



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809969.6

[43] 公开日 2003年7月16日

[11] 公开号 CN 1430659A

[22] 申请日 2001.5.17 [21] 申请号 01809969.6

[30] 优先权

[32] 2000.5.24 [33] EP [31] 00304376.7

[86] 国际申请 PCT/EP01/05623 2001.5.17

[87] 国际公布 WO01/90273 英 2001.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.22

[71] 申请人 德士古发展公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 J-P·梅斯 S·里文斯

P·鲁斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书1页 说明书7页 附图17页

[54] 发明名称 储热应用的羧酸盐

[57] 摘要

C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>羧酸的碱金属盐或碱土金属盐或盐水溶液或其混合物作为热能存储和利用介质的应用,该盐或溶液可用于热交换流体或润滑剂或液压流体或皂中。

1、 $C_1-C_{18}$  羧酸的碱金属或碱土金属盐或盐水溶液作为热能存储和利用介质的应用。

2、按照权利要求 1 的一种或多种  $C_1-C_2$  羧酸和一种或多种  $C_3-C_5$  羧酸的盐的结合的应用。

3、按照权利要求 1 的一种或多种  $C_1-C_5$  羧酸和一种或多种  $C_6-C_{18}$  羧酸的盐的结合的应用。

4、按照权利要求 1 的在温度 20-180℃ 的范围内的应用。

5、按照权利要求 1-4 中任一项的应用，其中该盐为无水盐。

6、按照权利要求 5 的应用，其中该盐是一种或多种  $C_3-C_{18}$  羧酸盐。

7、按照权利要求 1-4 中任一项的应用，其中该盐为一种或多种  $C_3-C_7$  羧酸的水合盐或盐水溶液。

8、按照权利要求 6 或 7 中任一项的应用，还包括  $C_1$  羧酸的盐或盐水溶液的使用。

9、按照权利要求 1 的一种或多种  $C_3-C_5$  羧酸和一种或多种  $C_6-C_{16}$  羧酸的无水盐的结合的应用。

10、按照权利要求 9 的应用，还包括  $C_1$  羧酸的盐或盐水溶液的使用。

11、一种改善流体或皂的热交换性质和热容量的方法，其通过在所述流体或皂内分散按照权利要求 1-10 中任一项的羧酸盐。

12、按照权利要求 11 的方法，其中该流体是一种基于水溶性醇防冻剂的热交换流体，该醇包括乙二醇、丙二醇、乙醇、甲醇。

13、按照权利要求 11 的方法，其中该流体是一种基于矿物或合成油、矿物或合成皂或润滑脂的热交换流体、润滑剂或液压流体。

## 储热应用的羧酸盐

本发明涉及羧酸盐类在存储热能方面的应用。熔融的盐用于热量存储，是因为盐在从固相转变为液相过程中吸收热量。只要保持液态，这种热量就被以潜热形式存储，且在液体盐固化时，热量就在从液相转变为固相过程中被释放出来。

### 发明背景

源于任何能源的热能，只要可被存储，都是可以重复利用的。可重复利用能源的实例包括来自固定发动机和汽车内燃机的过剩热量，电动机和发电机产生的热能，工艺用热和凝聚热(如炼油厂和蒸汽发生装置中的热)。对峰值负荷时产生的能源可加以管理和存储，以备后用。小时计费低的太阳能取暖和电加热就是实例。

冬天汽车发动机冷启动的问题是众所周知的。风挡和窗口上的霜和潮湿，使发动机起动困难，乘客车厢寒冷。汽车厂商都知道这个问题，并千方百计力图改善这种状况，使驾驶员感到舒适。对挡风玻璃、后窗玻璃、驾驶盘以及乘客座位的电加热，提供了舒适选择。但这些解决方案增加了车辆电力系统的额外负担。发动机制造厂商正在寻求优选利用发动机产生的过剩热量对环境可控释放的解决方案。储热盐或含储热盐的功能流体可在新兴工艺中得到新的应用。例如，可以将储热盐应用于维持燃料电池温度恒定。

本发明的一个方面在于，在汽车以及重型发动机的应用中，可将发动机发出的过剩热量存储于并入发动机热交换系统的羧基盐或羧基盐溶液中。可用这样储存的热量迅速加热关键发动机部件、发动机流体以及废气催化剂。可在发动机起动之前，加热这些关键部件，避免不愉快的、高燃料消耗、高尾气排放以及与发动机冷启动有关的发动机磨损增加。也可将羧酸盐或羧酸盐溶液中存储的热量用于加热乘客车厢，使驾驶员与乘客在寒冷气候中感觉舒适。

## 现有技术

水合氟化物、氯化物、硫酸盐及硝酸盐或盐的组合都已被描述为储热介质。US 4, 104, 185 描述了一种储热器，其中储热介质基本上由其内含氟化物 44-48 重量%的氯化钾/水溶液组成。US 5, 567, 346 涉及一种潜热储存材料组合物，包括 65-85 重量%的十水合硫酸钠、1-20 重量%的氯化铵及 1-20 重量%的溴化钠及任选的 1-20 重量%的硫酸铵。US 5, 728, 316 涉及由六水合硝酸镁及硝酸锂组成的储热盐混合物，其质量比为 86-81:14-19。US 5, 755, 988 涉及一种用于对包含有机酸混合物的密闭容器平均热能容量进行调节的方法。

共同受让 EP 0, 229, 440、EP 0, 251, 480、EP 0, 308, 037 及 EP 0, 564, 721 描述了羧酸盐作为在含水热交换流体中的防腐剂或抑制腐蚀防冻剂配方的应用。EPA No. 99930566.1 描述了羧酸盐水溶液用于防霜及防腐蚀。发现了低碳( $C_1-C_2$ )羧酸盐与较高碳( $C_3-C_5$ )羧酸盐结合的水溶液，可防止共晶凝固。添加一种或多种  $C_6-C_{16}$  羧酸可改进防腐蚀性。这些羧酸盐基冷却流体优于乙二醇-或丙二醇冷却流体之处在于，由于其比热较高而改善了传热，并在相同防冻作用下由于含水量较高而改善了流动性。本发明的另一目的是，给上述热交换流体及其它功能流体及类似润滑剂及润滑脂的皂补加储热容量。

本发明的一个目的是提供储热盐的组合，这种组合比已有技术使用氟化物、氯化物、硫酸盐及硝酸盐或酸性盐的组合对环境的毒性更小及负担更轻。本发明的另一目的在于，提供传热和储热设备所用的金属和材料的侵蚀性更小的储热盐的组合。

## 发明领域

本发明的一个方面涉及羧酸的碱金属盐或碱土金属盐和这些盐的组合作为潜热储存介质的应用。本发明的羧酸盐储热盐，比已有技术中所用的氟化物、氯化物、硫酸盐和硝酸盐或盐的组的毒性更低，对环境更友好。它们对传热和储热设备中所用的金属和材料的侵蚀性也较低。它们是类似于在含水二元醇基热交换流体中用作防腐剂的羧酸盐。它们也是与在含水热交换流体中用作防冻剂的羧酸盐(甲酸酯及

/或醋酸盐)匹配的。

在储热应用中，重要的是要找到其熔化温度与热源操作温度范围一致且潜热容量高的介质。本发明的另一方面在于，可以调节羧酸盐混合物，使其熔化温度适合应用温度。同样，可以选择有高热容量的组合，使储热容量最佳化。可通过混合同一羧酸的不同盐(例如同一羧酸的钾、锂及/或钠盐)或通过混合不同羧酸的盐类，达到这一点。

在储热应用中，同样重要的是，储热盐要能承受不变和不定周期的储热与放热。水合的储热盐是特别易受影响的。来自水解的晶体的水分损失，会引入无水结晶结构，其熔化温度不同及潜热容量不同而不再适用。可利用密闭容器及限制水可能冷凝的自由空间，而不与储热盐接触，避免水合盐在熔化温度以上的温度下脱水。在某种程度上这些措施限制了水合盐在储热应用中的使用。

本发明的另一方面在于将具有储热容量的羧酸盐分散于传热流体中。可以选择储热盐使在选择的传热流体中具有有限的溶解度。可以调节加至该溶液中的储热盐的总量，达到特定体系中对热容量的要求。当被分散的储热盐达到熔化温度时，该盐开始熔化，并通过相传递从流体中吸取热量。在所有储热盐都处于熔融状态时，流体温度则只能再上升。在利用水合储热盐的场合下，使用其中使盐分散的含水热交换流体可保证水合。

可选择其固相与液相密度接近的储热盐，以免除由于相变膨胀使容器或体系损坏的危险。但是，在许多热交换应用中，容易传递热量的流体相应当是优选的。当然，可以采用双热交换系统，其中主系统含储热盐，次级系统含传热流体。

本发明另一方面在于，通过储热颗粒的分散，改进现有热交换流体或其它功能流体或皂中热交换流体的热容量。

实例是：

1、基于水溶性醇的防冻剂如乙二醇、丙二醇、乙醇或甲醇的热交换流体。

2、基于低碳( $C_1-C_2$ )羧酸盐(甲酸盐、醋酸盐)或其混合物的水溶液

的热交换流体。

3、基于矿物油或合成油、矿物及合成皂或润滑脂的热交换流体、润滑剂或液压流体。

悬浮颗粒对大多数现有交换介质、润滑剂或润滑脂可提供储热量。

羧酸的碱金属盐是低毒，生物可降解的，而且对许多材料无侵蚀性。碱金属羧酸盐的另外的优点在于，它们与用作防冻剂的羧酸盐和用作含水二元醇基热交换流体中的防腐剂的羧酸盐是相同和/或匹配的。

### 实施例

参考以下实施例，对本发明进行更具体地描述。采用使已知数量的盐受到在 20-180℃ 之间控制的加热及冷却周期的处理方法，评价若干配方。

实施例	组合物
对照例 A	六水合氯化镁
对照例 B	六水合硝酸镁
本发明 1	辛酸钾
本发明 2	庚酸钾
本发明 3	辛酸钾(90%)/庚酸钾(10%)
本发明 4	丙酸钾
本发明 5	丙酸钠(30%)/甲酸钾(70%)
本发明 6	辛酸钾(70%)/庚酸钾(30%)
本发明 7	80 重量%的丙酸钾盐水溶液
本发明 8	丙酸钠(20%)/甲酸钾(20%)/庚酸钾(10%)/水(50%)

### 附图

这些图表明实施例配方的热转换曲线。更具体对它们描述于后。

### 发明公开

储热利用中羧酸盐的应用。

本发明的一个方面在于发现羧酸的碱金属盐及碱土金属盐具有的

储热容量可以使这些盐用于储热应用。为评价储热容量，使盐在预定温度范围内受到可控的加热及冷却周期的处理。例如，为评价可能的汽车应用，使已知数量的盐受到例如 20-180℃ 之间的可控的加热及冷却的周期处理。当加热达到熔点时，所测盐内的温度趋于保持恒定直至所有的盐被熔化。通过测定受到相同温度周期处理的盐与参照容器之间温差的方法，可以确定熔点。通过对随时间变化的温差积分的方法，可测定样品的潜热容量。同样，冷却达到凝固点时，所测盐内的温度趋向于保持恒定直至所有盐被固化。此外，可通过对随时间变化的温差积分的方法，估算样品的潜热容量(差示扫描量热法)。通过重复温度周期的方法，可评价储热盐的稳定性。

文献提供了有关某些已知储热盐的熔点及热容量的信息。例如，据报道，六水合氯化镁(对照例 A)熔点为 117℃ 及潜热容量为 165 KJ/kg。图 1 表明六水合氯化镁的实验曲线。温度周期重复五次。图 2 表明该温差对时间的关系。在图 3 中对温差按温度函数关系作图。根据这些曲线，可以导出熔点确实为 117℃。表明了固化时的过冷。在连续温度周期或系列中熔点的再现性良好。但注意到了热容量有某些降低，可能是该盐部分脱水的结果。对于六水合硝酸镁(对照例 B)，图 4 显示熔点及储热容量的更急剧位移。在此试验中，在第二及第三温度周期(系列 2 及 3)中储热容量有损失。对六水合硝酸镁样品的另外温度周期示于图 5 中。该盐的脱水进一步明显引起熔点及凝固点向较高温度的变化及位移。

羧酸盐提供稳定的储热性质。

令人惊奇地是，发现也可用作防腐剂的羧酸的碱金属盐的性能更稳定得多。例如，图 6 表明了对辛酸钾(本发明实施例 1)的五个连续温度周期。该盐熔点为 57℃。对利用庚酸钾的另一个实施例，示于图 7(本发明实施例 2)。庚酸钾的熔点为 61℃。

对于具体的储热应用，可调节羧酸盐的熔点。

可通过对碱金属羧酸盐的选择及混合比按具体应用调节熔点。例如，据发现，辛酸钾(90%)与庚酸钾(10%)(示于图 8 中的本发明实施例

3) 熔化温度约 48℃, 特别适合于低温储热。对于含水溶质, 这些羧酸盐或盐的组合表明均有极好的防腐蚀性质。此外, 它们与用作在乙二醇及丙二醇热交换流体及在水处理化学品中的防腐剂的羧酸盐是相同的并是完全匹配的。可以采用低碳( $C_1-C_2$ )羧酸盐金属盐及中碳( $C_3-C_5$ )羧酸盐金属盐, 或二者的组合, 作为储热盐。例如, 图 9(本发明实施例 4)表明了对于丙酸钾连续加热及冷却的周期, 其熔化温度为 79℃。发现图 10(本发明实施例 5)的 30%丙酸钠及 70%甲酸钾的混合物的熔化温度为 167℃。

润湿或水合的羧酸盐的储热性质易被恢复。

据发现, 从水合或润湿的羧酸盐开始, 可通过一个或更多个使其中水蒸发的温度周期, 易于获得稳定的储热性质。对于其熔化温度约 42℃的辛酸钾(70%)及庚酸钾(30%)的混合物, 这一点说明于图 11中(本发明实施例 6)---在第一加热周期中使水从湿样品中蒸发, 而潜热可已经在第一冷却期在约 45℃的凝固温度下被回收。这一点允许进行其中水被蒸发或加至储热盐中的热交换应用, 以例如有效取出过剩热量。

羧酸盐的盐水溶液具有储热容量。

羧酸盐的盐水溶液也可用作作为储热介质。例如, 图 12-14(本发明实施例 7)表示了对于 80 重量%丙酸钾的盐水溶液进行连续加热及冷却周期的不同曲线。与盐相反, 盐水溶液被装在密闭容器中, 不允许水分蒸发。在此试验中, 当加热周期被重新开始时, 由于该介质的高储热容量, 显然在较低温度范围内的相变是不完全的。硅油被用作为参照流体。

分散的羧酸盐对流体或皂提供储热容量

本发明的另一方面在于将具有储热容量的水合盐分散于传热流体中。例如, 图 15(本发明实施例 8)表明对 20%丙酸钠及 20%甲酸钾及 10%庚酸钾与 50%水的混合物进行连续加热及冷却周期与不添加庚酸钾的盐水溶液的比较。可清楚看出添加庚酸盐的效果。这一点对于图 16 中的曲线更加明显, 表明温度差与时间的函数关系。图 17 表明庚

酸钾的效果。也可清楚看出在大约 73℃ 下观察到的纯度酸钾的固化效果(图 7)。在其它流体中, 羧酸盐储热盐的分散会有相同效果。对二元醇基热交换流体可能会尤其如此。许多羧酸盐在二元醇与水中的溶解度有限, 因此, 它们可被分散在这些流体中, 以增加储热容量。同样, 这对于其它如基于矿物或合成油的润滑剂或液压流体的功能性产品和在矿物与合成皂或润滑脂中是可能的。

图1  
连续加热及冷却曲线  
——六水合氯化镁 ——参照物

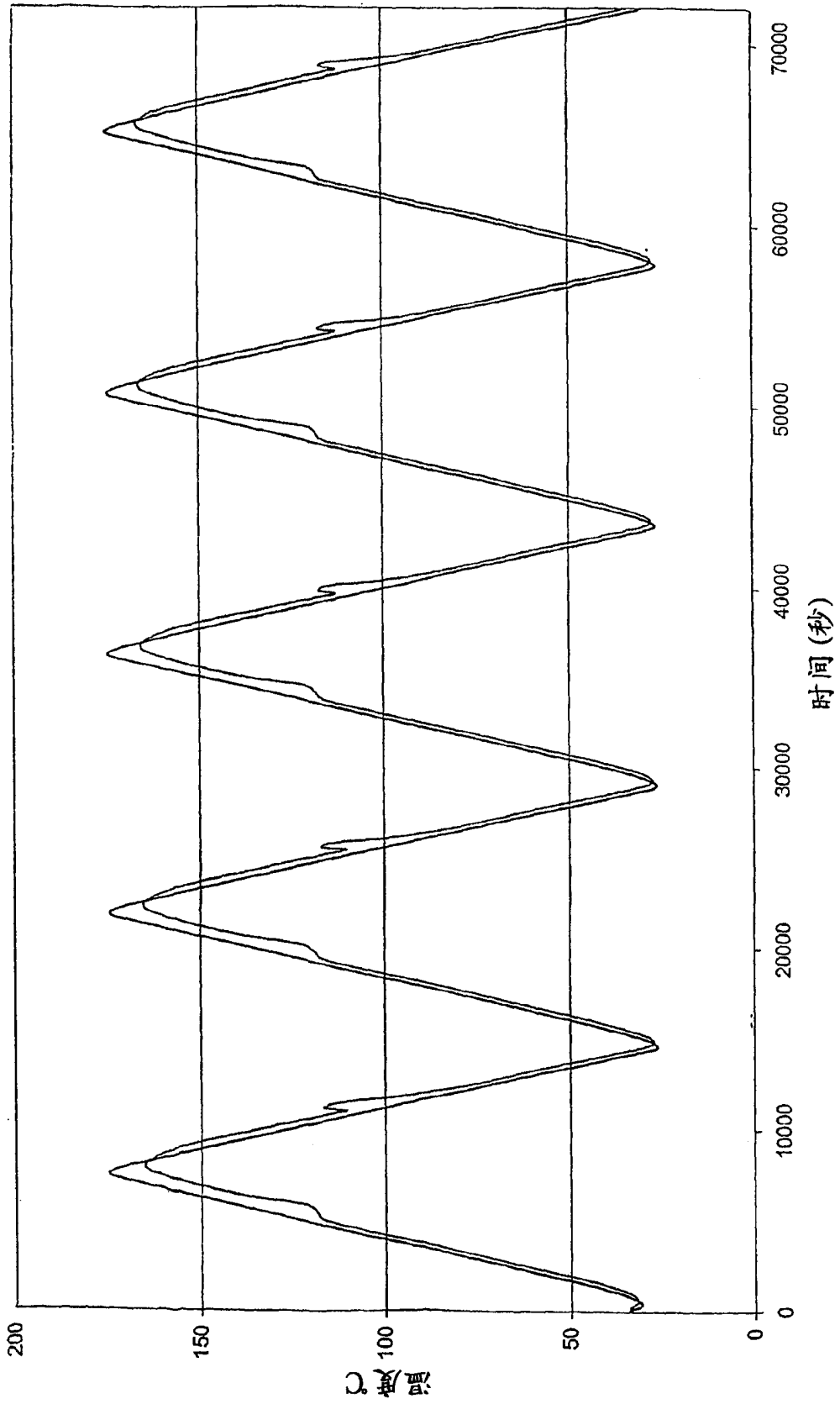


图 2  
温度差对时间的关系  
——六水合氯化镁 —— 参照物

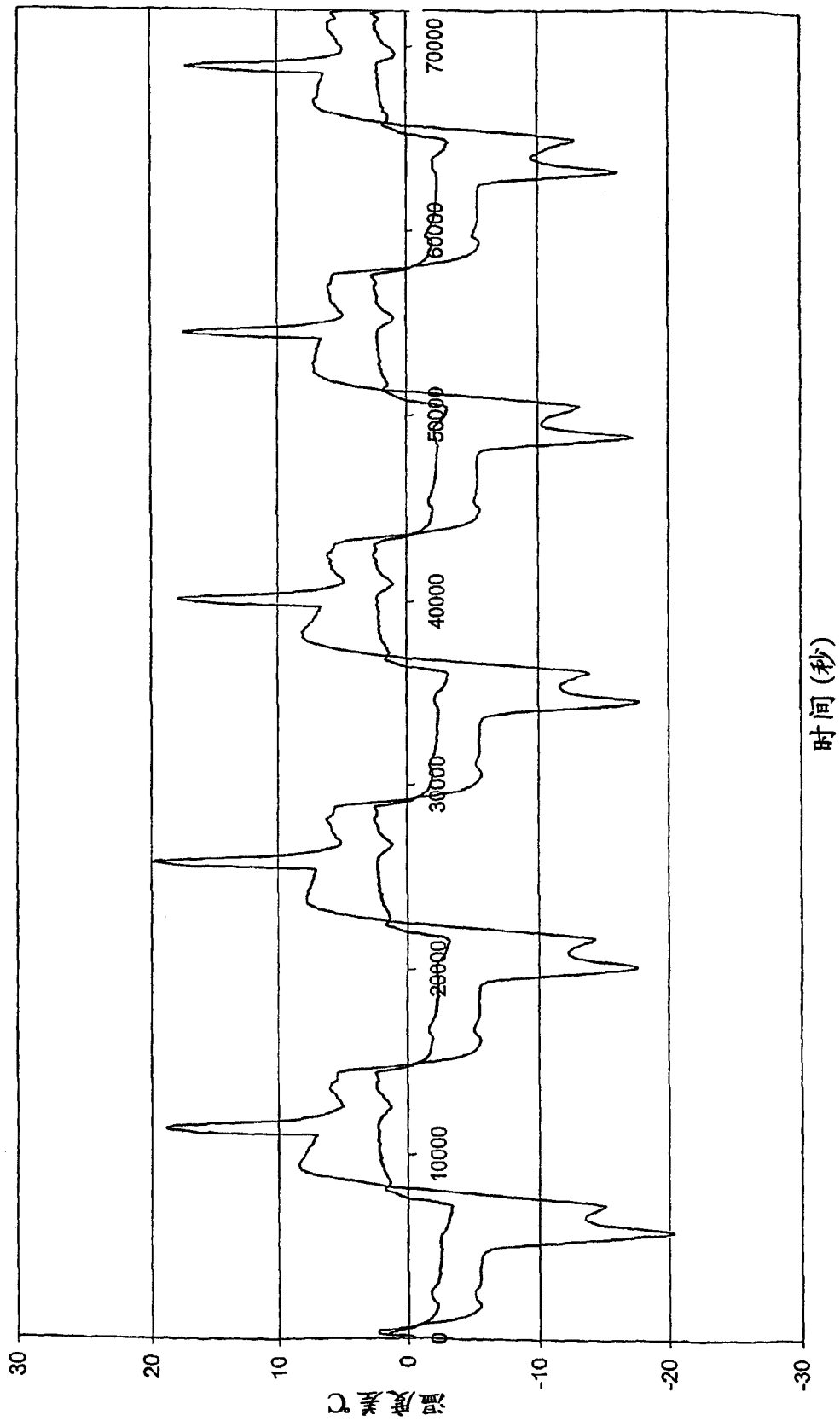


图 3

差示扫描量热曲线

— 六水合氯化镁 — 系列 2 — 系列 3 — 系列 4 — 系列 5

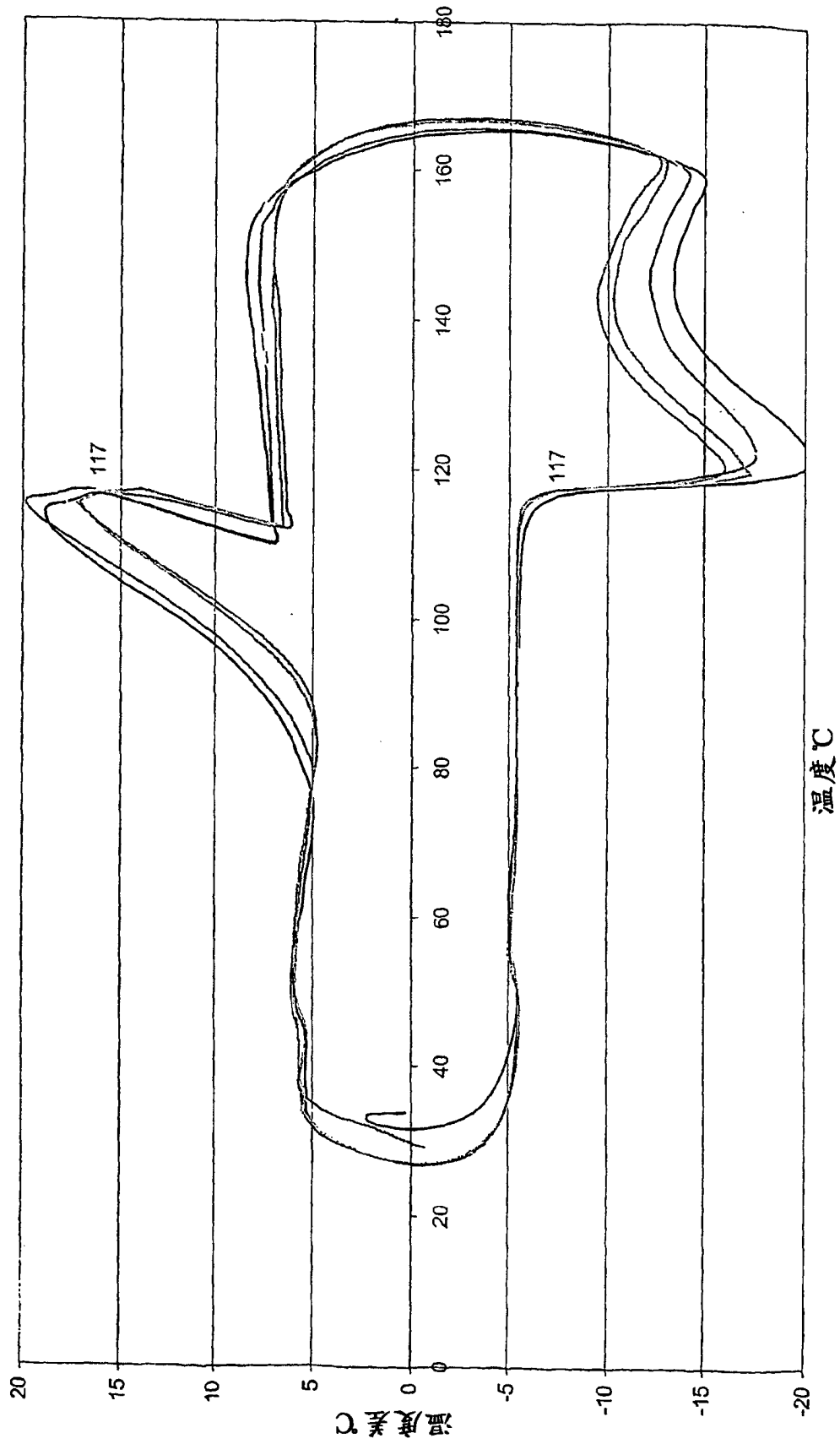


图 4

差示扫描量热曲线

— 六水合硝酸镁 — 系列2 — 系列3 — 系列4 — 系列5

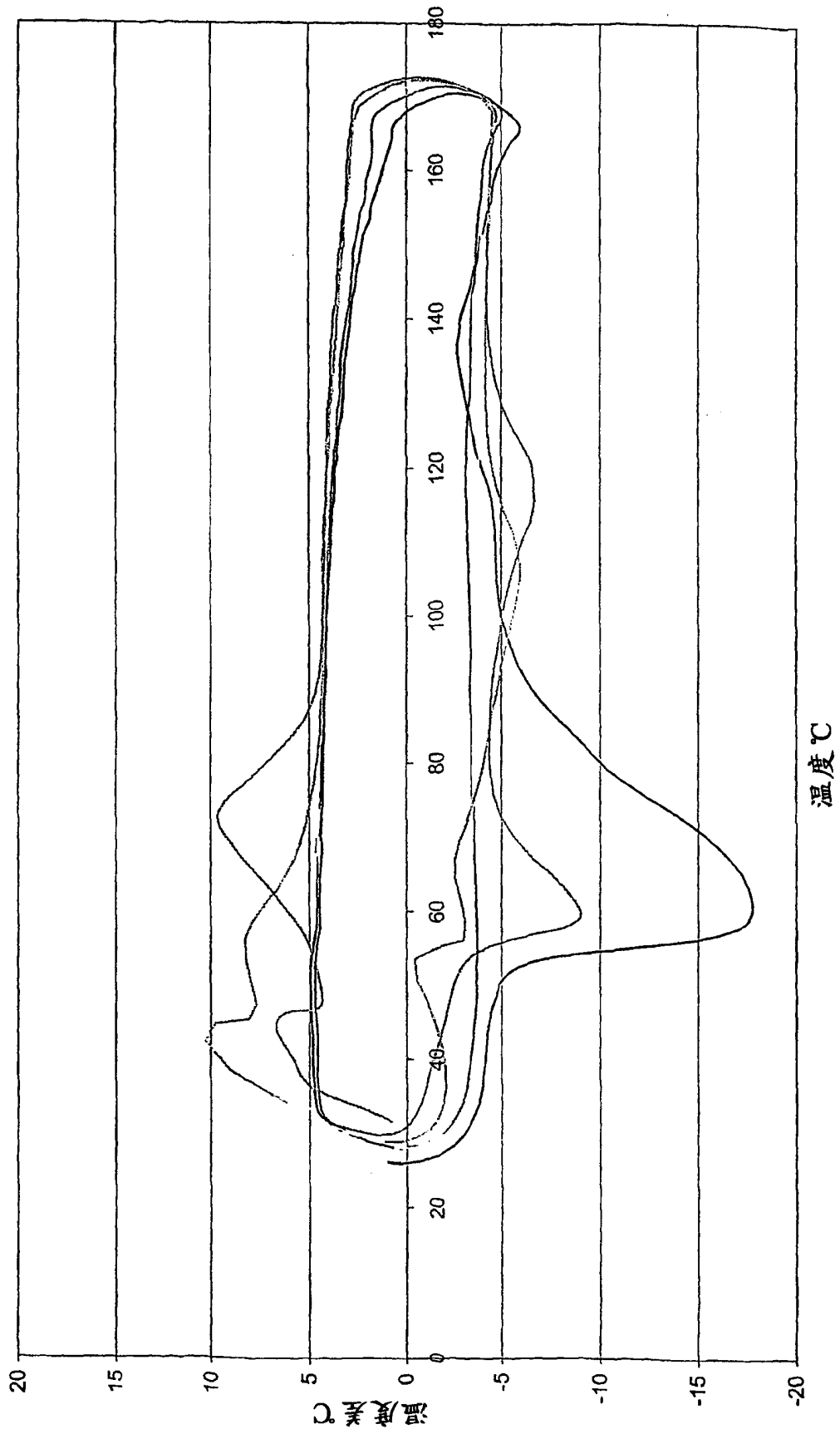


图 5

差示扫描量热曲线

— 六水合硝酸镁    — 系列 2    — 系列 3    — 系列 4    — 系列 5

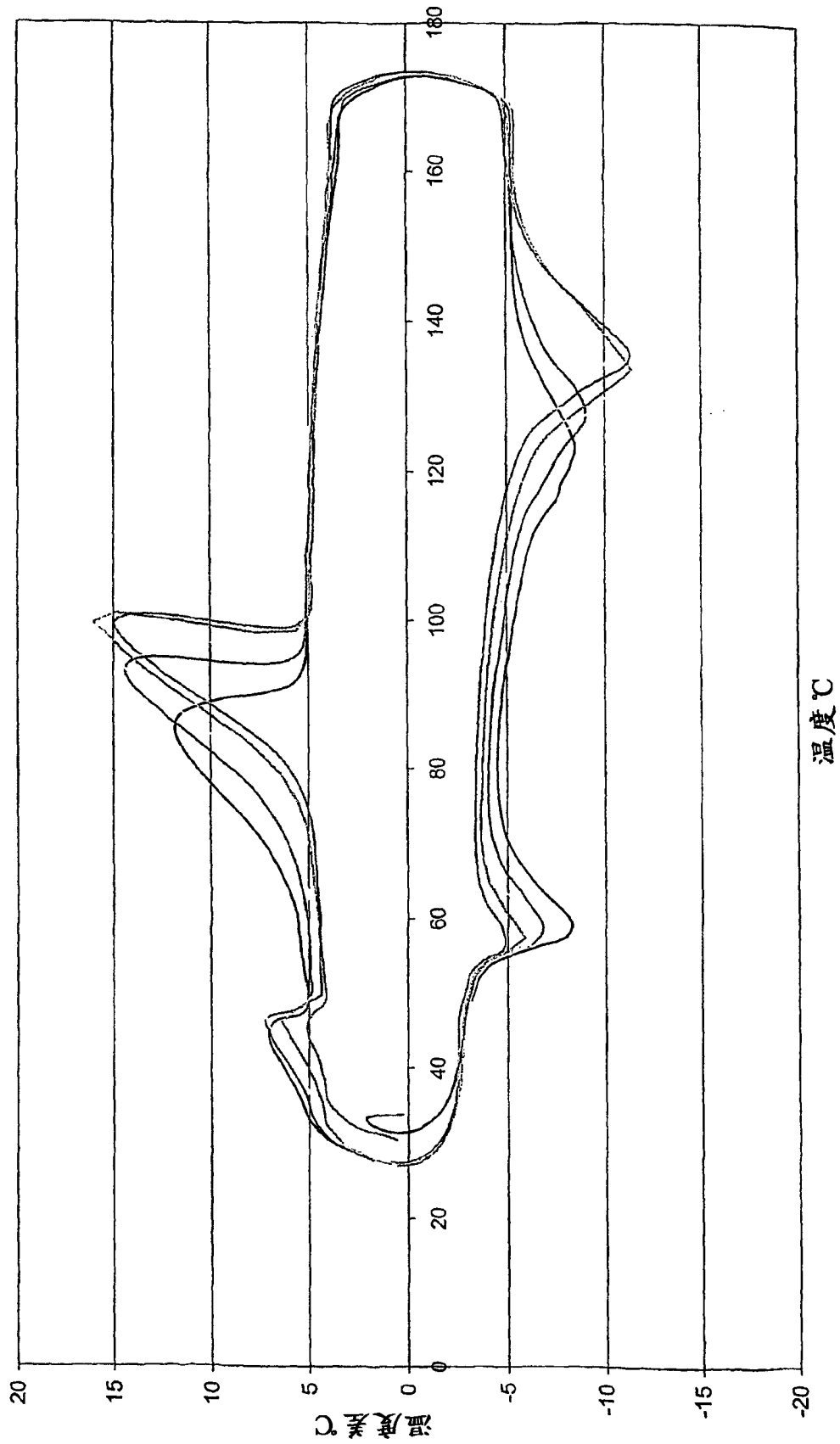


图6

差示扫描量热曲线

— 辛酸钾 — 系列2 — 系列3 — 系列4 — 系列5

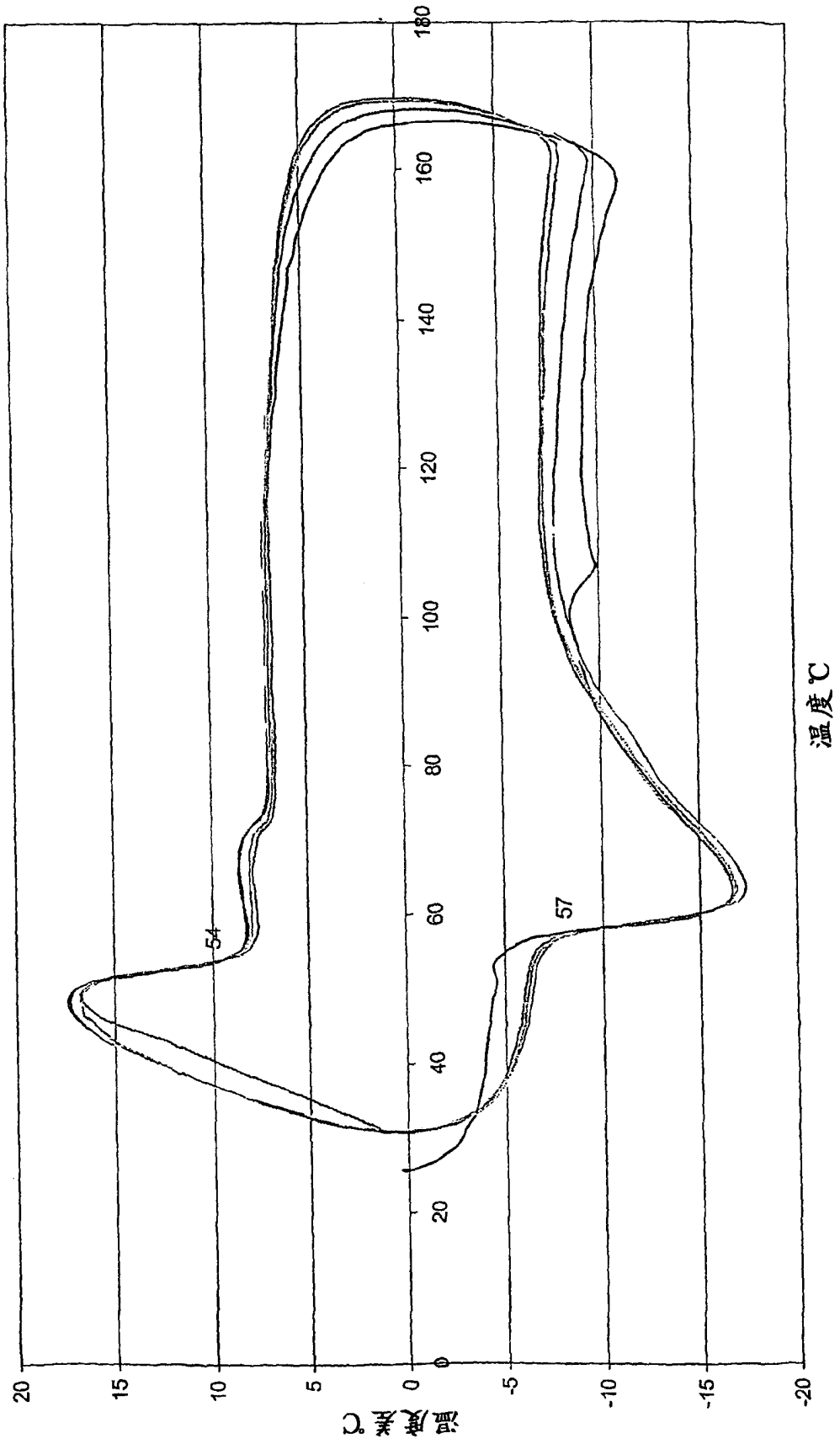


图7

差示扫描量热曲线

— 庚酸钾-A2000-0110 — 系列2    — 系列3 — 系列4 — 系列5

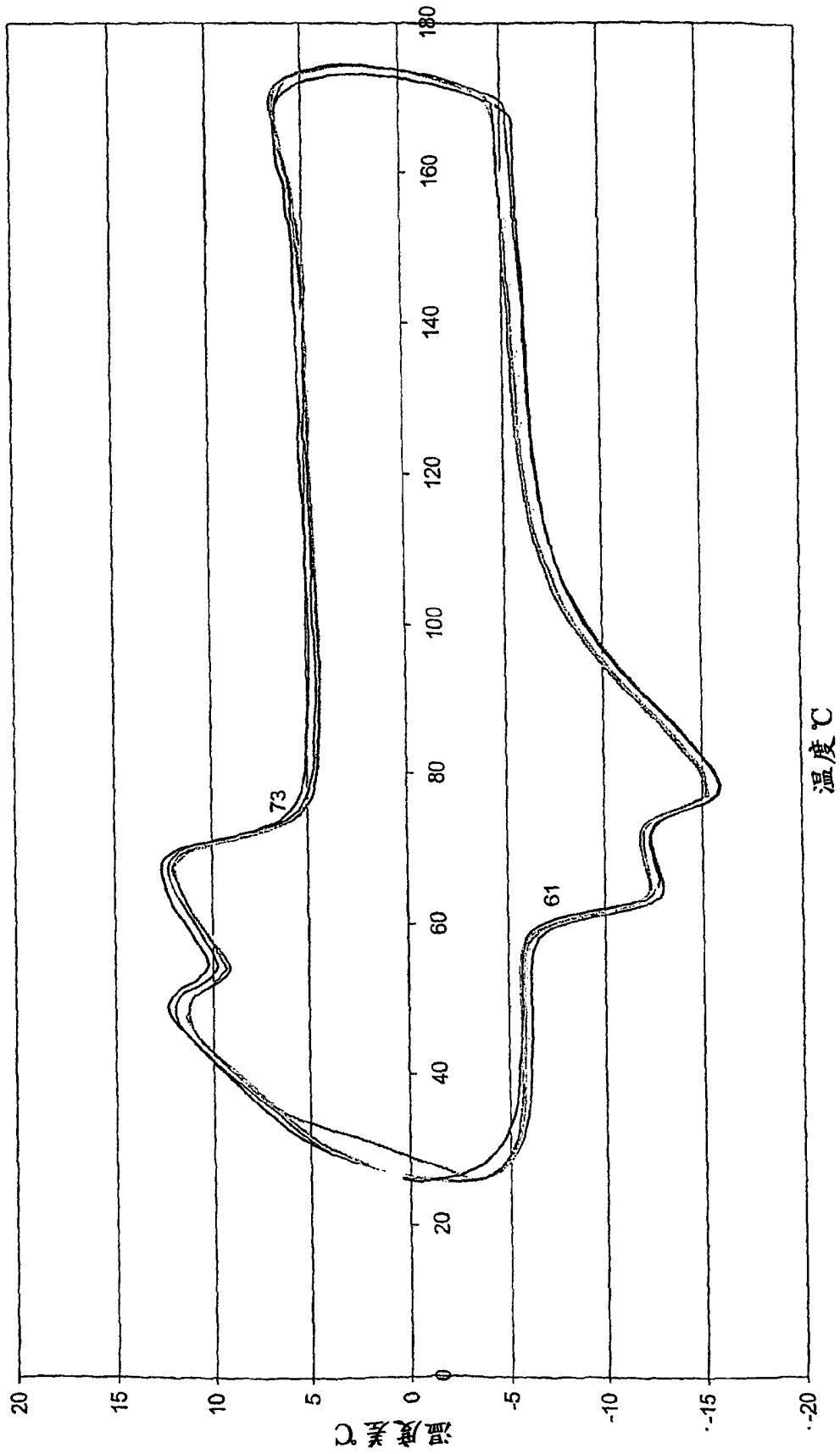


图 8

差示扫描量热曲线

—庚酸钾/辛酸钾 10/90 —系列2 系列3 —系列4 —系列5

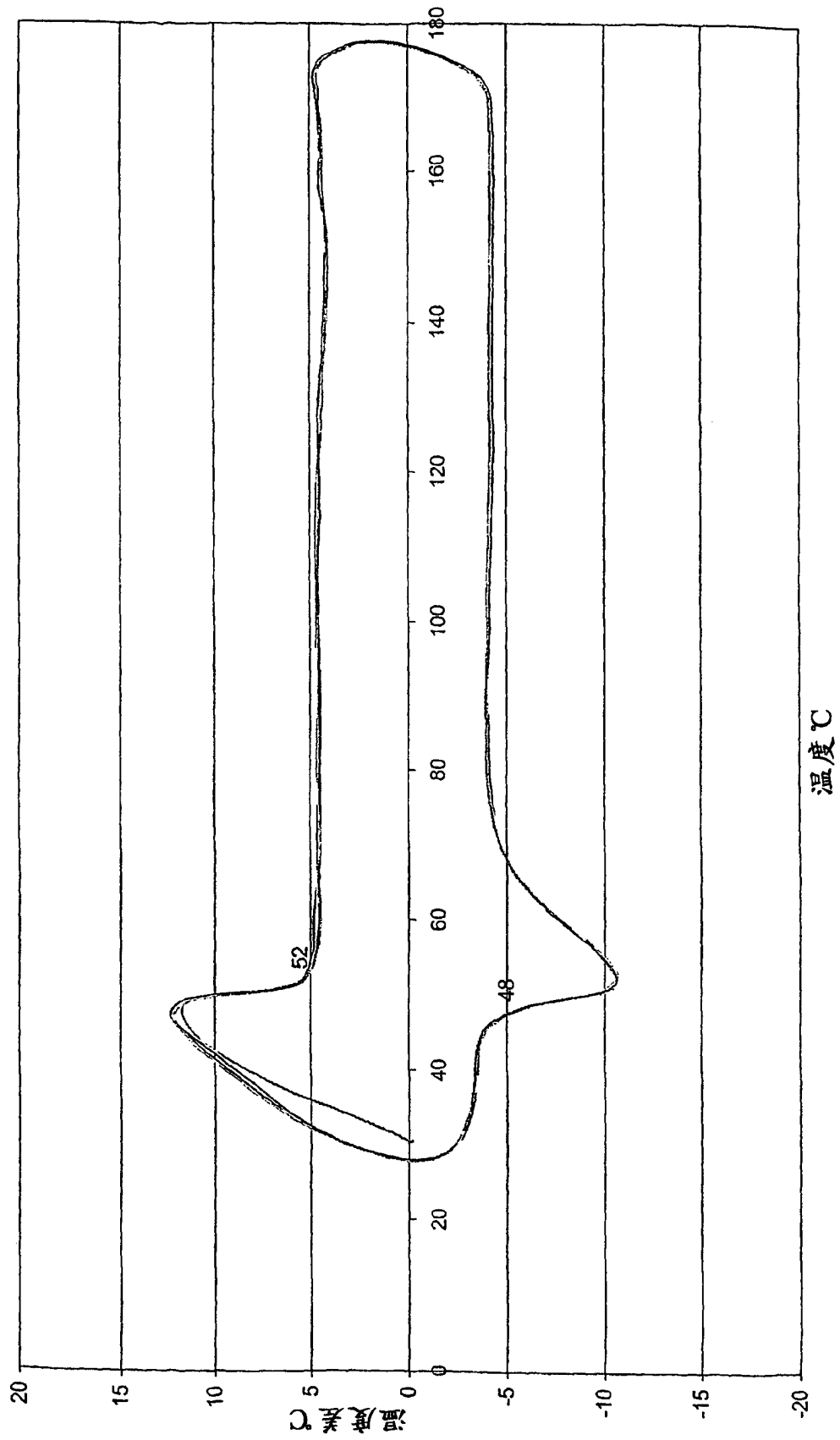


图9

差示扫描量热曲线

— 丙酸钾 系列2 系列3 — 系列4 — 系列5

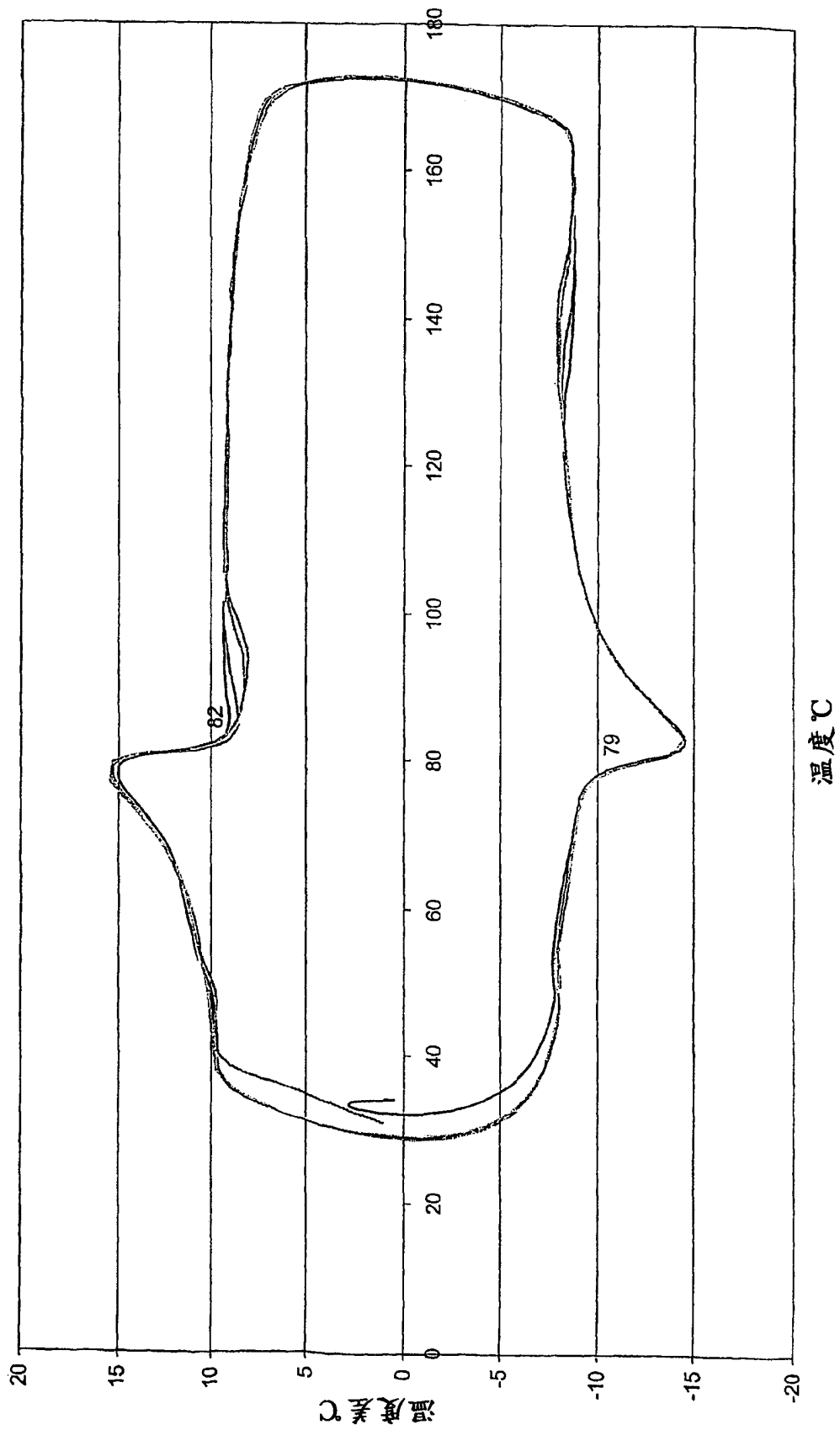


图 10

差示扫描量热曲线

—丙酸钠/甲酸钾 30/70—系列2 系列3—系列4—系列5

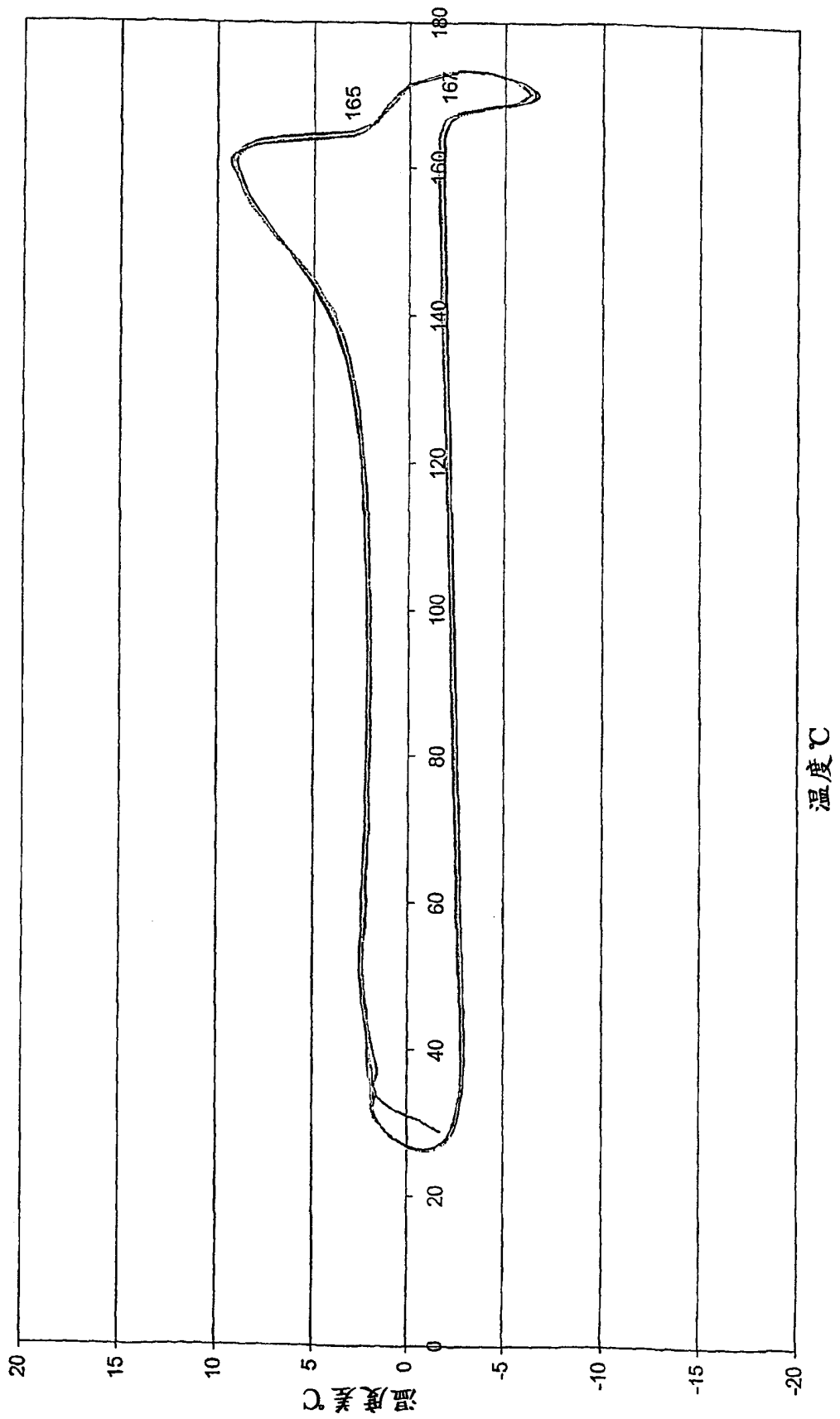


图 11

差示扫描量热曲线

— 庚酸钾/辛酸钾 30/70 — 系列 2 — 系列 3 — 系列 4 — 系列 5

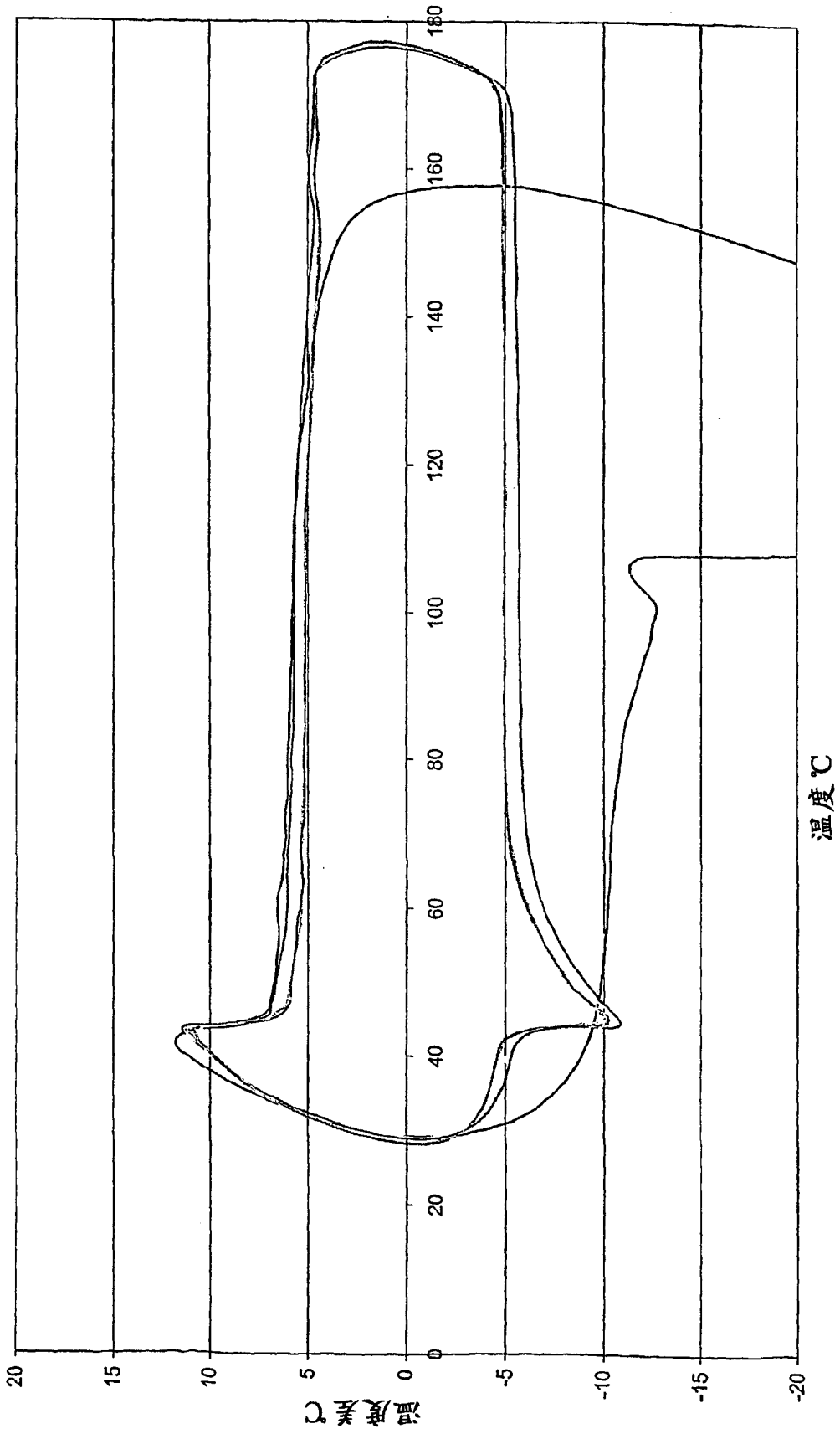


图12

连续加热及冷却曲线

— 参照物 — 丙酸钾 80%重量盐水 — 硅油

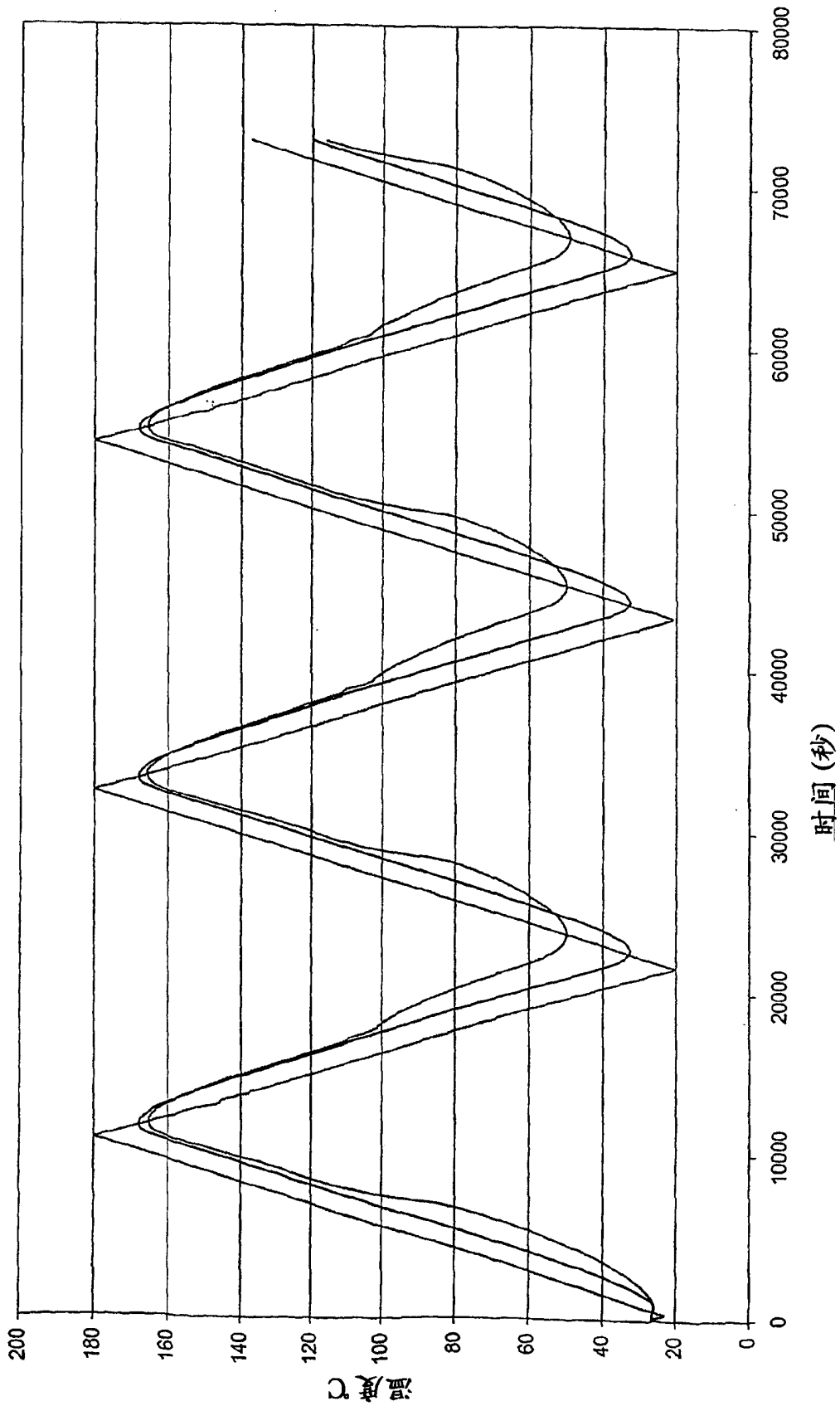


图13

温度差对时间的关系

—丙酸钾-80%重量盐水—硅油

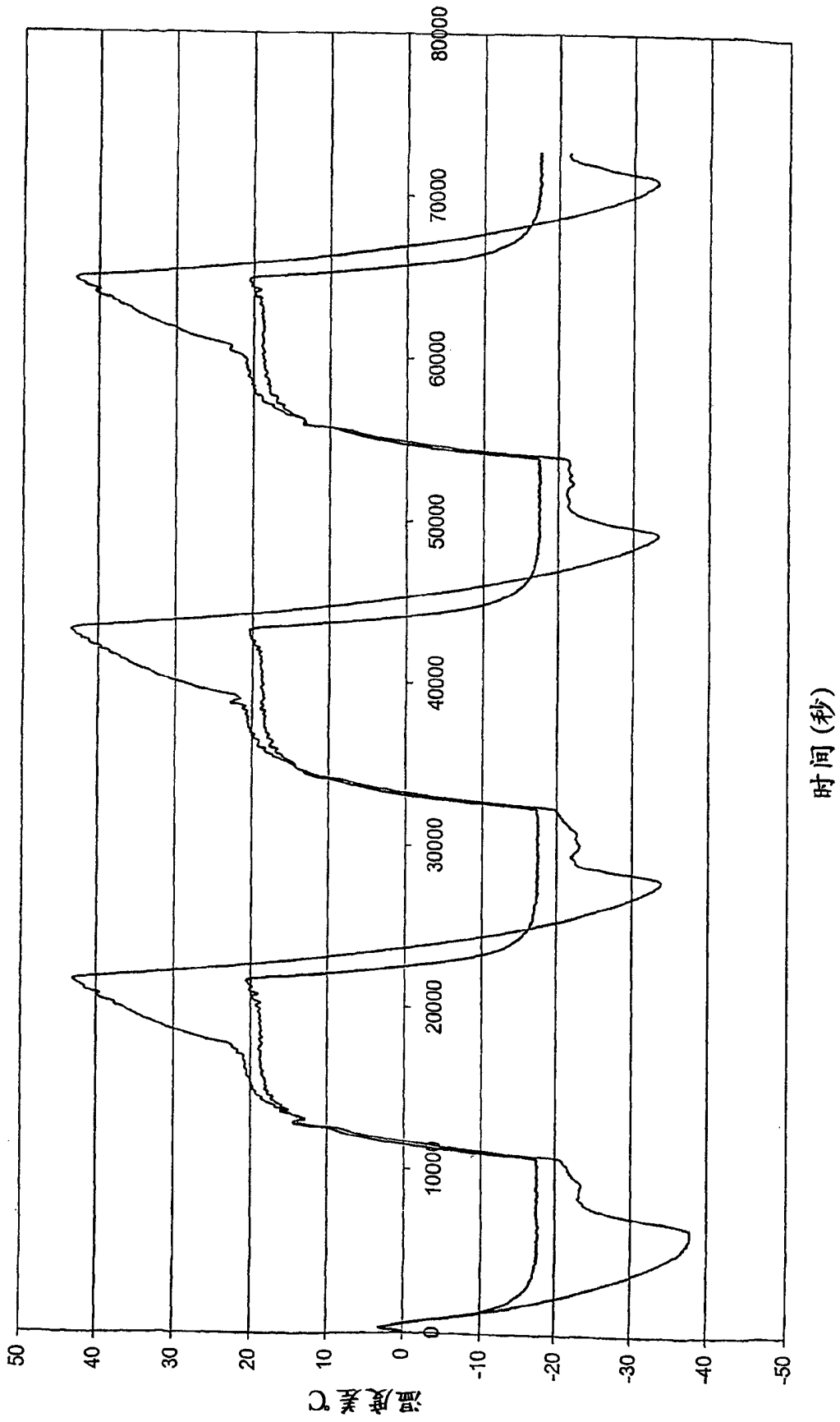
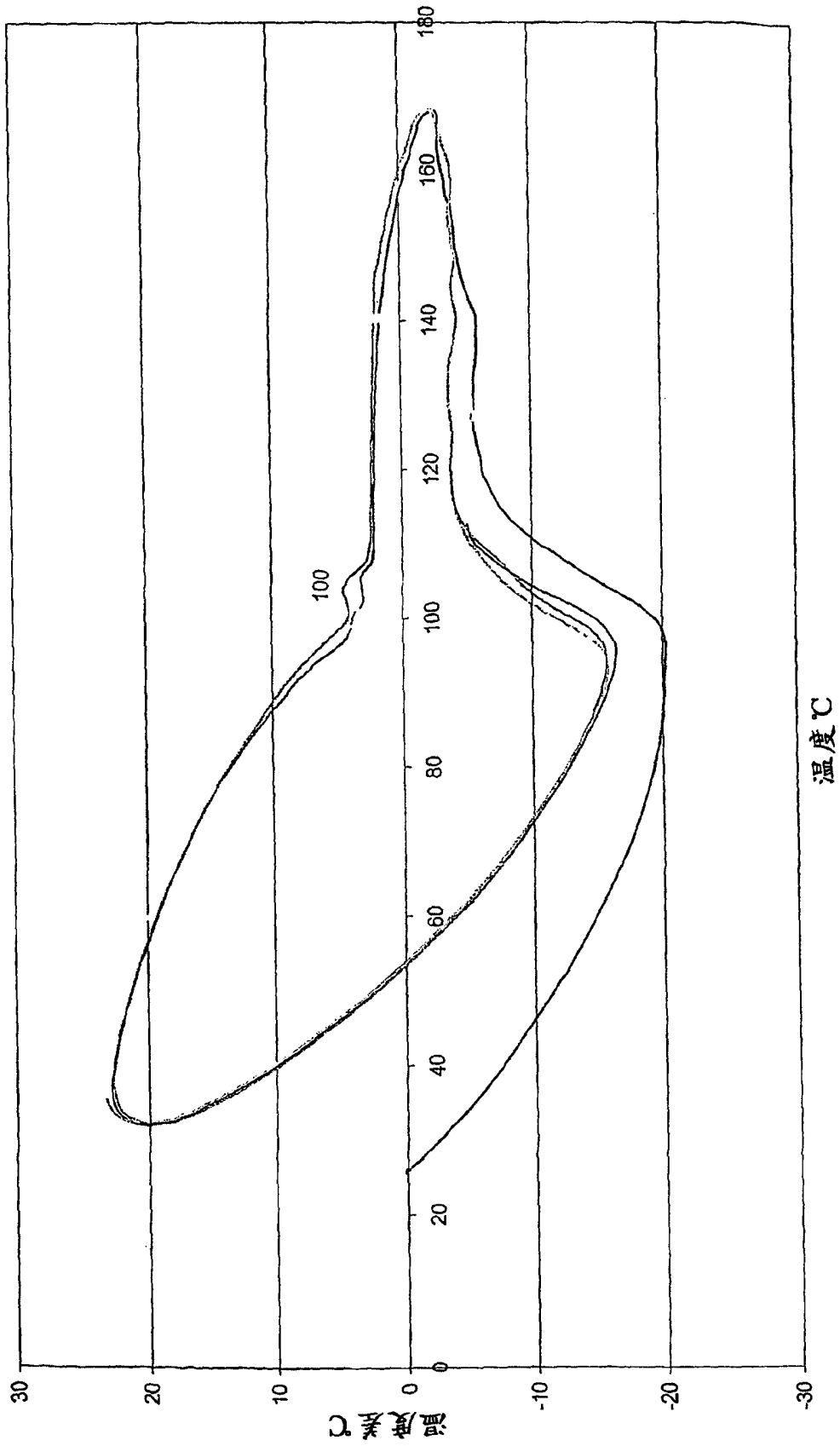


图 14

差示扫描量热曲线

—丙酸钾-80%重量盐水—系列2 —系列3 —系列4—系列5



### 图15

连续加热及冷却曲线

- 参照物-气候室
- 20%重量丙酸钠-20%重量甲酸钾-60%水-参照物
- 20%重量丙酸钠-20%重量甲酸钾-10%重量疲酸钾-50%水

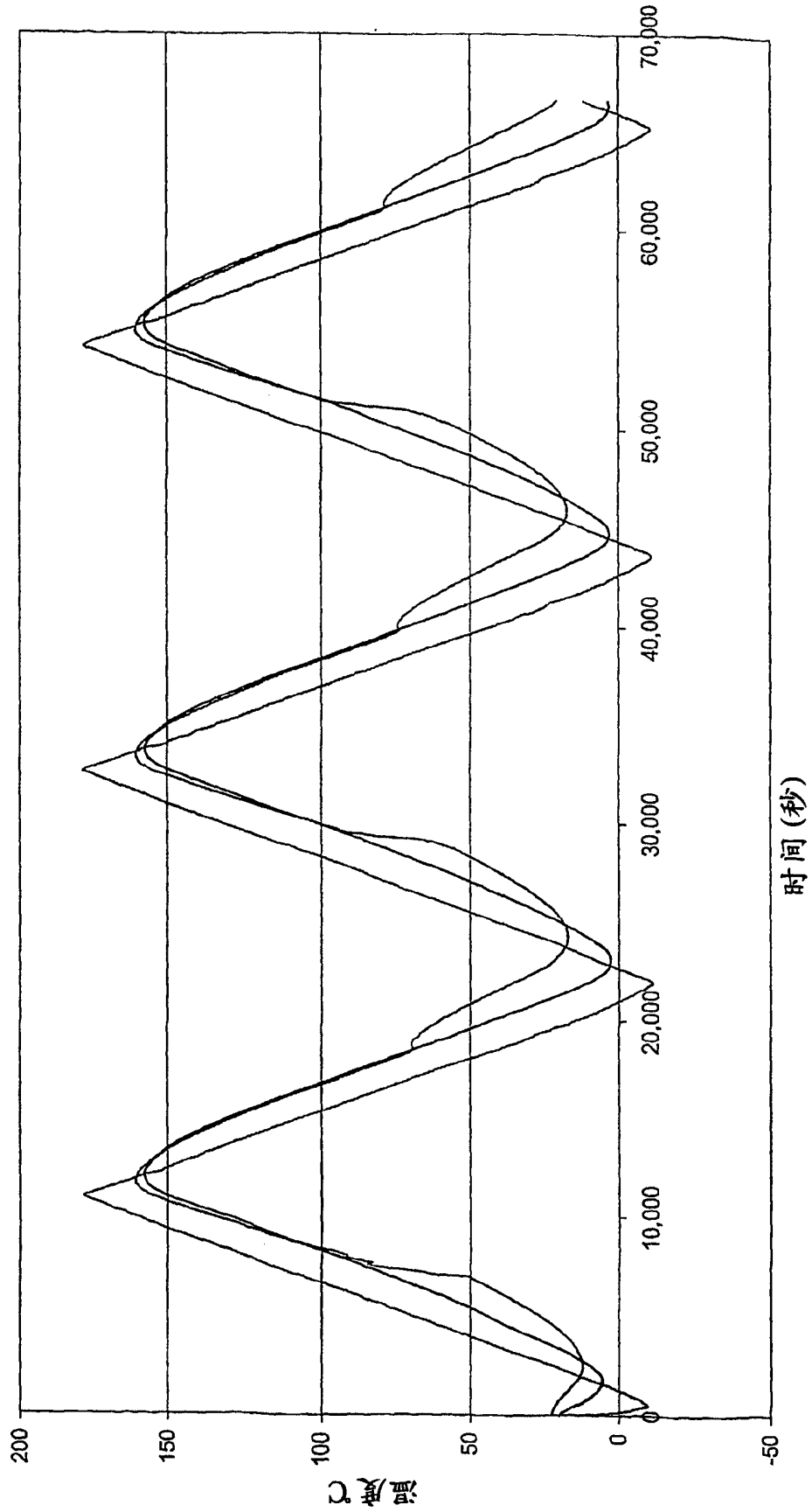


图 16

温度差对时间的关系

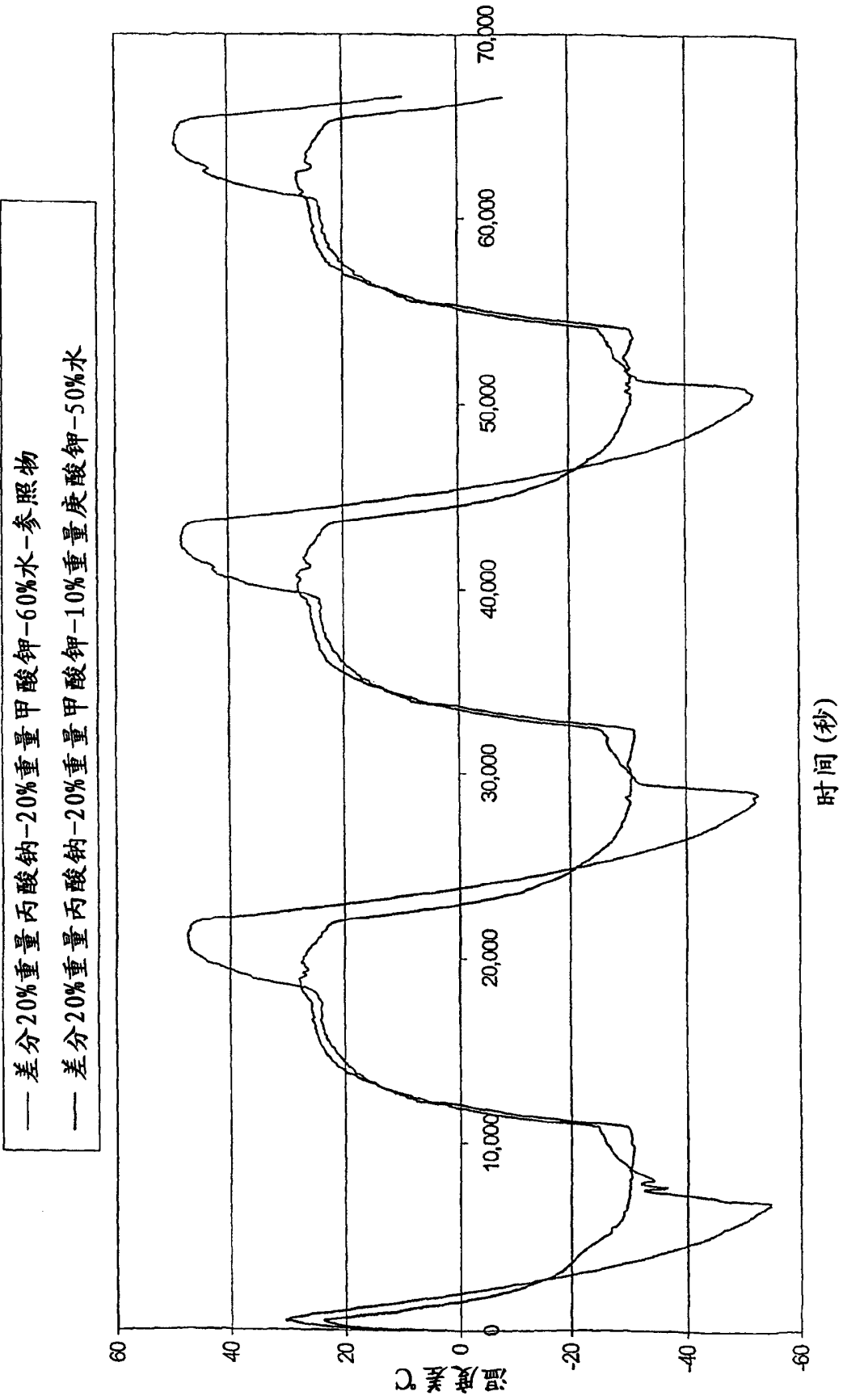


图17  
差示扫描量热曲线  
添加庚酸钾的影响

