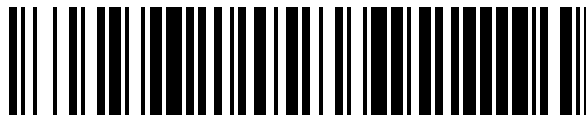


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 216 370**

21 Número de solicitud: 201800381

51 Int. Cl.:

C09K 5/00 (2006.01)

C09K 5/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

22.12.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.08.2018

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)**

**Avenida de Séneca, 2, Ciudad Universitaria
28040 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**PÉREZ TRUJILLO, Francisco Javier;
LASANTA CARRASCO, María Isabel;
DE MIGUEL GAMO, María Teresa y
GARCÍA MARTÍN, Gustavo**

54 Título: **Nuevos materiales compuestos inorgánicos salinos basados en cloruros o carbonatos para la fabricación de fluidos caloportadores y concentradores.**

ES 1 216 370 U

DESCRIPCIÓN

Nuevos materiales compuestos inorgánicos salinos basados en cloruros o carbonatos para la fabricación de fluidos caloportadores y concentradores.

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención pertenece al campo de los materiales fundidos para su aplicación en cualquier sector que requiera almacenamiento térmico mediante el calor sensible. De forma más concreta, la invención se refiere a composiciones de sales inorgánicas para su uso como fluido de transferencia de calor en plantas de concentración solar fotovoltaica (CSP).

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Actualmente, las tecnologías termosolares, como por ejemplo la de torre central, hacen incidir multitud de haces de luz sobre un receptor con el objeto de utilizar ese calor para hervir agua y generar vapor que mueva una turbina para producir electricidad.

20

Los dos retos principales que, en la actualidad, tienen las centrales termosolares son mejorar sus sostenibilidad ambiental y aumentar su competitividad frente a las centrales convencionales, siendo una de las principales necesidades la reducción del coste de la electricidad que producen.

25

La elección de los materiales que transmiten y almacenan el calor en las centrales termosolares es un elemento clave para mejorar su rendimiento.

30

La tecnología de colectores cilindro-parabólicos puede incorporar almacenamiento de energía para poder producir electricidad en horas de oscuridad. Este almacenamiento se lleva a cabo en dos tanques de sales fundidas que almacenan el calor igual que en la central de la torre. El sistema de almacenamiento (indirecto) consta de dos tanques de sales fundidas (60%

$\text{NaNO}_3 + 40\%$ de KNO_3), composición denominada "Sal Solar" con temperaturas de trabajo de 291°C en el tanque frío y 384°C en el caliente, siendo el tiempo máximo de almacenamiento de 8 horas para este tipo de centrales.

- 5 La radiación solar es captada por un fluido independiente a la sal fundida (HTF) en el campo de heliostatos. Este fluido que circula a través de los colectores es un aceite sintético, actuando como fluido de transporte calorífico hasta un intercambiador de calor con sal fundida, la cual se usa en funciones de almacenamiento de energía. A continuación, y durante el ciclo de descarga, la
10 sal pasa por un generador de vapor que acciona una turbina, obteniéndose electricidad.

- Si las temperaturas que se desea alcanzar son moderadas (200°C), se puede usar como fluido captador de la radiación solar agua desmineralizada o
15 etilenglicol. Para temperaturas entre 200 y 450°C se utiliza aceite sintético compuesto por difenileter ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) en un 75% y por bifenilo (hidrocarburo aromático con una fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) en un 25% . Este último hidrocarburo puede provocar problemas de alta temperatura por su riesgo de explosión, por lo que el control de su temperatura constituye un parámetro de
20 seguridad en la central, limitándose por tanto la temperatura máxima de trabajo en estas centrales a 390°C .

- Hoy en día, el sistema más utilizado de almacenamiento es con sales fundidas porque presentan unas condiciones óptimas para el almacenamiento de energía
25 gracias a sus propiedades físico-químicas (poseen alta densidad, alta capacidad calorífica, alta temperatura y muy baja presión de vapor incluso a elevada temperatura).

- Hay muchas sales comercialmente disponibles en rangos de trabajo muy
30 similares. Las sales de nitratos de metales alcalinos y alcalinotérreos son las más adecuadas para su aplicación debido a sus propiedades físico-químicas.

Siempre hay que tener en cuenta que las mezclas eutécticas tienen puntos de fusión inferiores a las sales puras.

Las sales más comercializadas para este uso las denominadas comercialmente *Hitec*. La siguiente tabla ilustra las composiciones de sales más utilizadas por sus propiedades fisico-químicas y coste competitivo frente a los fluidos orgánicos.

Tabla I. Composición de las sales comerciales

Nombre	Formulación	T ^a fusión [°C]	T ^a descomposición [°C]
Hitec	7% NaNO ₃ + 53% KNO ₃ + 40%NaNO ₂	142	538
Hitec XL	48% Ca(NO ₃) ₂ + 7% NaNO ₃ + 45% KNO ₃	130	500
Hitec sal solar	60% NaNO ₃ + 40% KNO ₃	220	580

10

El principal problema que presentan estas composiciones comerciales es su comportamiento frente a la corrosión de los aceros en contacto con la sal fundida y el alto punto de congelación de la sal binaria actualmente utilizada (220°C). Este elevado punto de congelación requiere mantener las zonas de la central por las que circula el fluido por encima de esta temperatura, con el consiguiente elevado gasto energético de la central.

15

Para evitar esta congelación se introducen calentadores de 25 kW de potencia en el tanque frío y a lo largo de las conducciones para asegurar que no baje la temperatura en días con menor índice de radiación solar.

20

Por lo anterior, existe la necesidad de conseguir compuestos que sirvan como materiales de almacenamiento térmico, los cuales permitan ampliar el rango de temperaturas de trabajo, con alta estabilidad térmica y bajo costo.

25

Se han descrito diferentes composiciones de sales con el objetivo de mejorar sus

propiedades para uso en centrales térmicas. Así, el documento WO2013/116515 describe combinaciones ternarias y cuaternarias de aniones y cationes con temperaturas de fusión de 185°C usando en un 100% sulfatos como componentes aniónicos. En el documento US2013180520 se proponen composiciones que permiten trabajar con mezclas cuaternarias con puntos de fusión alrededor de 260°C y estabilidad térmica hasta 650° usando un 100% de cloruros como componentes aniónicos.

En la patente ES2534869, los mismos autores de la presente invención describen una serie de formulaciones constituidas por materiales compuestos inorgánicos con bajos puntos de fusión y alta temperatura de estabilidad. Adicionalmente, están asociadas a la mejora de sus propiedades como fluido de transferencia de calor (viscosidad, calor específico, conductividad térmica, densidad y presión de vapor) lo cual conlleva una mejora del comportamiento frente a la corrosión de los materiales que las contienen respecto a la sal binaria comercial. De forma más concreta, el documento ES2534869 describe formulaciones basadas mayoritariamente en nitratos que pueden contener, además, cloruros, carbonatos, nitritos y/o sulfatos. Los materiales obtenidos poseen temperaturas de fusión comprendidas entre 130 y 230°C y temperaturas de descomposición superiores a 580°C.

Las formulaciones objeto de la presente invención son formadas mayoritariamente por cloruros que pueden contener, además nitratos o carbonatos y nuevas sales formadas mayoritariamente por carbonatos que pueden contener, además, cloruros o nitratos. Adicionalmente, pueden comprender partículas orgánicas o inorgánicas oxídicas o no oxídicas. Se obtienen materiales que poseen temperaturas de fusión comprendidas entre 120 y 400°C y temperaturas de descomposición superiores a 580°C.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe una serie de materiales compuestos constituidos por formulaciones químicas inorgánicas y la adición de nanopartículas

inorgánicas u orgánicas para su uso en la fabricación de fluidos caloportadores y concentradores de energía solar, cuyas temperaturas de fusión están comprendidas entre 120-400°C y las temperaturas de descomposición térmica son superiores a 580°C.

5

En una realización particular del material compuesto de la invención, la formulación química comprende una mezcla de cloruros con un 1-99% en peso de cloruros; o una mezcla de cloruros y nitratos con 1-99% de cloruros y un 1-49% en peso de nitratos; o una mezcla de cloruros y carbonatos con un 1-99% en peso de cloruros y 1-49% en peso de carbonatos; o una mezcla de carbonatos con un 1-99% en peso de carbonatos; o una mezcla de carbonatos y cloruros con un 1-99% en peso de carbonatos y un 1-49% en peso de cloruros; o una mezcla de carbonatos y nitratos con 1-99% en peso de carbonatos y un 1-49% en peso de nitratos.

15

Además, dichas formulaciones comprenden, al menos, dos cationes de los grupos químicos alcalino, alcalinotérreos, térreos, carbonoideos o anfígenos. De forma particular, comprenden cloruros de metales pesados del grupo IV.

20

En otra realización particular del material compuesto de la invención, las nanopartículas orgánicas son de grafeno.

En otra realización particular del material compuesto de la invención, las formulaciones comprenden nanopartículas inorgánicas oxidadas o no oxidadas.

25

Al material compuesto, además, se le añade, al menos, un elemento comprendido entre los cationes sodio, potasio y calcio.

30

Además, el novedoso material compuesto puede comprender, al menos, un catión comprendido de la lista rubidio, cesio, litio, magnesio, estroncio, bario, aluminio, plata, talio, zinc, níquel, estaño y plomo.

La combinación de dichas formulaciones inorgánicas salinas junto con la adición de los cationes mencionados anteriormente, permite obtener una mezcla cuyas propiedades químicas y físicas las hace idóneas para su uso como alternativa a la mezcla $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ usada actualmente como fluido concentrador solar.

- 5 Adicionalmente, estas nuevas formulaciones son muy competitivas en precio respecto a la mezcla binaria comercial.

En una realización preferida de la formulación química de la invención el compuesto inorgánico salino además puede comprender el catión rubidio o el
10 catión cesio, o el catión litio, o el catión magnesio, o el catión estroncio, o el catión bario, o el catión aluminio, o el catión plata, o el catión talio o el catión zinc o el catión níquel o el catión estaño o el catión plomo en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.

- 15 En otra realización de la invención el compuesto inorgánico salino comprende, además, nanopartículas inorgánicas y orgánicas (como grafeno) en una proporción entre del 0,1- 5% en peso respecto del peso total de la aleación.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra una curva tipo DSC (Differential Scanning Calorimetry) de una mezcla que contiene un 1-99% en peso de cloruros, un 1-49% de nitratos y un 1% de nanopartículas oxídicas.

25

La Figura 2 muestra la curva TGA (Termogravimetric Analysis) de una mezcla que contiene un 1-99% en peso de carbonatos, un 1-49% de cloruros y un 1,5% de nanopartículas oxídicas.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

5

Ejemplo 1

Se lleva a cabo la caracterización térmica de una mezcla ternaria que contiene un 1-99% de cloruros, un 1-49% de nitratos y 1% de nanopartículas oxídicas mediante una curva DSC que se muestra en la Figura 1. En este caso, la temperatura de fusión es de 132°C. Por tanto, la adición de nitratos a la mezcla, disminuye sensiblemente el punto de fusión de la misma.

10

Ejemplo 2

Se lleva a cabo la caracterización térmica de una mezcla ternaria que contiene un 1-99% de carbonatos, un 1-49% de cloruros y 1,5% de nanopartículas oxídicas mediante una curva TG que se muestra en la Figura 5. En este caso, la temperatura máxima de operación resulta 713,3°C. Por tanto, la adición de nitritos a la mezcla, mejora sensiblemente la estabilidad térmica de misma.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar que comprende un 1-99% en peso de cloruros con al menos, dos cationes de los grupos químicos alcalino, alcalinotérreos, térreos, carbonoideos y anfígenos.
5
2. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar, según reivindicación 1, que además puede comprender un 1-49% de nitratos
10
3. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar, según reivindicación 1, que además puede comprender un 1-49% de carbonatos.
15
4. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar que comprende un 1-99% en peso de carbonatos con al menos, dos cationes de los grupos químicos alcalino, alcalinotérreos, térreos, carbonoideos y anfígenos.
20
5. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar, según reivindicación 4, que además puede comprender un 1-49% de cloruros.
- 25 6. Material compuesto inorgánico salino como fluidos caloportadores y concentradores de energía solar, según reivindicación 4, que además puede comprender un 1-49% de nitratos.
- 30 7. Material compuesto inorgánico salino, según reivindicaciones 1 a 6, que contiene, al menos, un elemento comprendido entre los cationes Ca^{2+} , K^{+} , Na^{+} .

8. Material compuesto inorgánico salino, según reivindicación 1 a 6, que comprende opcionalmente la adición de nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas.
- 5 9. Material compuesto inorgánico salino, según reivindicación 8 donde las nanopartículas orgánicas pueden ser nanopartículas de grafeno.
10. Material compuesto inorgánico salino, según reivindicación 8, donde las partículas inorgánicas son oxídicas o no oxídicas.
- 10 11. Material compuesto inorgánico salino, según reivindicaciones 8 a 10, donde la proporción de nanopartículas varía entre un 0,1 – 5% en peso respecto al peso total del material.
- 15 12. Material compuesto inorgánico salino según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque además contiene, al menos, un catión seleccionado entre rubidio, cesio, litio, magnesio, estroncio, bario, aluminio, plata, talio, zinc, níquel estaño y plomo.
- 20 13. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión rubidio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 25 14. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión cesio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 30 15. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión litio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.

16. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión magnesio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total material compuesto inorgánico salino.
- 5 17. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión estroncio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 10 18. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión bario en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 15 19. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión aluminio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 20 20. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión plata en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 25 21. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión talio en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 30 22. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión zinc en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.

23. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión níquel en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 5
24. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión estaño en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 10
25. Material compuesto inorgánico salino según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende el catión plomo en una proporción del 1-15% en peso respecto del peso total del material compuesto inorgánico salino.
- 15
26. Fluido caloportador y concentrador térmico que comprende el material compuesto inorgánico salino reivindicado.
- 20
27. Fluido caloportador y concentrador térmico, según la reivindicación 26, caracterizado por una temperatura de fusión entre 120 y 400°C y una temperatura de descomposición superior a 580°C.
- 25
- 30

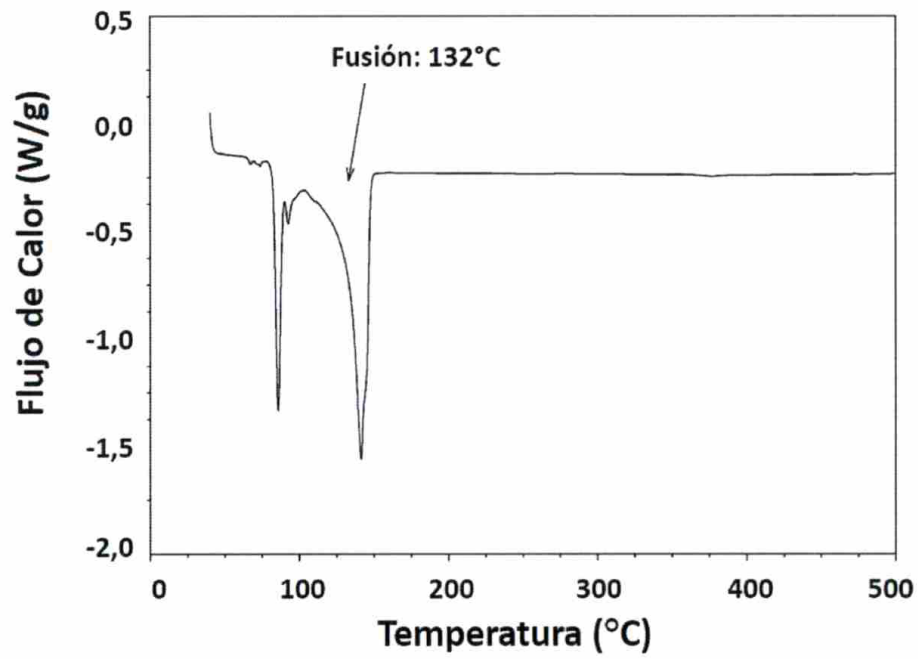


Figura 1

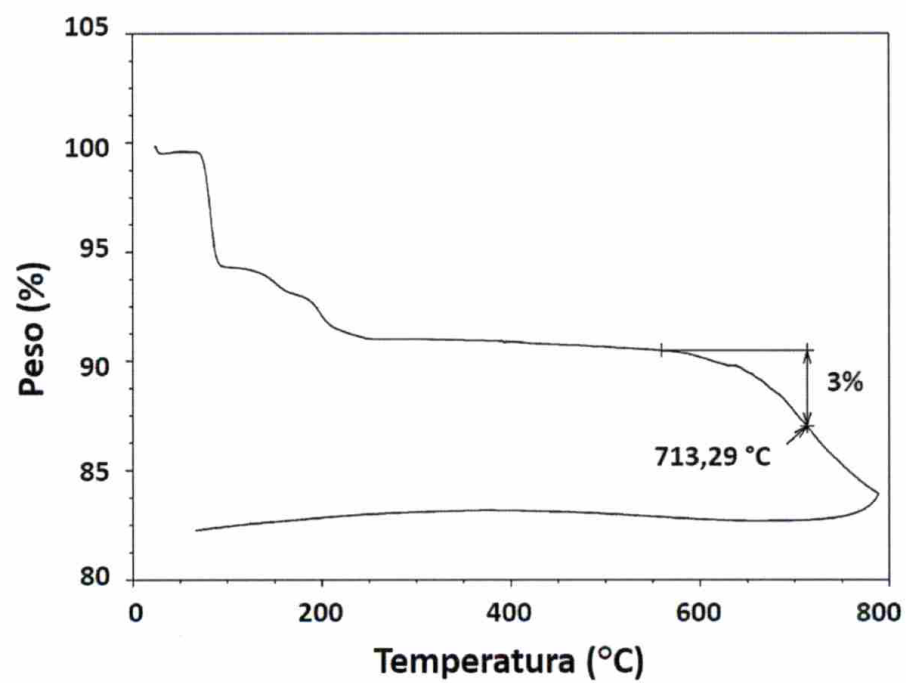


Figura 2