

SZABADALMI LEÍRÁS

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

B

A bejelentés napja: (22) 22. 12. 80. (21) 1413/81
(86): PCT/DE 80/00191
(87): WO 81/01859

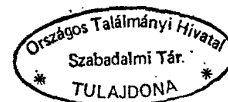
A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)
DE: 22. 12. 79 (P 29 52 166/2)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 03. 28.

Megjelent: (45) 1988. 04. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 09 K 5/06



(72) (73)

NEUMANN Hans-Werner, fizikus, Hamburg, DE

(54) HŐENERGIA TÁROLÓ RENDSZER A FÁZISÁTALAKULÁSI ENTALPIA TÁROLÁSÁRA ÉS
ELJÁRÁS A RENDSZER ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya hőenergia tároló rendszer a fázisátalakulási entalpia tárolására és eljárás a rendszer előállítására.

A találmány szerinti hőenergia tároló rendszer több fázisátalakulási ponttal rendelkező anyagrendszert, főként nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot, csatorna-, cső- és hálóalakú zárványvegyületeket képező háromdimenziós molekulavázzal rendelkező stabilizátort, az anyagrendszerhez illő, magas fázisátalakulási ponttal rendelkező kristályosodást elősegítő anyagot, pl. tetranátrium-difoszfát-dekahidrátot és diszpergálószerrel pl. nátrium-foszfátot tartalmaz. Stabilizátorként különösen alkalmasnak bizonyult a glikozidos kötésű poliszacharid és $\alpha[1 \rightarrow 4]$ -glukán keveréke. Az energiatároló rendszer előnyösen tartalmazhat továbbá térhálósítószerkeket, így metanolt, etanolt és főként formaldehidet, valamint epitaxiális oltókristályokat, pl. nátrium-tioszulfát-pentahidrát kristályokat.

A találmány szerinti hőenergia tároló rendszert úgy állítják elő, hogy a többkomponensű rendszer kiindulási keverékét 40 és 80 °C közötti hőmérsékleten 30–60 kHz frekvenciájú ultrahanggal kezelik.

Az energiatároló rendszer élettartamának növelése céljából a többkomponensű rendszer tartalmazhat továbbá baktériumgátló anyagot és az anyagrendszer hatásmechanizmusához illő enzim-inhibítort.

A találmány tárgya a fázisátalakulási entalpia tárolására szolgáló hőenergia tároló rendszer és eljárás e rendszer előállítására.

A fázisátalakulási entalpia tárolása a találmány szerint az e célra kiválasztott anyagok közötti kölcsönhatás útján megy végbe olyan háromfázisú rendszerben, amely fázisátalakulásra képes legalább egy anyagrendszerből, legalább egy, az anyagrendszer ciklusstabilitását fokozó stabilizátorból és legalább egy, a reverzibilitás javítását szolgáló kristályosító iniciátorból áll.

A technika állása

Az alacsony hőmérséklettartományban tároló közegeként eddig főként a glaubersó ismert, amely csak egy fázisátalakulási ponttal rendelkezik 32,2 °C-on. Megpróbálták dolgozni alacsony olvadáspontú sóhidrátokkal is, így $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ -tal [kalcium-klorid-hexahidrát; T_U (fázisátalakulási pont) = 28,9], amely adott esetben az üzemi épületek elmenő levegőjében lévő hőenergia tárolására alkalmas. Csekély fázisátalakulási entalpiájuk miatt [pl. a $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ a fázisátalakulási entalpiája (HF) = 174 kJ/kg] ezen anyagok esetében tekintélyes tárolóterfogaatra van szükség, ami a gyakorlati megvalósítást végérvényesen kizárja. A glaubersó hátránya, hogy nem egyöntetűen olvad; ebből következik, hogy a megolvadt glaubersónak csak egy része kristályosodik újra, és a kiülepedett, fajlagosan nehezebb anhidrid (tenardid) az újrakristályosodásban többé nem képes részt venni, minthogy az anhidrid (Na_2SO_4) oldhatósága a növekvő hőmérséklettel még csökken is. Más szóval, irreverzibilis kicsapódási folyamat megy végbe, így néhány ciklus után a kiindulási anyag jelentős kapacitáscsökkenésével kell számolni. A glaubersónál lényegében csak az átalakulási entalpia hasznosítható, azaz a fázisátalakulás során ezen anyag hőtartalmának (entalpiájának) nem érzékelhető (látens) változása. A glaubersó fajhőjének kihasználása a gyakorlatban nem lehetséges, minthogy a nem egyöntetű olvadás előbb említett problematikája miatt csak egy kis hőmérséklettartomány használható, és mert a glaubersónak csupán egy fázisátalakulási pontja van. A kezdeti tartományban lévő fajhő gazdasági szempontból alárendelt jelentőségű.

A glaubersó ciklusstabilitását megpróbálták javítani egy olyan többkomponensű rendszer segítségével, amely a glaubersón kívül további komponensként oltóanyagot tartalmazott (26 67 664. sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás). Ez az oltóanyag általában bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$).

Felmerül még egy probléma, ez pedig az úgynevezett rétegződés, azaz a tárolóközeg és az oltómagok szétválása, minthogy a bórax fajsúlya a glaubersónál nagyobb. Az ilyen szétválás végeredményben a folyamat irreverzibilitásához vezet. A folyamat megfordítása adott esetben elképzelhető a heterogén magképződés statisztikus-fizikai lefolyása következtében. A glaubersó-bórax rendszer szétválásának megakadályozására stabilizátorként

töltőanyagokat, így fűrészpport, papírzagyot, szilikagélt vagy diatomaföldet alkalmaznak, ezáltal a kiválást késleltetik. A statisztikus valószínűség adta rendezetlenségtől eltekintve, e töltőanyagok nem alkotnak kifejezetten szabályos tercier vagy kvaterner szerkezettel rendelkező, megfelelően stabil és tömör molekulavázakat, hanem csupán lineáris molekulákat vagy lineáris molekulaláncokat és -kötegeket képeznek, amelyek nem képesek a sóhidrátot és az oltómagot stabilizáló módon bezárni, azaz a kiülepedés ellen hatni. Ehhez járul még az a mellékhatás, hogy néhány töltőanyag, pl. szilikagél az oltómagok kristálymagképző képességét gátolja.

A nem megfelelő magképződés hátrányainak csökkentése céljából ismert módszer a magképződés indukálása mechanikus módszerrel, pl. rázogatással. Az ilyen eljárás azonban a gyakorlatilag hasznosítható, főként a nagytérfogatú hőtárolónál sem műszakilag, sem gazdaságilag nem ésszerű megoldás.

A glaubersóval alkotott többkomponensű rendszerek további kísérleteinél a szétválás megakadályozása érdekében a folyadék állapotú hőtároló anyagot tartalmazó testek közé folyékony olajokat vagy paraffint szivattyúztak (26 07 168 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat). Ebből újabb nehézségek adódtak, így koaleszcencia, kristályelhordás, üregképződés és mindenekelőtt korrózió.

Ismertek továbbá a nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidráttal, mint hőtároló közeggel végzett kísérletek, mely vegyületet a ciklusszám növelése céljából vízzel és adott esetben karbamiddal kevernek, és amelyben a magképződést többszöri megolvastással és rázással indítják meg (78 10 1487.3. sz. európai szabadalmi bejelentés). Olvasztáskor ez a dodekahidrát a fázisátalakulási pontján heptahidráttá és öt molekula kristályvízzé alakul. A nehezebb fajsúlyú heptahidrát az olvadékban azonban kiülepszik, ezen a víz felesleg sem változtat. A kiülepedett heptahidrát így a következő újrakristályosodási folyamatban nem vesz részt, tehát a reverzibilitás nem biztosítható. Ezen úgy próbáltak segíteni, hogy kristályosodást elősegítő anyagként szabálytalan felületű üvegrészecskékkel dolgoztak (26 77 367. sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás). A várt siker azonban elmaradt.

Az előzőekben említett minden energiátároló rendszernél csupán egyetlen fázisátalakulási pontot használtak fel, miáltal fajhőkihasználás és ezzel együtt az egész rendszer hatásfoka igen korlátozott mértékű volt.

Feladat

A találmány kidolgozásánál azt a feladatot tűztük ki, hogy a bevezetőben leírt jellegű, olyan hőenergia tároló rendszert alakítsunk ki, amely az ismert összetevőkből álló rendszerekkel szemben nagyobb ciklusstabilitás mellett fokozott energiasűrűséggel bír.

A feladat találmány szerinti megoldásánál szükséges, hogy a bevezetőben ismertetett jellegű hőenergia tároló rendszer esetén

a) a többkomponensű rendszerben az anyagrendszer több fázisátalakulási ponttal rendelkezzen és a többkomponensű rendszer főként nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidráatot tartalmazzon,

b) a többkomponensű rendszerben a stabilizátor csatorna-, cső- vagy hálóalakú zárványvegyületeket képező háromdimenziós molekulavázzal rendelkezzen és előnyösen hengersizmetrikus alakzatot kialakítani képes társ-stabilizátort is tartalmazzon,

c) a többkomponensű rendszerben a kristályosító iniciátor az anyagrendszerhez igazított, magas fázisátalakulási ponttal rendelkező kristályosodást elősegítő szer legyen és

d) a többkomponensű rendszer diszpergálószerrel tartalmazzon.

Előnyös kiviteli alakot kapunk, ha a stabilizátorok működését térhálósítószerrel, pl. metanol, etanol vagy főként formaldehid adagolásával segítjük elő. Előnyösnek mutatkozott továbbá a magképzőképességnek és -gyakoriságnak, valamint a kristálynövekedési sebességnek javítása epitaxiális oltókristályok, nevezetesen nátrium-tioszulfát-pentahidrát révén további előnyként kapott térbeli információ útján. Ezen oltókristályok segítségével a metastabilis állapotban lévő fázisátalakulási rendszer olvadáskor a kristályosító iniciátor által meghatározott rövid túlhűtöttségi időtartama még tovább csökken, így az elkerülhetetlen túlhűtési csúcspont még inkább visszaszorul.

Előnyök

A rendszer energiasűrűsége optimális. Az energiasűrűséget rendkívül nagy ciklusszám során lehet változtatlanul hasznosítani, minthogy a háromdimenziós molekularács segítségével elért hatásos stabilizálással sikerül elkerülnünk az anyagrendszer komponenseinek kiválásából eredő kapacitásvesztést. Az anyagrendszer reverzibilis átalakulásának következtében mind a fázisátalakulási entalpiát, mind a fajhőt hasznosítjuk. Ebből adódik a rendszer nagy termikus hatásfoka, amely lényegesen magasabb az eddig ismert rendszerek, pl. a glaubersó vagy a kalcium-klorid-hexahidrát rendszerek hatásfokánál.

A Coulomb és London – van der Waals kölcsönhatásokból, valamint határesetben a közvetlen mechanikus kölcsönhatásokból adódóan a molekulaváz nagy stabilitást biztosít az anyagrendszer szétválása vagy a kristályosodást elősegítő anyag rétegződése ellen. A kristályosodást elősegítő anyag és a zárványvegyületek együttes hatása biztosítja a rendszer reverzibilitását. A reverzibilitás biztosítása mind térbeli, mind időbeli szempontból megtörténik. A diszpergálószer biztosítja a stabilizálószer egyenletes térbeli eloszlását a tárolóközegben. A találmány szerinti háromkomponensű rendszer nagy stabilitása következtében főként a makrokapszulázott rendszerekben, például a hibrid- és kaskád-tárolókban alkalmazható előnyösen. A nagy stabilitás lehetővé teszi, hogy technikai tisztaságú anyagokat használjunk, ami gazdaságossági előnyt biztosít. A nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahid-

rát sztöchiometrikus mennyiségű nátrium-hidrogén-foszfátból és ionmentes vízből állítható elő, ami szintén hozzájárul a gazdaságosság fokozásához. A nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot iparilag előnyösen úgy állítjuk elő, hogy ortofoszforsavat, célszerűen technikai ortofoszforsavat nátrium-hidroxiddal reagáltatunk, majd a kapott nátrium-hidrogén-foszfát-dihidrátot vízzel a háromfázisú rendszer kiindulási alapkeverékének készítésekor dodekahidráttá hidratáljuk.

A találmány továbbfejlesztése

A többkomponensű rendszer előnyösen tartalmazhat valamely baktericid anyagot, vagy gombaölőszert, amely a mikroorganizmusok által előidézhető hidrolízis ellen hat. A baktericid anyag e célra szokásosan használt vegyület, pl. hexaklorofén, kloramfenikol, 2-fenil-fenol, p-klór-m-krezol-klór-xilenol lehet, amelyet a teljes mennyiségre vonatkoztatva 0,01–0,15 tömeg%-ban adagolunk a rendszerhez. Különösen kedvező baktericid anyag adagolása a makrokapszulázott többkomponensű anyagok esetén.

A többkomponensű rendszer előnyösen tartalmazhat az anyagrendszerhez hatástalanul alkalmas enzim-inhibítort, amely a térrács enzimátikus hidrolízisét gátolja. A kívánt cél elérése érdekében az enzim-inhibítort csak rendkívül kis mennyiségben, 1 kg stabilizátorhoz 10^{-6} g nagyságrendben kell adagolni. Alkalmasságunk találtuk pl. az α -amiláz-inhibítort (ex phaseolus vulgaris), a Calbiochem GmbH gyártmányát.

A találmány szerinti rendszer egy további kiviteli alakjában a rendszer tartalmazhat a sztöchiometrikus mennyiségnél több ionmentes vizet, amely az esetleges kristályvízvesztéséig pótlására szolgálhat.

Az anyagrendszer nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát lehet, amelynek mennyisége a többkomponensű rendszer teljes tömegére vonatkoztatva 60 és 90 tömeg% között változhat. A pontos mennyiség megválasztása egyrészt energetikai megfontolásoktól, másrészt a stabilitástól függ. Mindkét előző tényezőt optimalizálni kell. Különösen kedvező eredményeket kapunk, ha az anyagrendszer 84–86 tömeg%-ban van jelen a többkomponensű rendszerben.

A kiindulási anyagok összeállításánál tisztán gazdasági megfontolásokból a nátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot nátrium-hidrogén-foszfátból és 12 molekula kristályvízhez szükséges ionmentes vízből állítjuk elő. A fenti eljárás még kedvezőbbé tehető, ha ortofoszforsav és nátrium-hidroxid reakciójával nátrium-hidrogén-foszfát-dihidrátot állítunk elő, majd ezt dodekahidráttá hidratáljuk.

Annak érdekében, hogy a stabilizátor nagy stabilitású zárványvegyületeket képezhessen, tercier vagy kvaterner struktúrával kell rendelkeznie.

Ahhoz, hogy a stabilizátor megfelelően nagy elágazási és térhálósodási fokot érjen el, tartalmaznia kell 60–85 tömeg%, előnyösen 80 tömeg% α [1→4], α [1→6] glikozidkötésű poliszacharidot és 15–40 tömeg%, előnyösen 20 tömeg% α [1→4]-glukánt.

A stabilizátor mennyisége a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére vonatkoztatva előnyösen 5,5 és 9,5 tömeg% között változik. Így a rendszer zavartalanul, egyenletes szerkezettel alakul ki, azaz különlegesebb konglomeráció vagy agglomeráció nélkül.

A stabilizátor zárványképző képességének hatványozása céljából a többkomponensű rendszer előnyösen valamely hengersizmetrikus térszerkezetet képező társ-stabilizátort tartalmazhat. Különösen alkalmas társ-stabilizátornak bizonyult a diammónium-hidrogén-foszfát. A társ-stabilizátor és a stabilizátor mennyiségi aránya előnyösen 1 : 6 és 1 : 4 között változhat.

Mint korábban említettük, a fent ismertetett stabilizátorok hatásfoka térhálósítószer alkalmazásával tovább növekedhet. Alkalmas térhálósítószerként a metanolt, etanolt és formaldehidet említjük, melyek közül a legelőnyösebb a formaldehid. A térhálósítószer és a társ-stabilizátor mennyiségi aránya kb. 1 : 1,5 és 1 : 0,3 között, előnyösen 1 : 0,6 és 1 : 0,4 között változhat, tényleges értéke pedig a legtöbb esetben 1 : 0,5.

A kristályosodást elősegítő szert előnyösen a monoklin kristálytípusú nátriumsó-hidrátok közül választjuk. Ezek az anyagok jól biztosítják az újrakristályosítás lehetőségét. Rendkívül előnyös kristályosodást elősegítő anyagnak találtuk a tetranátrium-difoszfát-dekahidrátot, amely megfelelően magas forrásponttal rendelkezik.

Az egész rendszeren belüli kiegyenlített eloszlás érdekében a kristályosodást elősegítő szert a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére vonatkoztatva 1–3,5, előnyösen 2,5 tömeg% mennyiségben adagoljuk.

Szintén említettük korábban, hogy a kristályosodást elősegítő anyag mellett rendkívül előnyös epitaxiális oltókristályok alkalmazása. E célra rendkívül alkalmas a nátrium-tiosulfát-pentahidrát. Epitaxiális oltókristályok alkalmazása esetén a kristályosodást elősegítő szer és az epitaxiális oltókristályok össz tömege a teljes rendszerben 1 és 6% között változhat, mimellett az epitaxiális oltókristályok részaránya 1 és 4%, előnyösen 2,5 és 3,5% között változhat. Jónak találtuk pl. 1 tömeg% kristályosodást elősegítő szer és 3,5 tömeg% nátrium-tiosulfát-pentahidrát használatát.

A diszpergálószer előnyösen nátrium-pirofoszfát lehet, melynek mennyisége a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére vonatkoztatva 0,1 és 0,5 tömeg% között változhat. A diszpergálószer biztosítja az anyagrendszerben a stabilizátor egyenletes térbeli és időbeli eloszlását.

A találmány szerinti többkomponensű rendszer előállítására különösen alkalmasnak bizonyult egy olyan eljárás, amelynek során az anyagrendszer kiindulási keverékét ultrahanggal olyan hőmérsékleten kezelünk, amelynél a termikus önmozgás és az alkalmazott ultrahang rezgések között interferencia lép fel. Ez az eljárás jelentősen hozzájárul a rendszer komponenseinek finom eloszlásához és a diszperziófok növeléséhez. Ez az egyik fontos előfeltétele annak, hogy egyenletes térbeli eloszlásban a legnagyobb számú kristályosító centrumot kapjuk. Ez az eljárás azonban nemcsak a találmány

szerinti többkomponensű rendszer esetén alkalmazható, hanem többek között előnyt jelent a már ismert glaubersó-rendszereknél is, amelyeknél az ultrahangos kezeléssel a ciklusstabilitás bizonyos növelése érhető el.

A találmány szerinti többkomponensű rendszerrel az ultrahangos kezelést előnyösen 40 °C és 80 °C között, főként kb. 55 °C-on végezzük. E hőmérséklettartományban az előnyös frekvenciatartomány 30–60 kHz.

A találmány szerinti rendszerrel elérhető előny a már említetteken túlmenően az, hogy a többkomponensű rendszer jól tölthető nagyméretű kapszulákba, minthogy statikusan megbízhatóan működik, tehát semmi külső behatás nem szükséges például a magképződés iniciálásához sem. A többkomponensű rendszer természetesen kompakt, nagy térfogatú tárolókban is használható. A találmány szerinti hőenergia-tároló rendszerrel különösen előnyösen lehet tárolni a szezonális szubsztitúciós energiát (az ún. alternatív energiát) az eddigieknél jobb kapacitással és tartós karakterisztikával, így a háztartásban hosszú időn keresztül használható valamely másik termikus rendszerrel összekapcsolva.

Kiviteli példák

1. példa

Anyagrendszerként 340,88 g (a teljes kiindulási mennyiség 85,25 tömeg%-a) az ortofoszforsav szekunder nátriumsójának dodekahidrátját ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát) használjuk és fokozatosan 6,5 tömeg%, 80% $\alpha[1 \rightarrow 4], \alpha[1 \rightarrow 6]$ glükozidkötésű poliszacharidot és keverés közben 20% $\alpha[1 \rightarrow 4]$ -glükánt tartalmazó stabilizátort adunk hozzá, mialatt a rendszert jóval a dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát fázisátalakulási pontja ($T_u = 48 \text{ }^\circ\text{C}$) fölé melegítjük. A melegítés közben diszpergálószerként 0,25 tömeg% tetranátrium-difoszfátot ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) adagolunk.

A fenti anyagot állandó keverés közben Erlenmeyer lombikban 75 °C-ra melegítjük, amely hőmérséklet magasan az anyagrendszer fázisátalakulási pontja ($T_u = 48 \text{ }^\circ\text{C}$) fölött van. A fázisátalakulási hőmérsékletek és a hozzátartozó átalakulások az alábbiak:

$T_u = 35,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$

$T_u = 48,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$

$T_u = 95,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Az anyagot 15 percig 75 °C-on tartjuk, majd kristályosodást elősegítő szerként 2,5 tömeg% tetranátrium-foszfát-dekahidrátot adunk hozzá.

További 15 perc múlva állandó keverés közben társ-stabilizátorként 1,5 tömeg% diammónium-hidrogén-foszfát és 4 tömeg% ionmentes víz 75 °C-ra felmelegített oldatát adjuk az olvadákhöz. Az olvadékat ezután jól átkeverjük és 75 °C-ra előmelegített edénybe tesszük, majd az edényt 5 percig kb. 35 kHz névleges frekvenciájú ultrahang mezőbe

helyezzük. Ezt követően az olvadékot büretta segítségével 10 ml-enként 24 db reakcióedénybe töltjük és légmentesen lezárjuk.

Ezt a 24 egységből álló adagot 55 °C hőmérsékletű hőcserélő közeg segítségével több mint 50 ciklusban megolvasztjuk (azaz feltöltjük) és 11,5 °C hőmérsékleten kristályosítjuk (azaz kimerítjük). A fenti folyamat alatt a tárolóközeg viselkedése nem változik.

Amikor az energiatároló-közeget hosszabb időn át (kb. 70 óra) az alsó hőmérsékleten kimerített állapotban tartjuk és ezt követően felmelegítjük, a térfogatváltozás pl. a 25. ciklus után is oly csekély, hogy egyetlen befoglaló üvegedény sem törik el.

2. példa

A háromkomponensű rendszer (tárolóközeg) 20
összmenyisége 7500 g, beleértve a 0,03 tömeg%
baktericid anyagot is, melyet azonban a kísérletek
során gyakorlati okok miatt nem tettünk a rendszerbe. A tárolóközeget az alábbiak szerint állítjuk elő:

3857,30 ml ionmentesített vizet – ami megfelel a teljes tárolóközeg mennyiségben lévő dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát 12 molekula kristályvize sztöchiometrikus mennyiségének – 487,50 g, 80% $\alpha[1 \rightarrow 4]$, $\alpha[1 \rightarrow 6]$ glükozidkötésű poliszacharidból és 20% $\alpha[1 \rightarrow 4]$ -glükánból álló stabilizátorral és 18,75 g tetranátrium-difoszfát diszpergálószerrel összekeverünk és a keveréket állandó keverés közben 35 °C-ra melegítjük.

Ezután a fenti anyaghoz sztöchiometrikus mennyiségű (2534 g) dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot teszünk. Ekkor a beinduló exoterm átalakulás miatt a hőmérséklet emelkedni kezd. További melegítéssel a hőmérsékletet 75 °C-ra emeljük és az olvadékot jól átkeverjük. Kb. 30 perc múlva az olvadékhoz fokozatosan 2,5 tömeg% tetranátrium-difoszfát kristályosodást elősegítő anyagot adagolunk. Ezt követően 300 ml ionmentes vízben feloldunk 112,5 g (a teljes tárolóközeg mennyiségének 1,5 tömeg%-a) diammonium-hidrogén-foszfátot (társ-stabilizátor), az oldatot felmelegítjük, majd az olvadékhoz adjuk. További 25 percig tartó keverés után 75 °C-on az anyagot tárolóedénybe töltjük és légmentesen lezárjuk. Az energiatároló közeget tartalmazó edényt hőcserélő rendszerrel hozzuk kapcsolatba, amelyen keresztül a többkomponensű tárolóközeg a fázisátalakulási entalpiát és a fajhőt felveheti vagy leadhatja.

A tárolóközeget 77 °C hőmérsékleten töltjük fel és 12 °C-on merítjük ki.

A feltöltést és kimerítést 50-szer megismételjük (ciklusidő = periódus időtartama = $t_c = 90$ perc) anélkül, hogy az olvadási-kristályosodási folyamat reverzibilitásában bármiféle változás következne be.

Az energiatároló rendszer részlegesen kimerített állapotában ingadozó üzemmód esetén is teljes egészében biztosított az olvadási-kristályosodási folyamat reverzibilitása, majd az ismertetett hőenergia tároló rendszer ezt követő teljes feltöltése és kimerítése közben a ciklusstabilitás is.

3. példa

5 6318,75 g dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot (anyagrendszer), 562,50 g, az 1. és 2. példa szerinti összetételű stabilizátort és 18,75 g diszpergálószerrel (mint az 1. és 2. példában) reakcióedényben összekeverünk, majd 75 °C-ra melegítünk. Ez után további állandó keverés mellett az olvadékot 10 187,50 g társ-stabilizátort (ugyanúgy oldat alakban, mint az 1. és 2. példában) adagolunk. A teljes átkeverés után a már kész háromkomponensű rendszert tárolótartályba tesszük és légmentesen lezárjuk.

15 A további eljárás és a kapott eredmények meg-egyeznek a 2. példában leírtakkal.

4. példa

4012,5 g (a teljes háromfázisú rendszer mennyiségének 80,25 tömeg%-a) dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot, mint anyagrendszert, állandó keverés és 6,5 tömeg% 1. példa szerinti stabilizátorkeverék fokozatos hozzáadása mellett a dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrát fázisátalakulási pontja ($T_u = 48$ °C) fölé melegítünk. A melegítés közben az olvadékhoz diszpergálószerként 0,5 tömeg% tetranátrium-difoszfátot adunk.

A fenti kiindulási anyagot állandó keverés közben Erlenmeyer lombikban 65 °C-ra melegítjük. Ez a hőmérséklet még mindig jóval magasabb a fázisátalakulási pontnál (vö. 1. példa).

15 perc múlva az olvadékhoz 65 °C-on 1,5 tömeg% tetranátrium-foszfát-dekahidrátot, mint kristályosodást elősegítő szert adunk.

További 15 perc után az olvadékhoz állandó keverés közben 1,25 tömeg% diammonium-hidrogén-foszfát (társ-stabilizátor) és 3,5 tömeg% nátrium-tioszulfát-pentahidrát 4 tömeg% vízben készült és 65 °C-ra felmelegített oldatát adjuk az olvadékhoz. Az olvadékot jól átkeverjük, majd 65 °C-ra melegített tárolóedénybe tesszük, és állandó keverés mellett 2,5 tömeg% formaldehiddel elegyítjük. Ezután az 1. példában leírtak szerint az olvadékot 5 percig 35 kHz névleges frekvenciájú ultrahang mezőbe helyezzük, majd az anyagot 100 g-onként kapszulákba töltjük, melyeket légmentesen lezárunk.

45 Az edényekbe töltött anyagot hőcserélő közeg segítségével száznál több ciklusban 55 °C-on megolvasztjuk, azaz feltöltjük és 11,5 °C-on kristályosítjuk, azaz kimerítjük, miközben a tárolóközeg viselkedésében semmilyen változás nem következik be.

5. példa

50 55%-os foszforsavat 50%-os nátrium-hidroxid-dal reagáltatunk, majd a kapott dinátrium-hidrogén-dihidrátot víz hozzáadásával dinátrium-foszfát-dodekahidráttá hidratáljuk. A fenti reakcióval 60 16 428,75 kg a háromkomponensű rendszer 84,25 tömeg%-ának megfelelő mennyiségű dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot állítunk elő. Az 65 anyagrendszer hőmérsékletét 75 °C-ra emeljük,

majd állandó keverés közben 1462,5 kg (7,5 tömeg%) 1. példa szerinti stabilizátorkeveréket és 48,75 kg (0,25 tömeg%) nátrium-pirofoszfátot adunk hozzá.

Egy másik reakcióedényben 292,5 kg diammónium-hidrogén-foszfátot és 487,5 kg tetranátrium-difoszfát-dodekahidrátot 780 liter ionmentes vízben oldunk 75 °C-on, majd ezt az oldatot állandó keverés közben a fenti olvadékkal elegyítjük.

A fenti eljárással kapott 19 500 kg többkomponensű rendszert 135 g-onként kapszulákba töltjük, majd a kapszulákat légmentesen lezárjuk. Az így kapott energiátároló rendszer 100-nál több ciklus alatt tökéletes termikus reverzibilitást mutat.

Szabadalmi igénypontok

1. Höenergia tároló rendszer a fázisátalakulási entalpia tárolására az e célra kiválasztott anyagok kölcsönhatása révén, többkomponensű rendszerben, mely többkomponensű rendszer fázisátalakulást mutató legalább egy anyagrendszerből, az anyagrendszer ciklusstabilitását növelő stabilizátorból és a reverzibilitást javító kristályosító iniciátorból áll, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer

a) több fázisátalakulási ponttal rendelkező anyagrendszeri, ezen belül főként dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot,

b) csatorna-, cső- vagy hálóalakú zárványvegyületeket képező háromdimenziós molekulavázzal rendelkező stabilizátort,

c) az anyagrendszerhez igazított, magas hőmérsékleti fázisátalakulási ponttal rendelkező kristályosodást elősegítő szert, mint kristályosító anyagot,

d) diszpergálószerrel és adott esetben mikrobicid anyagot, az anyagrendszer hatásmechanizmusához illő enzim-inhibítort, a sztöchiometrikus mennyiségnél több vizet, társ-stabilizátort, a társ-stabilizátort kiegészítő térhálósítószerrel, valamint a kristályosodást elősegítő anyag kiegészítőjeként epitaxiális oltókrisztályt tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer mikrobicid anyagként valamely gombaölőszert tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy baktericid anyagként a rendszer teljes mennyiségére számítva 0,01–0,15 tömeg%-ban hexaklorofént, kloramfenikolt, 2-fenilfenolt, p-klór-m-krezol-klór-xilenolt tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer *azzal jellemezve*, hogy 1 kg stabilizátorra 10^{-6} g nagyságrendnek megfelelő mennyiségű enzim-inhibítort tartalmaz.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére számítva anyagrendszerként 60–90 tömeg% dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű

rendszerben az anyagrendszer mennyisége 84–86 tömeg%.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátor kifejezetten tercier és kvaterner szerkezetű.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátor 60–85, előnyösen 80 tömeg% $\alpha[1 \rightarrow 4]$, $\alpha[1 \rightarrow 6]$ glikozidos kötésű poliszacharidot és 15–40, előnyösen 20 tömeg% $\alpha[1 \rightarrow 4]$ -glukánt tartalmaz.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a stabilizátor mennyisége a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére számítva 5,5–9,5 tömeg%.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer hengersizmetrikus konformációt képező társ-stabilizátort tartalmaz.

11. A 10. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy társ-stabilizátorként diammónium-hidrogén-foszfátot tartalmaz.

12. A 10. vagy 11. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a társ-stabilizátor és a stabilizátor mennyiségi aránya 1 : 6 és 1 : 4 között változik.

13. A 10–12. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a térhálósítószer és a társ-stabilizátor tömegaránya 1 : 1,5 és 1 : 0,3, előnyösen 1 : 0,6 és 1 : 0,4 között változik és értéke főként 1 : 0,5.

14. Az 1. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy térhálósítószerként metanolt, etanolt vagy formaldehidet tartalmaz.

15. Az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy kristályosodást elősegítő anyagként valamely monoklin kristálytípusú nátriumsó-hidrátot tartalmaz.

16. A 15. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a kristályosodást elősegítő anyagként tetranátrium-difoszfát-dekahidrátot tartalmaz.

17. Az 1–16. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer teljes mennyiségére vonatkoztatva 1–3,5 tömeg%, előnyösen 2,5 tömeg% kristályosodást elősegítő anyagot tartalmaz.

18. A 15–17. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a kristályosodást elősegítő anyag és az epitaxiális oltókrisztály együttes mennyisége a többkomponensű rendszerben 1–6 tömeg%, az epitaxiális oltókrisztály mennyisége pedig 1–4, előnyösen 2,5–3,5 tömeg%.

19. A 18. igénypont szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer epitaxiális oltókrisztályként nátrium-tiosulfát-pentahidrát kristályokat tartalmaz.

20. Az 1–19. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy diszpergálószerként nátrium-pirofoszfátot tartalmaz.

21. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a

többkomponensű rendszer teljes mennyiségére vonatkoztatva a diszpergálószer mennyisége 0,1–0,5 tömeg%.

22. Eljárás az 1–21. igénypontok bármelyike szerinti hőenergia tároló rendszer előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a többkomponensű rendszer keverékét ultrahanggal kezeljük olyan hőmérsékleten, amelynél a termikus önmozgás és az alkalmazott ultrahang rezgések között interferencia lép fel.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ultrahangos kezelést 40 és 80 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ultrahangos kezelést 55 °C-on végezzük.

25. A 22–24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ultrahangos kezelést 30–60 kHz frekvenciájú ultrahanggal végezzük.

26. A 22–25. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidrátot a kiindulási keverékben dinátrium-hidrogén-foszfátból és a sztöchiometrikus 12 molekula kristályvíznek megfelelő mennyiségű ionmentes vízből állítjuk elő.

27. A 22–26. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási keverékben először ortofoszforsavat nátrium-hidroxiddal reagáltatunk, majd a kapott dinátrium-hidrogén-foszfát-dihidrátot vízzel dinátrium-hidrogén-foszfát-dodekahidráttá hidratáljuk.

Ábra nélkül
