

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 805**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/12**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2013 PCT/EP2013/069209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2013 E 13762514 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2898039**

54 Título: **Uso de una sal de nitrato de calcio y potasio para la manufactura de un fluido de transferencia de calor**

30 Prioridad:

**18.09.2012 NO 20121058**

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

**10.05.2017**

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)  
Drammensveien 131, P.O. Box 343 Skøyen  
0213 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**OBRESTAD, TORSTEIN;  
MYRSTAD, AMUND y  
FROGNER, TORE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 611 805 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

Uso de una sal de nitrato de calcio y potasio para la manufactura de un fluido de transferencia de calor.

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con el uso de una sal de nitrato de calcio y potasio para la manufactura de un fluido de transferencia de calor (HTF) y/o fluido para almacenamiento de energía térmica, fundido, a base de nitrato en partículas, por ejemplo en aplicaciones de energía solar, tales como en sistemas de plantas solares de energía eléctrica que usan un concentrador solar, un receptor central o un Fresnel lineal, el cual tiene tanto una baja temperatura de fusión como una elevada temperatura de descomposición, así como un método para su manufactura.

10 Fundamento de la invención

La concentración de energía solar (CSP) usa espejos para enfocar la energía solar para llevar el agua a ebullición y producir vapor de alta presión. A continuación el vapor mueve una turbina y unidad generadora para generar electricidad. Existe la necesidad de reducir el costo de la electricidad CSP hasta el punto en sea competitivo con la electricidad tradicional a base de combustibles fósiles. Un fluido de transferencia de calor (HTF) avanzado, de bajo punto de fusión, con una elevada estabilidad térmica es un avance técnico clave necesario para reducir el costo de electricidad CSP. Tal material habilitaría una temperatura de operación mayor y aumento en la eficiencia en la conversión de energía solar a electricidad. El aumento de la temperatura máxima de salida del fluido de las plantas de CSP actuales, desde 390 °C hasta 500 °C aumentaría la eficiencia de conversión en el bloque de potencia de Rankine, reduciendo de ese modo el costo de energía nivelado, en 2 centavos/kWh. El logro de operación a 500 °C duplicaría también la efectividad de sistemas de almacenamiento térmico de calor sensible, reduciendo de manera significativa el costo de capital del almacenamiento térmico (Justin W. Raade y David Padowitz, Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid With Low Melting Point and High Thermal Stability, J. Sol. Energy Eng. 133, 031013 (2011)).

Además, un fluido de transferencia de calor avanzado con bajo punto de fusión podría ser usado también como un fluido para almacenamiento de energía térmica en aplicaciones de energía solar. El almacenamiento del calor permite a una planta térmica solar producir electricidad en la noche y en días nublados. Esto permite el uso de energía solar para la generación continua de potencia así como para la generación de picos de potencia, con el potencial de desplazar las plantas de energía de combustión de carbón y gas natural. Adicionalmente, el uso del generador es mayor, lo cual reduce el costo.

El calor es transferido a un medio de almacenamiento térmico en un recipiente aislado durante el día, con retiro para la generación de potencia en la noche. El producto imaginado debería ser de barata producción, fácil producción y fácil manipulación.

Se han propuesto diferentes soluciones al problema mencionado anteriormente, donde una de ellas es el uso de sales a base de nitrato, usado como un fundido (sal fundida). Las sales fundidas exhiben a elevadas temperaturas muchas cualidades deseables de transferencia de calor. Ellas tienen alta densidad, alta capacidad calorífica, alta estabilidad térmica y muy baja presión de vapor, incluso a elevadas temperaturas. Su viscosidad es suficientemente baja para poder ser bombeadas bien a elevadas temperaturas, y muchas son compatibles con los aceros inoxidables corrientes. Actualmente están disponibles sales de muchas variedades, en grandes cantidades comerciales, de diferentes proveedores.

Más comúnmente, como fluidos de transferencia de calor y como fluidos de almacenamiento de energía térmica se usa una sal binaria a base de un  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  y conocida comúnmente como Sal Solar. La Sal Solar consiste en una mezcla eutéctica de 60 % de  $\text{NaNO}_3$  y 40 % de  $\text{KNO}_3$ . El  $\text{NaNO}_3$  funde a 307 °C y el  $\text{KNO}_3$  funde a 337 °C. En su punto eutéctico exhibe un punto de fusión drásticamente reducido de 222 °C. Eso representa una reducción de 85 °C en el punto de fusión, a partir del componente individual de más bajo punto de fusión. Es producido como una sal doble en forma sólida (granular), por ejemplo como se divulgan el documento US 4 430 241 (Fiorucci, 1984). Aunque la sal es muy barata y tiene una elevada estabilidad térmica, una limitación mayor de esta sal es su alto punto de fusión (220 °C).

Bradshaw et al. en Solar Energy Materials 21 (1990) 51-60, EP 0049761 A1 (Goerig & Co, 1981) y DE 10 2010 041460 A1 (Siemens AG, 2012) describen el uso de sales ternarias de nitrato que comprenden sales de nitrato de Na, Ca y K, para sistemas de energía térmica solar (véase allí la tabla 1). La adición de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a la Sal Solar mostró reducir la temperatura de fusión, lo cual es una ventaja lado que baja el riesgo de solidificar de la mezcla de sal en el sistema, bloqueo de las bombas, obstrucción, etc.

Thomas Bauer et al. en "Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants", WREF 2012, da un resumen de sistemas de almacenamiento térmico basados en sales fundidas.

Como es sabido comúnmente, el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en su forma anhidra es un sólido higroscópico, que forma la sal (líquida) tetrahidrato  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con un punto de fusión de aproximadamente 43 °C. Está comercialmente disponible como una solución líquida o en forma de partículas sólidas, donde se mezcla con nitrato de amonio para reducir su tendencia a absorber agua, en particular agua del aire. En su forma de partículas, es de difícil manipulación.

El documento US 6 083 418 A (Czarnecki et al., 2000) divulga un material con cambio de fase, para el uso en una batería de calor que incluye una sal de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{KNO}_3$  de entre 85:15 y 90:10 y un material acuoso.

A partir de las composiciones fundidas divulgadas en Bradshaw et al. en Solar Energy Materials 21 (1990) 51-60, puede concluirse que la estabilidad térmica desciende con el aumento en las cantidades de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . En cantidades de 42 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , la temperatura de descomposición es de aproximadamente 500 °C y se detecta visualmente una fase sólida ( $\text{CaCO}_3$ ). Se condujo una investigación similar por parte del Departamento de Energía de los EEUU y el Sandia National Laboratories y están disponibles varios reportes en internet (véase por ejemplo Steven St. Laurent, Thermocline Thermal Storage Test for Large-scale Solar Thermal Power Plants), donde se divulga una mezcla fundida fabricada de la fusión conjunta de 30 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 24 % en peso de  $\text{NaNO}_3$ , y 46% de  $\text{KNO}_3$ , todos en forma sólida.

Hitec XL (Coastal Chemical) está comercialmente disponible como una solución acuosa de una mezcla ternaria de sal de nitrato que contiene 59 % en peso de agua, que comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , de la cual se han reportado diferentes composiciones. Cuando se ha separado el agua por ebullición, el fundido tiene una composición de la que se ha reportado es 15 %  $\text{NaNO}_3$ , 43 %  $\text{KNO}_3$  y 42 %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Kelly et al., 2007), mientras Kearney et al (2003) citan 7 % de  $\text{NaNO}_3$ , 45 % de  $\text{KNO}_3$  y 48 % de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . La mezcla eutéctica está a una relación de concentración de 7% / 30 % / 63 % (ENEA, 2001). En la práctica, y principalmente por razones de costo, no se emplea la concentración eutéctica exacta, dado que la temperatura de solidificación no es muy sensible a la relación exacta de mezcla (Large-Scale Solar Thermal Power, Werner Vogel y Henry Kalb, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2010, página 245. La mezcla Hitec XL es fabricada disolviendo las tres sales  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en agua. Tiene como desventaja que, con objeto de obtener el fundido eutéctico, se requiere retirar por ebullición esta elevada cantidad de agua (59 % en peso), conduciendo a un gran consumo de energía.

El documento US 7,588,694 B1 (Bradshaw et al., 2009) describe el uso de composiciones cuaternarias que comprenden sales de nitrato de Na, K, Li y Ca. Para comparación, se divulga una composición eutéctica de sal de nitrato que contiene 21 % molar Na, 49 % molar de K, y 30 % molar de Ca, con una temperatura de fusión de 133 °C (Tabla 2). No se da la temperatura de descomposición. También para comparación, se divulga una composición eutéctica de sal de nitrato, que contiene 30 % molar de Na, 50 % molar de K, y 20 % molar de Ca, con una temperatura de fusión de 505 °C (Tabla 3). No se da temperatura de fusión. El uso de nitrato de litio es indeseable debido al elevado costo del mismo.

Existe muy poca o no hay investigación sobre mezclas de nitratos de orden superior.

Por ello, existe la necesidad por una mezcla de bajo costo a base de sal de nitrato que tenga tanto una baja temperatura de fusión como una elevada temperatura de descomposición, y sea de fácil producción y manipulación.

Descripción detallada de la invención

Es un objeto de la presente invención suministrar una composición de sal de nitrato, para el uso como fluido de transferencia de calor (HTF) y como fluido de almacenamiento de energía térmica que tenga tanto una baja temperatura de fusión como una elevada temperatura de descomposición, así como un método para la producción de la misma, y que sea de fácil producción y manipulación.

Este objetivo es logrado mediante la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  de la presente invención, de acuerdo con la reivindicación independiente 1.

Se ha notado que el uso de una sal doble que comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , en lo sucesivo denominada sal doble de Ca/K, tiene propiedades únicas que permiten su fácil uso para la producción de un fluido para la transferencia de calor (HTF) a base de nitrato, en particular para producir un fundido que comprende  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

De acuerdo con una realización, la sal doble de Ca/K es un producto en forma de partículas de un fundido que comprende 1.5 a 5.5 % en peso de K (presente como  $\text{KNO}_3$ ), 70 a 80 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 13 a 18 % en peso de agua.

De acuerdo con otra realización, la sal doble de Ca/K es un producto en forma de partículas de un fundido que comprende 2.5 a 4.0 % en peso de K (presente como  $\text{KNO}_3$ ), 74 a 75 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 15 a 16 % en peso de agua.

De acuerdo con una realización, la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  es libre de amonio.

5 De acuerdo con una realización preferida, el producto en partículas es un producto comercializado bajo el nombre comercial "NitCal/K" por Yara International, Oslo, Noruega. Nit-Cal/K es un nitrato de Ca/K con la fórmula general  $\text{KNO}_{3.5}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y tiene una composición química promedio de aproximadamente 9 % en peso de  $\text{KNO}_3$  (aproximadamente 3.5 % en peso de K), aproximadamente 74 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y aproximadamente 16 % en peso de agua. Puede ser fabricado como un producto sólido en partículas que fluye libremente, con una baja absorción de agua y baja tendencia a aglomerarse.

10 Aunque los diferentes componentes pueden ser suministrados como una solución acuosa combinada, tal como la solución Hitec XL, o como diferentes soluciones acuosas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , la ventaja de la presente invención es que puede producirse un fundido, basado únicamente en la mezcla de componentes sólidos, seguido por calentamiento controlado, es decir calentando la mezcla sólida usando un programa de temperatura y/o gradiente de temperatura específicos. Este proceso evita la eliminación del agua de la solución acuosa, de acuerdo con la técnica anterior.

15 De acuerdo con una realización, se produce un fundido que comprende por lo menos  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , lo cual comprende la mezcla de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , y la sal doble de Ca/K en su forma de partículas, de acuerdo con la invención, seguido por el calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante. La persona experta entenderá que están disponibles varias otras opciones para la mezcla y fusión de los tres componentes, tal como la mezcla de dos de los tres componentes y adición de un tercer componente al fundido.

20 De acuerdo con una realización, la sal doble de Ca/K es usada directamente para producir un HTF (es decir un fundido), en particular para producir un HTF (es decir un fundido) que comprende  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Cuando la sal doble de Ca/K es usada como una fuente de Ca, esto evita llevar a ebullición grandes cantidades de agua, como es el caso del producto Hitex XL. Dentro del contexto de esta invención, con "directamente" se indica un uso que no involucra la producción de un producto sólido intermedio que comprende  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

25 De acuerdo con una realización, el fundido comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación de peso de (30 a 50) : (10 a 20) : (30 a 50), siempre y cuando la suma del peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  sea 100 %.

30 De acuerdo con una realización preferida, el fundido comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación en peso de aproximadamente 42:15:43, siempre y cuando la suma del peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  sea 100 %. Esta última relación es aproximadamente el punto eutéctico de la composición ternaria y ofrece el punto de fusión más bajo. Por ello, es ventajoso mezclar los tres componentes en una forma de partículas sólidas y fundir la mezcla resultante en partículas, dado que se requerirá menos energía.

35 Con la composición de acuerdo con la invención, se alcanza una temperatura de fusión de aproximadamente 131 °C, la cual es ventajosamente inferior a la lograda usando la sal binaria utilizada actualmente (220 °C) y está en el intervalo de temperaturas de fusión divulgado en la técnica anterior para esta clase de sales ternarias.

40 Con la composición de acuerdo con la invención, se logra una temperatura de descomposición de 536 °C, la cual sorprendentemente está en el mismo intervalo e incluso mayor, que la temperatura de descomposición de la Sal Solar usada actualmente (525 °C) y mayor que la temperatura de descomposición reportada del producto HitecXL (500 °C). De modo sorprendente, usando el producto Nitcal/K como se describe anteriormente en mezcla con sales  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  de una calidad superior (es decir que contienen pocas impurezas), donde el fundido resultante tiene una relación en peso de aproximadamente 42:15:43, puede alcanzarse una temperatura de descomposición de 569 °C (a 3 % de pérdida de peso), la cual es sorprendentemente alta, tal que puede lograrse una temperatura superior de operación del fundido de aproximadamente 550 a 560 °C. Usando sales de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  con una menor calidad (es decir que contienen más impurezas), se obtiene una temperatura de descomposición de 525 °C (a 3.5 % de pérdida de peso), lo cual corresponde a una temperatura superior de operación del fundido de aproximadamente 510 a 530 °C. Sin estar atados a la teoría, se asume que estas mayores temperaturas de operación pueden ser alcanzadas debido a la mayor calidad del producto Nitcal/K, es decir su menor nivel de impurezas. Por ello, el uso del producto Nitcal/K como se describió anteriormente, en mezcla con sales  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  de una mayor calidad (es decir que contiene pocas impurezas), donde el fundido resultante tiene una relación en peso de aproximadamente 42:15:43 tiene una temperatura de operación amplia de aproximadamente 131 °C a aproximadamente 560 °C. Un intervalo amplio de temperatura es ventajoso dado que se requiere menos sal para absorber la misma cantidad de energía.

Además, cuando se usa el producto específico Nitcal/K para la fabricación del fundido de HTF, el cual está libre de cloro, el fundido de HTF es mucho menos corrosivo que los otros fundidos HTF existentes, lo cual indica que se extiende el periodo de vida de los componentes del sistema en contacto con el fundido de HTF.

5 La sal doble de Ca/K puede ser producida de acuerdo con un método divulgado en el documento de EEUU 6 610 267 (Norsk Hydro, 2003), documento que está incluido aquí como referencia. En resumen, se produce un fundido mediante mezcla de una fuente de potasio con una fuente de nitrato de calcio y se calienta la mezcla hasta una temperatura de 150 a 155 °C. Como una fuente de nitrato de calcio, es adecuada una solución acuosa de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Como una fuente de potasio, es adecuado el nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) en una forma sólida o acuosa, pero de modo alternativo puede usarse también KOH como una fuente de potasio, neutralizado con ácido nítrico. Antes de la formación convencional de partículas, se ajusta el contenido de agua en el fundido, mediante evaporación. Además, se encontró que se evitaba el subenfriamiento y que era posible la formación de partículas con métodos convencionales (tales como solidificación y formación de gránulos) cuando el fundido tenía una cierta relación de concentración de K,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y agua, que comprendía en particular 1.5 a 5.5 % en peso de K (presente como  $\text{KNO}_3$ ), 70 a 80 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 13 a 18 % en peso de agua. La formación de gránulos suministró partículas con una bonita forma esférica, y la fuerza de trituración de partículas de 2.8 mm fue 3 a 5 kg. Durante el enfriamiento del material no ocurrieron aglomeración o reacciones posteriores a la fusión.

La invención se relaciona también con un método para la fabricación de un fundido como se divulga en el documento.

20 La invención se relaciona con la manufactura de un fundido a base de nitrato, que comprende la mezcla de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , y al menos  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , seguida por el calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante. El fundido puede ser usado directamente como un HTF o como un fluido de almacenamiento de energía térmica.

25 De acuerdo con una realización, la invención se relaciona con la manufactura de un fundido a base de nitrato, preferiblemente para ser usado como fluido de transferencia de calor (HTF) y/o un fluido de almacenamiento térmico, que comprende la mezcla de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ .

30 De acuerdo con otra realización, la invención se relaciona con la manufactura de un fundido a base de nitrato, preferiblemente para ser usado como fluido de transferencia de calor (HTF) y/o un fluido de almacenamiento térmico, que comprende la mezcla de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , en la que se mezclan 56 % en peso de la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 38 % en peso de  $\text{KNO}_3$ , seguido por calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante, de modo que el fundido resultante comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación en peso de aproximadamente 42:15:43. Tal método suministra un fundido (casi) eutéctico que tiene un bajo punto de fusión y un alto punto de descomposición.

35 De acuerdo con una realización preferida, se mezclan la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en forma de un sólido en partículas. Esto tiene como ventaja que dichos componentes del fundido pueden ser usados en sistemas convencionales, que están diseñados y son usados para la producción de sales solares binarias, sin grandes inversiones.

La invención será ilustrada ahora mediante un ejemplo. Tal ejemplo no debería interpretarse como limitante del alcance de la invención, el cual está definido por las reivindicaciones anexas.

#### Descripción de figuras

40 Figura 1: diagrama de Barrido Calorimétrico Diferencial (DSC) de la mezcla de sal ternaria consistente en 42 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 43 % en peso de  $\text{KNO}_3$ .

Figura 2: análisis termogravimétrico (TGA) del fundido de sal ternaria consistente en 42 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 43 % en peso de  $\text{KNO}_3$ .

#### EJEMPLOS

45 Ejemplo 1:

50 Para obtener un fundido ternario eutéctico de 42 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 43 % en peso de  $\text{KNO}_3$ , se mezclaron 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  en partículas (grado técnico), 38 % en peso de  $\text{KNO}_3$  en partículas (grado técnico) y 56 % en peso de Nitcal/K en partículas (Yara International SA, Oslo) en un mezclador de laboratorio y se calentó a aproximadamente 131 °C, temperatura a la cual comenzó la fusión de la mezcla. Se evaporó toda el agua a una temperatura de aproximadamente 250 °C. La composición de Nitcal/K es 9.2 % en peso  $\text{KNO}_3$ , 74.5 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 16.3 % en peso de agua.

## ES 2 611 805 T3

En la figura 1 se muestra un diagrama DSC de la mezcla ternaria, mostrando el comportamiento de fusión de la mezcla. En la figura 2 se muestra un análisis termogravimétrico (TGA) del fundido de la sal ternaria, en comparación con la sal binaria (Sal Solar) usada comúnmente. Muestra una temperatura de descomposición de 525 °C a un 3.5 % de pérdida de peso, comparada con una temperatura de descomposición de 525 °C a un 2.8 % de pérdida de peso, para el fundido binario.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  para la manufactura de un fluido de transferencia de calor (HTF) a base de nitrato o un fluido para almacenamiento de energía térmica a base de nitrato, en el que la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  es un producto en forma de partículas de un fundido que comprende 1.5 a 5.5 % en peso de K (presente como  $\text{KNO}_3$ ), 70 a 80 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 13 a 18 % en peso de agua.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  es un producto en partículas de un fundido que comprende 2.5 a 4.0 % en peso de K (presente como  $\text{KNO}_3$ ), 74 a 75 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y 15 a 16 % en peso de agua.
- 10 3. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la doble sal de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  tiene la fórmula general  $\text{KNO}_{3.5}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y tiene una composición química promedio de aproximadamente 9 % en peso de  $\text{KNO}_3$  (aproximadamente 3.5 % en peso de K), aproximadamente 74 % en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y aproximadamente 16 % en peso de agua.
4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la doble sal de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$  es libre de amonio.
- 15 5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el fundido comprende por lo menos  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el fundido comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación en peso de (30 a 50) : (10 a 20) : (30 a 50), siempre y cuando la suma del peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  sea 100 %.
- 20 7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fundido comprende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación en peso de aproximadamente 42:15:43.
8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se produce un fundido que comprende  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , que comprende la mezcla de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  y la sal doble de  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en forma de partículas, seguido por calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante.
- 25 9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el fundido tiene una temperatura de fusión de 131 °C.
10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el fundido tiene una temperatura de descomposición de por lo menos 510 °C, preferiblemente por lo menos 525 °C, más preferiblemente por lo menos 550 °C.
- 30 11. Método para la manufactura de un fundido a base de nitrato, que comprende la mezcla de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ , seguida del calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante.
- 35 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que se mezclan 56 % en peso de una sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 38 % en peso de  $\text{KNO}_3$ , seguido de calentamiento controlado y fusión de la mezcla resultante, tal que el fundido resultante comprende,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en una relación de peso de aproximadamente 42:15:43.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que se mezclan la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en un sólido en forma de partículas.
14. Mezcla en forma de partículas que comprende una mezcla de una sal doble con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  mezcladas en un sólido en forma de partículas.
- 40 15. La mezcla en forma de partículas de la reivindicación 14, que comprende 56 % en peso de la sal doble de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KNO}_3$ , 15 % en peso de  $\text{NaNO}_3$  y 38 % en peso de  $\text{KNO}_3$ .
16. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para uso en aplicaciones de energía solar.

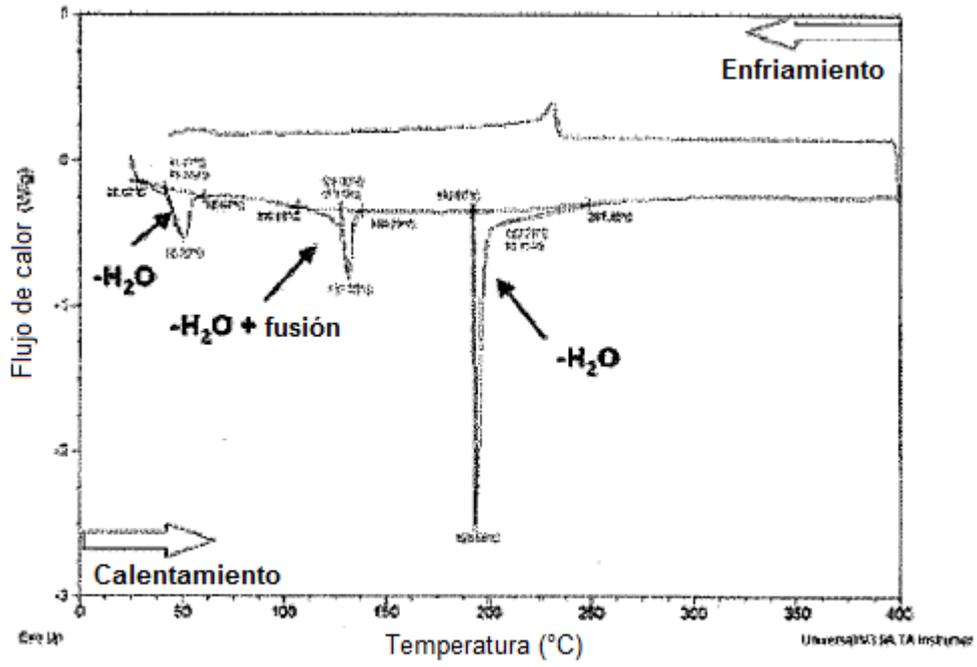


Figura 1

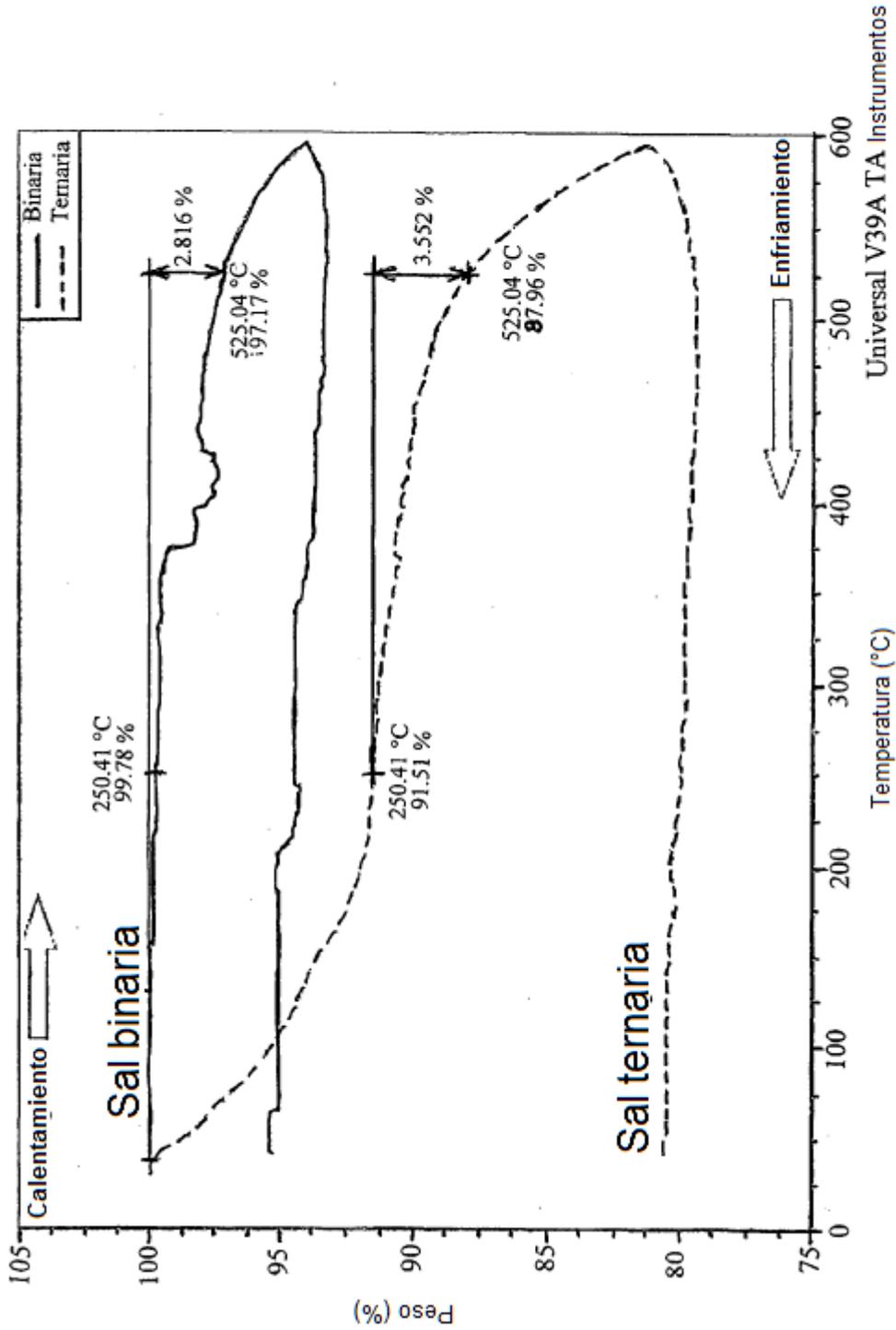


Figura 2