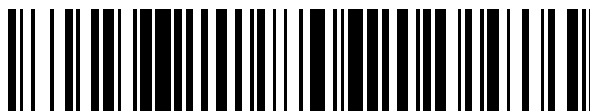


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 852**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2019 PCT/IB2019/058478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2020 WO20070708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2019 E 19795651 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.01.2022 EP 3861086**

54 Título: **Mezcla inerte y uso de la misma como un material de cambio de fase**

30 Prioridad:

05.10.2018 IT 201800009211

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

10.05.2022

73 Titular/es:

**GROPPALLI S.R.L. (100.0%)
Località Pilastro Frazione Gragnanino
29010 Gragnano, IT**

72 Inventor/es:

**NEGRISOLO, FRANCESCO y
GROPPALLI, LUCIANO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 909 852 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

Mezcla inerte y uso de la misma como un material de cambio de fase

Campo de la invención

5 Las tecnologías de almacenamiento de energía térmica hacen posible almacenar energía procedente de una fuente externa (por ejemplo, energía solar, pero también energía térmica residual de un proceso productivo) para poder emplearla, incluso cuando la propia fuente no está disponible bien para generar energía eléctrica o simplemente como un medio de calefacción o refrigeración.

En los últimos años se han propuesto diversos dispositivos que pueden almacenar energía a través de procesos de intercambio de calor.

10 La invención se refiere a una mezcla inerte y el uso de la misma para el almacenamiento de energía térmica.

Antecedentes

15 Las tecnologías de almacenamiento de energía térmica responden a la necesidad de permitir el almacenamiento de energía de una fuente térmica externa para que se pueda emplear después bien en procesos de conversión a energía eléctrica o bien en procesos térmicos como un medio de calefacción o refrigeración, incluso cuando la fuente externa no está disponible.

Estas tecnologías se emplean, por ejemplo, en centrales térmicas solares para almacenar energía térmica de la radiación solar y hoy en día representan uno de los sistemas con los que se han realizado esfuerzos para reducir la dependencia energética de nuestra sociedad de los recursos tradicionales no renovables, tales como los combustibles fósiles.

20 En los últimos años se han propuesto varios sistemas para almacenar energía térmica. En general, la estrategia utilizada se basa en el uso de un medio de almacenamiento que almacena la energía térmica adquirida durante las horas de disponibilidad de la fuente externa y después pone a disposición la energía durante las horas en que la propia fuente ya no es capaz de suministrarla.

25 Entre los principales sistemas de almacenamiento de energía térmica, están aquellos que almacenan energía térmica mediante el calentamiento o el enfriamiento de un material de almacenamiento del que, posteriormente, se puede recuperar la energía almacenada mediante intercambio de calor, para calentar o enfriar o producir energía eléctrica.

30 Entre los materiales de almacenamiento de energía térmica más estudiados y empleados en los últimos años, están los materiales de cambio de fase ("PCM", de sus siglas en inglés), que emplean un proceso de cambio de fase del material para almacenar energía térmica. El cambio de fase tiene lugar en diferentes intervalos bien definidos de temperatura y presión para los diferentes tipos de materiales. En la práctica, se eligen PCMs cuyo cambio de fase está en intervalos de temperatura adecuados para la aplicación en cuestión.

Los materiales de cambio de fase que más se estudian actualmente son en general atribuibles a cinco categorías distintas: la de materiales parafínicos, la de ácidos grasos y ésteres, la de sales hidratadas, la de mezclas eutécticas de sales y la de polioles.

35 Con respecto a los materiales que almacenan energía térmica en ausencia de transición de fase y, por tanto, con aumento de temperatura ("energía sensible"), los materiales de cambio de fase tienen la ventaja de permitir, para el mismo volumen empleado, el almacenamiento de una cantidad de energía térmica generalmente mayor, así como la posibilidad de hacer disponible dicha energía a valores de temperatura bien definidos, en condiciones sustancialmente isotérmicas, haciendo así más eficientes los sistemas para reutilizar dicha energía.

40 Por otro lado, los materiales de cambio de fase conocidos actualmente del tipo mencionado anteriormente pueden tener algunas limitaciones tecnológicas y funcionales. En particular, los materiales parafínicos de cambio de fase tienen generalmente una baja conductividad térmica y, por tanto, en algunos usos es necesario recurrir a adiciones y/o disoluciones que pueden reducir su eficiencia y aumentar los costes de uso. También tienen una cinética de cristalización lenta y una inflamabilidad moderada. Por otro lado, las sales hidratadas tienen una conductividad térmica generalmente mayor que los materiales parafínicos y energías de transición de fase altas, pero tienen la desventaja de ser en muchos casos agresivos químicamente para los componentes metálicos de los dispositivos en los que se emplean y no ser ya muy estables después de algunos ciclos de uso debido a la aparición de fenómenos de segregación de fases, que requieren la adición de aditivos que, sin embargo, pueden reducir la capacidad de almacenamiento de energía del material.

50 En cambio, los materiales de cambio de fase basados en ácidos grasos y ésteres tienen una alta energía de fusión pero una conductividad térmica generalmente baja y son inestables a altas temperaturas y moderadamente inflamables y corrosivos.

La transición de fase de las mezclas eutécticas de sales es a temperaturas superiores a las previstas por el material de la presente patente y no se pueden emplear en las aplicaciones previstas.

Finalmente, los polioles tienen una alta capacidad térmica pero pueden estar sujetos a fenómenos de subenfriamiento significativos, que conducen a una desviación entre la temperatura de cambio de fase durante el calentamiento (en la que el material almacena energía térmica) y la temperatura de cambio de fase durante el enfriamiento (en la que el material devuelve la energía térmica). La Patente US5785885 describe una composición de almacenamiento de calor que comprende un alcohol del azúcar y un inhibidor de superenfriamiento.

El objetivo principal de la presente invención es, por tanto, identificar un nuevo tipo de materiales capaces de reducir y/o solucionar los inconvenientes mencionados anteriormente.

Compendio de la invención

De acuerdo con la presente invención, el solicitante ha encontrado sorprendentemente que estas características deseadas se pueden conseguir proporcionando una mezcla inerte que comprende al menos un poliol identificado adecuadamente y al menos una sal identificada adecuadamente, en donde la relación molar de al menos un poliol para la al menos única sal inorgánica se mantiene dentro de un intervalo específico.

Por tanto, en un primer aspecto de la misma, la presente invención se refiere a una mezcla inerte que comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, xilitol, dulcitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol;
- al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato; y
- al menos un agente de nucleación seleccionado del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal, y carburo de silicio;

en donde:

- la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50; y
- el al menos único agente de nucleación se presenta en forma de partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 1 a 50 micrómetros, medido mediante el método de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 (E).

De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que al proporcionar tal mezcla inerte, en la que al menos un poliol como se define en la presente memoria y al menos una sal soluble en dicho poliol como se define en la presente memoria, se presentan en un intervalo específico de relaciones molares en presencia de al menos un agente de nucleación, es posible obtener un material inerte capaz de reducir y/o solucionar los inconvenientes de los materiales de cambio de fase tradicionales mencionados anteriormente. De hecho, la mezcla inerte tiene una amplia ventana de temperatura de uso, de -40°C a 200°C, una alta energía de cambio de fase, en particular una energía de cambio de fase mayor que el poliol en solitario, así como una alta conductividad térmica, alta estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento significativos.

De hecho, el solicitante ha encontrado sorprendentemente que el uso combinado de al menos una sal soluble en dicho poliol y de al menos un agente de nucleación hace posible actuar sinérgicamente y modificar las propiedades térmicas del poliol para mejorarlas, al menos al mismo tiempo garantizándoles estabilidad en el tiempo lo que permite obtener un material de cambio de fase con características mejoradas respecto a los materiales tradicionales.

En un aspecto preferido de la invención, la mezcla inerte según la presente invención comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, dulcitol, sorbitol, maltitol, e inositol; y
- al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato;

en donde la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 60:40.

Ventajosamente, tal mezcla tiene una alta energía de cambio de fase, alta estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento significativos en un intervalo de temperatura comprendido entre 45°C a 200°C. Esto hace que dicha mezcla sea especialmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica en el sector de la producción de energía eléctrica y producción de vapor.

En otro aspecto preferido de la invención, la mezcla inerte según la presente invención comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol, ribitol, maltitol, inositol; y
- al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato;

en donde la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50.

- 10 Ventajosamente, tal mezcla tiene una alta energía de cambio de fase, alta conductividad térmica y alta estabilidad química en un intervalo de temperatura comprendido entre -40°C y 45°C. Esto hace que la mezcla sea particularmente adecuada para almacenar energía térmica en los sectores de la construcción y la climatización o como almacenamiento de unidades de refrigeración para aparatos de refrigeración/climatización.

- 15 En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso de la mezcla inerte según la presente invención para almacenar energía térmica.

De hecho, gracias a las propiedades mencionadas anteriormente, la mezcla inerte según la presente invención se puede emplear eficazmente para almacenar energía térmica.

En una realización preferida de dicho aspecto, la presente invención se refiere al uso de la mezcla inerte según la presente invención como un material de cambio de fase.

- 20 De hecho, gracias a la combinación específica de los componentes de la misma, la mezcla inerte según la presente invención tiene al menos una transición de fase en una ventana de temperaturas empleada normalmente en los dispositivos de almacenamiento de energía térmica, lo que hace que el empleo de la misma como material de cambio de fase sea particularmente ventajoso. Ventajosamente, la mezcla inerte según la presente invención tiene al menos una transición de fase en el intervalo de temperatura de -40°C a 200°C.

25 **Breve descripción de los dibujos**

En los dibujos:

- La Figura 1 muestra la traza calorimétrica en la fase de calentamiento y en la fase de enfriamiento de la mezcla inerte según el Ejemplo 1;
- La Figura 2 muestra la traza calorimétrica en la fase de calentamiento y en la fase de enfriamiento de la mezcla inerte según el Ejemplo 2;
- La Figura 3 muestra la traza calorimétrica en la fase de calentamiento y en la fase de enfriamiento de la mezcla inerte según el Ejemplo 3; y
- La Figura 4 es una vista esquemática de un módulo de almacenamiento de energía térmica que funciona con una mezcla según la invención;
- La Figura 5 es una vista esquemática de un dispositivo de almacenamiento de energía térmica que comprende una pluralidad de módulos de almacenamiento de energía según la invención; y
- La Figura 6 es una vista esquemática de una central que comprende un dispositivo de almacenamiento de energía térmica según la invención.

Descripción detallada de la invención

- 40 La presente invención puede tener, en uno o más de sus aspectos, una o más de las características preferidas que se establecen a continuación, las cuales se pueden combinar como se desee entre ellas según los requisitos de la aplicación.

Dentro del alcance de la presente invención se ha identificado un nuevo tipo de material cuyas características energéticas ligadas a un cambio de fase, hacen que su uso sea particularmente eficaz como material de cambio de fase, en particular para aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía térmica.

- 45 Por tanto, en un primer aspecto de la misma, la presente invención se refiere a una mezcla inerte que comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, xilitol, dulcitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol;

- al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato; y

- 5 - al menos un agente de nucleación seleccionado del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal, y carburo de silicio;

en donde:

- la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50; y

- 10 - el al menos único agente de nucleación se presenta en forma de partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 1 a 50 micrómetros, medido mediante el método de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 (E).

En la presente invención cuando se emplea la definición:

- "Mezcla inerte" significa una mezcla que, en sus condiciones normales de uso, no da lugar a reacciones químicas entre sus componentes;

- 15 - "Condiciones normales de uso" significa una ventana de temperaturas en el intervalo de Temperatura de cambio de fase -40°C a una Temperatura de cambio de fase 200°C;

- "Sal inorgánica" significa un compuesto iónico que comprende uno o más cationes mono o polivalentes y uno o más aniones mono o polivalentes, en el que dichos cationes y aniones son ambos de naturaleza inorgánica; y

- 20 - "Sal inorgánica soluble en dicho poliol" significa una sal inorgánica capaz de formar con dicho poliol, cuando se añade a al menos un poliol según la presente invención en una cantidad de al menos 2% en peso con respecto a la suma del peso de sal y poliol, una mezcla fundida en fase homogénea, después de calentar hasta una temperatura al menos igual a la temperatura de fusión de dicha mezcla.

Sin pretender por ello vincularse a una teoría específica, se cree que gracias a la interacción física específica entre los tipos de componentes de la mezcla según la presente invención, se obtiene un material provisto de características de ventana de usabilidad, energía de cambio de fase, conductividad térmica, estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento significativos, que hacen que el uso de la misma sea particularmente eficaz como material de cambio de fase y en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía térmica, por ejemplo, para procesos de calentamiento y enfriamiento incluso a temperaturas bajo cero grados centígrados.

- 30 En particular, el solicitante sorprendentemente ha encontrado, de hecho, que el uso combinado de al menos una sal soluble en dicho poliol y al menos un agente de nucleación hace posible actuar sinérgicamente y modificar las propiedades térmicas del poliol para mejorarlas, al mismo tiempo que garantiza una estabilidad en el tiempo que permite obtener un material de cambio de fase con características mejoradas con respecto a los materiales tradicionales.

- 35 La mezcla inerte según la presente invención comprende al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, xilitol, dulcitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol.

Preferiblemente, el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, e inositol. Más preferiblemente, el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en glicerol, pentaeritritol, eritritol, y manitol. Incluso más preferiblemente, el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en eritritol, y manitol.

- 40 En una realización preferida, el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, dulcitol, sorbitol, maltitol, e inositol. Más preferiblemente, cuando el al menos único poliol se selecciona de dicho grupo, la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 60:40.

- 45 Esto hace que dicha mezcla inerte sea particularmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica en el sector de la producción de energía eléctrica y producción de vapor, teniendo ventajosamente la misma elevada energía de cambio de fase, alta estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento en una ventana de temperatura comprendida entre 45°C y 200°C.

- 50 En una realización preferida, el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol, ribitol, maltitol, inositol. Más preferiblemente, cuando el al menos único poliol se selecciona de dicho grupo, la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50.

Esto hace que dicha mezcla sea particularmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica en los sectores de la construcción y la climatización o como almacenamiento de unidades de refrigeración para dispositivos

de refrigeración/climatización, teniendo ventajosamente la misma energía alta de cambio de fase, alta conductividad térmica, alta estabilidad química en una ventana de temperatura comprendida entre -40°C y 45°C.

- 5 La mezcla inerte según la presente invención comprende al menos una sal inorgánica soluble en al menos un poliol según la invención, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato.

Preferiblemente, el al menos único metal se selecciona del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, y cobre. Más preferiblemente, el al menos único metal se selecciona del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, y hierro.

- 10 Preferiblemente, en la mezcla inerte según la presente invención, el anión de al menos una sal inorgánica soluble en al menos un poliol según la invención se selecciona del grupo que consiste en: un haluro, y un sulfato, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en: un haluro.

- 15 En una realización preferida particularmente, la al menos única sal inorgánica es un cloruro o un sulfato de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio. Ejemplos de dicha al menos única sal inorgánica según dicha realización preferida particularmente son: cloruro de litio, sulfato de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de potasio y aluminio.

Otras sales inorgánicas utilizables ventajosamente en la mezcla según la invención son el cloruro de magnesio y el cloruro de calcio.

- 20 Preferiblemente, la al menos única sal inorgánica soluble en el al menos único poliol según la presente invención tiene una entalpía de fusión igual o superior a 300 kJ/kg.

De hecho, en el contexto de la presente invención, se ha encontrado que el empleo en la mezcla inerte según la presente invención de una o más de dichas sales inorgánicas solubles en al menos un poliol según la presente invención permite obtener una mezcla que tiene una energía de cambio de fase mayor que los valores obtenibles a partir de una cantidad idéntica del al menos un poliol.

- 25 Preferiblemente y ventajosamente, en la mezcla según la presente invención la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica soluble en dicho poliol está en el intervalo de 99:1 a 60:40, más preferiblemente en el intervalo de 99:1 a 70:30, incluso más preferiblemente en el intervalo de 91:1 a 75:25.

La mezcla inerte según la presente invención comprende al menos un agente de nucleación seleccionado del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal, y carburo de silicio.

- 30 Aunque la mezcla inerte según la presente invención no presenta fenómenos de subenfriamiento significativos en condiciones normales de uso, al menos un agente de nucleación está presente en la propia mezcla inerte, para mejorar aún más las características del cambio de fase, tales como, por ejemplo, la cinética de cristalización y el valor de conductividad térmica global de la misma.

- 35 El al menos único agente de nucleación se selecciona del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal. Preferiblemente, dicho polvo de carbón se selecciona del grupo que consiste en: grafito, negro de carbón, grafeno, nanotubos.

El al menos único agente de nucleación está presente en forma de partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 1 a 50 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 micrómetros, medido mediante el método de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 (E).

- 40 Preferiblemente, el al menos único agente de nucleación está presente en una cantidad en el intervalo de 0,2% a 20% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5% a 10% en peso, con respecto al peso total de la mezcla inerte.

De hecho, se ha encontrado que dicha cantidad es óptima para obtener un aumento en la cinética de cristalización y en el valor de la conductividad térmica de la mezcla inerte.

- 45 Ventajosamente, la mezcla inerte según la presente invención muestra unos valores de entalpía de transición de fase que hacen especialmente eficaz el uso de la misma como material de cambio de fase en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía térmica.

- 50 Preferiblemente, la mezcla inerte según la presente invención tiene una entalpía de transición de fase igual o superior a 150 kJ/kg, más preferiblemente igual o superior a 200 kJ/kg. Dicho valor de entalpía se puede determinar mediante una medición calorimétrica utilizando un calorímetro diferencial de barrido, equipado con una cámara de medición en flujo de nitrógeno (flujo de nitrógeno = 15 mL/min) y operando a una velocidad de rampa ascendente y descendente de 2°C/min.

Una herramienta adecuada para realizar esta medición es, por ejemplo, la herramienta DSC3 star system (Mettler Toledo). Para realizar esta medición, se puede utilizar ventajosamente una muestra de masa de aproximadamente 5-8 mg, colocada sobre crisoles de aluminio sellados con una tapa de aluminio.

5 Se ha encontrado inesperadamente que dicho valor de entalpía de transición de fase está particularmente indicado para aplicaciones de la mezcla inerte según la presente invención en el sector de las tecnologías de almacenamiento de energía térmica, en particular en el sector del almacenamiento de energía térmica solar.

10 Gracias a la combinación específica de los tipos de componentes mencionados anteriormente, en particular del al menos único poliol y la al menos única sal inorgánica como se define anteriormente, la mezcla inerte según la presente invención tiene al menos una transición de fase en una ventana de temperaturas en condiciones normales de uso de los dispositivos de almacenamiento de energía térmica.

Preferiblemente, la mezcla inerte según la presente invención tiene al menos una transición de fase en el intervalo de temperatura de -40°C a 200°C.

Preferiblemente, la al menos única transición de fase es del tipo sólido-líquido o sólido-sólido.

La mezcla según la presente invención se puede preparar mediante un método que comprende las etapas de:

- 15 - proporcionar al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, xilitol, dulcitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol;
- proporcionar al menos una sal inorgánica soluble en al menos un poliol según la invención, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos
- 20 un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato;
- añadir al menos un agente de nucleación seleccionado del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal, y carburo de silicio; y
- mezclar el al menos único poliol, la al menos única sal inorgánica y el al menos único agente de nucleación, en
- 25 donde el al menos único poliol y la al menos única sal inorgánica están en una relación molar en el intervalo de 99:1 a 50: 50.

Preferiblemente, el método para preparar la mezcla según la presente invención comprende la etapa de: - calentar la mezcla inerte hasta una temperatura al menos igual a su temperatura de fusión.

Preferiblemente, la etapa de calentamiento de la mezcla se lleva a cabo en presencia de una atmósfera controlada, más preferiblemente en una atmósfera inerte.

30 Preferiblemente, el método para preparar la mezcla según la presente invención comprende la etapa de: - regular el contenido de agua de la mezcla inerte.

En una realización preferida, dicha etapa de regular el contenido de agua de la mezcla inerte, comprende: regular el contenido de agua de la mezcla inerte a un contenido de agua igual o inferior al 2% en moles, más preferiblemente igual o inferior al 1% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte.

35 En otra realización preferida, dicha etapa de regular el contenido de agua de la mezcla inerte, comprende: regular el contenido de agua de la mezcla inerte a un contenido de agua de 1% a 35% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte mezcla.

40 Preferiblemente, dicha etapa de regular el contenido de agua de la mezcla inerte se puede llevar a cabo ventajosamente regulando el contenido de agua de los componentes individuales tanto antes como después de mezclarlos, según cualquier método conocido por el experto en la técnica para este fin.

Preferiblemente, el al menos único agente de nucleación se añade en una cantidad en el intervalo de 0,2% a 20% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5% a 10% en peso, con respecto al peso total de la mezcla inerte.

Preferiblemente, la adición del al menos único agente de nucleación se lleva a cabo sobre la mezcla en estado fundido.

45 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la mezcla inerte según la presente invención para almacenar energía térmica.

De hecho, gracias a las propiedades mencionadas anteriormente, la mezcla inerte según la presente invención se puede emplear eficazmente para almacenar energía térmica.

La mezcla inerte según la presente invención, gracias a sus características, permite almacenar grandes cantidades de energía térmica y después hacerla disponible de manera controlable, por ejemplo, mediante intercambio de calor.

En otras palabras, en el contexto de este aspecto, la presente invención se refiere a un método para almacenar energía térmica que contempla el uso de la mezcla inerte según la presente invención.

Preferiblemente, en dicho uso, la mezcla inerte según la presente invención almacena energía térmica en una ventana de temperatura comprendida entre -45°C y 200°C .

- 5 Preferiblemente, en dicho uso la energía térmica se selecciona del grupo que consiste en: energía térmica solar o energía residual de un proceso productivo, y una combinación de las mismas. Más preferiblemente en dicho uso la energía térmica es energía térmica solar.

En una realización preferida de dicho aspecto, la presente invención se refiere al uso de la mezcla inerte según la presente invención como material de cambio de fase.

- 10 Gracias a la combinación específica de los componentes de la misma, la mezcla inerte según la presente invención presenta al menos una transición de fase en una ventana de temperaturas normalmente utilizada en dispositivos de almacenamiento de energía térmica, lo que hace especialmente ventajoso el uso de la misma como material de cambio de fase. Ventajosamente, la mezcla inerte según la presente invención tiene al menos una transición de fase en el intervalo de temperatura de -40°C a 200°C .

- 15 Los materiales de cambio de fase se pueden emplear en todos aquellos sectores donde se pretenda utilizar un medio de almacenamiento que almacene energía térmica para después hacerla disponible de forma controlable por intercambio de calor, tal como el sector de la construcción, donde los materiales de cambio de fase se pueden emplear, por ejemplo, para regular térmicamente los ambientes, de climatización, producción de energía eléctrica, producción de vapor.

- 20 Preferiblemente, en dicho uso, la mezcla inerte según la presente invención se emplea como material de cambio de fase. Más preferiblemente, en dicho uso la mezcla inerte según la presente invención se emplea como material de cambio de fase en los sectores de la construcción, climatización, producción de energía eléctrica y producción de vapor.

Preferiblemente, cuando se emplea en el sector de la construcción, la mezcla inerte según la presente invención se emplea colocándose en al menos una cámara interna a la mampostería, absorbiendo así ventajosamente el exceso de energía térmica proveniente del exterior durante el día y liberándolo después por la noche.

- 25 Preferiblemente, cuando se emplea en el sector de la climatización, la mezcla inerte según la presente invención se emplea como una reserva de energía térmica para bombas de calor o para alimentar enfriadores de absorción para la producción de unidades de refrigeración.

Preferiblemente, cuando se emplea en el sector de la producción de energía eléctrica, la mezcla inerte según la presente invención se emplea para hacer constante la producción de un ciclo Rankine, preferiblemente con fluido orgánico.

- 30 En un aspecto preferido de la invención, la mezcla inerte según la presente invención comprende:
- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, dulcitol, sorbitol, maltitol, e inositol; y
 - al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato;
- 35

en donde la relación molar del al menos único poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 60:40.

- 40 Ventajosamente, tal mezcla tiene una alta energía de cambio de fase, alta conductividad térmica, alta estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento significativos en una ventana de temperatura comprendida entre 45°C a 200°C . Esto hace que la mezcla sea particularmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica.

Preferiblemente, en dicha mezcla el al menos único poliol comprende una cantidad de glicerol igual o inferior al 5% en moles, más preferiblemente inferior al 2% en moles, con respecto a los moles totales del al menos único poliol.

- 45 De hecho, se ha encontrado que el empleo de dicha cantidad de glicerol permite intervenir sobre al menos una característica de la mezcla inerte según la presente invención, preferiblemente sobre la temperatura de transición de fase de dicho cambio de fase en dicha ventana de temperatura, sin comprometer las otras propiedades de la misma.

- Preferiblemente, dicha mezcla tiene un contenido de agua igual o inferior al 2% en moles, más preferiblemente igual o inferior al 1% en moles, incluso más preferiblemente igual o inferior al 0,5% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte.
- 50

De hecho, cuando la mezcla inerte tiene tal contenido de agua, se puede someter a ciclos de cambio de fase en una ventana de temperatura comprendida entre 45°C y 200°C sin que se produzcan fenómenos de degradación significativos y pérdida de rendimiento en lo que se refiere al mantenimiento de las condiciones de cambio de fase, en términos, por ejemplo, de temperatura o energía de la misma. Esto conduce a obtener una mayor vida útil de la mezcla inerte con respecto a mezclas similares que tienen un contenido de agua superior al identificado en la presente memoria, cuando la misma se emplea como material de cambio de fase para almacenar energía térmica. Una mayor vida útil de la mezcla inerte, en condiciones de gran constancia de la temperatura y/o de la energía de cambio de fase, permite emplearla de manera más eficaz para el almacenamiento de energía térmica y, por lo tanto, conduce a la realización de dispositivos y a la implementación de métodos más eficientes de almacenamiento de energía térmica.

- 10 Preferiblemente, en un aspecto de la invención, dicha mezcla se emplea para almacenar energía térmica en una ventana de temperatura comprendida entre 45°C y 200°C, más preferiblemente como material de cambio de fase.

En un aspecto preferido de la invención, la mezcla inerte según la presente invención comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol, ribitol, maltitol, inositol; y
- 15 - al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato;

- 20 en donde la relación molar del al menos un poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50.

Ventajosamente, tal mezcla tiene una alta energía de cambio de fase, alta conductividad térmica, alta estabilidad química, características de inercia química, así como ausencia de fenómenos de subenfriamiento significativos en una ventana de temperatura entre -40°C y 45°C. Esto hace que dicha mezcla sea especialmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica en los sectores de la construcción y la climatización.

- 25 Preferiblemente, en dicha mezcla el al menos único poliol comprende una cantidad de glicerol superior o inferior al 10% en moles, más preferiblemente superior al 20% en moles, con respecto a los moles totales del al menos único poliol. En una realización preferida particularmente, en dicha mezcla el al menos único poliol es glicerol.

Preferiblemente, dicha mezcla tiene un contenido de agua que oscila del 10% al 40% en moles, más preferiblemente del 20% al 40% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte.

- 30 De hecho, se ha encontrado que el empleo de dicha cantidad de agua contribuye a disolver la al menos única sal inorgánica en la mezcla sin generar fenómenos de degradación significativos y pérdida de rendimiento en cuanto al mantenimiento de las condiciones de cambio de fase en una ventana de temperatura comprendida entre -40°C y 45°C. Esto conduce a obtener una mezcla con alta energía de cambio de fase y hace que esta última sea especialmente adecuada para emplearse para almacenar energía térmica en los sectores de la construcción y la climatización.

- 35 Preferiblemente, en un aspecto de la invención, dicha mezcla se emplea para almacenar energía térmica en una ventana de temperatura comprendida entre -40°C y 45°C, más preferiblemente como un material de cambio de fase.

La presente invención se refiere, en otro aspecto de la misma, a un módulo de almacenamiento de energía térmica 10 que funciona con la mezcla M según la presente invención. Este módulo de almacenamiento 10 comprende un recipiente 15 provisto de una sección de entrada 16 y una sección de salida 17 para la circulación de un fluido portador Fv adaptado para calentar o para calentarse por dicha mezcla inerte M. Esta última se encuentra dentro de unos medios de contención 20 situados en el interior del recipiente 15 para estar en contacto térmico con el fluido portador Fv para permitir la transmisión de energía térmica desde el fluido portador Fv a la mezcla M o viceversa.

- 45 Según una primera posible realización (esquemática en la Figura 4), los medios de contención 20 pueden estar formados por una pluralidad de cuerpos huecos parcial o totalmente llenos por la mezcla inerte M y colocados dentro del volumen definido por el recipiente 15. Según un primer método de realización, estos cuerpos huecos se llenan con la misma mezcla inerte. En una realización alternativa, la pluralidad de cuerpos puede estar subdividida en grupos y los cuerpos de cada grupo contienen la misma mezcla inerte que tienen una ventana de temperaturas de uso diferente a la de la mezcla contenida en los cuerpos de los otros grupos.

- 50 En general, el módulo de almacenamiento según la invención es capaz de almacenar energía térmica de forma eficaz, calentando o enfriando la mezcla inerte según la presente invención, de la que, posteriormente, se puede recuperar la energía almacenada mediante intercambio de calor, para calentar o enfriar o producir energía eléctrica.

La presente invención también se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía térmica 100 que comprende una pluralidad de módulos 10, 10', 10'', cada uno de los cuales tiene una estructura según lo que se acaba de indicar anteriormente y que funcionan con una mezcla inerte según la invención. Tal como se esquematiza en la Figura 5,

estos módulos 10, 10', 10" se conectan hidráulicamente entre sí para que el fluido portador circule en cada uno de ellos entre las correspondientes secciones de entrada y de salida del respectivo recipiente. En particular, la sección de salida 17 de un primer módulo 10 se puede conectar hidráulicamente a la sección de entrada 16' de un segundo módulo 10' preferiblemente de manera desmontable para permitir la posible eliminación de la conexión si uno de los dos módulos no fuese necesario.

En una posible variante de la realización, al menos un módulo de dicha pluralidad de módulos 10, 10', 10" comprende medios de contención 20 llenos, al menos parcialmente, de una mezcla inerte según la invención que tiene una ventana de uso, y preferiblemente no superpuesta, diferente a la relativa a los otros módulos.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere a una central 200 que comprende un dispositivo de almacenamiento de energía térmica 100 según la invención. A este respecto, la Figura 6 es una visión relativa para una posible realización de una central. Con referencia a esta Figura, la central comprende un circuito para la circulación de un fluido portador que se calienta a través de unos medios de calentamiento 150. Estos últimos comprenden preferiblemente una batería de colectores solares que calientan el fluido portador mientras el mismo circula a lo largo de un primer tramo del circuito 101. Está prevista una bomba de circulación 220 para la circulación del fluido portador Fv en el circuito. Un segundo tramo de circuito 102 conecta la transmisión de la bomba con la bomba de circulación 220 con el primer tramo de circuito 101. Un tercer tramo del circuito 103 conecta el primer tramo del circuito 101 a la toma de la bomba de circulación 220, en el lado opuesto con respecto al segundo tramo del circuito 102. Una primera válvula de cierre 111 se dispone a lo largo del primer tramo del circuito 101, mientras que una válvula de no retorno 122 se instala entre el primer tramo del circuito 101 y el tercer tramo del circuito 103. Una segunda válvula de cierre 112 y a continuación una tercera válvula de cierre 113 se instalan a lo largo del tercer tramo del circuito 103.

El circuito según la invención comprende una primera línea de derivación 130 que conecta el segundo tramo del circuito 102, en una posición comprendida entre la transmisión de la bomba 220 y la primera válvula 111, con el tercer tramo del circuito 103 en una posición comprendida entre la válvula de no retorno 122 y la segunda válvula de cierre 112. Una cuarta válvula de cierre 114 se dispone a lo largo de la primera línea de derivación 130.

El circuito también comprende un ramal 135 a lo largo del cual se dispone un dispositivo de almacenamiento de energía 100 según la invención, en particular en la realización no exclusiva indicada anteriormente en el comentario de la Figura 5. El ramal 135 se extiende entre dos puntos del tercer tramo del circuito 103, cuyo primer punto 113' se comprende entre la válvula de no retorno 122 y la segunda válvula de cierre 112, mientras que el otro punto 113" se comprende entre la segunda válvula de no retorno 112 y la tercera válvula de cierre 113. Se instala una quinta válvula de cierre 115 a lo largo del ramal 135 ascendente al dispositivo de almacenamiento 100, es decir, entre el punto 113' y el dispositivo de almacenamiento 100.

El dispositivo de almacenamiento 1 comprende una pluralidad de módulos 10, 10', 10", cada uno de los cuales contiene una mezcla inerte según la presente invención y en el que para cada uno de dichos módulos 10, 10', 10" la mezcla inerte correspondiente tiene una ventana de temperaturas diferente a la de la mezcla prevista en los otros módulos.

En consecuencia, para cada uno de dichos módulos 10, 10', 10" se prevén medios de contención de la mezcla inerte correspondiente. Alternativamente, dos módulos 10, 10' pueden operar con una mezcla inerte que tiene una primera ventana de uso (por ejemplo, entre 80- 90°C), mientras que el módulo restante 10" funciona con una mezcla que tiene una segunda ventana de uso diferente (por ejemplo, 45-52°C).

Los módulos 10, 10', 10" están conectados hidráulicamente para permitir la circulación en los mismos del mismo fluido portador. En otras palabras, desde la sección de entrada a la sección de salida del dispositivo, el fluido portador circula para calentar, o calentarse, mediante los medios de contención de la mezcla proporcionada en cada módulo.

El circuito de la central 200 también comprende una línea de suministro 105 a través de la cual el fluido portador llega a los servicios (no mostrados). Esta línea de suministro 105 se extiende desde el tercer tramo del circuito 103 en una posición intermedia entre el punto 113" y la tercera válvula de cierre 113.

El circuito de la central 200 también comprende una línea de retorno 106 del fluido portador que se ramifica desde el segundo tramo del circuito 102 desde una posición comprendida entre la bomba de circulación 220 y la tercera válvula de cierre 113. La línea de retorno 106 permite el retorno del fluido portador Fv de los servicios al circuito y dispone de una quinta válvula de cierre 116.

La central 200 descrita anteriormente puede operar en diferentes modos. En un primer modo de funcionamiento, los módulos de energía 10, 10', 10" se "cargan", es decir, la mezcla inerte se lleva al estado líquido como resultado de un intercambio de calor con el fluido portador calentado mediante los medios de calefacción 150. De esta forma, los módulos 10, 10', 10" almacenan energía térmica que después será liberada. Para "cargar" los módulos 10, 10', 10", se cierran la segunda válvula de cierre 112, la cuarta válvula de cierre 114 y la sexta válvula de cierre 116, mientras que se activan las otras válvulas (abiertas). De esta forma, el fluido portador Fv empujado por la bomba 220 pasa a través del primer tramo del circuito 101 para calentarse y como consecuencia de este calentamiento pasa a través del dispositivo de almacenamiento 100 para cargar con energía térmica las mezclas contenidas en sus módulos 10, 10', 10". En esta primera modalidad quedan, por tanto, excluidas las utilidades y los módulos 10, 10', 10" se cargarán a

partir del que tenga las temperaturas de uso más bajas. Posteriormente, a medida que aumenta la temperatura del circuito, se cargarán los otros módulos 10, 10', 10", que tienen mayores temperaturas de uso.

En cambio, en un segundo modo de uso de la central, se emplea la energía térmica almacenada en los módulos 10, 10', 10", enviando el fluido portador a los servicios. En este caso, la primera válvula de cierre 111 y la segunda válvula de cierre 112 permanecen cerradas para excluir el primer tramo del circuito 101. En este caso, el fluido portador suministrado por la bomba 220 pasa a través de la línea de derivación 130 y posteriormente al dispositivo de almacenamiento 100. El fluido portador, cruzando este último, se calienta por la energía térmica que se libera de los módulos de almacenamiento 10, 10', 10". El fluido portador, una vez calentado, se desvía a los servicios debido al cierre de la tercera válvula de cierre 113. Por analogía con lo que ocurre en el primer modo de funcionamiento, el fluido portador, al atravesar los módulos 10, 10', 10", se calienta primero por los módulos que funcionan a mayor temperatura y después por aquellos con menor temperatura de uso.

La configuración de la central descrita también permite un tercer modo de funcionamiento en el que el fluido portador enviado a los servicios se calienta por los medios de calentamiento 150 y en el que el dispositivo de almacenamiento 100 se excluye del circuito hidráulico. Para conseguir esta condición, se prevé el cierre de la cuarta válvula de cierre 114, de la quinta válvula de cierre 115 y de la tercera válvula de cierre 113. Este modo de funcionamiento adicional se puede implementar ventajosamente cuando los módulos 10, 10', 10" se cargan completamente y aún hay energía disponible para los medios de calentamiento 150 o cuando existe la necesidad de llevar el fluido portador a la temperatura más alta posible. De hecho, este tercer modo permite conservar la energía almacenada en el dispositivo 100 y utilizarla cuando sea más útil.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere a un método para almacenar energía térmica que comprende el uso del dispositivo según la presente invención. En una realización preferida del mismo, el método según la invención proporciona las etapas de:

a) transferir energía térmica al fluido portador a través de medios de calentamiento;

b) llevar a cabo un primer intercambio de calor entre dicho fluido portador, a mayor temperatura, y la mezcla, a menor temperatura, contenida en los módulos de almacenamiento de dicho dispositivo según la invención para cargar de energía térmica dichos módulos;

Preferiblemente, en dicho método la energía térmica se selecciona del grupo que consiste en: energía térmica solar, energía térmica residual del proceso, y una combinación de las mismas. Más preferiblemente, en dicho método la energía térmica es energía térmica solar.

Preferiblemente, dicho método encuentra aplicación en el sector de la construcción, en el sector de la climatización, en el sector de la producción de energía eléctrica, en el sector de la producción de vapor.

Preferiblemente, en dicho método la energía térmica se selecciona del grupo que consiste en: energía térmica solar, energía térmica residual del proceso, y una combinación de las mismas. Más preferiblemente, en dicho método la energía térmica es energía térmica solar.

Parte experimental

La invención se ilustra ahora por medio de algunos Ejemplos que se deben entender con fines ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1

Se colocaron en un matraz de laboratorio y se mezclaron 30 gramos de manitol de grado alimentario al 99% (QINGDAO BOZEWON INTERNATIONAL TRADE CO.) y 6 gramos de cloruro de sodio de grado farmacéutico con pureza $\geq 99\%$ (Merck) después de hidratarse hasta un peso constante. A continuación, la mezcla se calentó a 156°C en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a una temperatura de 140°C durante 30 minutos, continuando con el mezclado. Posteriormente, se añadieron 4 gramos de polvo de grafito (tamaño <10 micrómetros, MG1596 - Sinograf), continuando con el mezclado.

La mezcla inerte así obtenida se enfrió después a temperatura ambiente y se caracterizó una muestra de la misma para determinar sus características térmicas por medio de un calorímetro star system DSC3 de Mettler Toledo operando bajo las siguientes condiciones: cámara de medición en flujo de nitrógeno igual a 15 mL/min; velocidad de rampa de subida y bajada $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para la medición, se coloca una muestra de masa de aproximadamente 5-8 mg en crisoles de aluminio sellados con una cubierta de aluminio.

La Figura 1 muestra la traza calorimétrica obtenida, tanto en la fase de calentamiento como en la de enfriamiento.

Finalmente, la Tabla 1 presenta los valores de la temperatura de fusión, de cristalización, entalpía de fusión y entalpía de cristalización de la mezcla inerte obtenida, determinados mediante dicha caracterización.

Ejemplo 2

Se colocaron en un matraz de laboratorio y se mezclaron 35 gramos de eritritol de grado alimentario al 99% (QINGDAO BOZEWON INTERNATIONAL TRADE CO.), 2 gramos de glicerol de pureza $\geq 99\%$ (Merck), 9 gramos de manitol de grado alimentario al 99% (QINGDAO BOZEWON INTERNATIONAL TRADE CO.) y 2,1 gramos de cloruro de sodio de grado farmacéutico con pureza $\geq 99\%$ (Merck) después de hidratarse hasta un peso constante. A continuación, la mezcla se calentó a 120°C en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a una temperatura de 115°C durante 30 minutos, continuando con el mezclado. Posteriormente, se añadieron 5 gramos de polvo de grafito (tamaño <10 micrómetros, MG1596 - Sinograf), continuando con el mezclado.

A continuación, la mezcla inerte así obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se caracterizó una muestra de la misma para determinar sus características térmicas, con los mismos métodos indicados para la mezcla inerte según el Ejemplo 1.

La Figura 2 muestra la traza calorimétrica obtenida, tanto en la fase de calentamiento como en la de enfriamiento.

Finalmente, la Tabla 1 presenta los valores de la temperatura de fusión, de cristalización, entalpía de fusión y entalpía de cristalización de la mezcla inerte obtenida, determinados mediante dicha caracterización.

Ejemplo 3

Se colocaron en un matraz de laboratorio y se mezclaron 25 gramos de glicerol de pureza $\geq 99\%$ (Merck), 2 gramos de Xilitol de grado farmacéutico $\geq 99\%$ (A.C.E.F.), 1 gramo de $KAl(SO_4)_2$ de pureza $\geq 99\%$ (ACEF), 1,7 gramos KCl de grado farmacéutico $\geq 99\%$ (ACEF) deshidratado adecuadamente como se ha descrito anteriormente en los Ejemplos 1 y 2, y 6 gramos de agua destilada, para obtener una mezcla que tiene una relación glicerol/agua en peso de 80/20. A continuación, la mezcla se calentó a 90°C en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a una temperatura de 40°C durante 30 minutos, continuando con el mezclado. Posteriormente, se añadieron 3 gramos de polvo de grafito (tamaño <10 micrómetros, MG1596 - Sinograf), continuando con el mezclado.

A continuación, la mezcla inerte así obtenida se enfrió hasta 5°C y se caracterizó una muestra de la misma para determinar sus características térmicas, con los mismos métodos indicados para la mezcla inerte según el Ejemplo 1.

La Figura 3 muestra la traza calorimétrica obtenida, tanto en la fase de calentamiento como en la de enfriamiento.

Finalmente, la Tabla 1 presenta los valores de la temperatura de fusión, de cristalización, entalpía de fusión y entalpía de cristalización de la mezcla inerte obtenida, determinados mediante dicha caracterización.

Tabla 1

Ejemplo	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de cristalización (°C)	Entalpía de fusión		Entalpía de cristalización	
			KJ/Kg	KJ/litro	KJ/Kg	KJ/litro
Ejemplo 1	125-135	118-115	323	503	312	486
Manitol puro al 99% (1)	162	162-158	307,9	459		
Ejemplo 2	97-108	95-82	342	550	334	537
Ejemplo 3	24-36	16-23	223	286	211	269
Mezcla de glicerol/agua 80/20 en peso (2)	-20	-17	191	210		

(1) dato tomado de Barone e Della Gatta, 1990; Ferro D. y Piacente, V., *Enthalpies and entropies of sublimation, vaporization and fusion of nine polyhydric alcohols*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1990, 86(1), 75-79;

(2) dato tomado de "Physical properties of glycerine and its solutions" (Asociación de Productores de Glicerina), disponible en el sitio web:

[https://www.aciscience.org/docs/Physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf](https://www.aciscience.org/docs/Physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf;);

Como se puede ver a partir de las caracterizaciones obtenidas, las tres mezclas inertes según la presente invención preparadas en los Ejemplos 1-3 han mostrado una transición de fase, que se asocia con una entalpía de cambio de fase alta que es incluso mayor que la entalpía de cambio de fase del poliol en solitario, y una cinética de cristalización adecuada.

Además, el análisis de las trazas calorimétricas de las Figuras 1, 2 y 3, podría resaltar la ausencia sustancial de fenómenos de subenfriamiento significativos, tal como se desprende de la proximidad de las temperaturas de inicio de cristalización y final de fusión de las respectivas mezclas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla inerte que comprende:

- al menos un poliol seleccionado del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, xilitol, dulcitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol;

5 - al menos una sal inorgánica soluble en dicho poliol, siendo dicha sal inorgánica de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en: litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, estroncio, bario, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, y aluminio y de al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en: un haluro, un silicato, y un sulfato; y

10 - al menos un agente de nucleación seleccionado del grupo que consiste en polvo de carbón, polvo de metal, y carburo de silicio;

en donde:

- la relación molar del al menos un poliol para la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50; y

- el al menos único agente de nucleación se presenta en forma de partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 1 a 50 micrómetros, medido por el método de difracción láser según la norma ISO 13320:2009 (E).

15 2. La mezcla inerte según la reivindicación 1, en donde el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, e inositol.

3. La mezcla inerte según la reivindicación 1 o 2, que tiene una entalpía de transición de fase igual o superior a 150 kJ/kg.

4. La mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene al menos una transición de fase a una temperatura en el intervalo de -40°C a 200°C.

20 5. La mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, manitol, pentaeritritol, dulcitol, sorbitol, maltitol, e inositol; y en donde la relación molar entre dicho al menos único poliol y la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 60:40.

6. La mezcla inerte según la reivindicación 5, que comprende una cantidad de glicerol igual o inferior al 5% en moles, con respecto a los moles totales del al menos único poliol.

25 7. La mezcla inerte según la reivindicación 5 o 6, que tiene un contenido de agua igual o inferior al 2% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte.

8. La mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos único poliol se selecciona del grupo que consiste en: glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol, ribitol, maltitol, e inositol; y en donde la relación molar entre dicho al menos único poliol y la al menos única sal inorgánica está en el intervalo de 99:1 a 50:50.

30 9. La mezcla inerte según la reivindicación 8, que comprende una cantidad de glicerol mayor o igual al 10% en moles, con respecto a los moles totales del al menos único poliol.

10. La mezcla inerte según la reivindicación 8 o 9, que tiene un contenido de agua que oscila entre 10% y 40% en moles, con respecto a los moles totales de la mezcla inerte.

11. El uso de la mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para almacenar energía térmica.

35 12. El uso de la mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, para almacenar energía térmica en una ventana de temperatura comprendida entre 45°C y 200°C.

13. El uso de la mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, para almacenar energía térmica en una ventana de temperatura comprendida entre -40°C y 45°C.

14. El uso de la mezcla inerte según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 como material de cambio de fase.

40

Ejemplo 1

- Calentamiento
- Calentamiento base
- Enfriamiento
- Enfriamiento base

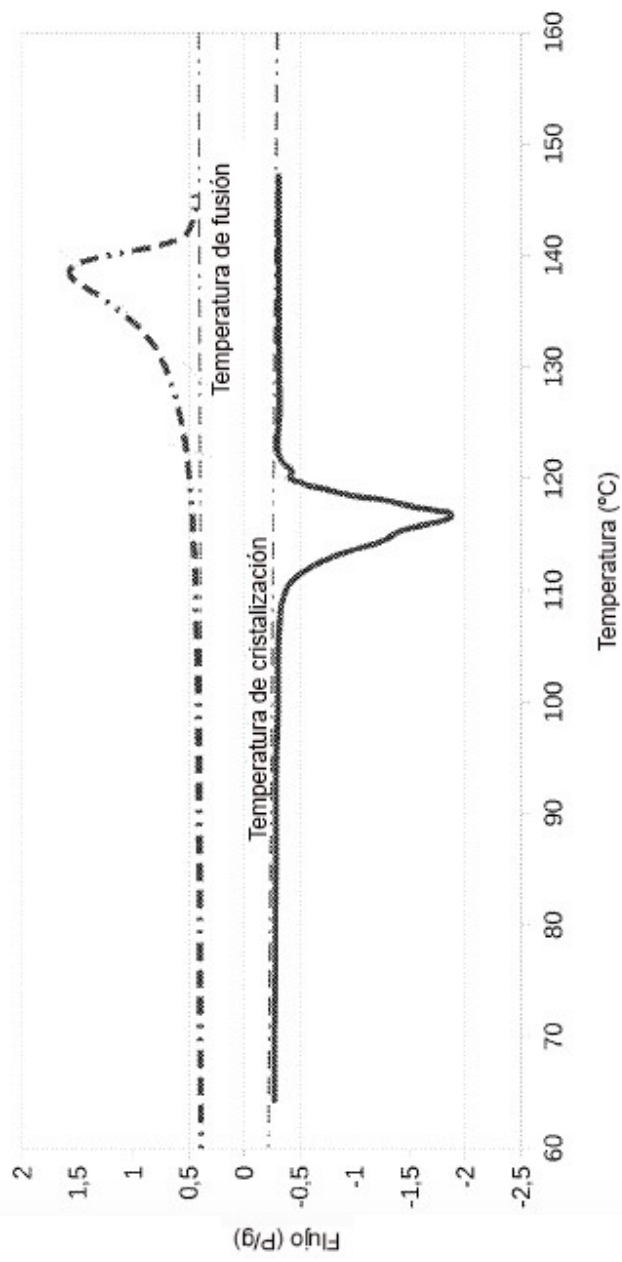


FIG. 1

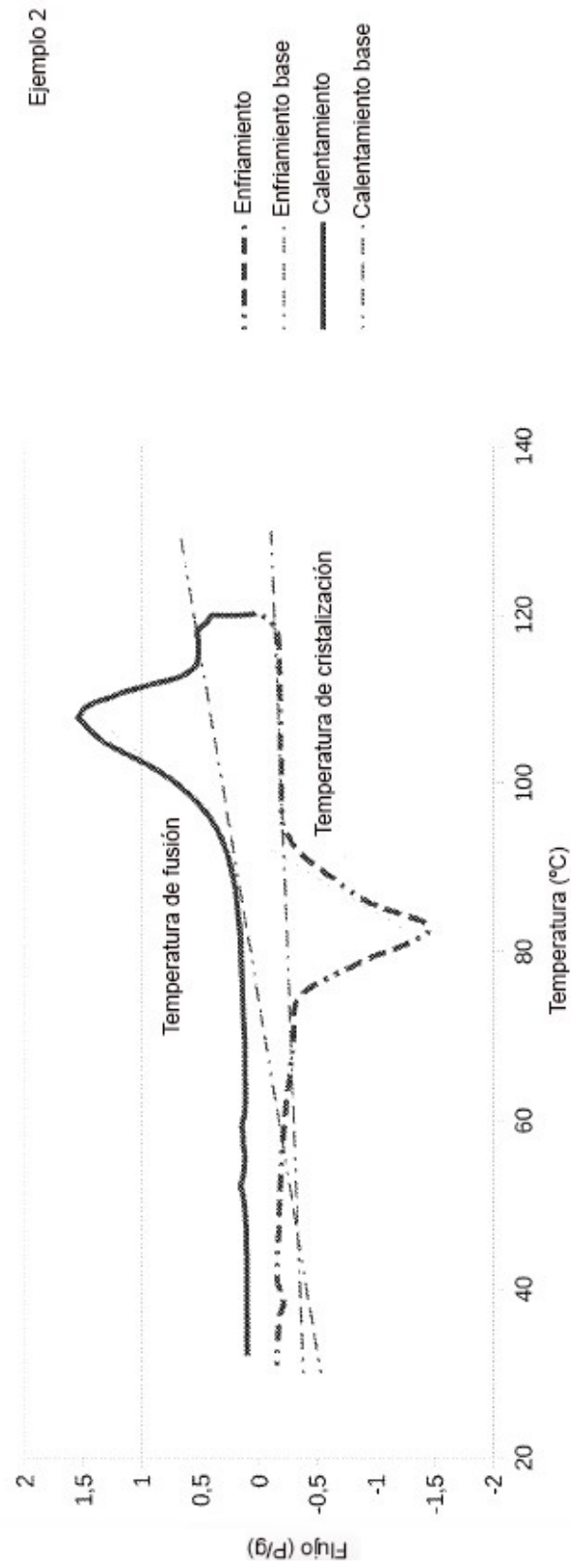
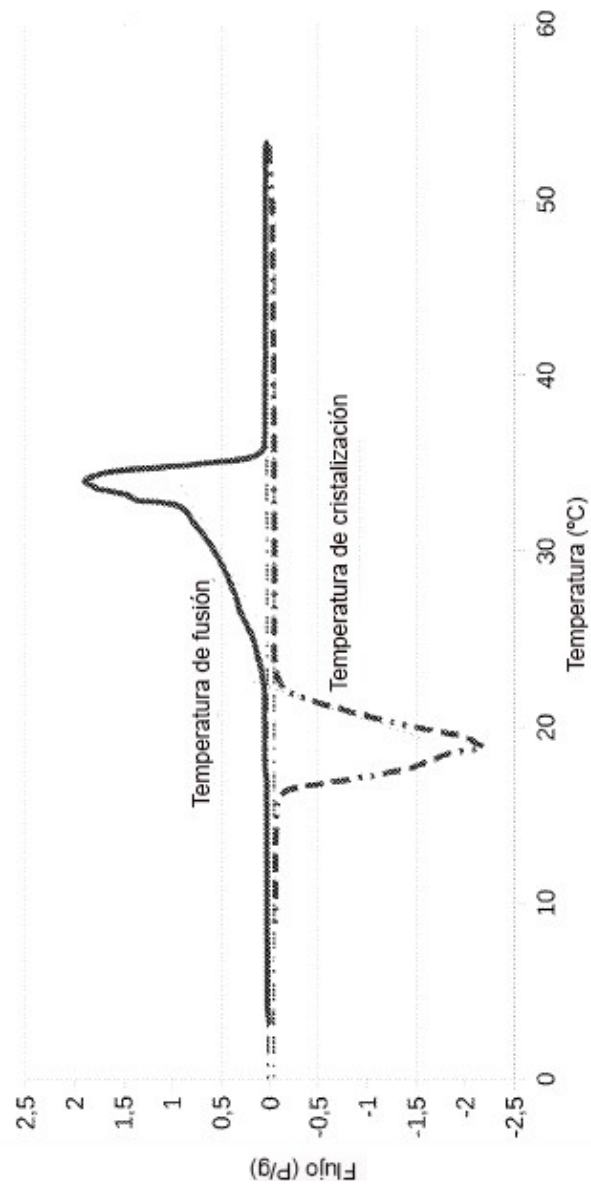


FIG. 2

Ejemplo 3



Enfriamiento
Enfriamiento base
Calentamiento
Calentamiento base

FIG. 3

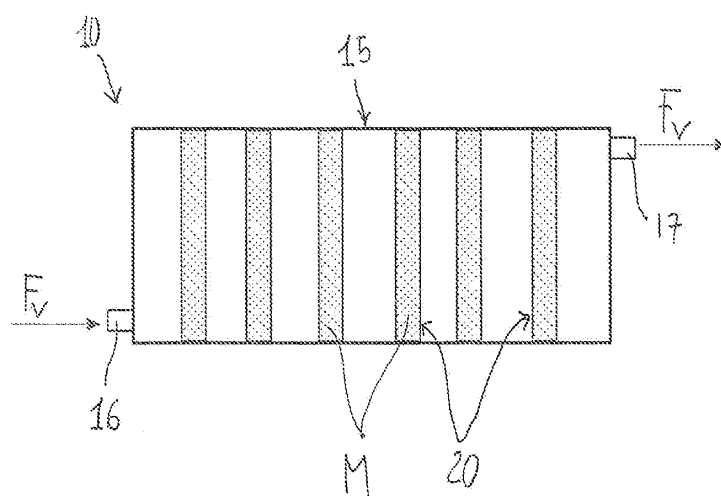


FIG. 4

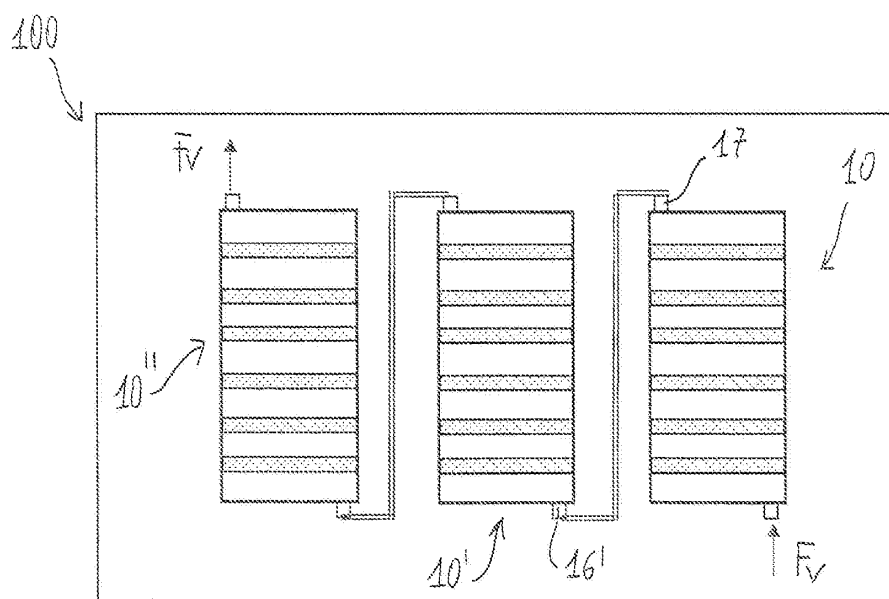


FIG. 5

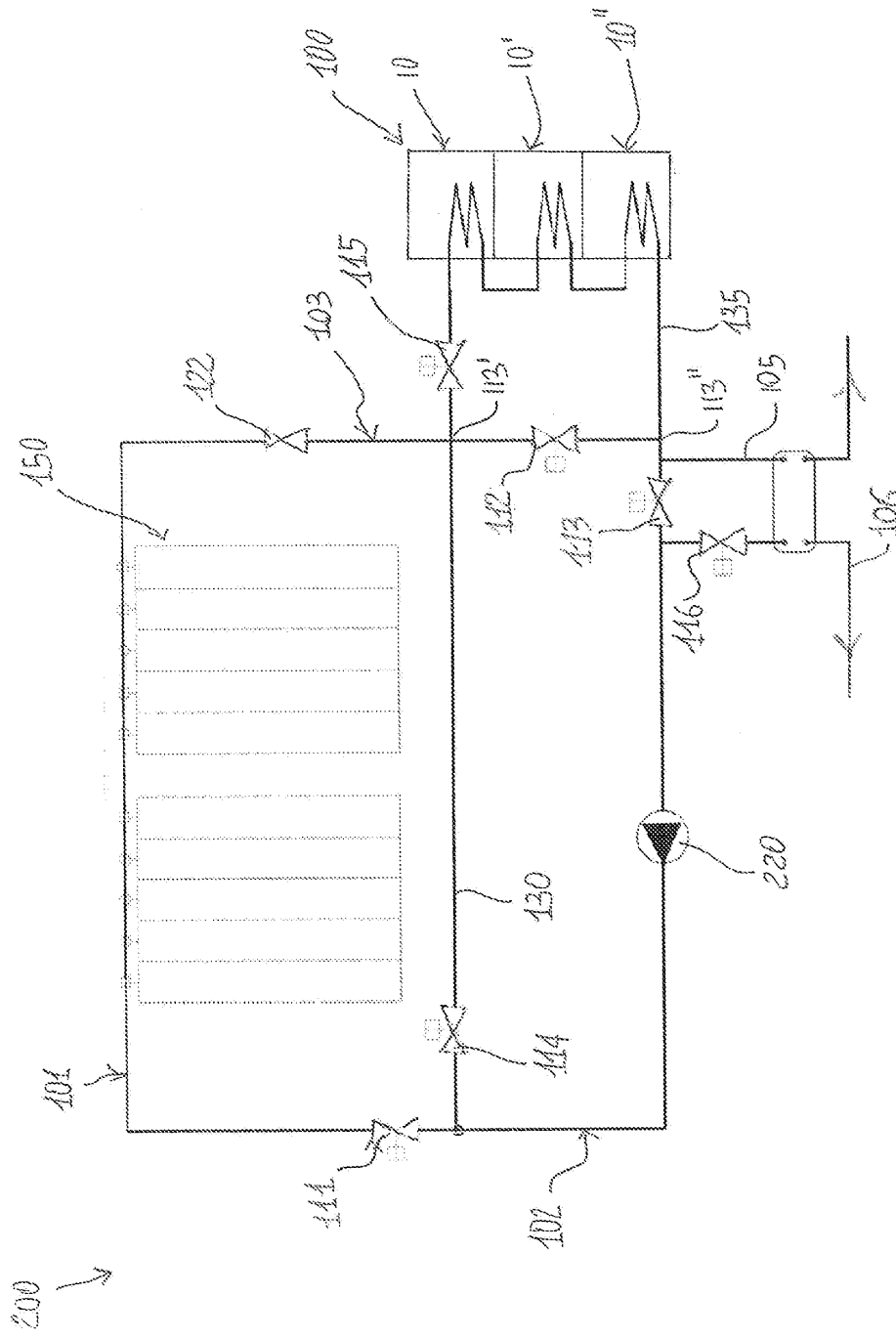


FIG. 6