

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 801**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2016** **E 16150083 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3187563**

54 Título: **Almacenamiento térmico con compuestos de fósforo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.11.2020**

73 Titular/es:

**NEBUMA GMBH (100.0%)**  
**Campus Geb. A1 2**  
**66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**SCHICHEL, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio**

**ES 2 795 801 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**

Almacenamiento térmico con compuestos de fósforo

- 5 La invención se refiere a una composición para almacenamiento térmico, un material endurecido del mismo, un dispositivo de almacenamiento térmico, un método para almacenar energía térmica y un método para obtener la composición mencionada anteriormente.
- 10 Algunas tecnologías de la técnica anterior usan fosfatos como materiales de cambio de fase (por ejemplo, sales de fosfato que se funden y cristalizan o absorben o liberan agua de cristalización) para almacenar y liberar calor al cambiar su fase. Se pueden encontrar ejemplos en los documentos US 2008 000 8858 A1, DE 10 2011 083 735 A1, EP140467B1.
- El documento JP 5104836 B2 menciona los fosfatos como inhibidores de la corrosión.
- 15 El documento KR 101 233 006 B1 menciona los fosfatos como un aditivo para el asfalto.
- El documento WO2012101110A1 menciona el almacenamiento y la liberación de calor por polimerización e hidrolización de fosfatos.
- 20 El documento WO 2009 034 031 A1 describe materiales de construcción que comprenden compuestos de fósforo.
- El documento WO 2015/189517 A1 divulga materiales a base de fosfato en sistemas de almacenamiento de energía térmica.
- 25 Los almacenamientos térmicos basados en sales (como  $\text{NaNO}_3$ ) son bastante caros, ya que se necesitan tubos y tanques resistentes a la corrosión. También hay una temperatura mínima para evitar la cristalización y la degradación comienza a una temperatura máxima.
- 30 Estos sistemas actuales para almacenar y liberar calor dependen del almacenamiento de calor latente (LHS). Hasta ahora ha sido difícil lograr sistemas de almacenamiento de calor sensible (SHS) con compuestos de fósforo.
- Otra desventaja de los sistemas actuales para almacenar y liberar calor que comprende compuestos de fósforo es que no tienen suficiente resistencia física para ser utilizados como materiales de construcción.
- 35 Los sistemas de almacenamiento térmico basados en concreto están limitados a temperaturas de 200 °C a aproximadamente 400 °C. Los sistemas de almacenamiento térmico basados en materiales cerámicos son muy caros.
- El problema de acuerdo con la presente invención es la provisión de sistemas de almacenamiento de calor sensible (SHS) con compuestos de fósforo o composiciones de materiales útiles para estos sistemas que pueden usarse como materiales de construcción.
- 40 En una primera realización, el problema de acuerdo con la presente invención se soluciona mediante una composición para almacenamiento térmico, que comprende partículas de núcleo sólido y al menos un compuesto de fósforo, en donde al menos parte del compuesto de fósforo es un oligómero, caracterizado porque la composición comprende
- 45 a. partículas de núcleo con una cubierta que comprende al menos un compuesto de fósforo de cubierta enlazado a las partículas de núcleo por quimisorción o fisisorción, y
- b. compuestos de fósforo, en donde al menos parte del al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o los compuestos de fósforo de matriz son oligómeros.
- 50 Esta composición es muy resistente cuando se endurece y se puede usar como material de construcción, por ejemplo, como reemplazo del concreto. Además, este material, cuando se endurece, exhibe una capacidad de calor sorprendentemente alta, por lo que puede usarse en sistemas de almacenamiento de calor sensible (SHS).
- 55 Una alta eficiencia del material de las materias primas es importante. Por ejemplo, considere el proceso de fabricación de fosfatos. Por lo general, estos se obtienen por digestión de roca de fosfato con ácido sulfúrico. El ácido fosfórico resultante se pasa a la industria química o alimentaria. El anión del ácido sulfúrico reacciona con otros componentes de la roca de fosfato para producir un yeso altamente contaminado que actualmente se descarta. Esto produce de 4 a 5 toneladas de yeso por tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El resto de la mezcla de fosfato generalmente se trata con amoníaco y se vende como fertilizante. Después de la separación de fosfatos, la materia prima resultante puede usarse como ejemplo para proporcionar una matriz inorgánica por medio de los aditivos de núcleo-cubierta de la invención. En esta matriz (después de la finalización de la polimerización), el yeso previamente descartado puede usarse, como un ejemplo, como relleno. Si el material de la matriz se endurece, más del 90 % en peso de agua puede liberarse al medio ambiente en forma purificada. Este es un uso de casi el 100 % de la materia prima, en este caso, la roca de fosfato para producir la composición de acuerdo con la presente invención. En este ejemplo, el vertedero de yeso (o la carga de los océanos con aguas residuales)
- 60 puede reducirse significativamente. La eficiencia del material va de la mano con la ecoeficiencia. En teoría, los materiales

producidos de acuerdo con la presente invención pueden desintegrarse y, por lo tanto, pueden entrar en un ciclo de reciclado.

La composición

5

La composición comprende

c. partículas de núcleo con una cubierta que comprende al menos un compuesto de fósforo de cubierta enlazado a las partículas de núcleo por quimisorción o fisorción, y

d. al menos un compuesto de fósforo de matriz,

10

en donde al menos parte del al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz es un oligómero.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la presente invención es capaz de fluir y con mayor preferencia, en forma de líquido.

15

Preferentemente, la composición de acuerdo con la presente invención es acuosa. El contenido de sólido en la composición de acuerdo con la presente invención está preferiblemente dentro de un intervalo de 30 a 60 % en peso, con mayor preferencia en un intervalo de 40 a 50 % en peso. La ventaja de este intervalo preferido es una viscosidad óptima para la manipulación y la fabricación. También es fácil controlar las condiciones de reacción durante el endurecimiento. Otra ventaja es que la distancia entre las partículas es mejor, de modo que estas no están demasiado cerca para que se forme un gel.

20

Alternativamente, para las aplicaciones como la construcción de dispositivos de almacenamiento térmico, también puede ser factible tener contenidos de sólidos de hasta 90 % en peso. Los límites inferiores de los intervalos preferidos mencionados anteriormente también se aplicarían en estos casos.

25

Las partículas de núcleo

El diámetro medio de las partículas de núcleo (d50) está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Este diámetro y la distribución del tamaño de partícula se pueden medir con un microscopio óptico en condiciones típicas. Las partículas más pequeñas tenían la grave desventaja de que la composición sería más reactiva y la contracción durante el endurecimiento sería más severa. Esto podría provocar agrietamiento por tensión e imprecisión de piezas prefabricadas.

30

Las partículas de núcleo consisten preferiblemente en un material con una superficie oxidica, hidroxídica, oxihidroxídica y/o polar. La superficie también puede exhibir grupos orgánicos tales como glucósidos o aminas.

35

Preferiblemente, la densidad superficial de los grupos hidroxilo o grupos polares es de al menos 2,4  $\mu\text{mol}/\text{mm}^2$ . La densidad superficial de los grupos hidroxilo se puede obtener como se describe en el documento WO 2002049559 A2.

40

Preferiblemente, las partículas de núcleo consisten en un material con una superficie oxidica y exhiben un diámetro medio de las partículas de núcleo (d50) dentro de un intervalo de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia dentro de un intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Fuera de este intervalo, es posible que (tal vez en combinación con un contenido de agua más bajo) el tiempo de procesamiento y el tiempo para construir productos finales (por ejemplo, el tiempo de endurecimiento) sea demasiado corto, por lo que no es posible construir estructuras más grandes tales como los dispositivos de almacenamiento térmico.

45

La red dentro del producto endurecido puede ser demasiado rígida cuando se usan partículas fuera de este intervalo preferido. Las partículas dentro de este intervalo preferido permiten una red más flexible en el producto endurecido, lo que puede ser necesario en casos de dispositivos de almacenamiento térmico, donde la expansión térmica puede provocar grietas. Las partículas más finas también necesitarían más aglutinante, que lo haría económicamente menos interesante.

50

Preferiblemente, las partículas de núcleo tienen una cubierta que comprende al menos un compuesto de fósforo.

Preferiblemente, la superficie de la partícula del núcleo se trata previamente con una especie reactiva. Esta especie reactiva se puede seleccionar del grupo de monofosfato, difosfato o silano. Esto aumenta la reactividad de la partícula del núcleo cuando se expone al compuesto de fósforo de acuerdo con la presente invención, tal como los oligómeros. Otra ventaja sería la posibilidad de construir estructuras continuas.

55

La composición de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente partículas de núcleo en una cantidad dentro del 1 al 30 % en peso.

60

Las partículas de núcleo pueden, por ejemplo, comprender también al menos una fracción de partículas funcionales tales como partículas de magnetita. Esto permite agregar propiedades físicas interesantes al producto final.

El compuesto de fósforo

## ES 2 795 801 T3

- Preferiblemente, la molécula del al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, comprende 15 a 50 % molar, con mayor preferencia 20 a 40 % molar de hidrógeno.
- 5 Preferiblemente, la molécula del al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, comprende 5 a 30 % molar, con mayor preferencia 10 a 25 % molar de fósforo.
- 10 Preferiblemente, la molécula del al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, comprende 35 a 65 % molar, con mayor preferencia 40 a 60 % molar de oxígeno.
- 15 Preferiblemente, la molécula del al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, comprende 10 a 25 % molar de fósforo, 20 a 40 % molar de hidrógeno, y 40 a 60 % molar de oxígeno, en donde el contenido de los tres tipos de átomos no puede exceder el 100 % molar.
- 20 Preferiblemente, el al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, se selecciona del grupo de metafosfatos, oligofosfatos, polifosfatos, fosfatos simples o mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos que incluye monómeros que comprenden fósforo o monofosfatos.
- 25 Preferiblemente, el al menos un oligómero u oligofosfato contiene de 3 a 50, con mayor preferencia de 6 a 12 unidades repetitivas.
- 30 Preferiblemente, la composición de acuerdo con la presente invención comprende al calor un compuesto de fósforo como un oligómero con 8 a 14 unidades repetitivas basadas en los siguientes ácidos  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{HPO}_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_6$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ , o mezclas de los mismos. Se ha demostrado que el dispositivo de almacenamiento térmico resultante será física y térmicamente más estable. El contenido de este oligómero particular en la composición está preferiblemente en un intervalo de 20 a 80 % en peso.
- 35 Preferiblemente, la composición comprende un oligómero u oligofosfato que comprende unidades repetitivas orgánicas. Esto tiene la ventaja de que el dispositivo de almacenamiento térmico puede aislarse utilizando estos oligómeros como parte del material en el borde exterior del dispositivo de almacenamiento térmico.
- 40 El monómero que comprende fósforo o el monofosfato o la unidad repetitiva de los metafosfatos, oligómeros, oligofosfatos o polifosfatos se selecciona preferiblemente del grupo de  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{HPO}_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_6$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ , sales de los mismos o mezclas de los mismos.
- 45 Las sales pueden ser preferiblemente sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales del grupo 13 de la tabla periódica (por ejemplo, Al).
- 50 El al menos un compuesto de fósforo de cubierta es preferiblemente un oligómero. Este oligómero del al menos un compuesto de fósforo de cubierta contiene preferiblemente de 3 a 50, con mayor preferencia de 6 a 12 unidades repetitivas. Los oligómeros más largos son difíciles de obtener en composiciones acuosas. Los oligómeros más cortos sorprendentemente conducen a un material muy denso y quebradizo.
- 55 El al menos un compuesto de fósforo de matriz es preferiblemente un oligómero. Este oligómero del al menos un compuesto de fósforo de matriz contiene preferiblemente de 3 a 50, con mayor preferencia de 6 a 12 unidades repetitivas. Los oligómeros más largos son difíciles de obtener en composiciones acuosas. Los oligómeros más cortos sorprendentemente conducen a un material muy denso y quebradizo.
- 60 El contenido de agua de cristalización en el al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, está preferiblemente dentro de un intervalo de 0 a 20 % en peso. Con mayor preferencia, el al menos un compuesto de fósforo, y en particular el al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o el al menos un compuesto de fósforo de matriz, no contiene agua de cristalización. Esto tiene la ventaja de que la concentración relativa de los compuestos reactivos en la solución es mayor. Otra ventaja es que el producto final, el dispositivo de almacenamiento térmico, no parece cambiar mucho su volumen al calentarse debido a la evaporación, cuando el compuesto de fósforo tiene menos agua de cristalización. Además, se puede minimizar la acumulación de cavidades dentro del dispositivo de almacenamiento térmico.
- 65 Preferiblemente, la relación de compuesto de fósforo oligomérico a monomérico, y en particular del al menos un compuesto de fósforo de cubierta y/o del al menos un compuesto de fósforo de matriz, es preferiblemente al menos 1:1, con mayor preferencia al menos 10:1.

## ES 2 795 801 T3

La composición de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente el al menos un compuesto de fósforo en una cantidad dentro del 5 al 50 % en peso.

5 La composición de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente al menos un compuesto de fósforo de cubierta en una cantidad dentro de 0,1 a 5-10 % en peso.

La composición de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente al menos un compuesto de fósforo de matriz en una cantidad dentro del 5 al 50 % en peso.

10 Preferiblemente, el al menos un oligómero como compuesto de fósforo de cubierta tiene menos unidades repetitivas que el oligómero como compuesto de fósforo de matriz. Las cadenas más cortas en el compuesto de fósforo de cubierta tienen la ventaja de más grupos de acoplamiento en la superficie y, por lo tanto, una mejor adherencia de los compuestos de fósforo de matriz, lo que a su vez conduciría a una estructura más homogénea.

15 La relación en peso entre el compuesto de fósforo de cubierta y el compuesto de fósforo de matriz está preferiblemente dentro de un intervalo de 1:10 a 1:100.

Otros componentes de la composición

20 Preferentemente la composición de acuerdo con la presente invención comprende además un relleno. De esta manera la composición se vuelve menos costosa.

25 Preferiblemente, el relleno es inerte. El relleno se puede seleccionar preferiblemente del grupo de cenizas volantes, materiales oxidicos, basalto, corcho, madera seca, granos tales como espelta, nitruros, polímero en partículas, granito, arena, vidrio, yeso, metal y mezclas de los mismos. El grano también puede ser molido o pulverizado.

Preferiblemente, la capacidad calorífica específica es de al menos 0,8 kJ/(kg\*K). Con mayor preferencia, la capacidad calorífica específica está dentro de un intervalo de 1 a 4 kJ/(kg\*K).

30 El diámetro medio (d50) de las partículas de relleno está preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 50 mm. Este diámetro y la distribución del tamaño de partícula se pueden medir con un microscopio óptico en condiciones típicas. Si las partículas son demasiado pequeñas, el almacenamiento térmico resultante puede reducirse mucho en comparación con el volumen de la composición sin endurecer. Esto no es deseable.

35 La relación en peso de las partículas de relleno a las de núcleo está preferiblemente en un intervalo de 3:1 a 15:1.

La composición comprende preferiblemente relleno en una cantidad dentro de un intervalo de 20 a 90 % en peso.

40 La composición de acuerdo con la presente invención también puede comprender preferiblemente de 0,001 a 1 % en peso de un haluro de metal de transición (por ejemplo,  $\text{FeCl}_3$ ). Se descubrió que ciertos compuestos de fósforo tales como los anillos de fosfatos o metafosfatos se disolverán más fácilmente en una solución acuosa con este aditivo.

45 Preferiblemente, también está presente un promotor en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso del peso total de la partícula de núcleo, el compuesto de fósforo de matriz y el compuesto de fósforo de cubierta. El promotor puede ser preferiblemente un mineral básico, un catión alcalino o alcalinotérreo, y/o un ácido mineral. Esto aumenta la velocidad y la integridad del proceso de endurecimiento.

50 La composición también puede comprender de 0,001 a 1 % en peso de antiespumante, agentes de desaireación y/o agente dispersante.

La cantidad total de otros componentes de la composición de acuerdo con la presente invención además de las partículas de núcleo y los compuestos de fósforo y los rellenos está en un intervalo de 0 a 5 % en peso.

Otras realizaciones

55 En otra realización de la invención, el problema de acuerdo con la presente invención se resuelve con un material endurecido, caracterizado porque comprende una composición endurecida de acuerdo con la presente invención, donde se ha eliminado al menos el 90 % en peso del agua.

60 Una ventaja sobre los materiales previamente conocidos para el almacenamiento térmico es la resistencia a la compresión muy alta de al menos más de 25 MPa a 1000 °C.

En otra realización de la invención, el problema de acuerdo con la presente invención se soluciona mediante un dispositivo de almacenamiento térmico que comprende la composición endurecida de acuerdo con la presente invención.

65 La ventaja del dispositivo de almacenamiento térmico de la invención es que se puede usar cualquier tipo de portador de

calor tal como vapor, aire, gas, sales o aceite generalmente conocido como HTF (Fluido de Transferencia de Calor), ya que el dispositivo de almacenamiento térmico con la composición endurecida es básicamente un bloque sólido de material, o al menos un volumen definido de almacenamiento-granos.

5 Preferiblemente, el dispositivo de almacenamiento térmico es un almacenamiento de energía térmica (TES), con mayor preferencia un sistema de almacenamiento de calor sensible (SHS).

10 El dispositivo de almacenamiento térmico de acuerdo con la presente invención puede comprender una capa aislante que cubre al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 99 %, de la superficie externa del dispositivo de almacenamiento térmico.

15 Preferiblemente, al menos el 50 %, con mayor preferencia al menos el 99 %, de la superficie externa de la capa aislante está preferiblemente cubierta con una capa impermeable. Esto permite que el dispositivo de almacenamiento térmico se emplee bajo tierra sin el riesgo de fugas de agua subterránea en la capa aislante.

La capa aislante puede estar basada en cualquier material aislante típico, tal como polímero (por ejemplo, espuma de PU) o materiales inorgánicos tales como perlita, arcilla expandida o vidrio expandido. El material se puede elegir para adaptarse a la temperatura máxima del dispositivo de almacenamiento térmico.

20 Sorprendentemente, se ha descubierto que cubrir los gránulos de vidrio expandidos con al menos un compuesto de fósforo de matriz aumenta la temperatura de fusión de aproximadamente 700 °C a más de 1200 °C. Por lo tanto, se prefiere que la capa aislante comprenda gránulos de vidrio expandidos que están cubiertos con al menos un compuesto de fósforo. Los rellenos también pueden estar comprendidos en la capa de recubrimiento.

25 Con mayor preferencia, los gránulos de vidrio expandidos pueden recubrirse o cubrirse con una composición de acuerdo con la presente invención. Esto tiene la ventaja de que la resistencia a la temperatura de los gránulos de vidrio expandidos se puede mejorar hasta 1400 °C.

30 Preferiblemente, al menos una subcapa dentro de la capa aislante comprende al menos un compuesto de fósforo de matriz. Preferiblemente, esta subcapa tiene un espesor en un intervalo de 0,5 a 50 cm. Preferiblemente, esta subcapa también comprende vidrio expandido.

35 Preferiblemente, la superficie exterior de esta subcapa que comprende el al menos un compuesto de fósforo de matriz está cubierta al menos parcialmente con otra subcapa de material de espuma orgánica (por ejemplo, espuma de poliuretano). Preferiblemente, esta subcapa que comprende material de espuma orgánica tiene un espesor en un intervalo de 0,5 a 10 cm.

40 Preferiblemente, la superficie externa de esta subcapa que comprende el material de espuma orgánica o la subcapa que comprende el al menos un compuesto de fósforo de matriz está al menos parcialmente cubierta con otra subcapa de metal reflectante (por ejemplo, papel de aluminio). Preferiblemente, esta subcapa que comprende material de espuma orgánica tiene un espesor en un intervalo de 0,01 a 10 mm.

45 El grosor de la capa aislante puede estar preferiblemente en un intervalo de 0,5 a 5 % del diámetro más grande del dispositivo de almacenamiento térmico.

La capa aislante puede comprender al menos un compuesto de fósforo endurecido. De esta manera, es posible hacer que la capa aislante sea térmicamente estable hasta 1300 °C.

50 En otra realización de la invención, el problema de acuerdo con la presente invención se soluciona mediante un método para almacenar energía térmica calentando el dispositivo de almacenamiento térmico de acuerdo con la presente invención.

55 En otra realización de la invención, el problema de acuerdo con la presente invención se soluciona mediante un método para obtener la composición de acuerdo con la presente invención, caracterizado porque el al menos un compuesto de fósforo que comprende al menos un oligómero se mezcla con las partículas de núcleo sólido.

### Ejemplos

#### Composición 1

60 Se disuelven 33 g de fosfato de amonio en 100 ml de agua a una temperatura de 50 °C. No se observaron sólidos después de la disolución completa. Se añadieron gota a gota 5 g de boehmita coloidal en agua (23,5 % en peso en agua, producto NYACOL® AL20). Esta mezcla se homogeneizó con un disolvente (800 rpm, disco dentado de 8 cm) durante 5 minutos. Se añadieron 2,3 g de ácido fosfórico concentrado. Esta mezcla se agitó a reflujo durante 30 minutos. Durante ese tiempo, tuvo lugar una primera reacción de condensación de éster, haciendo reaccionar los monómeros de fosfato con la superficie

65

de las partículas de boehmita. También al mismo tiempo, parte de los monómeros de fosfato reaccionaron entre sí para formar oligómeros con un recuento variable de unidades repetidas, principalmente entre 6 y 12.

## Composición 2

5 Se disolvieron 30 g de hexametáfosfato de sodio en 100 ml de agua a temperatura ambiente. Se añadieron lentamente a la mezcla 12 g de forsterita (tamaño de partícula d50: 150µm). Esta mezcla se homogeneizó con un disolvente (800 rpm, disco dentado de 8 cm) durante 12 minutos. Luego, la composición se dejó reposar y los sólidos visibles se eliminaron por decantación. Luego se introdujo gas de CO<sub>2</sub> en la mezcla con burbujas para iniciar el proceso de enlace de los fosfatos a la superficie de las partículas. Al hacer eso, se obtuvieron sílice y bicarbonato, que luego comenzaron la reacción de oligomerización para formar oligómeros con recuento variable de unidades repetidas, principalmente entre 4 y 8 después de aproximadamente 4 h.

## Composición 3

15 Se disolvieron 25 g de pirofosfato de tetrapotasio (BK Guilini) en 75 ml de agua. En un vaso de precipitados diferente, se dispersaron 5 g de polvo de cuarzo (Omega Minerals, Omega 800) en agua con ácido fosfórico (pH 3) y se dejó reposar durante 30 minutos. Ambas soluciones se combinaron luego bajo fuerte agitación. Se observó una reacción exotérmica, en donde la base medianamente fuerte se injertó sobre la partícula de núcleo "ácida" (cuarzo) sobre el punto isoeléctrico. Entonces, en una primera etapa, se formó la partícula núcleo-cubierta, que luego reaccionó adicionalmente con el exceso de fosfato para producir la composición de acuerdo con la presente invención. Se obtuvieron oligómeros con un recuento promedio de unidades repetidas de 4 a 14.

## Composición endurecida

25 Este ejemplo utilizó la composición 3. Sin embargo, se lograron resultados similares usando las composiciones 1 o 2.

30 Se mezclaron 600 g de arena de granito (granulación 1 - 3 mm), 600 g de esteatita (granulación 0,5 - 1 mm) y 360 g de nitruro de boro (granulación: polvo fino) en un Eirich-Labormischer EL1 durante 30 segundos. Luego, se añadieron 828 g de composición 3. La mezcla se mezcló durante otros 30 segundos. Durante la mezcla, se agregaron 12 g de agente antiespumante (Tego Airex 905W) para evitar la pérdida de CO<sub>2</sub> de la mezcla y para evitar que se introduzca aire en la mezcla. Esta mezcla se vertió en moldes (40 mm x 40 mm x 40 mm) y luego se dejó endurecer.

35 Después de 1 h, se notó un aumento en la resistencia a la compresión. Después de 24 horas, se logró una resistencia a la compresión de 28,5 MPa. Después de 48 h, se logró una resistencia a la compresión de 33,1 MPa. La prueba de resistencia a la compresión después de 28 días no mostró un cambio significativo. La humedad residual (contenido de agua) fue del 6,4 % en peso después de 24 h, del 5,6 % en peso después de 48 h, y de menos del 3 % en peso después de una semana. La densidad fue de 2,73 g/cm<sup>3</sup>. La porosidad fue de 0,5 % en volumen. La porosidad se midió con un dispositivo de medición de contenido de aire para medir el contenido de aire y los poros en concreto fresco de acuerdo con DIN 1048-1, DIN EN 12350-7, ASTM C 231 y BS 1881.

## Dispositivo de almacenamiento térmico

45 Luego, los cubos de prueba de 40 mm x 40 mm x 40 mm obtenidos endureciendo la composición 3 como se describió anteriormente se sometieron a calor. Los cubos se calentaron de 50 °C a 800 °C y luego se enfriaron. El ciclo se repitió 1000 veces. La resistencia a la compresión no cambió significativamente durante el calentamiento (ver la Figura 1) y en realidad aumentó con la temperatura. La resistencia a la compresión se midió a temperaturas de hasta 1000 °C.

50 Estas pruebas revelaron que la capacidad calorífica específica del volumen de los cubos de prueba fue de 0,98 kWh/m<sup>3</sup>K (en comparación con el almacenamiento de calor fabricado de concreto a 0,63 kWh/m<sup>3</sup>K). La conductividad térmica disminuye ligeramente con la temperatura. La conductividad térmica a temperatura ambiente fue de 1,75 W/mK, la conductividad térmica a 500 °C fue de 1,6 W/mK y la conductividad térmica a 800 °C fue de 1,48 W/mK.

55 La prueba reveló que al reemplazar los rellenos con yeso y harina de espelta entera, la capacidad calorífica específica del volumen podría aumentarse a 1,2 kWh/m<sup>3</sup>K.

Con diferentes componentes también fue posible aumentar la resistencia a la compresión a 65 MPa.

60 Estos experimentos mostraron que este tipo de dispositivo de almacenamiento térmico en realidad podría actuar como una base para la construcción, si está adecuadamente aislado.

65 Se alojó un cubo de prueba en una capa de 1,5 cm de espesor de una composición endurecida que comprende vidrio expandido como relleno en la composición endurecida como se describió anteriormente. La arena de granito, la esteatita y el nitruro de boro en el ejemplo anterior simplemente se reemplazaron con vidrio expandido (cuatro fracciones: 60 % en peso d50 3 mm, 20 % en peso d50 1,5 mm, 5 % en peso d50 0,5 mm y 15 % en peso d50 0.5mm). Esta capa se cubrió luego con una capa de espuma de poliuretano regular de 1 cm de espesor. Luego esta capa de espuma de poliuretano

## ES 2 795 801 T3

se cubrió con una lámina de aluminio normal. Luego se cortó una de las caras con un cuchillo afilado para producir una tapa. Luego se extrajo el cubo del alojamiento aislante.

5 Se calentó un cubo de prueba a 900 °C durante 48 h en un horno de mufla. Luego este se colocó dentro del alojamiento aislante como se describió anteriormente y el alojamiento aislante se cerró con la tapa. Después de 2 h, la temperatura interna era de 870 °C. Después de 2 semanas, la temperatura interna era de 840 °C. Después de 4 semanas, la temperatura interna era de 803 °C. Después de 6 semanas, la temperatura interna era de 771 °C. La temperatura disminuyó solo un 12 % durante ese tiempo.

10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición para almacenamiento térmico, que comprende partículas de núcleo sólido y al menos un compuesto de fósforo, en donde al menos parte del compuesto de fósforo es un oligómero,  
**caracterizada porque,**  
la composición comprende
- 10 a. partículas de núcleo con una cubierta que comprende compuestos de fósforo de cubierta enlazados a las partículas de núcleo por quimisorción o fisisorción, y  
b. compuestos de fósforo de matriz,
- en donde al menos parte de los compuestos de fósforo de cubierta y/o los compuestos de fósforo de matriz son oligómeros.
- 15 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el contenido de sólido está dentro de un intervalo de 30 a 60 % en peso.
- 20 3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 2, **caracterizada porque** el diámetro medio de las partículas de núcleo está dentro de un intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la superficie de la partícula de núcleo se pretrata con una especie reactiva.
- 25 5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el al menos un oligómero contiene de 3 a 50 unidades repetitivas.
6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el contenido de agua de cristalización en el al menos un compuesto de fósforo está dentro de un intervalo de 0 a 20 % en peso.
- 30 7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizada porque** el al menos un oligómero como compuesto de fósforo de cubierta tiene menos unidades repetitivas que el oligómero como compuesto de fósforo de matriz.
- 35 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la composición también comprende relleno.
9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el diámetro medio de las partículas de relleno está dentro del intervalo de 1 a 50 mm.
- 40 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la composición es capaz de fluir y con mayor preferencia, es un líquido.
- 45 11. Material endurecido, **caracterizado porque** comprende una composición endurecida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde se ha eliminado al menos el 90 % en peso del agua.
12. Dispositivo de almacenamiento térmico que comprende la composición endurecida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 50 13. Método para almacenar energía térmica, **caracterizado porque** el dispositivo de almacenamiento térmico de acuerdo con la reivindicación 12 se calienta.
- 55 14. El método para obtener la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el al menos un compuesto de fósforo que comprende al menos un oligómero se mezcla con las partículas de núcleo sólido.

Fig. 1

