



(51) Clasificación Internacional de Patentes:

H01G 11/00 (2013.01) G01N 30/00 (2006.01)
B01J 47/00 (2006.01) G01R 31/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070722

(22) Fecha de presentación internacional:

25 de septiembre de 2014 (25.09.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE GRANADA [ES/ES];
Hospital Real., Avda. del Hospicio s/n, E-18071 Granada
(ES).

(72) Inventores: IGLESIAS SALTO, Guillermo Ramón;
OTRI - Universidad de Granada, Centro de Transferencia
Tecnológica, Gran Vía, 48. 3ª planta, E-18071 Granada
(ES). AHUALLI YAPUR, Silvia Alejandra; OTRI -
Universidad de Granada, Centro de Transferencia
Tecnológica, Gran Vía, 48. 3ª planta, E-18071 Granada
(ES). DELGADO MORA, Ángel Vicente; Centro de
Transferencia Tecnológica, Gran Vía, 48. 3ª planta, E-

18071 Granada (ES). JIMÉNEZ OLIVARES, María
Luisa; OTRI - Universidad de Granada, Centro de
Transferencia Tecnológica, Gran Vía, 48. 3ª planta, E-
18071 Granada (ES). GONZÁLEZ CABALLERO,
Fernando; OTRI - Universidad de Granada, Centro de
Transferencia Tecnológica, Gran Vía, 48. 3ª planta, E-
18071 Granada (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: DEVICE FOR MEASURING ENERGY PRODUCED BY ION EXCHANGE

(54) Título : DISPOSITIVO PARA MEDICIÓN DE ENERGÍA PRODUCIDA POR INTERCAMBIO IÓNICO

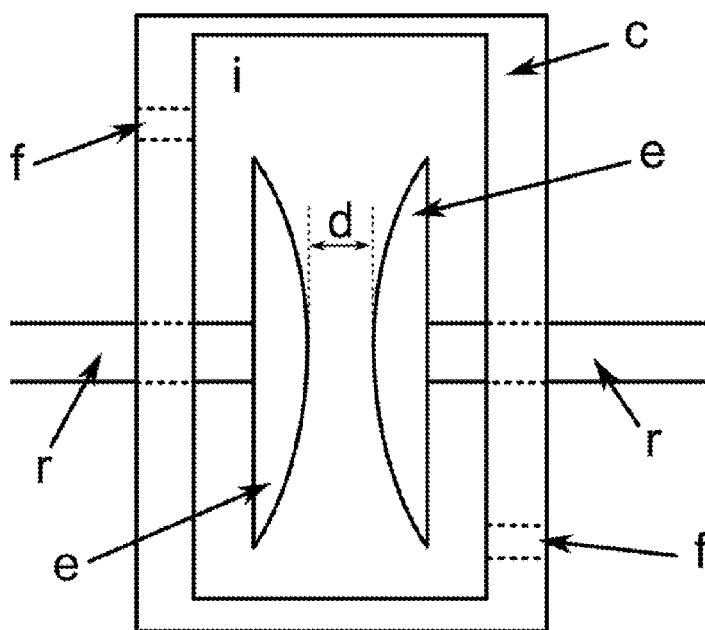


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to a device for measuring energy generated by techniques of ion exchange between liquids, especially saline exchange between liquids, in the presence of a catalyst element.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un dispositivo de medición de la energía generada por técnicas de intercambio iónico entre líquidos, en particular intercambio salino entre líquidos, en presencia de un elemento catalizador.



SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

DISPOSITIVO PARA MEDICIÓN DE ENERGÍA PRODUCIDA POR INTERCAMBIO IÓNICO

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

El sector de la técnica donde se enmarca la presente invención es el de los sistemas de cogeneración y generación asociados a las energías renovables (biomasa, eólica, hídrica, oceánica, solar), en particular, la
10 obtenida a partir de la energía azul que proviene de la mezcla de agua con diferente salinidad. Más concretamente, se enmarca en el sector de los dispositivos de medida de energía, en particular, energía generada por intercambio iónico.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

El desarrollo de fuentes de energía renovable supone un reto para la investigación en un mundo en búsqueda de nuevas vías de desarrollo sostenible, conservando así los recursos del planeta para satisfacer las
20 necesidades de las generaciones presentes y futuras. Aunque las energías solar y eólica lideran en eficiencia este conjunto, en las últimas décadas otras opciones van tomando relevancia. Entre ellas, la propuesta originalmente publicada en 1950 por R. E. Pattle (*Nature*, **1954**, 174, 660), posteriormente en 1970 por los autores G. L. Wick y cols. (*Mar. Technol. Soc. J.*, **1977**, 11, 16-21) y J. N. Weinstein y cols. (*Science*, **1976**, 191, 557-559) y R. S. Norman (*Science*, **1974**, 186, 350-352), que plantean
25 cómo la considerable diferencia de salinidad entre el agua de mar y el agua dulce (600 mili Molar por litro y 20 mili Molar por litro, respectivamente) [Unidades y medidas típicas de salinidad en líquidos expresados en mili
30 Moles por litro] podría usarse en la generación de energía eléctrica. La energía renovable que se puede obtener por la diferencia de salinidad se conoce actualmente por el nombre de energía azul.

La energía azul se relaciona con la diferencia de presión osmótica que experimenta el agua dulce cuando llega al mar. Esta diferencia de presión osmótica es del orden de 10 atm (unidad de medida de presión expresada en atmósferas, atm) y por ello, el trabajo que se puede obtener al mezclar 1
5 Litro de agua dulce con una gran cantidad de agua salada es 2 kJ (Unidad de medida de energía expresada en kilo Joule). De manera que, teniendo en cuenta la gran cantidad de agua dulce que llega a nuestras costas en todo el mundo, la energía total extraída sería del orden de 2 TW (Unidad de Potencia expresada en Tera vatio) que coincide con la demanda eléctrica
10 anual. Para poder extraer esta energía, la investigación actual se centra en la búsqueda de métodos eficientes. Entre estos métodos, destacan las técnicas que usualmente se usan en el proceso contrario: la desalinización. En particular, la electrodiálisis inversa (RED) publicada por R. E. Lacey (*Ocean Eng.*, **1980**, 7, 1-47), y la ósmosis de presión retardada (PRO)
15 publicada por varios autores como: S. Loeb. (*Science*, **1975**, 189, 654-655) y A. Seppala y col. (*J. Membr. Sci.*, **1999**, 161, 115-138). En el primer caso, soluciones concentradas y diluidas de sal fluyen a través de distintas celdas separadas por membranas enriquecidas alternativamente por cationes y aniones. Esto produce potenciales positivos y negativos en los
20 colectores correspondientes. Si el número de celdas es suficientemente grande, la diferencia de potencial total podría usarse para extraer energía. En la tecnología PRO, el agua salada se bombea hacia una cámara de presión y el agua dulce es forzada a fluir a través de una membrana semipermeable, aumentando así la presión dentro de la cámara de agua
25 salada; la presión generada se utiliza para obtener energía eléctrica mediante la despresurización a través de una turbina hidráulica, por ejemplo.

A pesar de los considerables avances realizados en estas citadas por diferentes autores como J. W. Post y cols. (*J. Membr. Sci.*, **2007**, 288, 218-
30 230). J. Veerman y cols. (*Chem. Eng. J.*, **2011**, 166, 256-268), Y. Kim y col. (*Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 5834-5839), T. Thorsen y col. (*J. Membr.*

Sci., **2009**, 335, 103-110) y K. Gerstandt y cols. (*Desalination*, **2008**, 224, 64-70), entre otros, los dispositivos existentes son en su mayoría a escala de laboratorio. Además, presentan claros inconvenientes que deben ser resueltos, principalmente relacionados con las membranas y su coste, así como la necesidad de utilizar convertidores adicionales, tales como turbinas para producir energía eléctrica.

Este contexto ofrece nuevas oportunidades a tecnologías alternativas como la sugerida por D. Brogioli (*Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 103, 058501), y extendida a escala de laboratorio por el mismo autor en la publicación conjunta D. Brogioli y cols. (*Energy and Environmental Science*, **2011**, 4, 772-777). Esta técnica consiste en la extracción directa de energía eléctrica, sin la necesidad de convertidores, a partir del intercambio iónico entre agua dulce y salada en contacto con colectores porosos cargados. Para ello se aprovecha el cambio de capacidad que tiene lugar en la interfase colector/disolución (DCE) cuando la salinidad de ésta varía. De esta manera, en una primera parte los colectores se cargan externamente en presencia de agua salada, y, tras intercambiar la disolución por agua dulce, se descargan a un potencial mayor al de la carga, resultando en un balance energético positivo.

Por otra parte, la técnica basada en la extracción de energía basada en el potencial Donnan o CDP compartida por los autores B.B. Sales y cols. (*Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 5661-5665) y B.B. Sales y cols. (*Electrochimica Acta*, **2012**, 86, 298-304) usa membranas iónicas selectivas adyacentes a los colectores porosos, los cuales proporcionan de manera espontánea la carga a los colectores. De esta forma, cuando una solución salina concentrada fluye en el espaciador entre las dos membranas se genera un potencial Donnan positivo o negativo según la membrana sea aniónica o catiónica respectivamente. En consecuencia, una diferencia de potencial entre ambos colectores provoca una corriente eléctrica si estos colectores se conectan externamente a través de una resistencia de carga. El proceso puede continuar en forma cíclica de forma tal que, si

reemplazamos el agua de mar por agua dulce dentro del espaciador, la corriente externa circula ahora de forma opuesta, y se puede también extraer energía en esta parte del ciclo. Este proceso puede repetirse indefinidamente cuando la concentración iónica en la celda es modificada, por ejemplo cuando se intercambia agua de mar por agua de río. Vale la pena mencionar que el recíproco de esta técnica de CDP es la deionización. Nuevamente los autores F. Liu y cols. (Environ. Sci. Technol., **2012**, 5, 8642-8650) tratan de mejorar la potencia y reducir las pérdidas óhmicas al máximo, lo cual es una grandes tareas en toda técnica electroquímica. En trabajos recientes, estos autores han revelado que el utilizar colectores en forma de alambre en lugar de colectores paralelos podría mejorar la relación entre energía extraída y perdida óhmica por ciclo, además de proporcionar una respuesta más rápida y por lo tanto más potencia de salida. De esta manera queda un amplio campo a la investigación en este sentido, siendo necesario unificar los criterios experimentales para la obtención de energía y la selección de cada material colector como así también el uso de diversos materiales para favorecer los intercambios iónicos como las membranas o el uso de carbón poroso o grafito entre otros.

Hasta la fecha no se cuenta con un dispositivo experimental unificado u homologado para la evaluación de esta técnica experimental ni para su estudio sistemático para la caracterización de diferentes colectores, tanto en la composición del material, morfología, espesor del material, cantidad de partículas, como así también la separación entre ambos colectores o colectores, cuya importancia es decisiva para minimizar las pérdidas de energía. Factores que han de considerarse ya que si la separación es demasiada estrecha la presión del líquido entre colectores será grande y el material deberá ser más resistente mecánicamente

OBJETO DE LA INVENCION

El primero objeto de la invención es un dispositivo de medición de la energía generada por técnicas de intercambio iónico entre líquidos, en particular intercambio salino entre líquidos, en presencia de un elemento catalizador.

Este dispositivo facilita el estudio experimental de las técnicas de extracción de energía por intercambio iónico ofreciendo una amplia alternativa en cuanto a su configuración para su uso extendido en laboratorios y plantas de prueba que permitirán, entre otras cosas, obtener datos experimentales de forma normalizada para así poder realizar una comparación precisa entre distintos laboratorios que trabajan o utilizan el mismo sistema de medida.

Un segundo objeto de la invención es el método de medición de energía generada por intercambio iónico que utiliza dicho dispositivo.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Esquema del dispositivo para la medida de energía generada por intercambio iónico que muestra dos de colectores, **e**, situados dentro de un elemento contenedor, **c**, en una cavidad, **i**, comunicada con el exterior mediante unos orificios, **f**, y medios, **r**, que permiten modificar la distancia, **d**, entre los colectores.

Figura 2.- Esquema del dispositivo para la medida de energía generada por intercambio iónico que muestra dos colectores con superficies paralelas, **e**, situados dentro de un elemento contenedor, **c**, en una cavidad, **i**, comunicada con el exterior mediante unos orificios, **f**, medios, **r**, que permiten modificar la distancia, **d**, entre los colectores, y elementos, **a**, que limitan dicha distancia.

Figura 3.- Esquema de la disposición del catalizador, **k**, sobre un colector con forma de disco, **e**.

- 5 **Figura 4.-** Esquema del dispositivo para la medida de energía generada por intercambio iónico en el que los medios que permiten modificar la distancia entre los colectores, **e**, forman parte de los mismos. **c** representa el elemento contenedor,
- 10 **Figura 5.-** Esquema del dispositivo para la medida de energía generada por intercambio iónico que muestra dos colectores con superficies paralelas, **e**, unidos a unos vástagos roscados, **t**, situados dentro de un elemento contenedor, **c**, en una cavidad, **i**, comunicada con el exterior mediante unos orificios, **f**, elementos, **a**, que limitan la distancia, **d**, entre los
- 15 colectores al apretar la rosca **h**.

Figura 6.- Diagrama cartesiano en el que el eje de abscisas representa el potencial, ψ , y el eje de ordenadas la carga, σ , que se produce en los distintos estados de intercambio iónico A, B, C y D. En este ejemplo, se

20 utilizaron líquidos con una concentración salina de 20 mM (mili Molar) y de 600 mM.

Figura 7.- Esquema del circuito equivalente utilizado para controlar el intercambio de líquidos en el dispositivo que muestra un interruptor conectado a dos resistencias **R_c**, (resistencia de carga) y **R_d** (resistencia de descarga), una fuente de alimentación **VS**. El dispositivo de

25 intercambio llamado **VC**, cuyos potenciales tanto **VC** y **VS**, son medidos por los voltímetros conectados en paralelo y denominados por **V**. La corriente que circula por el circuito es medida por el amperímetro **A**.

30 **Figura 8.-** Esquema del dispositivo para la medida de energía generada por intercambio iónico en una realización particular, que muestra dos colectores con superficies paralelas, **e**, unidos a dos vástagos, **t**, situados dentro de un elemento contenedor formado por un elemento tubular, **c'**, y dos elementos con forma de disco, **x**, que conforman una cavidad, **i**,

comunicada con el exterior mediante unos orificios, **f**, y medios, **a**, que permiten modificar la distancia, **d**, entre los colectores, **e**.

Figura 11.- Representación del potencial, **V_c**, corriente, **I_c**, y energía, **n**, obtenidas a lo largo del tiempo, **t_s**. La potencia, **w**, se calcula como la pendiente de la representación de la energía, en la que se han realizado 16 ciclos de intercambio, utilizando dos colectores de grafito.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un dispositivo para la medición de energía generada por intercambio iónico de dos o más líquidos en presencia de un catalizador, en adelante "*dispositivo de la invención*", que comprende los siguientes elementos:

- 15 • Un elemento contenedor que posee una cavidad interior interconectada con el exterior a través de dos o más orificios que permiten la entrada y salida de los líquidos, de forma que el intercambio iónico se produce en dicha cavidad;
- Dos o más elementos sobre los que se deposita el catalizador (en
20 adelante "*colectores*") fabricados o recubiertos de un material conductor;
- Medios que permiten modificar la distancia existente entre los colectores
- Medios para conectar los colectores a un aparato o dispositivo que
25 permita medir la energía generada por el intercambio iónico.

A continuación se describen de forma más detallada cada uno de los elementos de los que consta el dispositivo de la invención.

30

Elemento Contenedor

El dispositivo objeto de la invención comprende un elemento contenedor (Figura 1, c), impermeable y fabricado o recubierto de un material inerte, confeccionado preferentemente en material plástico que le confiera

aislamiento electromagnético, más preferentemente en metacrilato. Este elemento posee una cavidad interior (i) y al menos dos orificios (f) que permiten la entrada y la salida de líquidos de forma que el intercambio iónico se produce dentro de dicha cavidad.

5

En el contexto de la invención, el término “*inerte*” se refiere a materiales que no reaccionan químicamente con el agua.

Cavidad interior

10 La cavidad interior (i) del elemento contenedor tendrá unas dimensiones apropiadas para poder situar en su interior los colectores (e), que posibilitan la medida de energía generada por el intercambio iónico, sin que ambos estén en contacto y permitir su desplazamiento con el fin de modificar la distancia (d) existente entre
15 ellos.

De forma preferente dicha cavidad tendrá un rango de medidas desde 5 mm hasta 200 mm de ancho y una altura comprendida entre 10 mm hasta 400 mm. De forma más preferente tendrá forma
20 cilíndrica con un radio de 20 mm hasta 40 mm y una altura comprendida entre 50 mm hasta 100 mm.

Elementos Colectores

25

De forma general se entenderá por “*colector*” o “*elemento colector*” a una pieza de material conductor o recubierta por material conductor en la que se deposita el catalizador.

30 De forma preferente, al menos dos de los colectores empleados tendrán fuerza iónica distinta.

Los elementos colectores comprendidos en el dispositivo objeto de la invención pueden estar fabricados o recubiertos por el mismo material o de distintos materiales.

5

Así, el dispositivo objeto de la invención comprende dos o más elementos colectores (e) sobre los que se sitúa el catalizador. Estos elementos colectores se encuentran separados entre sí, de forma que los líquidos que van a realizar el intercambio iónico puedan circular entre ellos y estar en
10 contacto con el catalizador. A su vez, la separación (d) entre los elementos colectores será variable y podrá fijarse de forma previa a la medición de energía generada por el intercambio iónico de los líquidos, a través de los medios dispuestos para ello.

15 De forma particular, las distancias entre los colectores oscilarán entre 0,5 mm y 10 mm. Preferentemente entre 1 y 6 mm.

Preferentemente el dispositivo comprende un número par de colectores, aún más preferentemente dos elementos colectores.

20

En una realización preferente los colectores poseen una superficie plana y se disponen de forma que dichas superficies (o los planos que las contienen) sean paralelas entre sí. De forma más preferente los colectores tendrán forma de disco (Figura 3, e).

25

Los elementos colectores están fabricados o recubiertos preferentemente en un material metálico seleccionado de la siguiente lista: platino, oro, zinc, aluminio, cobre, acero, acero inoxidable, latón, hierro, grafito, bronce, más preferentemente fabricados en grafito o platino.

30

Se entenderá por “*superficie efectiva de enfrentamiento*” a la parte de la

superficie de un colector que proyectada en la dirección que determina la distancia mínima entre las superficies, sobre el colector opuesto, coincide sobre éste. Dicha proyección es máxima e igual al área del colector cuando ambas superficies son iguales y están totalmente enfrentadas entre sí.

5

Para conseguir un mejor desempeño del dispositivo de la invención, los colectores deben situarse de forma que la superficie efectiva de enfrentamiento sea lo mayor posible. Así, en una realización preferente, los colectores se sitúan totalmente enfrentados. En una realización aún más preferente, se emplean dos colectores con forma de disco y se disponen totalmente enfrentados.

10

A modo de ejemplo, para dos colectores iguales, con forma de disco con 10 mm de radio, totalmente enfrentados y paralelos, la superficie efectiva de enfrentamiento es de 314,17 mm².

15

Medios que permiten modificar la posición de los colectores

El dispositivo comprende también medios (r) que permiten modificar la distancia (d) existente entre los colectores, entendiendo como "distancia entre dos colectores" la mínima de las distancias, $d(x,y)$, entre un punto, x, de un colector, e_1 , y un punto, y, de otro colector, e_2 . Es decir:

25

$$D(e_1, e_2) := \text{Min}\{d(x,y), x \in e_1, y \in e_2\},$$

De forma particular, los medios (r) deben permitir que las distancias entre los colectores oscilen entre 0,5 mm y 10 mm. Preferentemente entre 1 y 6 mm. De forma más preferente, los medios deben permitir situar los colectores a 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mm de distancia.

30

Se pueden emplear diferentes medios que permiten la modificación de la

distancia entre los colectores. A modo de ejemplo bastaría emplear tornillos o elementos roscados fijados al colector que lo desplacen al girar.

En una realización preferida, dichos medios pueden formar parte del propio
5 colector, formando un único elemento (Fig. 4).

En otra realización particular (Figura 5), los medios para modificar la distancia entre los colectores comprenden un vástago (t) que se fija al colector y que posee una parte roscada; una pluralidad de elementos (a) de
10 grosor conocido, preferentemente arandelas, que limitan la distancia entre los colectores y tuercas o roscas (h) que fijan el conjunto, dispuestos de tal forma que los elementos (a) hacen la función de tope regulador de la distancia limitando el movimiento de los colectores.

15 En otra realización particular, los medios para modificar la distancia comprenden uno o más elementos, en adelante “topes” situados en el interior de la cavidad interior que limitan la distancia mínima entre los colectores y una pluralidad de elementos de grosor conocido, preferentemente arandelas, que, situadas entre el colector y el tope,
20 permiten incrementar la distancia entre los colectores de forma precisa y controlada.

La precisión a la hora de fijar distancias que se obtiene al utilizar estos elementos (a) como limitadores de la separación entre los colectores es
25 mucho mayor que la que se obtendría si sólo se dispone un vástago roscado fijado al colector de forma que la distancia variase, en función de la medida del paso de la rosca, al girar el colector.

En otra realización particular, los vástagos serán tubos fijados a los
30 colectores a través de cuyo interior se ubica un cable que conecta los colectores al aparato de medida.

Disposición del catalizador

Para medir la energía generada por el intercambio iónico en presencia del catalizador, dicho catalizador debe estar en contacto simultáneo con los colectores y con los líquidos que realizan el intercambio iónico. Para lograrlo, se fija a los colectores. La forma de fijar el catalizador al colector puede realizarse de múltiples formas.

- En una realización particular (Figura 3) el catalizador (k) se dispone sobre los elementos colectores en forma de partículas, preferentemente de tamaño inferior a 10 micrómetros, las cuales se fijan al colector con cualquier sistema mecánico de sujeción que permita el contacto del líquido con las partículas. Un ejemplo de sistema mecánico es una membrana permeable.

En otra realización particular se utilizarán láminas de un material conductor, preferentemente de grafito, sobre las cuales se fija el material catalizador. La lámina se fija al colector con cualquier sistema mecánico de sujeción.

Medios para conectar los colectores a un aparato que permita medir la energía generada por el intercambio iónico.

El dispositivo objeto de la invención comprende también medios que permitan conectar cada colector a un dispositivo o aparato que permita medir la energía generada por el intercambio iónico, como puede ser un supercondensador una fuente de corriente continua o, en general, cualquier aparato capaz de medir variables eléctricas como energía, voltaje o corriente.

Ejemplos de estos medios son cables de cobre u otro material conductor dispuestos de forma que el interior del elemento contenedor siga siendo estanco.

5

El en el caso particular en el que el colector y el vástago que permite fijar su posición sean una misma pieza, bastará conectar el aparato de medida al extremo del vástago que queda fuera de elemento contenedor.

10

Funcionamiento del dispositivo

Una vez situados los colectores (e) sobre los que se ha depositado el catalizador a una distancia determinada (d), el dispositivo de la invención se conecta, a través de los orificios (f) dispuestos con este fin, a dos
15 recipientes que contienen líquidos con diferente fuerza iónica. A su vez, los colectores conectan a un dispositivo que permita medir la energía generada por el intercambio iónico. De forma preferente, se empleará un dispositivo que permita medir una diferencia de potencial.

20

El procedimiento para medir la energía generada por el intercambio iónico comprende los siguientes pasos:

- Se llena la cavidad interior (i) con un líquido con una fuerza iónica determinada.
- 25 • Posteriormente se cargan los colectores a un cierto potencial (V_0). Con ello, sobre los colectores se acumula una carga σ_{AB} . (Estado A)
- A continuación se desconecta el dispositivo del dispositivo de medida, dejando el circuito abierto.
- Seguidamente se intercambia el líquido en la cavidad (i) por otro con
30 fuerza iónica diferente, preferentemente menor. La carga sobre los colectores no varía porque el circuito está abierto, pero el potencial

varía hasta ψ_1 (Estado B).

- El dispositivo de la invención se conecta de nuevo al dispositivo de medida. El voltaje entre los colectores y la carga acumulada en ellos cambia espontáneamente a ψ_0 y σ_{CD} , respectivamente (Estado C).
- 5 • Se vuelve a desconectar el dispositivo de medida dejando el circuito abierto. Se intercambia el líquido en la cavidad (i) introduciendo el líquido original. La carga no cambia pero el voltaje cambia a ψ_2 (Estado D).
- 10 • Finalmente se vuelve a conectar el dispositivo de la invención al dispositivo de medida. El voltaje y la carga vuelven a los valores iniciales, ψ_0 y σ_{AB} , respectivamente (Estado A).

Representando los valores de potencial (abscisas) y carga (ordenadas) asociados a cada estado como un punto en un diagrama cartesiano, se puede calcular el trabajo neto extraído por unidad de área de colector calculando el área delimitada por los cuatro puntos (Figura 6, curvas A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C $\rightarrow$ D $\rightarrow$ A).

En particular, la energía generada en un tiempo t puede calcularse como:

$$E(t) = \int_0^t I(t')V(t')dt'$$

Donde (t) es cualquier instante de tiempo y $I(t')$ representa la intensidad y $V(t')$ representa el potencial de los colectores en dicho instante t' .

25 Por lo tanto, es fundamental conocer la relación entre carga y potencial en los colectores, con el fin de predecir las condiciones experimentales que conducen al máximo rendimiento.

Este procedimiento para la medición de energía se puede esquematizar en

un circuito eléctrico representado en la Figura 7 y que corresponde a una secuencia de pasos mostrada en la Figura 6, cuyo proceso se divide en cuatro pasos:

- 5 Paso 1. Se cargan los colectores hasta un cierto potencial (típicamente en el rango de unos pocos cientos de mili Voltios) a través de una resistencia (R_C). Esto corresponde al paso del estado D al estado A en el procedimiento descrito y mostrado en la Figura 6.
- 10 Paso 2. Se abre el circuito y se cambia el líquido contenido en el dispositivo de la invención por otro líquido con mayor fuerza iónica. Como la carga permanece constante, se produce un aumento de potencial debido a la disminución de capacidad de la Doble Capa Eléctrica (DCE). Esto corresponde al paso del estado A al estado B.
- 15 Paso 3. Al tener un exceso de potencial en el dispositivo de intercambio VC respecto al potencial de carga VS, se conecta una resistencia de descarga entre ambas fuentes y comienza a circular corriente hacia la fuente de menor potencial VS, esta corriente obtenida, que circula por la resistencia de descarga es la que entrega el sistema y se interpreta como la energía entregada por el sistema en cada ciclo y que corresponde al paso del estado B al estado C.
- 20 Paso 4. Se abre de nuevo el circuito y se sustituye de nuevo el líquido contenido en el dispositivo por el de menor fuerza iónica. Con ello se vuelve al estado inicial D. En todos los pasos se miden las variables de corriente y potencial tanto de los colectores como de la fuente de carga externa. Representando los valores de potencial (abscisas) y carga (ordenadas) asociados a cada estado como un punto en un diagrama cartesiano, energía generada en el sistema está determinada por el área limitada por los puntos D-A-C-B-D.
- 25

30

Para el correcto intercambio sistemático de aguas se puede utilizar un

sistema micro procesado de control de válvulas en el cual es posible una variada configuración de tiempo de intercambio, vaciado de líquidos, tiempo de carga y descarga.

5

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

- 10 A continuación se describe un modo de realización de la invención que se ha utilizado como prototipo, así como distintas variantes del mismo.

Dispositivo para la medición de la energía generada por intercambio iónico entre agua dulce y agua salada

15

En esta realización particular (Figuras 8 y 9), el dispositivo de la invención comprende los siguientes elementos:

- El elemento contenedor está formado por tres piezas confeccionadas en metacrilato, la primera, en adelante "*elemento central*" (c'), es un elemento cilíndrico, con un diámetro exterior de 50mm y 20 mm de altura, al que se le ha practicado un fresado en sus dos caras planas, para dar lugar a dos cavidades cilíndricas de 8mm de profundidad y un diámetro de 20mm. Posteriormente, se termina de comunicar estas dos cavidades practicando un nuevo fresado circular concéntrico a los anteriores que deja un orificio de 19mm de diámetro. Con este fresado se consigue tener un elemento (w), en adelante "tope" que limita la distancia mínima (d_0) de los colectores.

- El elemento contenedor se completa con dos piezas idénticas con forma de disco (x), en adelante "*tapas*", con un diámetro de 50 mm y 5mm de grosor que se colocan a ambos lados del elemento central. Cada una de las tapas posee, en su parte central, un orificio circular con un diámetro de 5 mm.

Al elemento central (c') se le practican dos orificios (f) de 5mm de diámetro en su superficie, de que permiten la entrada y la salida de líquido. A cada orificio se conecta un manguito de forma que una vez unidos todos los
5 elementos del dispositivo, por cada uno de estos orificios entrará un líquido con distinta fuerza iónica, en particular agua dulce y agua salada, de forma que el intercambio iónico se produzca en el interior de la cavidad.

La cavidad interior (i) se sella mediante las tapas (x), fijadas con tornillos al
10 elemento central (c'). Para conseguir la estanqueidad de la cavidad interior, se coloca una arandela de goma (g) con un grosor mayor que la distancia que queda entre el colector y la tapa, de forma que se comprime al atornillar las tapas impidiendo la fuga de líquido.

15 El dispositivo comprende dos elementos colectores (e) con forma de disco de 20mm de diámetro y 5 mm de grosor a los que se une un vástago (t) de 50mm de longitud y 5mm de radio formando una sola pieza. Aunque se pueden confeccionar en cualquier material conductor, los colectores utilizados en los ensayos que se muestran a continuación se han fabricado
20 en grafito.

El vástago de cada colector se introduce en una arandela de goma y posteriormente través del orificio circular de la tapa de forma que al atornillar las tapas al elemento central, las superficies de los colectores
25 sobre la que se deposita el colector quedan enfrentadas y paralelas.

En este caso, la superficie efectiva de enfrentamiento es de 314,17 mm².

Para modificar la distancia entre los colectores, se emplean arandelas (a)
30 de 0.5 mm de grosor y un diámetro interior de 19mm (1 mm más pequeño que el elemento colector) que se sitúan en el centro del contenedor, entre el disco del elemento colector y sobre el catalizador. Añadiendo arandelas

se consiguen separaciones entre los colectores de 0.5, 1.5, 2 ,2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 y 6 mm.

5 El catalizador se dispone sobre el colector utilizando láminas de grafito, sobre las cuales se deposita el material a ensayar y quedan fijadas al colector al presionar su superficie sobre el tope (w) o sobre las arandelas utilizadas para incrementar la distancia entre los colectores. Esta disposición de las arandelas soluciona los problemas de adhesión del catalizador sobre el colector.

10

El dispositivo se completa con cables que conectan los colectores a una fuente de potencial externo.

Funcionamiento del dispositivo

15

A continuación se muestra un ejemplo en el que se mide la energía generada por intercambio iónico de agua con diferente salinidad, en particular agua dulce (concentración de 20 mili Molar) y agua salada (concentración de 600 mili Molar).

20

Los diferentes pasos que se siguen para realizar el intercambio iónico son los siguientes.

Estado D: Con la cavidad interior del dispositivo llena de agua salada, se conectan los colectores a la batería a un potencial inicial de 500 mV llegando al estado A;

25

Paso de Estado A a B: Se realiza el intercambio con agua dulce con el circuito en abierto, el potencial de la cavidad se incrementa y la densidad superficial de carga se mantiene constante durante este cambio de estado;

30

Paso de Estado B a C: Se vuelve a conectar la batería con la cavidad interior llena de agua dulce (potencial de la cavidad es superior al

potencial de la batería) a través de una resistencia de descarga hasta que el potencial la cavidad se iguale a la batería;

Paso de Estado C a D: Cuando el potencial de la cavidad es igual al de batería, se vuelve a llenar la cavidad interior con agua salada con el
5 circuito en abierto manteniendo la densidad superficial de carga constante;

Paso de Estado D a estado A: Se vuelve a conectar la batería con la cavidad interior llena de agua salada, iniciando el ciclo nuevamente.

Representando los valores de potencial (abscisas) y carga (ordenadas)
10 asociados a cada estado como un punto en un diagrama cartesiano, se puede calcular el trabajo neto extraído por unidad de área de colector calculando el área delimitada por los cuatro puntos (Figura 6, curvas A → B → C → D → A)

15

Las dos gráficas inferiores de la figura 9 muestran un ejemplo de datos experimentales del potencial y la intensidad en función del tiempo obtenidos con este procedimiento. Para este ejemplo, la distancia entre los colectores en el contenedor es de 2.5 mm y la resistencia de descarga es
20 de 20 ohmios.

En la tabla 1 se resumen los datos obtenidos variando la distancia entre colectores con una separación de 1 mm entre ensayo

25

30

separacion (d) mm	energía (micro joules)	salto de potencial (mili voltios)	carga transferida (mili culombios)
1	291	43	34.7
2	262	42	29.1
3	318	45.3	26.1
4	130	43.7	26.7
5	193	44.8	21
6	158	44.5	19.4

Tabla 1

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la medida de la energía generada por intercambio iónico de líquidos en presencia de un catalizador que comprende los siguientes elementos:
 - Un elemento contenedor que posee una cavidad interior interconectada con el exterior a través de dos o más orificios que permiten la entrada y salida de los líquidos, de forma que el intercambio iónico se produce en dicha cavidad;
 - Dos o más elementos sobre los que se deposita el catalizador en adelante “colectores”), fabricados o recubiertos de un material conductor;
 - Medios que permiten modificar la distancia existente entre los colectores
 - Medios para conectar los colectores a un aparato o dispositivo que permita medir la energía generada por el intercambio iónico.
2. Dispositivo para la medida de la energía generada por intercambio iónico de diferentes líquidos según reivindicación anterior caracterizado porque los colectores están fabricados por un material conductor seleccionado de la lista platino, oro, zinc, aluminio, cobre, acero, acero inoxidable, latón, hierro, grafito, bronce.
3. Dispositivo para la medida de la energía generada intercambio iónico de diferentes líquidos según reivindicación anterior donde los colectores están fabricados en un material conductor seleccionado de entre grafito y platino metálico.
4. Dispositivo para la medida de la energía generada intercambio iónico de diferentes líquidos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque al menos dos colectores tienen fuerza iónica distinta.
5. Dispositivo para la medida de la energía generada intercambio iónico de diferentes líquidos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores

caracterizado porque cada colector posee una superficie plana y los colectores se disponen de forma que dichas superficies son paralelas.

- 5 6. Método de medida de energía generada por intercambio iónico de líquidos en presencia de un catalizador que utiliza un dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

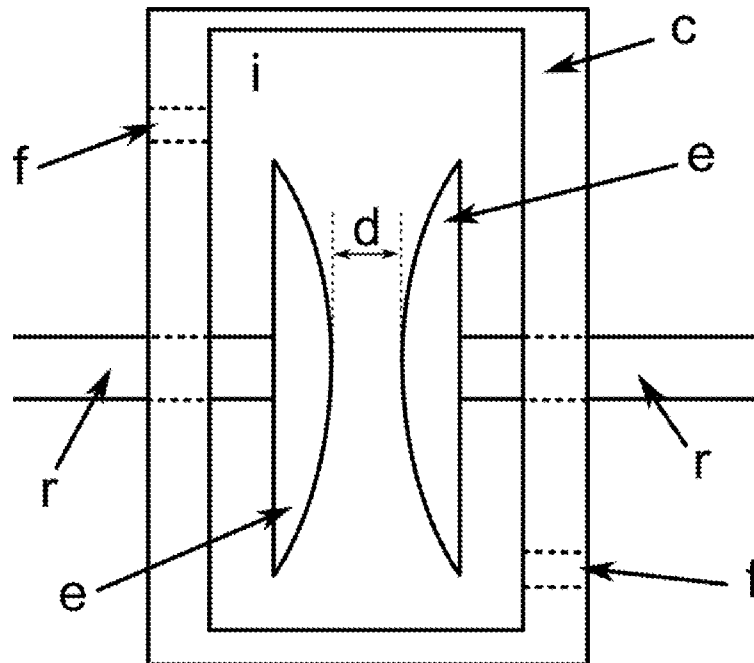


Figura 1

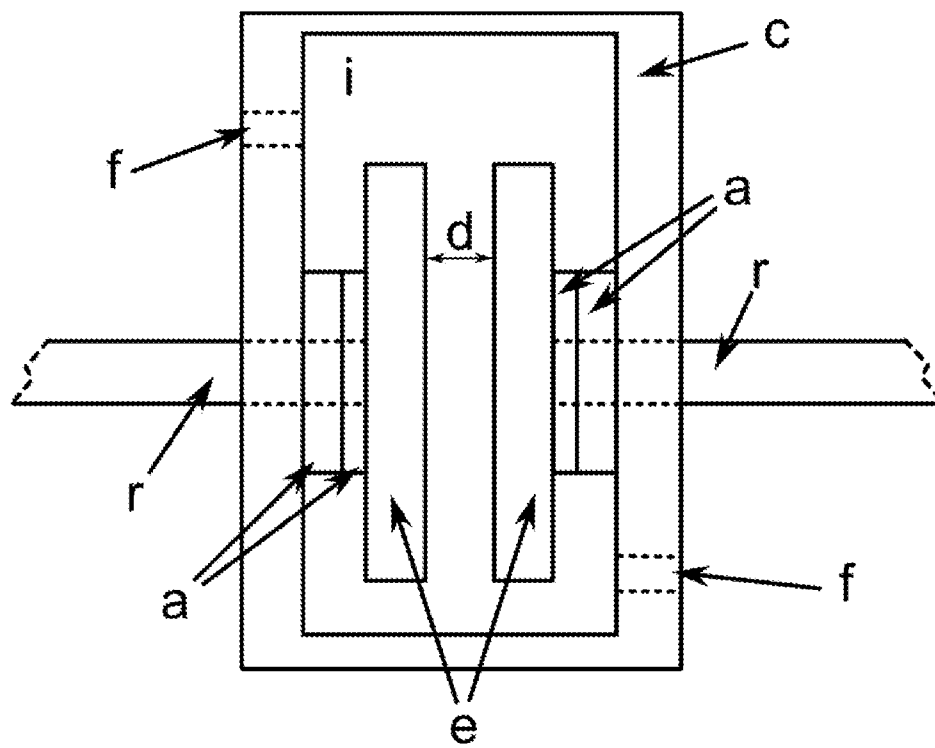


Figura 2

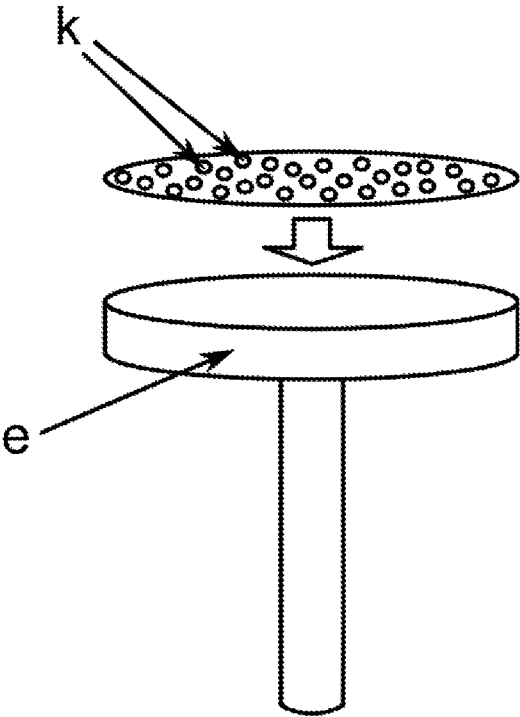


Figura 3

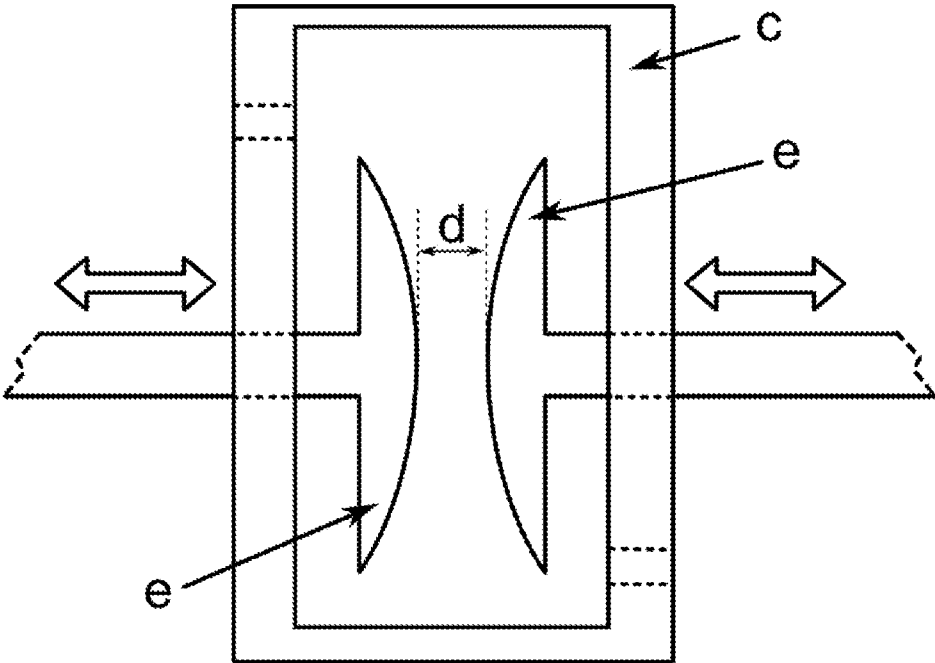


Figura 4

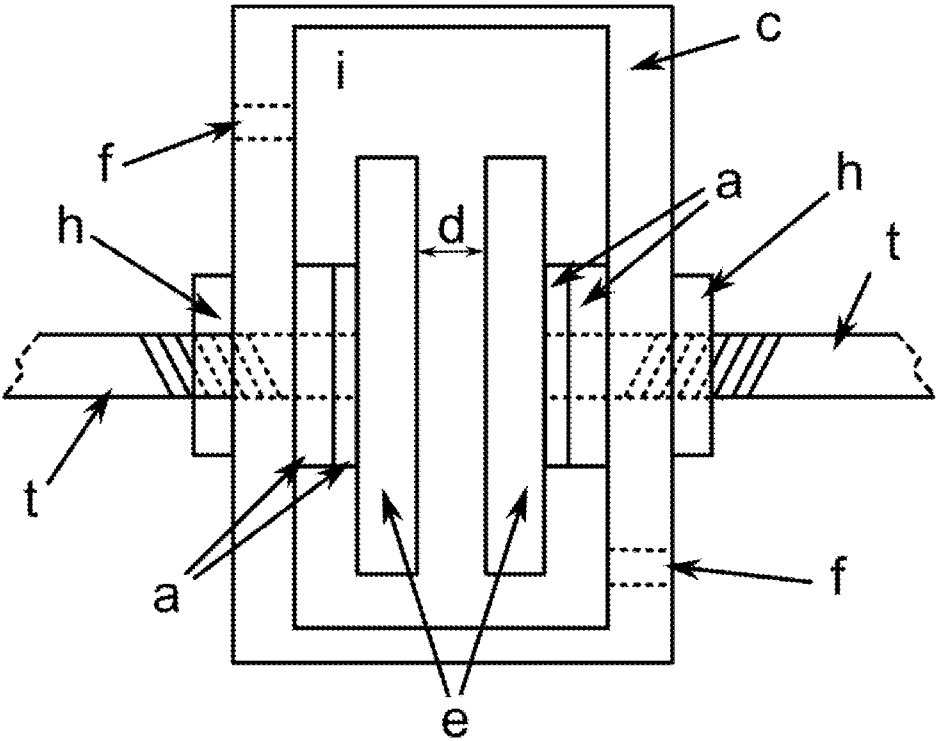


Figura 5

4/7

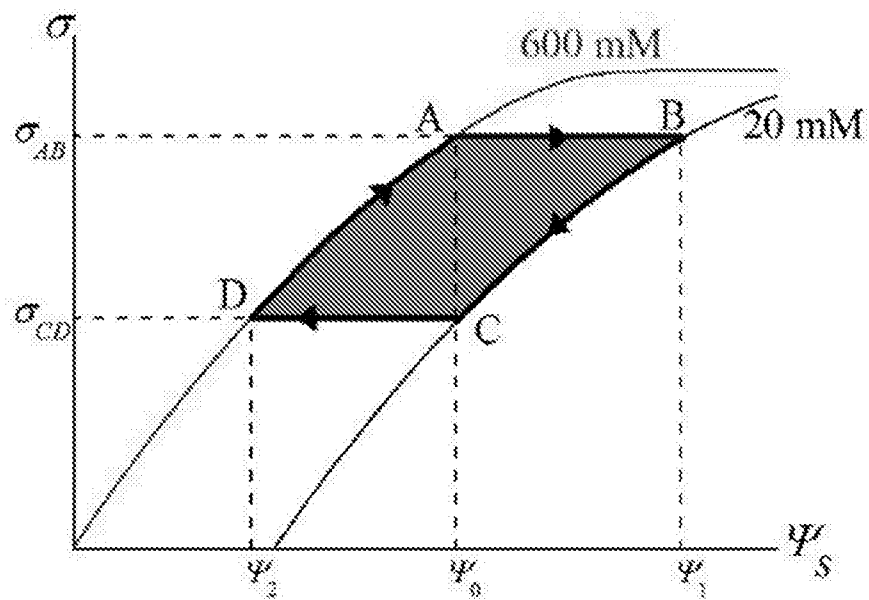


Figura 6

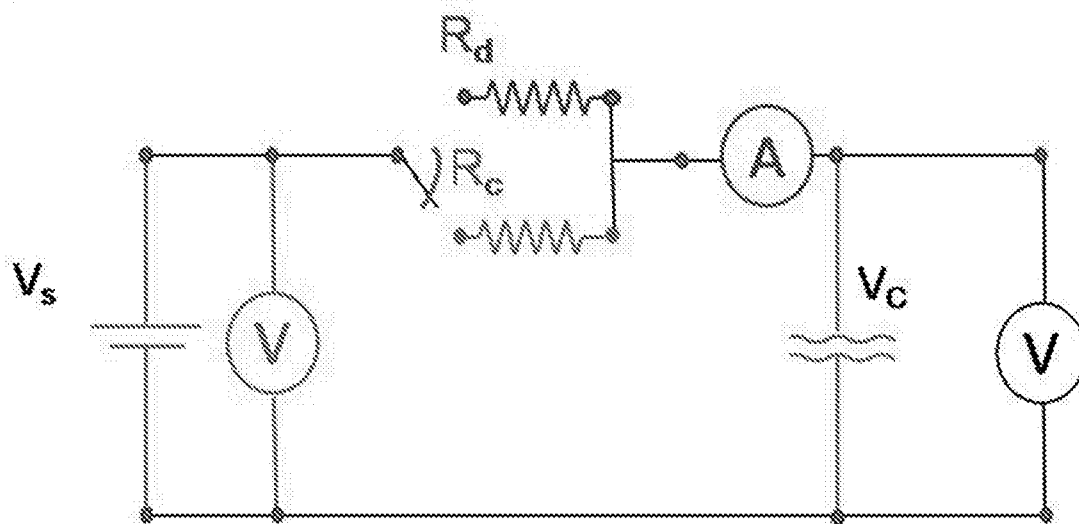


Figura 7

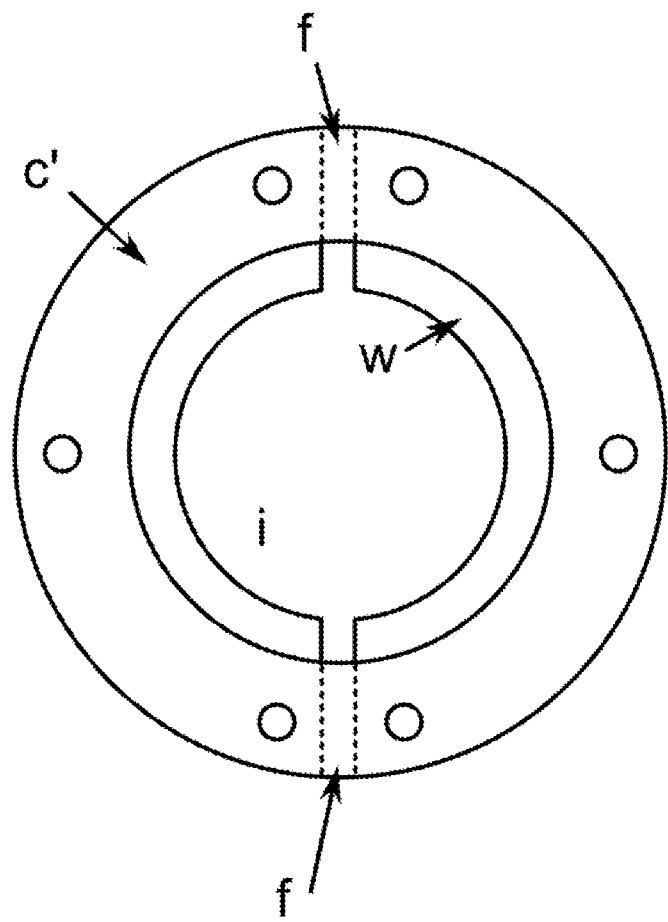


Figura 8

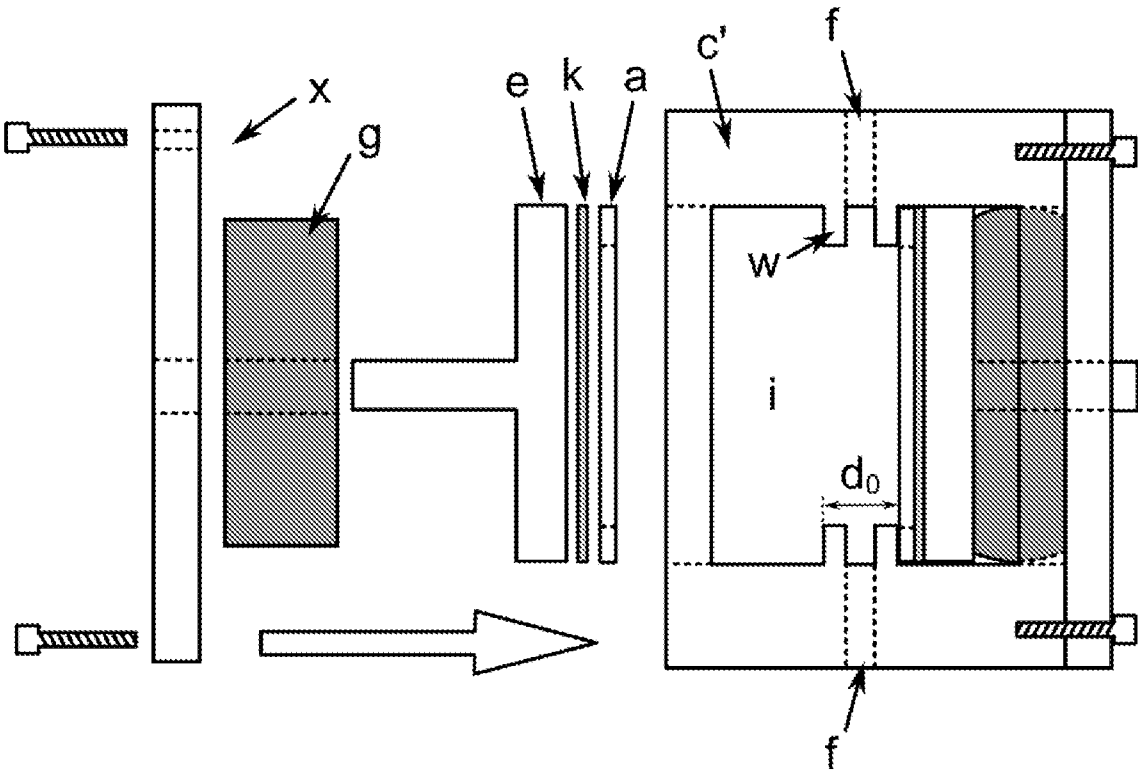


Figura 9

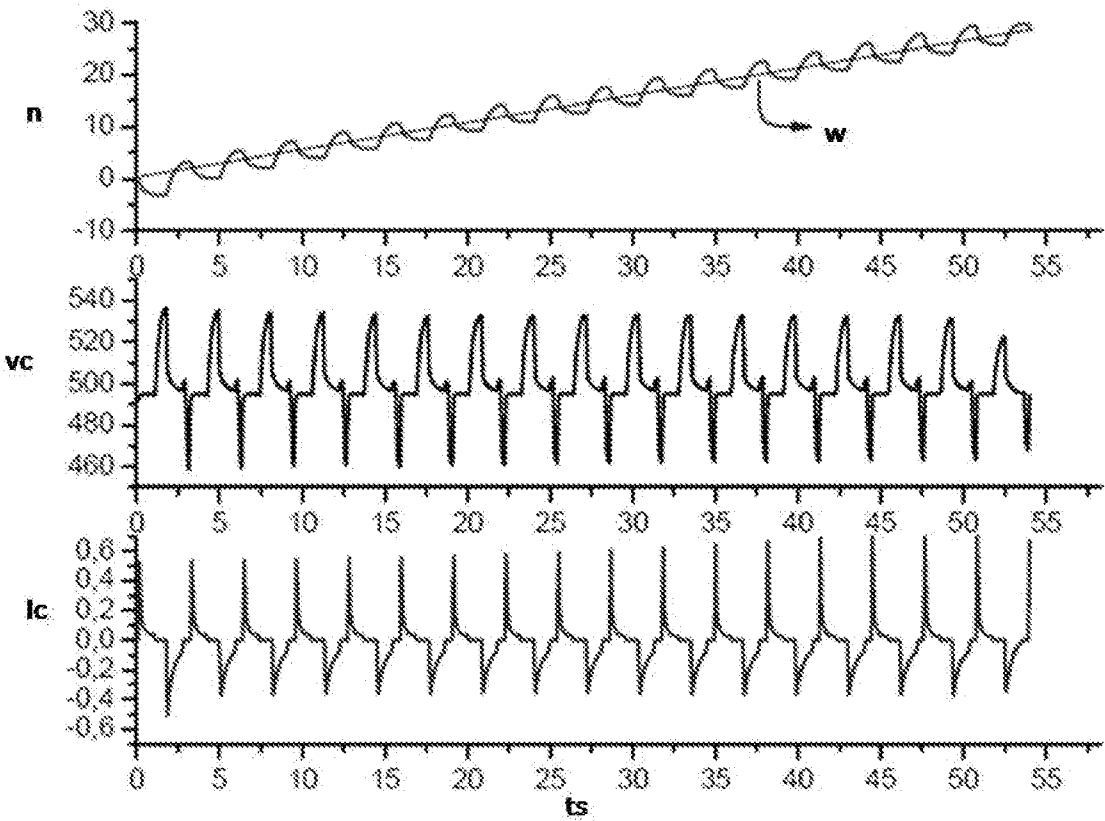


Figura 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G, B01J, G01N, G01R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010104387 A1 (REDSTACK B V ET AL.) 16/09/2010, the whole document	1-6
X	WO 2012061429 A2 (LA MANTIA FABIO ET AL.) 10/05/2012, the whole document	1-6
X	IGLESIAS G.R et al. Materials selection for optimum energy production by double layer expansion methods.JOURNAL OF POWER SOURCES ELSEVIER SA, CH // VOL: 261 Pags: 371 - 377 ISSN 0378-7753 Doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.125. The whole the document. Figures 3a and 3b. Available online 2014/01/08	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11/06/2015Date of mailing of the international search report
(16.06.2015)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04Authorized officer
E. Arias Perez-Illzarbe

Telephone No. 91 3493090

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070722

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	12/04/2013, JIMÉNEZ M L et al. Predictions of the maximum energy extracted from salinity exchange inside porous electrodes.JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 20130412 ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US 12/04/2013 VOL: 402 Pags: 340 - 349 ISSN 0021-9797 Doi:10.1016/j.jcis.2013.03.068.The whole the document. Figures 5a and 5b. Available online 2013/04/12.	1-6
X	FERNANDEZ M.M. et al. Multi-ionic effects on energy production based on double layer expansión by salinity exchange. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 20140814 ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US 14/08/2014 VOL: 446 Pags: 335 – 344 ISSN 0021-9797 Doi:10.1016/j.jcis.2014.08.009.The whole the document, figure 3a. Available online 2014/08/14.	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2014/070722

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2010104387 A1	16.09.2010	CN102369584 A	07.03.2012
		CN102369584B B	31.12.2014
		US2012052338 A1	01.03.2012
		US8945738 B2	03.02.2015
		KR20110128914 A	30.11.2011
		EP2406800 A1	18.01.2012
		ITMI20090373 A1	13.09.2010
-----	-----	-----	-----
WO2012061429 A2	10.05.2012	US2012135282 A1	31.05.2012
		US8889281 B2	18.11.2014
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070722

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/00 (2013.01)

B01J47/00 (2006.01)

G01N30/00 (2006.01)

G01R31/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070722

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01G, B01J, G01N, G01R

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2010104387 A1 (REDSTACK B V ET AL.) 16/09/2010, Todo el documento	1-6
X	WO 2012061429 A2 (LA MANTIA FABIO ET AL.) 10/05/2012, Todo el documento	1-6
X	IGLESIAS G.R et al. Materials selection for optimum energy production by double layer expansion methods .JOURNAL OF POWER SOURCES ELSEVIER SA, CH // VOL: 261 Pags: 371 - 377 ISSN 0378-7753 Doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.125. Todo el documento. Figuras 3a y 3b. Disponible en internet el 08/01/2014.	1-6

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
11/06/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
16 Junio 2015 (16.06.2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

E. Arias Perez-Illzarbe

Nº de teléfono 91 3493090

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070722

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	12/04/2013, JIMÉNEZ M L et al. Predictions of the maximum energy extracted from salinity exchange inside porous electrodes. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 20130412 ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US 12/04/2013 VOL: 402 Pags: 340 - 349 ISSN 0021-9797 Doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.068.Todo el documento. Figuras 5a y 5b. Disponible en línea el 12/04/2013.	1-6
X	FERNANDEZ M.M. et al. Multi-ionic effects on energy production based on double layer expansión by salinity exchange. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 20140814 ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US 14/08/2014 VOL: 446 Pags: 335 - 344 ISSN 0021-9797 Doi:10.1016/j.jcis.2014.08.009.Todo el documento, figura 3a. Disponible en línea el 14/08/2014.	1-6

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070722

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2010104387 A1	16.09.2010	CN102369584 A	07.03.2012
		CN102369584B B	31.12.2014
		US2012052338 A1	01.03.2012
		US8945738 B2	03.02.2015
		KR20110128914 A	30.11.2011
		EP2406800 A1	18.01.2012
		ITMI20090373 A1	13.09.2010
-----	-----	-----	-----
WO2012061429 A2	10.05.2012	US2012135282 A1	31.05.2012
		US8889281 B2	18.11.2014
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

H01G11/00 (2013.01)

B01J47/00 (2006.01)

G01N30/00 (2006.01)

G01R31/00 (2006.01)