiciones ternarias contempladas en la presente invención no solo son de interés por su mínimo punto de fusión, sino que determinadas composiciones presentes en los campos primarios de cristalización del nitrato de sodio y del nitrato de estroncio tienen mejores propiedades físicoquímicas, de manera que aumentando ligeramente el punto de fusión se puede mejorar sensiblemente su comportamiento.

Las características de esta formulación de sales aventajan a las combinaciones binarias de

sales actualmente comercializadas por sus propiedades fisicoquímicas, su alta estabilidad a temperaturas elevadas (superiores a 500°C) y lo más importante, su inferior punto de fusión y su menor coste por el ya comentado inferior coste del Sr(NO₃)₂ frente al KNO₃. Por tanto las instalaciones operando con esta formulación como sal de almacenamiento pueden trabajar a una temperatura más elevada en el ciclo Rankine, por lo que la eficiencia sería superior. Existen menos problemas de cristalización, pudiendo considerar como límite inferior de trabajo temperaturas de trabajo cercanas a 215°C (lo que amplia el rango de trabajo). Esto permite mejorar la operatividad de las plantas termosolares y reducir el gasto energético en los períodos de no aporte de calor externo, además de poder ser utilizadas durante tiempos más prolongados para el mismo almacenamiento.

Estas propiedades junto con las de estabilidad a alta temperatura, baja corrosividad en el rango de temperaturas de trabajo estudiado para los componentes puros, baja presión de vapor, alta conductividad térmica y alta capacidad calorífica que caracterizan a las composiciones de la invención, así como la baja viscosidad a altas temperaturas, hacen que esta formulación sea adecuada para su uso como fluido de almacenamiento térmico.

Otra importante propiedad de las formulaciones presentadas en esta invención es la ausencia de hidratos, por lo que la manipulación de las sales sólidas, así como de sus fundidos no presenta problemas al contacto con el ambiente. Sin embargo, otras formulaciones, por ejemplo con Nitrato Cálcico o Magnésico, que forman hidratos en contacto con la humedad ambiente, presentan múltiples problemas en los cambios de fases, no solo en cambios de estado, sino también en los cambios entre distintos estados hidratados.

Todas estas propiedades, que caracterizan a las composiciones de la invención, permiten su aplicación directa como fluido de almacenamiento de calor y como vehículo de transferencia térmica, siendo de aplicación para los sistemas de acumulación y transmisión de calor en centrales termosolares, así como en cualquier otra aplicación donde se requiera almacenamiento temporal de energía térmica y su posterior transferencia.

Por ello, en otro aspecto principal de la invención se contempla la composición de la invención para su empleo en el almacenamiento y transferencia o transporte de energía térmica. En particular, es de aplicación en los sistemas de acumulación y transmisión de calor en centrales termosolares, así como en cualquier otra aplicación donde se requiera almacenamiento temporal de energía térmica y su posterior transferencia.

EJEMPLOS

Dada la novedad de las composiciones de la invención, no existían datos experimentales de mezclas ternarias de las sales de nitratos contempladas, por lo que fue necesario el desarrollo de nuevas composiciones y la caracterización de las propiedades de interés de las referidas formulaciones.

La experimentación para el desarrollo de las formulaciones objeto de esta invención se realizó en colaboración con el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC. La determinación de algunas de las propiedades físico-químicas de las formulaciones también se realizó en el Instituto de Cerámica y Vidrio, como la Temperatura de fusión, Capacidad Calorífica y la Densidad.

La metodología aplicada para la búsqueda de la mezcla eutéctica de cada una de las formulaciones se describe a continuación.

Las composiciones ensayadas se prepararon por mezcla directa de los distintos nitratos y,

para minimizar los errores de composición así como posibles contaminaciones, se homogeneizaron por fusión en crisol de Pt. Los nitratos utilizados tenían una muy elevada pureza como se ha comprobado en la determinación de sus puntos de fusión.

Para establecer el sistema ternario se determinaron experimentalmente, utilizando el método

- 5 polítermico y ATD, dos secciones isopletales a dicho sistema: una de ellas con un contenido de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ constante del 10% en peso y otra en la que se ha mantenido constante la relación $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ y se ha variado el contenido de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 2). En la Figura 3 se representa la superficie de *liquidus* del sistema ternario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ así establecido. Las líneas continuas gruesas separan los distintos campos primarios de cristalización ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 y KNO_3) y corresponden a líneas en las que coexisten dos fases sólidas y un líquido, la intersección de las tres líneas define la composición del eutéctico ternario (en el que a 210°C coexisten las tres fases sólidas y un líquido). La intersección de cada una de las líneas con las aristas del sistema ternario define los tres eutécticos binarios ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ y $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$). Las isotermas se han representado mediante líneas discontinuas. Los puntos triangulares corresponden a las distintas composiciones estudiadas, algunas de ellas recogidas en la Tabla 1, para definir de manera más completa el sistema.
- 10
- 15

Propiedades físico-químicas

20 Las propiedades físico-químicas de las mezclas ternarias contempladas en la presente invención son muy similares a las de la Sal Solar Comercial (60% peso de NaNO_3 y 40% peso de KNO_3).

Las conductividades térmica de la Sal Solar comercial (SS) y de la sal ternaria con Estroncio(TSS) se muestran en la Figura 4, donde puede observarse que la diferencia entre ambas es mínima a bajas temperaturas, pero a temperaturas más elevadas (zona de mayor interés) la composición TSS posee una conductividad térmica superior.

25 La variación de la viscosidad con la temperatura para la sal solar (SS) y ternaria con Estroncio (TSS) se ha representado en la Figura 5. La viscosidad de la composición SS se encuentra entre los 6-3 mPa·s para un rango de temperaturas de 250-400 °C, mientras que las composiciones ternarias con nitrato de estroncio se sitúan en torno a los 2 mPa·s para el mismo rango de temperaturas, lo que indica comportamiento significativamente menos viscoso respecto a la SS.

30 En el caso de la densidad, las composiciones ternarias con nitrato de estroncio resultan ligeramente más densas que la sal solar, entre un 2 y un 5% más elevada.

35 En la Figura 6 se observa el Calor Específico de la mezcla ternaria con estroncio (TSS) comparada con la sal solar comercial (SS). Se aprecia un comportamiento equivalente entre una y otra sal por lo que podrán utilizarse para las mismas aplicaciones.

40 La estabilidad frente a temperaturas elevadas se ha experimentado manteniendo las formulaciones por un periodo de 15 horas enfriando, volviendo a calentar con un nuevo período de mantenimiento de 15 horas a distintas temperaturas (400°C, 450° y 500°C), observándose solo una mínima pérdida de peso <1 % en peso en las primeras etapas. Esto se justifica por la presencia de mínimas impurezas en las sales que forman la mezcla. Cuando estas impurezas desaparecen, se estabiliza la formulación, sin presentar cambios en el peso, tanto al elevar como al disminuir la temperatura. Así, de manera ventajosa, la 45 composición de invención no presenta descomposiciones ni cambios químicos a

temperaturas inferiores a 550°C.

El comportamiento frente a la corrosión a alta temperatura de la sal ternaria con estroncio (TSS) resulta semejante al de la sal solar comercial (SS). Se han ensayado una serie de aceros comerciales, al carbono e inoxidables, y otras aleaciones no ferreas, observándose un mecanismo de corrosión igual para todas las sales estudiadas incluida la sal solar comercial. En la interfaz sal fundida acero están favorecidas las formaciones de capas de espinelas protectoras con unas pérdidas por descascarillado similares a las de la sal solar comercial, siendo las velocidades de corrosión del mismo orden de magnitud para los aceros de mayor interés.

En la Figura 7 se puede observar el microanálisis por dispersión de energías de la interfaz sal ternaria fundida-acero en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDX) a una de las muestras atacadas, en un horno estanco en atmósfera de aire, durante un periodo de 5000h a 565°C.

Como puede observarse, se producen capas continuas protectoras, generalmente más gruesas que las formadas por la sal solar comercial, evitando ataques preferentes en borde de grano más frecuentes en capas más finas.

Ensayos de fusión

Los estudios de fusión se han realizado en un equipo de análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) a velocidades de calentamiento y enfriamiento que han variado según los casos entre 1, 2 y 3 °C/min. Con objeto de homogeneizar la muestra se han realizado tres ciclos de calentamiento y enfriamiento consecutivos en cada una de las muestras. El primer ciclo se ha utilizado para lograr una mezcla perfecta de los precursores, los resultados de esta secuencia no se han tenido en cuenta. Los datos de los otros dos ciclos se han utilizado para establecer la temperatura de fusión.

El comportamiento a la fusión de los nitratos puros y de los eutécticos binarios bien conocidos se ha establecido para validar el ATD como un método de medida adecuado. En la Tabla 1 se exponen los resultados de tres de las distintas composiciones analizadas (B, G y H) además de los resultados de los eutécticos binarios de interés obtenidos de Phase Diagrams for Ceramists published by American Ceramic Society/NIST.

En la Figura 8a se ha representado el ATD del eutéctico del sistema binario $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$, durante 4 ciclos de calentamiento - enfriamiento consecutivos (1, 2, 3 y 4), en la curva se observa que el pico endotérmico correspondiente a la fusión presenta el máximo a la misma temperatura durante los cuatro ciclos lo que indica una gran estabilidad de la composición y reproducibilidad en el método de medida. En la Figura 8b se representa el tramo del ATD de las composiciones 50% KNO_3 – 50% NaNO_3 y 54% KNO_3 – 46% NaNO_3 molar correspondiente al enfriamiento ATD en él se observa el inicio del pico exotérmico a 219°C, asociado a la cristalización eutéctica. Se pueden observar la similitud del comportamiento de ambas composiciones durante la solidificación. La temperatura del eutéctico coincide dentro del error de medida con la establecida por otros autores 222±5°C para este punto invariante.

El comportamiento a la fusión del eutéctico del sistema binario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ (26 mol%:74 mol%) se presenta en la Figura 9. El pico exotérmico registrado durante la cristalización en el enfriamiento a 2º comienza a 270°C, esta temperatura coincide con la del eutéctico determinado por otros autores.

El comportamiento a la fusión del eutéctico del sistema binario $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3$ (20 mol%:80 mol%) se presenta en la Figura 10. El pico exotérmico registrado durante la cristalización en

el 2º enfriamiento comienza a 297°C, esta temperatura coincide con la del eutéctico determinado por otros autores (294°C).

En la Figura 11 se presenta el comportamiento a la fusión del eutéctico del sistema ternario Sr(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃. Se puede observar que la temperatura de fusión durante el calentamiento es 207 °C y durante en enfriamiento 202,5°C. Estas diferencias entre el calentamiento y el enfriamiento se deben a fenómenos de subenfriamiento. Se puede apreciar frente a las correspondientes a la SS el inferior punto de cristalización de las formulaciones de esta invención que protegerían los equipos de cristalizaciones no deseadas, aumentando a su vez el rango de trabajo.

10 En la Figura 12 se presenta el comportamiento a la fusión de una composición alejada del eutéctico del sistema ternario Sr(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃, el ATD presenta un primer pico a 210°C que corresponde al inicio de la fusion (eutéctico) y un segundo pico a 262°C que nos indica la temperatura de *liquidus* de esta composición. Esta temperatura de fusión total es ligeramente más alta (262°C) que el valor de la sal solar comercial (~260°C).

15

20

25

30

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende una mezcla ternaria de sales de nitrato siendo uno de los componentes Nitrato de Estroncio y los dos restantes, sales de nitratos alcalinos.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1 donde al menos una de las sales de nitrato alcalino presente en la composición se selecciona de entre Nitrato de Sodio y Nitrato de Potasio.
- 15 3. Composición según la reivindicación 2 que comprende Nitrato de Estroncio, Nitrato de Sodio y Nitrato de Potasio.
- 20 4. Composición, según la reivindicación 3 donde la composición es eutéctica.
5. Composición según la reivindicación 4 donde el Nitrato de Estroncio constituye del 5 al 50% y la suma de sales de nitrato alcalinos del 50 al 95% en peso de la composición.
6. Composición, según la reivindicación 5 donde los porcentajes en peso de Nitrato de Estroncio, Nitrato de Potasio y Nitrato de sodio, se sitúa en el 10%-53%-37% peso.
7. Uso de una composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el almacenamiento y transferencia de energía térmica.
8. Uso, según la reivindicación 7, donde la energía térmica es termosolar.

20

25

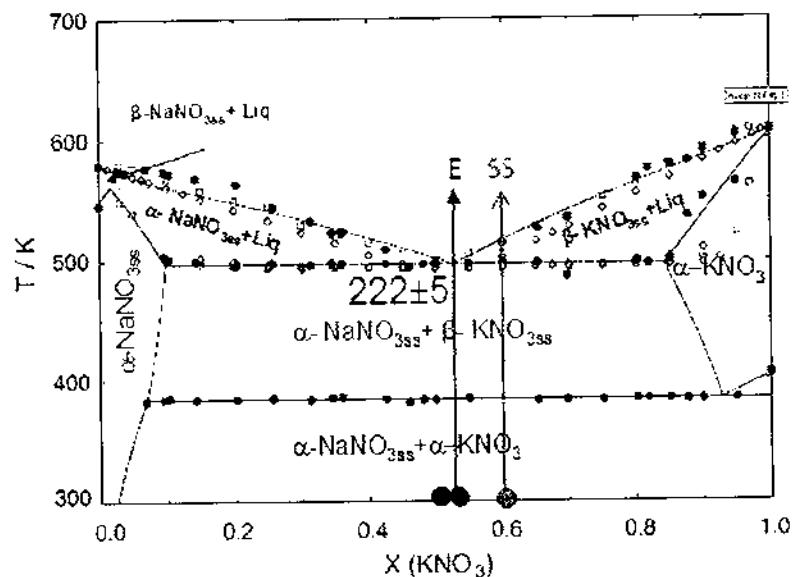


FIGURA 1

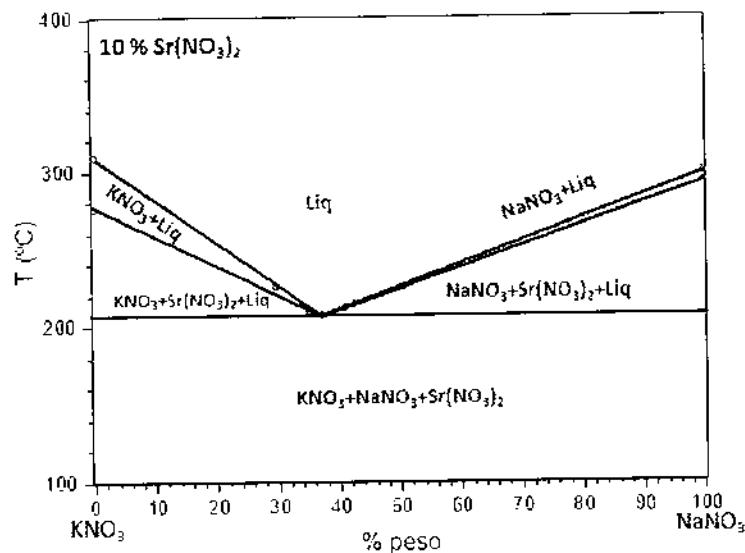


Figura 2 a)

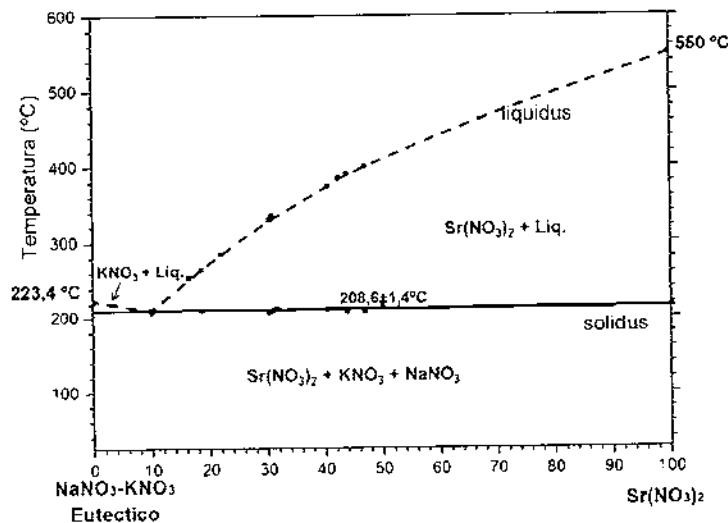


FIGURA 2 b)

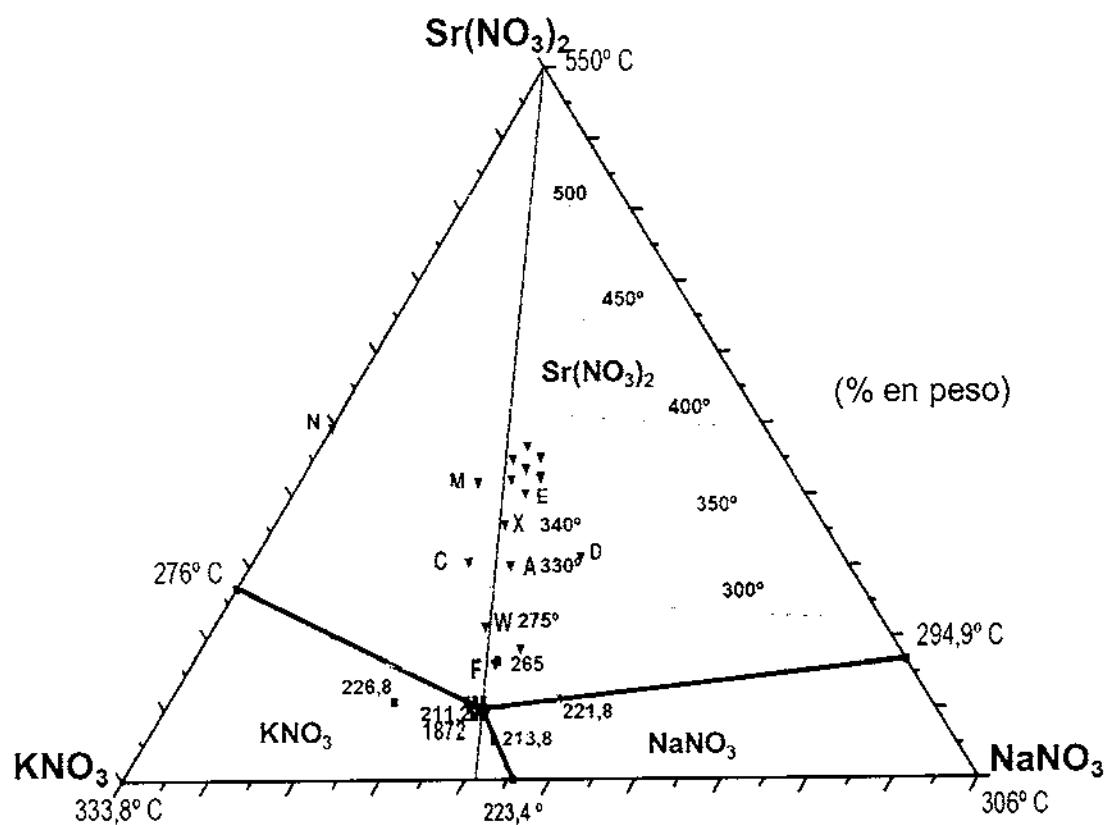


FIGURA 3

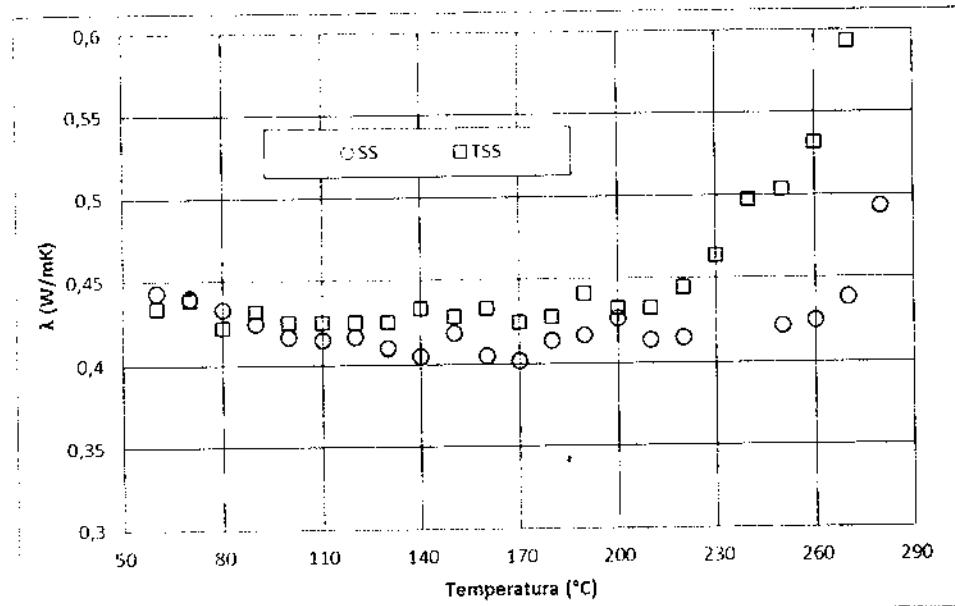


FIGURA 4

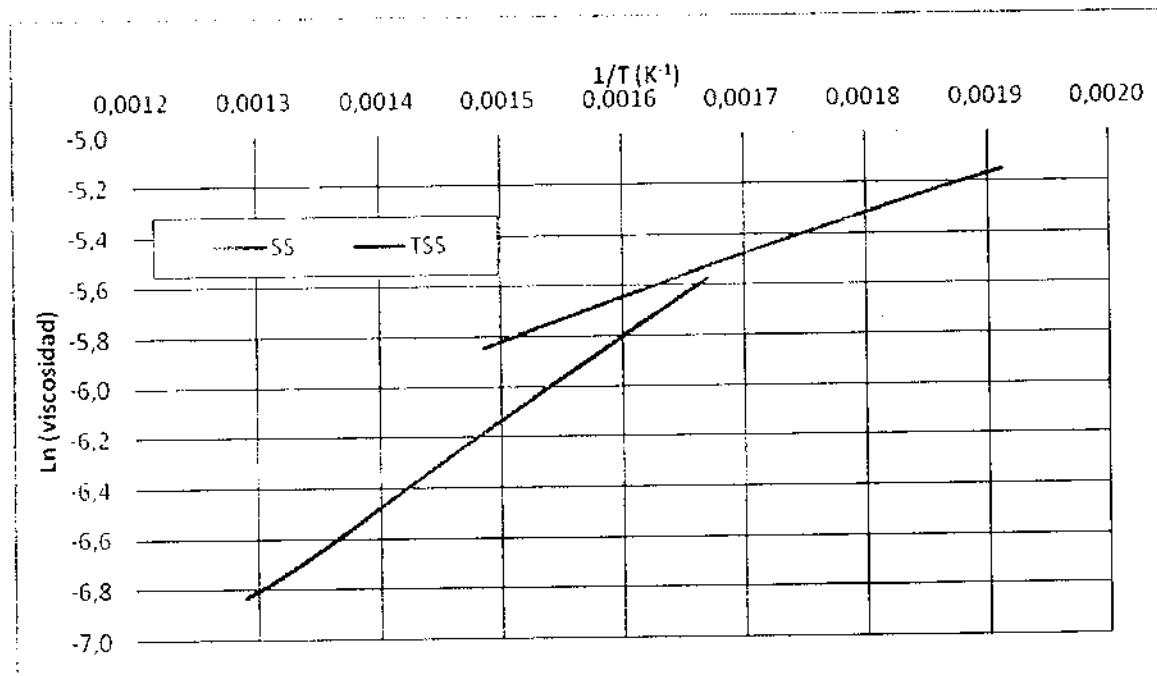


FIGURA 5

ES 2 579 763 A1

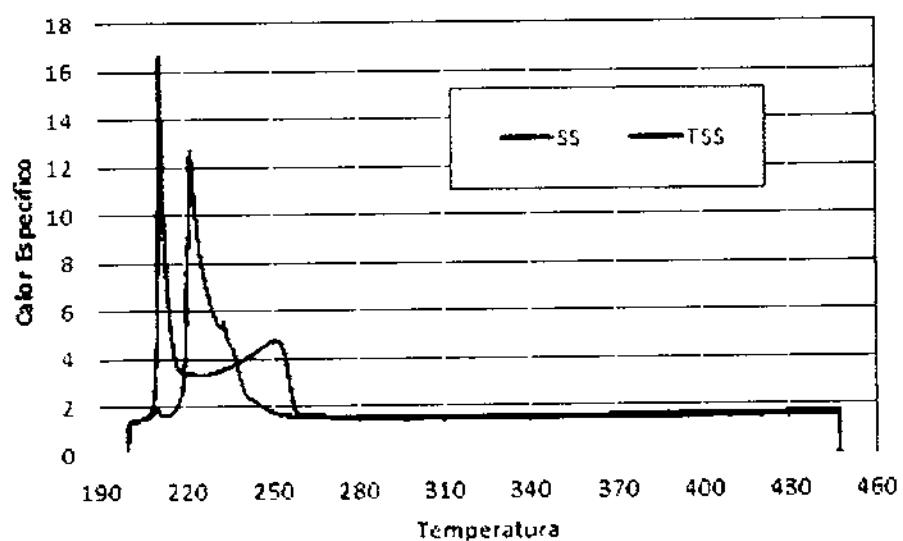


FIGURA 6



FIGURA 7

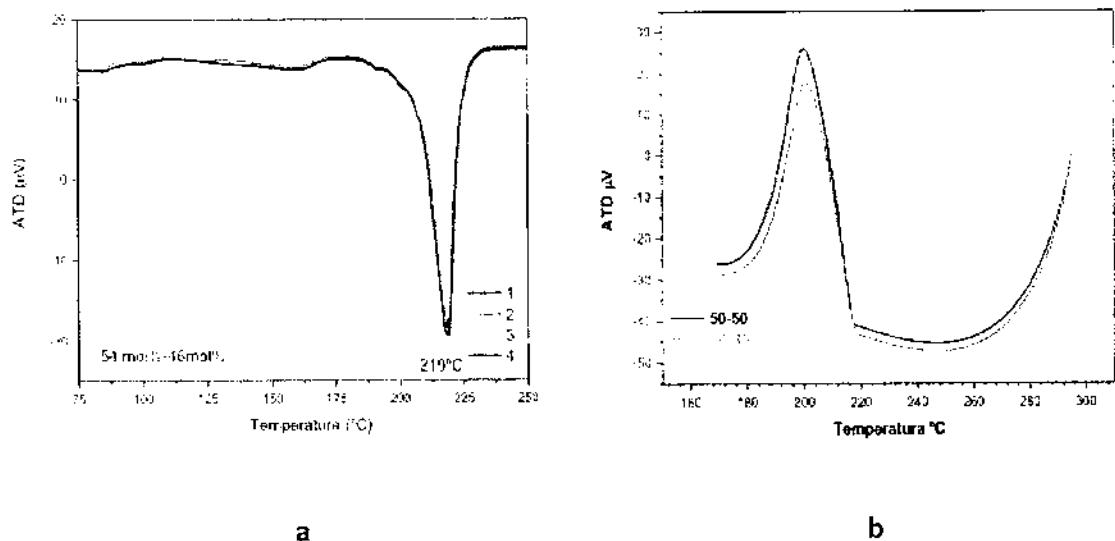


FIGURA 8

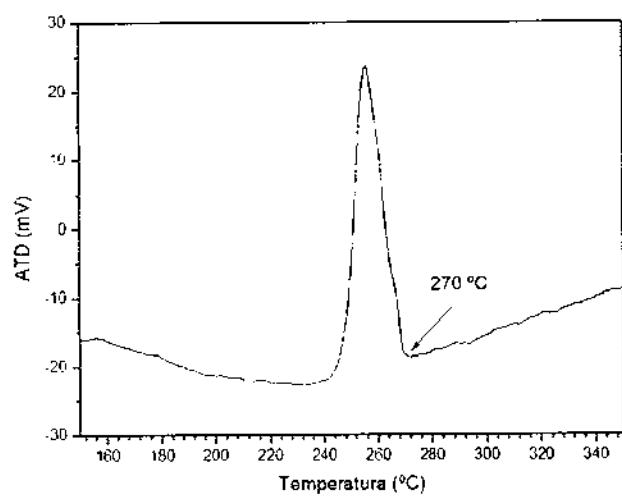


FIGURA 9

ES 2 579 763 A1

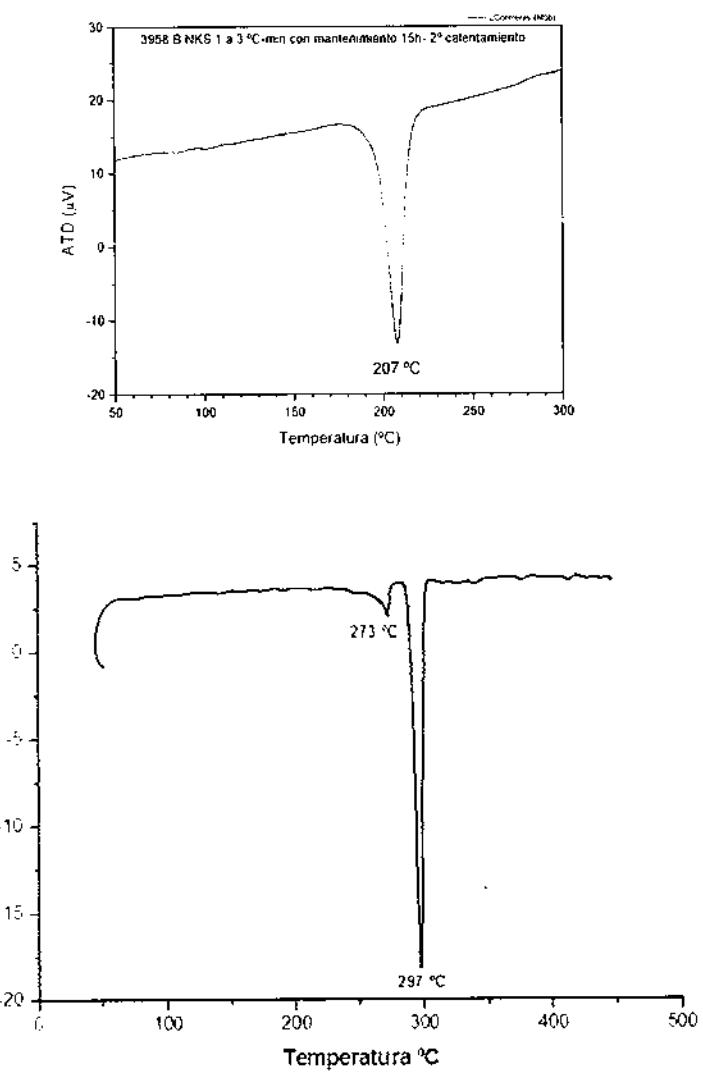


FIGURA 10

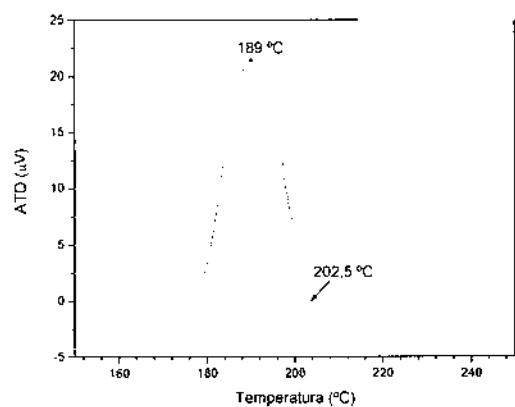


FIGURA 11

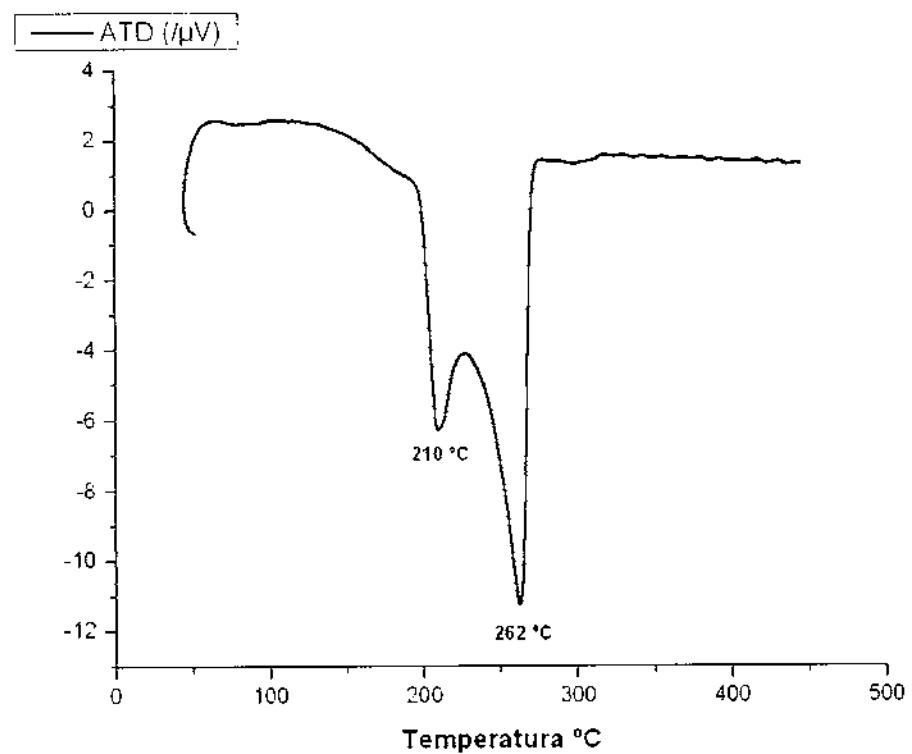


FIGURA 12