

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 993**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2015 PCT/EP2015/071533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2015 E 15774531 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3164461**

54 Título: **Acumulador de energía para central de generación a base de un material de cambio de fase**

30 Prioridad:

30.09.2014 DE 102014219808

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

12.05.2020

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werner-von-Siemens-Strasse 1
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**ÜBLER, MATTHIAS y
BÄR, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 759 993 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

Acumulador de energía para central de generación a base de un material de cambio de fase

5 La invención se refiere a un acumulador de energía latente a base de un material de cambio de fase.

10 Los acumuladores de energía latente a base de un cambio de fase de primer orden (por ejemplo la transición del estado sólido al líquido y a la inversa) son desde hace mucho tiempo de gran interés para la industria de la generación de energía, ya que por un lado discurre un cambio de fase reversible a temperatura constante y por otro la entalpía latente (entalpía de fusión o cristalización) de la transición que sirve de base puede asumir valores relativamente altos. Tales materiales son capaces de estabilizar ciertos procesos y/o niveles de temperatura, en particular ventajosamente en el sector de las centrales generadoras, durante mucho tiempo térmicamente y sobre todo en cuanto a la entalpía. Mediante la toma de contacto de un material de cambio de fase, a menudo encapsulado herméticamente, con un medio de trabajo, como por ejemplo agua y/o vapor, puede mantenerse éste a temperatura constante, precisamente cuando la temperatura del medio de trabajo cae por debajo de un umbral definido, la temperatura de cambio de fase del material acumulador. Cuando se encuentra el material de cambio de fase por ejemplo en estado líquido y es enfriado por el medio de trabajo, cuya temperatura desciende, se realiza la transición de fase definida al estado sólido, liberándose entalpía de cristalización y permaneciendo la temperatura constante hasta que se ha completado la solidificación. El medio de trabajo experimenta entonces, si el contacto térmico es bueno, una estabilización térmica y en cuanto a entalpía. De esta manera pueden realizarse acumuladores intermedios térmicos efectivos.

25 Los materiales de acumulación latente aún no se han impuesto a gran escala técnica, en particular en el sector de las centrales de generación. Ciertamente se han acreditado los conceptos de la acumulación de energía latente desde hace décadas a escala de laboratorio, pero hasta ahora faltan unidades de demostración a gran escala técnica, que acrediten la efectividad y la utilidad. A menudo queda descartado el concepto al presentar los materiales de cambio de fase postulados para su utilización una entalpía de cambio de fase demasiado pequeña, no tienen un nivel de temperatura adecuado, presentan puntos de fusión y eutécticos que no pueden utilizarse, presentan un sobreenfriamiento acusado en la etapa de recuperación del calor, son muy corrosivos, tóxicos o no disponibles y por lo tanto costosos.

35 Un ejemplo de un acumulador de cambio de fase acreditado con éxito es un módulo de nitrato de sodio con aletas de grafito, construido por DLR e.V. en la central de Carboneras en el sur de España. La sal rara utilizada funde a 306 °C con una entalpía de fusión y/o cristalización de aproximadamente 77-178 kJ/kg.

40 Un surtido de materiales de calor latente aptos para la gama de temperaturas medias se encuentra por ejemplo en Bauer y colab. *Advances in Science and Technology* (Avances en ciencia y tecnología) vol. 74 (2010), 272-277. Allí se proponen sustancias puras y mezclas de las sustancias LiOH, LiCl, LiNO₃, NaOH, NaNO₃, NaNO₂, KNO₃, KCl, Ca(NO₃)₂ y ZnCl₂. Estas sustancias y/o mezclas son a menudo caras, muy corrosivas, tóxicas, presentan bajas entalpías o precisan de la absoluta ausencia de agua (cristalizada) para evitar la degradación química.

45 Por el documento EP 2256451A1 se conoce un equipo acumulador de calor, que en la zona del acumulador presenta un elemento acumulador de calor latente con una cubierta. Los medios acumuladores del material de cambio de fase utilizados tienen temperaturas de fusión en la gama de aproximadamente 50 a 100 °C. Esta gama de temperaturas no puede utilizarse para la aplicación en el sector de las centrales generadoras.

50 Por el documento WO 2013/178938A1 se conoce un equipo para transformar energía térmica en energía eléctrica, en el que a partir de un fluido de transferencia de calor se utiliza energía mediante un material de cambio de fase para viviendas.

55 Por la publicación "Heat accumulating material - comprising aqueous sodium acetate soin. Mixed with at least one of sodium chloride sodium formate und lithiumacetate" (Material acumulador de calor, que incluye una película superficial de acetato de sodio acuoso. Mezclado con al menos uno de entre cloruro sódico, formato de sodio y acetato de litio), WPI World Patent Information Derwent vol. 1978, núm. 12. XP002150252, se conoce un material acumulador de calor latente que contiene cloruro y por lo tanto es demasiado corrosivo para aplicarlo en el sector de las centrales generadoras.

60 Finalmente por la publicación "Heat storage composition for solar heating comprises sodium acetate trihydrated mixed with caclium formate, nitrate, acetate or halide etc. to prevent phase sepn" Derwent XP002274125 se conoce además un medio acumulador de calor que funciona a temperaturas inferiores a 100 °C.

65 Un panorama más amplio sobre materiales acumuladores de calor latente lo aportan Tanaka y colab. en "Preliminary Examination of Latent Heat-Thermal Energy Storage Materials, III. Screening of Eutectic Mixtures over a Range from 200 °C to 1500 °C" (Examen preliminar de materiales que almacenan energía térmica procedente del calor latente, III selección de mezclas eutécticas en un rango de 200 °C a 1500 °C), *Bul. Electrotech. Lab.*, Vol. 51(7), 19-33 (1987). Con una entalpía de fusión mínima exigida de 300 kJ/kg o

ES 2 759 993 T3

superior, se manifiestan los autores a favor de la gama de temperaturas de 210-360°C con los siguientes compuestos de fusión eutéctica:

5	LiOH-NaOH,	210°C,	344 kJ/kg
	NH ₄ F,	238°C,	340 kJ/kg
	LiCl-LiNO ₃ ,	244°C,	358 kJ/kg
	LiNO ₃ ,	250°C,	370 kJ/kg
	LiCl-LiOH,	262°C,	437 kJ/kg
10	KCl-LiCl-LiOH,	280°C,	364 kJ/kg
	K ₂ CO ₃ -KOH-LiOH,	309°C,	362 kJ/kg
	KOH-LiOH,	314°C,	341 kJ/kg
	NaOH	323°C,	345 kJ/kg
	BeF ₂ -NaF,	360°C,	327 kJ/kg.

15 Estas mezclas tienen todas en común que bien son fuertemente corrosivas (contienen hidróxido, cloruro y/o fluoruro), tóxicas (contienen fluoruro o berilio), favorecen el fuego (contienen nitratos) y/o son muy caras (contienen litio), aun cuando las entalpías de fusión indicadas tienen valores claramente muy altos y estarían predestinadas a una utilización como medios de acumulación de calor latente.

20 No obstante, para una transformación a gran escala probablemente no son aptos tales materiales desde el punto de vista económico, generando más bien un material con menor entalpía de fusión, con parámetros característicos ventajosos de las demás propiedades, un mayor beneficio durante el funcionamiento de la central generadora.

25 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención lograr un acumulador de energía latente con un medio acumulador para una gama de temperaturas medias de 150 °C a 500 °C, en particular de 200 °C a 350 °C, para por ejemplo aplicaciones en centrales generadoras, procurándose que el medio acumulador sea lo menos corrosivo posible, barato y disponible a partir de fuentes duraderas. Además se pretende que el medio acumulador sea lo menos tóxico posible, teniendo a la vez una elevada capacidad de acumulación de energía con poca o ninguna tendencia al sobreenfriamiento al solidificarse.

Este objetivo se logra mediante el objeto de la presente invención tal como se reproduce en las reivindicaciones y en la descripción.

35 Correspondientemente es objeto de la invención un acumulador de energía latente en base a una modificación del estado de agregación de un medio acumulador, pudiendo almacenarse energía en el medio acumulador como entalpía de fusión o como entalpía de cristalización y operando el acumulador de calor latente a temperaturas entre 150 y 500 °C, incluyendo el medio acumulador un acetato de un metal y/o metaloide con un punto de fusión en la gama entre 150 y 500 °C.

40 La clase de los acetatos, es decir, por ejemplo las sales alcalinas y/o alcalinotérreas del ácido acético, de un ácido carbónico C1 son por lo general no tóxicas, biodegradables, no corrosivas y disponibles con facilidad. El propio ácido acético puede obtenerse mediante fermentación de material biológico para formar etanol con subsiguiente respiración mediante bacterias y significa así una materia prima por así decirlo renovable. Se trata de una fuente duradera de acetato.

45 A gran escala técnica puede obtenerse ácido acético, entre otros, mediante el proceso de Monsanto, es decir, la transformación de metanol con monóxido de carbono con elevada pureza. El ácido acético es un producto de la química industrial y se produce anualmente a escala de las megatoneladas. El acetato sódico, un ejemplo de una sal alcalina, aparece por ejemplo mediante neutralización del carbonato sódico o hidrocarbonato sódico con ácido acético y es un producto barato y no tóxico de la química industrial.

50 El acetato sódico liga según una modificación tres moléculas de agua cristalizada (CH₃COONa-13H₂O, trihidrato de acetato de sodio). El compuesto se funde incongruentemente a 58°C y se disuelve por completo en agua cristalizada propia a 78 °C. Un calentamiento de más duración a 80-100 °C origina una solución sobresaturada, que a su vez puede enfriarse hasta la temperatura ambiente sin que se presente cristalización. Mediante un germen de cristalización y/o una sollicitación mecánica (chapitas de pandeo, registro de sonido, golpe) se realiza a continuación una solidificación espontánea a partir de la solución, liberándose de nuevo una entalpía considerable de hasta 278 kJ/kg en la gama de temperaturas de unos 60°C. Este fenómeno se aplica en los llamados "calentadores de manos" o bien cojín térmico activable. El trihidrato de acetato sódico es un producto químico industrial barato fácilmente disponible.

55 Para la gama de temperaturas de 200-350 °C claramente no puede utilizarse este compuesto debido a la temperatura de cristalización y al acusado sobreenfriamiento.

60 No obstante, se ha comprobado sorprendentemente que puede eliminarse sin problemas el agua del material y que como sustancia pura singular posee el potencial relativo al medio acumulador de un acumulador de energía latente.

5 El acetato sódico anhidro, es decir, el acetato sódico sin agua cristalizada, funde a 329 °C y no muestra, contrariamente al trihidrato, prácticamente ninguna tendencia al sobreenfriamiento. El mismo comportamiento se da con el acetato potásico, que funde a 303 °C. También la mezcla eutéctica de acetato sódico y acetato potásico muestra en la gama de temperaturas deseada un punto de fusión favorable de 232 °C. La cargabilidad térmica de las sustancias puras, así como mezclas de cationes, en particular del primer grupo principal del sistema periódico con anión de acetato común, se acreditó en la gama de temperaturas relevante como apta y estable. Según conocimiento del inventor, no se han determinado aún suficientemente las entalpías de fusión del acetato sódico anhidro, así como del correspondiente acetato potásico y muestran sorprendentemente valores bastante altos de unos 210 kJ/kg para acetato sódico anhidro, así como unos 165 kJ/kg para acetato potásico.

El acetato sódico anhidro es un producto químico industrial no tóxico, no corrosivo y favorable.

15 Este producto químico industrial se utiliza también libre de agua cristalizada desde hace mucho tiempo como sustancia descongelante compatible, en particular en aeropuertos para descongelar las superficies sustentadoras. La clase de material correspondiente está registrada como complemento alimenticio (en Alemania bajo E262) a nivel mundial y es inocua para personas y animales. La deshidratación del acetato de sodio trihidrato se realiza inmediatamente en la gama de temperaturas de 150 °C a unos 200 °C.

20 El acetato potásico no forma ninguna especie que contenga agua cristalizada y se conoce en Alemania como complemento alimenticio E261. Mientras el acetato sódico anhidro muestra una expansión en volumen del +3,90% al fundirse, tiene el acetato potásico la rara propiedad de realizar al fundirse una contracción de volumen del -1,05%. Por lo tanto pueden ajustarse mezclas de acetato sódico y acetato potásico, en particular en la formulación eutéctica, tal que la variación de volumen sea especialmente pequeña al realizarse la fusión. Esto es de gran interés en cuanto a la estabilidad dimensional y al posible grado de llenado en un receptáculo de un acumulador de energía latente.

30 En mezclas en las que se encuentra acetato sódico y/o acetato potásico anhidro, puede estar incluido hasta 50 mol% de acetato potásico, con lo que prácticamente no resulta ninguna variación de volumen en la transición de fase.

35 Por ejemplo se utiliza una mezcla binaria (sólido <-> líquido) a temperatura fija de 48 +/- 2 mol% de acetato sódico anhidro y 52 +/-2 mol% de acetato potásico anhidro (punto de fusión 235 +/- 3 °C). Esto corresponde en consecuencia a un compuesto de 43,6 +/- 2% en peso de acetato sódico y 56,4 +/- 2% en peso de acetato potásico. Esta mezcla tiene una variación de volumen de aprox. 1,16 +/- 0,1% al realizarse la transición de fase.

40 Por otro lado, según una forma de realización ventajosa de la invención, puede utilizarse una mezcla con 23,6 mol % de acetato sódico y 76,4 mol % de acetato potásico, lo que corresponde a aprox. 20,5 % en peso de acetato sódico y 79,5 % en peso de acetato potásico. Esta mezcla tiene una temperatura de licuefacción total de 273 °C (fusión total con un comienzo de fusión a partir de 235 °C).

45 Para la estabilidad superficial de un receptáculo metálico que alberga acetatos anhidros como medio de almacenamiento, es especialmente favorable un gas inerte superpuesto o bien trasvasar el medio acumulador en ausencia de oxígeno. Esto es recomendable para acetatos líquidos, ya que a temperaturas elevadas los acetatos pueden reaccionar parcialmente con el oxígeno en transposiciones radicales y puede llegarse entonces a un coloreado oscuro debido a carbonizaciones. Se ha comprobado que el manejo del material anhidro bajo gas protector, por ejemplo un flujo de nitrógeno o argón, durante el llenado, fusión, solidificación e incluso mantenimiento en estado líquido durante varios días a 350 °C, garantiza la estabilidad del material y no se produce coloreado alguno. También puede pensarse en introducir captadores de oxígeno en el receptáculo, los cuales fijan químicamente el oxígeno residual.

55 La recuperación de agua procedente de la atmósfera a la temperatura ambiente y con exposición abierta al entorno es de poca o despreciable relevancia y en el receptáculo conectado no es de relevancia.

60 La invención se refiere a un acumulador de energía latente a base de un material de cambio de fase. En particular se refiere la misma a un acumulador de energía latente a base de una modificación del estado de agregación de un medio acumulador, en el que puede acumularse energía en el medio acumulador como entalpía de fusión o como entalpía de cristalización y operando el acumulador de calor latente a temperaturas entre 150 y 500 °C, incluyendo el medio acumulador un acetato de un metal y/o metaloide con un punto de fusión en la gama entre 150 y 500 °C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Acumulador de energía latente a base de una modificación del estado de agregación de un medio acumulador, en el que puede acumularse energía en el medio acumulador como entalpía de fusión o como entalpía de cristalización y operando el acumulador de calor latente a temperaturas entre 150 y 500 °C, incluyendo el medio acumulador un acetato de un metal y/o metaloide con un punto de fusión en la gama entre 150 y 500 °C.
- 10 2. Acumulador de energía latente según la reivindicación 1, en el que el medio acumulador incluye un acetato de un metal alcalino y/o alcalinotérreo.
- 15 3. Acumulador de energía latente según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acumulador incluye una mezcla de sales con varios acetatos.
4. Acumulador de energía latente según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acumulador incluye un captor de oxígeno.
- 20 5. Acumulador de energía latente según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acumulador muestra al cambiar de fase una variación de volumen inferior al 10 %, en particular inferior al 5 % y con preferencia total inferior al 2,5 %.
- 25 6. Acumulador de energía latente según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acumulador incluye acetato sódico y potásico en cantidades aproximadamente iguales (porcentaje en moles).
- 30 7. Acumulador de energía latente según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio acumulador contiene acetato sódico y/o acetato potásico en forma anhidra.