

Opfindelsen angår alment reversible væske/faststof-faseændringsmaterialer (PCM) til lagring af termisk energi. Opfindelsen angår især PCM'er, omfattende et hydratiseret uorganisk salt eller blanding af salte, der undergår segregering af dets kemiske bestanddele under gentagne frysings- og optøningscykler, og et overfladeaktivt fortykkelsesmiddel i form af et kationisk, overfladeaktivt stof til forebyggelse af segregering af de hydratiserede, uorganiske saltbestanddele.

Lagringsmaterialer, der undergår en faseændring, er i nogen tid blevet anvendt som et attraktivt alternativ til materialer, der lagrer termisk energi som fri varme, såsom f.eks. ved at forøge temperaturen af vand eller sten. I modsætning hertil absorberer PCM'er en stor mængde latent varme under deres faseændring fra faststof til væske og frigiver denne ved en konstant temperatur, når processen vendes om.

Der er blevet brugt betragtelige kræfter på at identificere og teste egnede PCM'er til lagring af termisk energi, inklusive Maria Telkes tidligere arbejde, der involverer lagring af solenergi ved hjælp af smeltevarme af passende salthydrater og deres eutektika, såsom f.eks. natriumsulfatdecahydrat - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauber's salt). I ASHRAE Journal fra September, 1974, side 38-45, vurderede M. Telkes de termiske, fysiske og andre egenskaber af PCM'er på basis af økonomi, anvendelighed, korrosion, toksicitet og tilgængelighed for anlæg i stor skala.

Adskillige andre PCM'er, der lagrer termisk energi som latent varme, er blevet identificeret af G.A. Lane i bind I af en bog med titlen "Solar Heat Storage: Latent Heat Materials", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983, side 9-30.

Der eksisterer flere klasser af hydratiserede, uorganiske salte, og disse kan sædvanligvis opdeles i to grupper:

(1) Salthydrater, der kan gennemgå mange frysings- og optøningscykler uden væsentlig adskillelse af deres kemiske be-

standdele. Sådanne salhydrater kan klassificeres som kongruent smeltende, quasi-kongruent smeltende, kongruent isomorfe og eutektiske salhydrater, og

- 5 (2) salhydrater, der undergår en væsentlig segregering af deres kemiske bestanddele under gentagne frysings- og optøningscykler. Sådanne salhydrater kan klassificeres som semikongruent smeltende, inkongruent smeltende, inkongruent isomorfe, hypoeutektiske og hypoeutektiske salhydrater.

10

Salhydrater af gruppe (1), der er "kongruent smeltende", er hydratiserede saltblandinger, såsom f.eks. $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, for hvilke den faste fase ved smeltepunktet, og med de faste og flydende faser i en stabil ligevægt, ikke indeholder andre hydratiserede CaBr_2 -salte end hexahydratet, og den flydende fase for hvert mol CaBr_2 indeholder 6 mol vand samt tilstrækkeligt vand til at danne det stabile hydrat af alle yderligere materialer i opløsning.

15

20 "Quasi-kongruent" smeltende salhydrat, såsom f.eks. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, er et semikongruent smeltende salhydrat, der fryser til det metastabile støkiometriske krystallinske hydrat uden dannelse af et stabilt, lavere hydrat, og som smelter reversibelt, idet det efterligner et kongruent smeltende salhydrats opførelsel.

25

Kongruent, isomorft salhydrat er en blanding af salhydratbestanddele, der er fuldstændig blandbare i den krystallinske tilstand, hvori blandingen enten har 1) et minimumsmeltepunkt, der ligger under det for alle bestanddelene og andre blandinger, eller 2) et maksimalt smeltepunkt over det for alle bestanddelene og andre blandinger. Et kongruent, isomorft salhydrat er f.eks. en blanding af 38,5 vægt% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 61,5 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

30

35

Eutektiske salhydrater er blandinger af to eller flere bestanddele, der er blandet i et sådant forhold, at blandingens

smeltepunkt er lavere end det for enhver af bestanddelene, og således at hele blandingen ved én og samme temperatur passerer fra den faste form til den flydende form og vice versa. Et eksempel på et eutektisk salthydrat er ét, der indeholder 58,7 vægt% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 41,3 vægt% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

I nogle tilfælde er der ikke noget tilfredsstillende PCM i gruppe (1) til en given anvendelse, og der må vælges et materiale fra gruppe (2). F.eks. arbejder vækst- eller drivhuse ofte ved en temperatur fra 15-25°C, men til tider er der ikke nok solenergi til at smelte et PCM, dvs. et modificeret $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, der har en faseovergangstemperatur på 27°C. Et PCM, der smelter ved en temperatur fra 18 til 22°C, er således mere ønskeligt. Der er imidlertid ingen PCM'er, der er fuldstændig tilfredsstillende blandt de PCM'er i gruppe (1), der smelter i dette temperaturområde. Der kan derfor vælges et PCM fra gruppe (2), men det må stabiliseres for at forhindre kemisk adskillelse af dets bestanddele. Det er stabiliseringen af sådanne PCM'er, der er emnet for denne opfindelse.

Salthydrater af den heri i betragtning kommende type, er de uorganiske salte af den tidligere nævnte klasse i gruppe (2), der alle undergår overgang til den vandfrie eller en mindre hydratiseret form ved en karakteristisk temperatur ved opvarmning, og som vender tilbage til den mere hydratiserede form ved afkøling ved ligevægt.

Et "semi-kongruent smeltende" PCM af gruppe (2) har to eller flere hydratformer med forskellige tørstofsammensætninger og smeltepunkter. Sådanne PCM'er kan omdannes til andre hydratformer, før der enten sker fuldstændig smeltning eller frysning, hvilket resulterer i et udvidet smeltepunktsområde. Desuden er der et midlertidigt tab i termisk energilagringsevne. Natriumthiosulfatpentahydrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) er et eksempel på et semi-kongruent smeltende PCM.

"Inkongruent smeltende" PCM'er giver to adskilte faser ved smeltning, dvs. en mættet opløsning og et præcipitat af et

uopløseligt, vandfrit salt. Såfremt præcipitatet udfælder fra opløsningen, vil det vandfrie salt ikke hydratisere fuldstændigt ved afkøling, og nogen termisk energilagringsskapacitet vil blive tabt i hver fryse/smeltecyklus. Derfor er inkongruent smeltning, som det f.eks. observeres med natriumsulfatdecahydrat, et alvorligt problem, fordi det kan resultere i et vedvarende tab af lagringsskapacitet for latent varme.

Et "inkongruent, isomorft" salthydrat er en blanding af salthydratbestanddele, der er fuldstændigt blandbare i krystalinsk tilstand, og som er forskellige fra et kongruent, isomorft salthydrat. Et inkongruent, isomorft salthydrat er f.eks. en blanding af 46,0 vægt% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 54 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Blandinger af bestanddele, der danner et eutektikum, der er forskelligt fra den eutektiske sammensætning, er enten "hypereutektiske" eller "hypoeteektiske", hydratiserede saltblandinger, hvori hypereutektika indeholder mere, og hypoeteektika indeholder mindre af hovedbestanddelen end den eutektiske sammensætning. Andre blandinger af $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sammensætninger end den eutektiske form danner hypereutektiske eller hypoeteektiske salhydrater.

I "Solar Energy Storage", ASHRAE Journal fra September, 1974, M. Telkes, rapporteredes om udførelse af forsøg med forskellige fortykkelsesmidler som tilsætningsstoffer med det formål at fremstille et PCM, hvori det vandfrie salt, dvs. natriumsulfat, ikke ville udfælde ved hjælp af tyngdekraften. Der blev testet mange forskellige fortykkelsesmidler, inklusive sådanne materialer som træspåner, savsmuld, papirmasse, forskellige typer af celluloseblandinger og methocel. Yderligere organiske materialer blev testet, inklusive stivelser og alginater. Uorganiske materialer, der blev testet, omfattede silicagel, diatoméjord og findelte silicaprodukter. US patentskrift nr. 3.986.969 (Telkes) beskriver anvendelsen af en atapulgitlertype som et PCM-fortykkelsesmiddel såsom Glauber's

salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). M. Telkes rapporterede også, at nogle af disse materialer virkede vældigt godt i et antal cykler, men at silicagelen, dannet i selve blandingen, viste sig at være en hindring for at fylde blandingen i beholdere, fordi den
5 fortykkede for hurtigt. Desuden forbandt noget af silicamaterialet sig med borax-kernedanneren og hæmmede borax' kernedannende evne. Ingen af de af M. Telkes testede materialer har vist sig at være et effektivt middel til forebyggelse af segregering, dvs. til at forhindre den væsentligste bevægelse af
10 uopløselige faste stoffer, der dannes under f.eks. inkongruent smeltning af PCM'et. Fortykkelsesmidler inhiberer sædvanligvis, men forebygger ikke altid bevægelse af uopløselige faste stoffer på grund af en viskositetsforøgelse af materialet. Derfor mister sådanne fortykkelsesmidler sædvanligvis effekten
15 efterhånden, og der sker segregering af PCM'ets bestanddele.

Organiske fortykkelsesmidler, der er naturlige polymere eller derivater deraf, har vist sig at være ustabile over for hydrolyse og over for bakteriel og enzymatisk virkning, hvilket har
20 den virkning, at det forkorter sådanne organiske fortykkelsesmidlers levetid. Uorganiske fortykkelsesmidler anvendes sædvanligvis, skønt de er mere stabile, kun i beholdere med lav dybde, dvs. omkring 2,5 cm eller mindre i dybde, og som anbringes i horisontal stilling.

25

En anden løsning på problemet med tilvejebringelse af et stabilt fortykkelsesmiddel for PCM'er er foreslået af P. Kent m.fl. i US patentskrift nr. 4.209.413. Kent m.fl. foreslår et PCM, der er stabilt over for hydrolyse og biologisk nedbrydelse, hvori et hydratiseret, uorganisk salt dispergeres i en hydrogel, der dannes fra en vandopløselig, syntetisk polymer, der har fremspringende carboxyl- eller sulfonsyregrupper tværbundet med kationer af et polyvalent metal. De anvendte syntetiske polymere, der skal være opløselige i stærke PCM-saltopløsninger, dispergeres i det smeltede salthydrat, og omsættes
35 derefter yderligere i opløsning med tværbindingmidler under dannelse af "gigante molekyler", der trænger gennem PCM-massen

og danner et gelnetværk. Blandt de af Kent m.fl. opdagede gellingsmidler er de modificerede acrylamidpolymere.

Som rapporteret af Kent m.fl. er en fordel ved materialet den, at det hydratiserede, uorganiske salt immobiliseres og bibeholdes i umiddelbar nærhed af og i små volumener gennem hydrogelen. Dette gelmateriale minimerer enhver segregering af dets bestanddele, hvilken segregering kunne opstå efter sammen-

5
10
15
20

smeltning af hydratfasen af ethvert faststof, der synker til bunden af blandingen. De af Kent m.fl. foreslåede syntetiske polymere danner en gummiagtig, gellignende matrix indeholdende PCM'et, og skønt matrixen sørger for et mere stabilt PCM, kræves en stor mængde af den matrixdannende polymer, hvilket væsentligt forøger PCM'ets pris. En yderligere ulempe ved anvendelsen af syntetiske polymere er, at PCM'ets varmelagringskapacitet formindskes, og at PCM'ets konvektive varmeoverførsel hæmmes. Kent m.fl. rapporterer, at PCM'et kan fremstilles in situ ved reaktion mellem den respektive vandopløselige polymer og et vandopløseligt salt af det polyvalente metal. Dette kræver imidlertid, at beholderen for PCM'et må fyldes, før matrixen er fuldstændigt formet eller hærdet.

US patentskrift nr. 4.267.879 omhandler $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glaubers salt) som et væske/faststof-faseændringsmateriale til lagring

25
30

af termisk energi. Materialet omfatter et vandblandbart, fluorholdigt overfladeaktivt middel valgt blandt fluorsubstituerede alkylsulfonsyrer, kaliumsalte af sådanne syrer og blandinger deraf. Det anioniske overfladeaktive stof tilsættes i en mængde, som er effektiv til at begrænse dannelsen af natriumsulfatdecahydratkrystaller til en middelstørrelse, som er mindre end middelstørrelsen i fravær af det overfladeaktive middel.

Den foreliggende opfindelse angår et termisk energilagringmateriale, omfattende mindst ét hydratiseret, uorganisk salt, der har en faseændringsovergangstemperatur i området fra større end 0°C til 140°C , hvori nævnte hydratiserede, uorganiske

35

salt eller blanding af salte undergår segregering af dets kemiske bestanddele under gentagne cykler af frysning og optøning, og et overfladeaktivt middel i en mængde til forhindring af segregering. Materialet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at der anvendes et overfladeaktivt middel, som er valgt blandt:

a) En amin med formlen



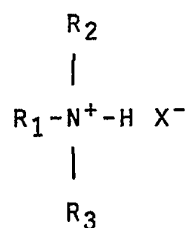
15

hvor R_1 er mindst en C_{16} alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, og som kan være mættet eller umættet, R_2 og R_3 uafhængigt af hinanden er hydrogen eller en C_1 - C_6 alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, mættet eller umættet, og som kan være substitueret med en gruppe, der gør R_2 og/eller R_3 mere hydrofil;

20

b) salte af nævnte amin med formlen

25

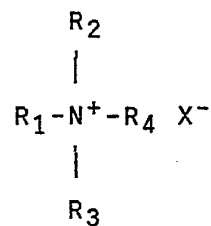


30

hvor R_1 , R_2 og R_3 er som defineret ovenfor, og X^- er en uorganisk eller organisk saltdannende anion; eller

c) et kvaternært ammoniumsalt af nævnte amin med formlen

35



5

hvori R_1 , R_2 , R_3 og X^- er som defineret ovenfor, og R_4 uafhængigt udgør en gruppe, som tidligere er anført for R_2 og R_3 , ingen af R_2 , R_3 og R_4 er hydrogen, og hvori R_2^- , R_3^- og R_4^- grupperne i aminsaltet og det kvaternære ammoniumsalt kan

10 være dannet til en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ringstruktur, som indbefatter aminens nitrogenatom, til dannelse af en micellestruktur i hele lagringsmaterialet.

15 Opfindelsen angår også en energilagringssindretning, som omfatter et indkapslingsmiddel, som har et reversibelt faseændringsmateriale hermetisk forsejlet i nævnte indkapslingsmiddel til tilvejebringelse af fordampning af vand fra materialet, som er identisk med lagringsmaterialet ifølge krav 1,

20 samt en fremgangsmåde til lagring af energi under anvendelse af det reversible væske/faststof-faseændringsmateriale.

Udtrykket "micellestruktur" anvendt heri betegner et system af elektrisk ladede kolloidpartikler eller ioner, der består af

25 orienterede molekyler.

De heri anvendte overfladeaktive midler er viskoelastiske og består af molekyler med en relativt lang, lipofil hydrocarbonkæde, der ender i en hydrofilisk, ionisk gruppe, såsom amin

30 eller kvaternær amin. I vandige medier orienterer det overfladeaktive middels molekyler sig til miceller ved at anbringe sig med hydrocarbon-"halerne" i centrum af micellen og de ioniske grupper på ydersiden med grænseflade til det vandige medium. På grund af den gensidige frastødning af de elektrisk

35 ladede ioniske grupper danner de fleste overfladeaktive stoffer i vandig opløsning sfæriske miceller, der er relativt ineffektive til at fortykke materialet. Ved at udvælge et over-

fladeaktivt materiale eller ved at anvende en udvalgt blanding af overfladeaktive stoffer, er den hydrofile-lipofile balance af systemet af PCM og overfladeaktivt stof ifølge opfindelsen imidlertid blevet bearbejdet således, at der dannes cylindriske miceller. Disse har form af lange, reb-lignende strukturer, der gennemtrænger opløsningen, og er ekstremt effektive til at forøge viskositeten.

En relativt lille mængde, 1-2 vægt%, af et effektivt overfladeaktivt stof, er tilstrækkelig til at danne en gel af PCM'et og forebygge segregering. Desuden ser det ud til, at gelmaterialerne udviser "Bingham-body" eller pseudoplastisk rheologi. Når PCM'et således pumpes eller omrøres, sker der en forskydningsfortynding, og gelmaterialet kan nemt overføres til emballeringsbeholderne, hvor det igen fortykker. Dette er en signifikant fordel i forhold til de hydrogelfortykkede PCM'er fra Kent m.fl., der må emballeres, før geldannelsen er fuldstændig. Mange af PCM-gelformuleringerne viser også en viskositetsformindskelse ved opvarmning noget over PCM's smeltepunkt. Dette kan også være en hjælp ved bearbejdning.

Udtrykket "underafkøling" beskriver en afvigelse mellem den temperatur, hvorved frysningen begynder, og smeltetemperaturen af et givet væske/faststof-faseændringsmateriale, når dette afkøles og opvarmes under rolige betingelser.

Der er blevet identificeret adskillige PCM'er med faseovergangstemperaturer (PTT), der strækker sig over et bredt område fra så lavt som 0°C til så højt som 180°C. Et sådant PCM er beskrevet i den amerikanske ansøgning med nr. 504.763 (G.A. Lane m.fl.). Ansøgningen beskriver et PCM, omfattende en blanding af hydratiseret CaBr_2 og CaCl_2 og omfatter desuden en modifierende valgt blandt KBr , KCl eller blandinger deraf. Dette PCM's PTT, afhængigt af de respektive mængder af de i PCM'et tilstedeværende salte, varierer fra 7°C til 50°C. Andre segregerende PCM'er, der har en PTT over 50°C, er f.eks. $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der er semi-kongruent smeltende, og som har en PTT på

181,5°C, og $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der er semi-kongruent smeltende og har en PTT på 134,4°C. Et segregerende PCM, der har en PTT under 50°C, er f.eks. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, der er semi-kongruent smeltende, og som har en PTT på 3,5°C.

5

Adskillige andre uorganiske PCM'er og deres overgangstemperaturer er opført i bind I af "Solar Heat Storage", af G.A. Lane; CRC Press, Inc., 1983. Mange af de i denne publikation omtalte hydratiserede salte er PCM'er af gruppe (2), se ovenfor, der undergår segregering af deres kemiske bestanddele under gentagne cykler af frysning og optøning.

10

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en løsning på problemet med segregering af kemiske bestanddele i semi-kongruent smeltende, inkongruent smeltende og inkongruente, isomorfe salthydrater. Ifølge den foreliggende opfindelse sættes en særlig type overfladeaktivt fortykkelsesmiddel eller overfladeaktivt stof til det uorganiske PCM og danner en micellestruktur i hele PCM'et. En fordel ved tilsætningen af dette fortykkelsesmiddel til et PCM er, at der kun behøves en lille mængde af fortykkelsesmidlet som tilsætningsstof i sammenligning med forskellige tidligere heri beskrevne fortykkelses- eller geleringsmidler. En yderligere fordel er, at et PCM, hvortil er sat det micellestrukturdannende fortykkelsesmiddel ifølge den foreliggende opfindelse, fortyndes, når det udsættes for forskydning eller en forhøjet temperatur, således at det nemmere kan hældes eller pumpes fra én beholder til en anden. Som tidligere hentydet til er fortynding af PCM'et ifølge den foreliggende opfindelse under forskydning meget ønskeligt, eftersom det muliggør blanding af en stor mængde af PCM'et, inklusive fortykkelsesmidlet, og efterfølgende overhældning af PCM'et fra en stor blandetank til mindre beholdere eller bakker, der derefter kan installeres på stedet, dvs. på byggepladsen, væksthuset eller lignende.

15

20

25

30

35

Det i den foreliggende opfindelse anvendte fortykkelsesmiddel er et overfladeaktivt stof, der er viskoelastisk og i stand

til at danne micellestrukturen i en koncentreret hydratiseret saltopløsning (PCM) som beskrevet tidligere heri. Det overfladeaktive stof er valgt blandt en amin (primær, sekundær eller tertiær), et salt af en sådan amin eller et kvaternært ammoniumsalt af en sådan amin, inklusive heterocykliske aminsalte eller kvaternære ammoniumsalte, hvori nitrogenatomet er til stede i en fem- eller seks-leddet ringstruktur.

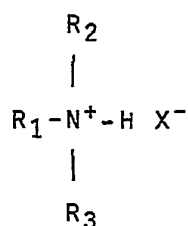
Anvendelige aminer omfatter de, der svarer til formlen:



hvor R_1 mindst er en C_{16} -alifatisk gruppe, der kan være forgrenet eller ligekædet, og som kan være mættet eller umættet. Det maksimale antal carbonatomer i R_1 -gruppen er primært afhængig af typen af R_2 - og R_3 -grupper og koncentrationen af det vandopløselige salt. R_1 indeholder fortrinsvis ikke mere end 26 carbonatomer.

R_2 og R_3 er uafhængigt af hinanden hydrogen eller en C_1 - C_6 alifatisk gruppe, der kan være forgrenet eller ligekædet, mættet eller umættet, og som kan være substitueret med en hydrofil gruppe, der vil gøre R_2 - og/eller R_3 -gruppen mere hydrofil, såsom f.eks. ved at erstatte én eller flere hydrogenatomer med en -OH- og/eller amidgruppe. R_2 - og R_3 -grupper indeholdende en hydrofil substituent foretrækkes i hydratiserede salte, der har højere elektrolytkoncentrationer, fordi de forøger det overfladeaktive middels elektrolytforenelighed.

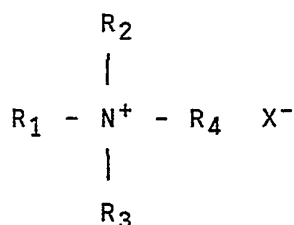
Salte af sådanne aminer, der kan anvendes, svarer til formlen:



5

hvor R_1 , R_2 og R_3 er som defineret direkte ovenfor, og X^- er en anion, der danner uorganiske eller organiske salte.

10 Kvaternære ammoniumsalte af de aminer, der kan anvendes i den foreliggende opfindelse, svarer til formlen:



15

20 hvor R_1 , R_2 , R_3 og X^- er de samme som tidligere heri defineret, og R_4 uafhængigt kan udgøre den samme gruppe som R_2 eller R_3 bortset fra, at ingen af R_2 , R_3 eller R_4 er hydrogen. Desuden kan R_2 -, R_3 - og R_4 -grupperne formes til en heterocyklisk ringstruktur, der inkluderer aminens nitrogenatom.

25 X^- er fortrinsvis en uorganisk anion, såsom sulfat, nitrat, perchlorat eller halogenid. Et halogenid (Cl, Br eller I) foretrækkes, idet Cl og Br især foretrækkes. X^- kan også være en aromatisk, organisk anion, såsom salicylat, naphthalensulfonat, p- og m-chlorbenzoater, 3,5- og 3,4- og 2,4-dichlorbenzoater, 30 t-butyl- og ethylphenater, 2,6- og 2,5-dichlorphenater, 2,4,5-trichlorphenat, 2,3,5,6-tetrachlorphenat, p-methylphenat, m-chlorphenat, 3,5,6-trichlorpicolinat, 4-amino-3,5,6-trichlorpicolinat, 2,4-dichlorphenoxyacetat, toluensulfonat, α,β -naphtholer og p,p'-bisphenol A. Fortykkelsesmidlet bør vælges således, at anionen er forenelig med den i det hydratiserede salt tilstedeværende elektrolyt, således at der ikke dannes uønskede præcipitater. Den valgte specifikke anion vil også i 35 nogen grad afhænge af den specifikke aminstruktur.

Fortykkelsesmidlet anvendes i en mængde, der er tilstrækkelig til at forøge PCM'ets viskositet med mindst 50% over viskositeten deraf uden tilsætning af fortykkelsesmidlet, som f.eks. målt på et Haake Rotovisco-viskosimeter ved en temperatur på ca. 20°C og en forskydningshastighed på 160 sek.⁻¹.

Den præcise mængde af det bestemte fortykkelsesmiddel eller blanding af fortykkelsesmidler, der skal anvendes, vil variere noget, afhængig af det specifikke anvendte PCM, den ønskede viskositet, anvendelsestemperaturen, opløsningens pH-værdi og andre lignende faktorer. Koncentrationen af fortykkelsesmidlet varierer sædvanligvis fra 0,05 til 5 vægt%, fortrinsvis fra 0,2 til 3 vægt%, især fra 0,5 til 2,0 vægt% af PCM'et. Der kan anvendes enkle laboratoriefremgangsmåder til at bestemme de optimale betingelser for hvert bestemt sæt af parametre. Såfremt der anvendes en ikke-protoneret amin som fortykkelsesmiddel, kan PCM'ets pH-værdi f.eks. i nogen grad påvirke effektiviteten af bestemte aminer. Der kræves mere sure PCM'er, for at visse aminer kan opløses deri. Det menes, at dette skyldes, at aminen skal protoneres, før den effektivt vil blive opløst i fluidumet.

Eksempler på fortykkelsesmidler, der kan anvendes, omfatter oleylmethyl-bis(hydroxyethyl)-ammoniumchlorid, oleyl-bis-(2-hydroxyethyl)amin, erucyl-bis-(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid, hexadecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-methylammoniumchlorid, octadecyl-methyl-bis(hydroxyethyl)ammoniumbromid, octadecyl-tris(hydroxyethyl)ammoniumbromid, octadecyldimethylhydroxyethylammoniumbromid, cetyldimethylhydroxyethylammoniumbromid, cetylmethyl-bis(hydroxyethyl)ammoniumsalicylat, cetylmethyl-bis(hydroxyethyl)ammonium-3,4-dichlorbenzoat, cetyl-tris(hydroxyethyl)ammoniumjodid, bis(hydroxyethyl)-sojaamin, N-methyl-, N-hydroxyethyl-talgamin, bis(hydroxyethyl)octadecylamin, cosyl-dimethylhydroxyethylammoniumbromid, cosylmethyl-bis(hydroxyethyl)ammoniumchlorid, cosyl-tris(hydroxyethyl)ammoniumbromid, docosyldimethylhydroxyethylammoniumbromid, docosyl-methyl-bis(hydroxyethyl)ammoniumchlorid, docosyl-tris-

(hydroxyethyl)ammoniumbromid, hexadecyl-ethyl-bis(hydroxyethyl)-
ammoniumchlorid, hexadecyl-isopropyl-bis(hydroxyethyl)ammoni-
umjodid, N,N-dihydroxypropylhexadecylamin, N-methyl-, N-hy-
droxyethylhexadecylamin, N,N-dihydroxyethyloctadecylamin, N,N-
5 dihydroxypropyloleylamin, bis(2-hydroxyethyl)erucylamin, N,N-
dihydroxypropyl-sojaamin, N,N-dihydroxypropyl-talgamin, N-bu-
tyl-hexadecylamin, N-hydroxyethyl-octadecylamin, N-hydroxy-
ethyl-cosylamin, cetylamin, N-octadecylpyridiniumchlorid, N-
soja-N-ethylmorfoliniumethosulfat, methyl-1-oleyl-amidoethyl-
10 2-oleylimidazolium-methylsulfat, methyl-1-talg-amidoethyl-
2-talgimidazoliummethylsulfat.

Det har vist sig, at når koncentrationen af det hydratiserede
salt forøges, bør fortykkelsesmidlet være mere hydrofobt, så
15 længe dets opløselighed bibeholdes. Dette kan opnås ved at an-
vende et fortykkelsesmiddel, der har en specifik kombination
af R₁- og R₂-R₄-grupper til tilvejebringelse af en passende
hydrofob-lipofil balance. Det har også vist sig, at fortykkel-
sesmidlets X⁻-bestanddel i nogen grad påvirker effektiviteten
20 af midlet i specifikke PCM'er. Det har f.eks. vist sig, at or-
ganiske anioner (X⁻) sædvanligvis fungerer mere effektivt i
fluida med lavere densitet, f.eks. mindre end ca. 49 vægt%
CaBr₂, på grund af deres opløselighed. Fortykkelsesmidler, der
har en uorganisk anionbestanddel, er sædvanligvis mere effek-
25 tive over et bredere sammensætningsområde end fortykkelsesmid-
ler indeholdende en organisk anion.

Til fremstilling af PCM'er ifølge den foreliggende opfindelse
sættes det overfladeaktive fortykkelsesmiddel til det hydrati-
30 serede salt. Der kan anvendes standard-blandefremgangsmåder,
der er kendt inden for fagområdet, eftersom opvarmning af
PCM'et og specielle omrøringsbetingelser sædvanligvis ikke er
nødvendige. Det har i nogle tilfælde vist sig fordelagtigt at
opløse fortykkelsesmidlet i en alkohol med lavere molekylvægt,
35 før det blandes med det hydratiserede salt. Alkoholen med la-
vere molekylvægt (f.eks. isopropanol) fungerer som en hjælp
til opløsning af fortykkelsesmidlet. Andre velkendte opløs-
ningsmidler kan også anvendes.

De følgende eksempler 1 og 2 illustrerer en særlig PCM, baseret på CaCl_2 , CaBr_2 , KBr , KCl og vand. Visse af disse PCM'er, der har 6 mol vand for hvert gramatom calcium, er kongruent smeltende og segregerer ikke. Andre er ikke fuldstændigt kongruent smeltende og udvikler, når de udsættes for gentagne cykler af frysning og smeltning, en sammensætningsgradient.

Det overfladeaktive fortykkelsesmiddel ifølge den foreliggende opfindelse er i stand til at danne en micellestruktur, der effektivt forebygger en sådan segregation af PCM-bestanddelene.

Forsøg 1.

Der fremstilles et PCM med følgende sammensætning:

15

	CaBr_2	48,03 vægt%
	CaCl_2	11,63 vægt%
	KBr	1,67 vægt%
	KCl	0,45 vægt%
20	SrCl_2	0,28 vægt%
	SrBr_2	0,08 vægt%
	NaBr	0,22 vægt%
	NaCl	0,05 vægt%
	H_2O	resten op til 100 vægt%.

25

Dette prøvemateriale blev testet ved skiftevis at fryse ved 0°C og smelte ved 45°C i et luftbad, medens prøvens temperatur blev registreret. Det er ønskværdigt, at stabile PCM'er, f.eks. PCM'er, der er kongruent smeltende, falder i temperatur under frysning, indtil faseovergangstemperaturen er nået, forbliver på den temperatur, indtil materialet er frosset og derefter igen falder i temperatur. Under smeltning vendes processen om. En prøve af PCM'et med den ovenstående sammensætning viste denne ønskværdige opførsel i ca. seks frys-smeltecykler, frysning og smeltning ved 19°C . Derefter blev temperaturplateauet ved 19°C imidlertid kortere og mere skråt og forsvandt efter 26 cykler. Dette fænomen blev fulgt af en segregation af

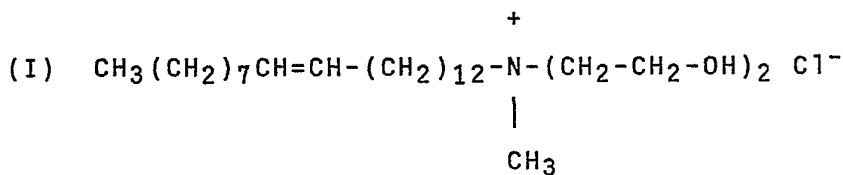
35

prøvematerialet. Dette forsøg illustrerer, at dette PCM, uden et kationisk overfladeaktivt stof, som er i stand til at danne en micellestruktur i PCM'et, i begyndelsen vil vise en god fryse-smelteopførsel, men vil begynde at segregere efter få fryseoptøningscykler.

Eksempel 1.

Der fremstilles en prøve af samme hydratiserede saltmateriale som anvendt i forsøg 1. Til 100 g af denne prøve blev sat 1,3 g af en blanding af 10 vægt% isopropanol som en fortynder i 90 vægt% kvaternært overfladeaktivt stof, der blev blandet i det hydratiserede saltmateriale. Det overfladeaktive stof, en ethoxylet, kvaternær alkylenamin, havde følgende struktur.

15



20

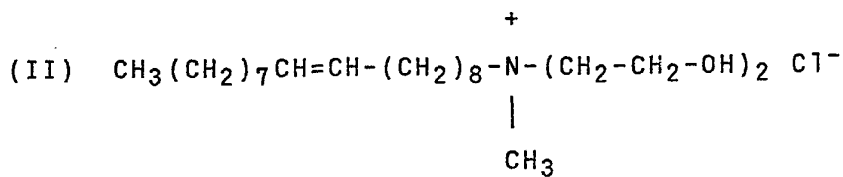
Dette PCM antog en fortykket og gellignende konsistens, der antyder en omfattende dannelse af micellestrukturer i PCM'et. Ved udsættelse for over 200 fryse-optøningscykler ved en temperatur på 0°C og 45°C bibeholdt dette PCM sit fryseplateau ved 19°C og segregerede ikke. Dette eksempel ifølge opfindelsen viser, at tilsætningen af det micelledannende, overfladeaktive fortykkelsesmiddel stabiliserer PCM'et og forebygger segregering af dets bestanddele.

30

Eksempel 2.

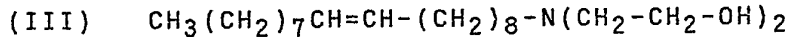
En prøve af det samme hydratiserede saltmateriale som anvendt i forsøg 1 blev fremstillet og blandet med et overfladeaktivt stof af en blanding af en amin og en kvaternær amin. Til 100 g af saltmaterialet blev sat 1,5 g af en ethoxylet, kvaternær alkylenamin med følgende formel:

35



5

og 0,5 g af den tilsvarende amin med følgende formel:



10

Dette eksempel ifølge opfindelsen viste også, at tilsætningen af det overfladeaktive stof til det hydratiserede saltmateriale forårsagede en fortykkelse af PCM'et, når det udsattes for de samme fryse-optøningscykler som i eksempel 1 og viste stabilitet i mere end 20 cykler, dvs. under segregering af saltbestanddelene.

15

Forsøg 2.

20

En yderligere prøve af følgende hydratiserede saltblanding blev fremstillet:

CaCl ₂	33,3 vægt%
MgCl ₂	9,4 vægt%
H ₂ O	resten op til 100 vægt%.

25

Dette saltmateriale blev testet ved gentagen frysning ved en temperatur på 6°C og smeltning ved 35°C i et vandbad. Efter fire cykler begyndte materialet at segregere, med forøget adskillelse af saltbestanddelene ved efterfølgende cykler. Materialet er et semi-kongruent smeltende materiale, der er tilbøjeligt til at segregere som vist i dette forsøg.

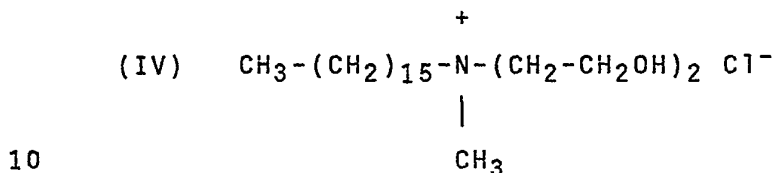
30

Eksempel 3.

35

En prøve af det samme hydratiserede saltmateriale fra forsøg 2 blev fremstillet og blandet med et overfladeaktivt stof af en blanding af amin og en kvaternær amin. Til en 100 g prøve af

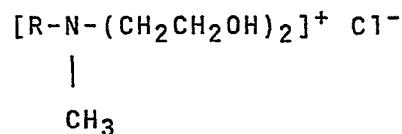
det hydratiserede saltmateriale blev sat 1,5 g af en blanding af 10 vægt% isopropanol og 90 vægt% af den ethoxylerede, kvaternære alkylamin som defineret i formel (I), og 0,5 g af en overfladeaktiv blanding af 25 vægt% isopropanol og 75 vægt% af et overfladeaktivt stof med følgende formel:



Det resulterende PCM blev blandet og antog en fortykket eller gellignende konsistens, der igen antyder en omfattende dannelse af micellestrukturer i PCM'et. PCM'et blev derefter udsat for den samme fryse-optøningscyklusprocedure beskrevet ovenfor, og viste sig at være stabil i over 60 cykler, uden at der blev observeret nogen segregering af PCM'et. Dette eksempel ifølge opfindelsen viser igen, at tilsætningen af det micelledannende tilsætningsstof stabiliserer PCM'et mod segregering.

Eksempel 4.

Til 100 g natriumsulfatdecahydrat (Glauber's salt) ved 25°C blev sat 1,3 g af et overfladeaktivt stof med strukturen:



hvor R var erucylgruppen, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}-$, og 1,0 g af et geleringsmiddel, hvor R var cetyl, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$. Blandingen blev omrørt kraftigt i 40 minutter, medens temperaturen gradvis blev forøget til 40°C. Dette resulterede i et tykt, ensartet gelmateriale.

Glauber's salt er kendt for dets tendens til at segregere, når det skiftevis fryses og optøes. Det overfladeaktive stof iføl-

ge opfindelsen holder det løfte at vedligeholde den vandfrie Na_2SO_4 - og mættede Na_2SO_4 -opløsning, der dannes, når materialet opvarmes over overgangspunktet, i umiddelbart nærhed af hinanden, således at rehydratisering kan ske, når temperaturen
5 sænkes til under overgangspunktet.

Eksempel 5.

150 g af det følgende PCM-materiale blev fremstillet:
10

53,9 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

42,9 vægt% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,9 vægt% KBr

1,4 vægt% KCl

15

Ved at starte ved 25°C blev 2,0 g af det erucylbaserede overfladeaktive stof og 1,5 g af det cetylaserede overfladeaktive stof fra eksempel 4 tilsat. Temperaturen blev forøget til 40°C , og blandingen blev omrørt kraftigt i 2 timer. Dette resulterede i et godt, tykt, ensartet gelmateriale.
20

Skønt denne isomorfe blanding er kongruent smeltende, har blandinger, der kun varierer lidt på hver side af minimumsmelteblandingen en tendens til at segregere under frysning.
25 Det er således også ønskeligt at stabilisere dette PCM ved fortykkelse, eftersom der vil ske nogen variation i sammensætningen under fremstillingen af et kommercielt varmelagringsmateriale.

30 Eksempel 6.

Til 150 g $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ved 50°C blev sat 1,5 g cetylaseret, overfladeaktivt stof. Efter at blandingen var omrørt kraftigt i 2 timer, blev 2,0 g af det erucylbaserede overfladeaktive
35 stof fra eksempel 4 tilsat. Efter 80 minutters yderligere omrøring fremkom et godt, tykt PCM-materiale.

5 Dette hydrat er semi-kongruent smeltende og danner et lavere hydrat og mættet MgBr_2 -opløsning under frysning. Fortykkelse af dette PCM med det overfladeaktive stof ifølge opfindelsen inhiberer separation af disse to faser ved hjælp af tyngdekraften, således at der kan ske rehydratisering under smeltning, til dannelse af en ensartet blanding én gang til.

Eksempel 7.

10 Følgende materiale blev fremstillet:

	43,6 vægt% CaCl_2
	0,95 vægt% SrCl_2
	1,6 vægt% KCl
15	0,4 vægt% NaCl
	53,4 vægt% H_2O

20 1,6 g af det erucylbaserede overfladeaktive stof blev blandet med 1,5 g af det cetylaserede, overfladeaktive stof fra eksempel 4, indtil der opnåedes en ensartet blanding. Denne blev derefter sat til den ovenstående saltopløsning, temperaturen blev forøget til 60°C , materialet blev omrørt kraftigt i 40 minutter, og 0,24 g BaO -kernedanner blev iblandet. Der opnåedes en god, tyk gel.

25 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er semi-kongruent smeltende og segregerer lidt under fryse-optøningscykler. Det kan gøres kongruent smeltende ved tilsætning af kaliumion sammen med strontium- og/eller natriumion. Smeltepunktet kan sænkes fra ca. $27-28^\circ\text{C}$ til ca. 30 20°C ved tilsætning af nok ekstra vand til opnåelse af 7,44 mol per mol CaCl_2 . Dette materiale er ikke længere kongruent smeltende og vil segregere, medmindre det stabiliseres ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde.

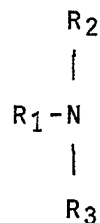
35

P a t e n t k r a v .

1. Termisk energilagringmateriale omfattende mindst ét hydratiseret, uorganisk salt, der har en faseændringsovergangstemperatur i området fra større end 0 til 140°C, hvorhos nævnte hydratiserede, uorganiske salt eller blanding af salte undergår segregering af dets kemiske bestanddele i gentagne cykler med frysning og optøning, og et overfladeaktivt stof i en mængde til forebyggelse af nævnte segregering, k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive stof er valgt fra gruppen bestående af

(a) en amin svarende til formlen:

15



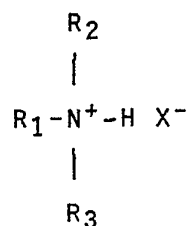
20

hvor i R_1 mindst er en C_{16} -alifatisk gruppe, der kan være forgrenet eller ligekædet, og som kan være mættet eller umættet, R_2 og R_3 hver uafhængigt er hydrogen eller en C_1 - C_6 -alifatisk gruppe, der kan være forgrenet eller ligekædet, mættet eller umættet, og som kan være substitueret med en gruppe, der gør R_2 - og/eller R_3 -gruppen mere hydrofil,

25

(b) salte af nævnte amin svarende til formlen:

30



35

hvor i R_1 , R_2 og R_3 er som defineret direkte ovenfor, og X^- er en anion, der danner uorganiske eller organiske salte, eller

(c) et kvaternært ammoniumsalt af nævnte amin svarende til formlen



10 hvori R_1 , R_2 , R_3 og X^- er de samme som ovenfor defineret, og R_4 uafhængigt udgør en gruppe, der tidligere er blevet fremsat for R_2 og R_3 , idet ingen af R_1 , R_2 , R_3 eller R_4 er hydrogen, og R_2 -, R_3 - og R_4 -grupperne af aminsaltet og kvaternært ammoniumsalt kan formes til en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ringstruktur, der omfatter aminens nitrogenatom, til dannelselse af en micellestruktur i hele lagringsmaterialet.

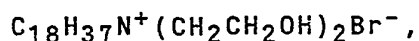
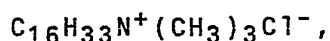
15

2. Lagringsmateriale ifølge krav 1, kendet tegnet ved, at X^- er Cl^- eller Br^- .

20

3. Lagringsmateriale ifølge krav 1, kendet tegnet ved, at det overfladeaktive stof omfatter mindst ét medlem valgt blandt oleylmethyl-bis(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid, erucyl-bis-(2-hydroxyethyl)-methyllumoniumchlorid,

25



30



bis(2-hydroxyethyl)oleylamin, bis(2-hydroxyethyl)-erucylamin, bis(2-hydroxyethyl)sojaamin, bis(2-hydroxyethyl)talgamin, bis-(2-hydroxyethyl)octadecylamin, $C_{22}H_{45}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2OHBr^-$ og $C_{20}H_{41}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2OHBr^-$.

35

4. Termisk energilagringmateriale ifølge ethvert af kravene 1 til 3, kendet tegnet ved, at det overfladeaktive

stof tilsættes i en mængde, der er tilstrækkelig til at forøge lagringsmaterialets viskositet med mindst 50%.

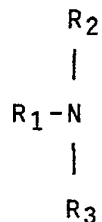
5 5. Lagringsmateriale ifølge ethvert af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive stof anvendes i en mængde fra 0,05 til 5 vægt% af lagringsmaterialet.

10 6. Lagringsmateriale ifølge ethvert af kravene 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at det hydratiserede, uorganiske salt er valgt blandt salte, der er semi-kongruent smeltende, inkongruent smeltende, inkongruente, isomorfe salhydrater eller blandinger, der er hypereutektiske eller hypoeutektiske blandinger.

15 7. Energilagringssindretning omfattende et indkapslingsmiddel, der har et reversibelt væske/faststof-faseændringsmateriale hermetisk forsejlet i nævnte indkapslingsmiddel for at forhindre fordampningen af vand fra materialet, idet nævnte materiale omfatter mindst ét hydratiseret, uorganisk salt, der har en faseovergangstemperatur på fra større end 0 til 140°C, idet 20 saltet er valgt blandt salte eller blanding af salte, der undergår segregering af deres kemiske bestanddele i gentagne frysnings- og optøningscykler, og et overfladeaktivt stof i en mængde, der er tilstrækkelig til at forhindre nævnte segregering, 25 k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive stof er valgt fra gruppen bestående af

(a) en amin svarende til formlen

30



35

hvori R_1 mindst er en C_{16} -alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, og som kan være mættet eller umættet;

R₂ og R₃ hver uafhængigt er hydrogen eller en C₁-C₆-alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, mættet eller umættet, og som kan være substitueret med en gruppe, som gør R₂- og/eller R₃-gruppen mere hydrofil;

5

b) salte af nævnte amin svarende til formlen



hvor R₁, R₂ og R₃ er som defineret ovenfor, og X⁻ er en anion, der danner uorganiske eller organiske salte; eller

15

c) et kvaternært ammoniumsalt af nævnte amin svarende til formlen



25

hvor R₁, R₂, R₃ og X⁻ er som ovenfor defineret, og R₄ uafhængigt udgør en gruppe, som tidligere anført for R₂ og R₃, idet ingen af R₂, R₃ eller R₄ er hydrogen, og R₂-, R₃- og R₄-grupperne af aminsaltet og det kvaternære ammoniumsalt kan dannes til en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ringstruktur, som indbefatter aminens nitrogenatom, til dannelse af en micellestruktur gennem hele lagringsmaterialet.

30

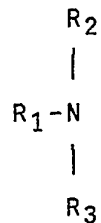
8. Fremgangsmåde til lagring af energi, kendetegnet ved, at det omfatter fremstilling af et reversibelt væske/faststof-faseændringsmateriale, der har en faseændringsovergangstemperatur i området fra større end 0 til 140°C, udvælgelse af

35

nævnte materiale fra mindst ét hydratiseret, uorganisk salt eller blanding af salte, der undergår segregering af dets kemiske bestanddele i gentagne frysings- og optøningscykler, og tilsætning af et overfladeaktivt fortykkelsesmiddel til det hydratiserede salt eller blanding af salte i en mængde, der er tilstrækkelig til at forebygge segregering af de uorganiske saltbestanddele, indførelse af faseændringsmaterialet i et indkapslingsmiddel til brug som en energilagringsindretning og hermetisk forsegling af indkapslingsmidlet for at forhindre udslip af vanddamp fra indkapslingsmidlet, k e n d e t e g - n e t ved, at det overfladeaktive stof er valgt fra gruppen bestående af

(a) en amin svarende til formlen

15



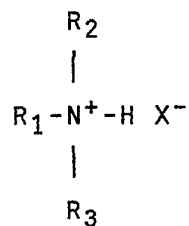
20

hvor R_1 mindst er en C_{16} -alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, og som kan være mættet eller umættet; R_2 og R_3 hver uafhængigt er hydrogen eller en C_1 - C_6 -alifatisk gruppe, som kan være forgrenet eller ligekædet, mættet eller umættet, og som kan være substitueret med en gruppe, som gør R_2 - og/eller R_3 -gruppen mere hydrofil;

25

b) salte af nævnte amin svarende til formlen

30



35

hvor R_1 , R_2 og R_3 er som defineret ovenfor, og X^- er en anion, der danner uorganiske eller organiske salte; eller

c) et kvaternært ammoniumsalt af nævnte amin svarende til formlen



10 hvori R_1 , R_2 , R_3 og X^- er som ovenfor defineret, og R_4 uafhængigt udgør en gruppe, som tidligere anført for R_2 og R_3 , idet ingen af R_2 , R_3 eller R_4 er hydrogen, og R_2 -, R_3 - og R_4 -grupperne af aminsaltet og det kvaternære ammoniumsalt kan dannes til en heterocyklisk 5- eller 6-leddet ringstruktur,

15 som indbefatter aminens nitrogenatom, til dannelse af en micellestruktur gennem hele lagringsmaterialet.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendet ved, at det overfladeaktive stof sættes til det hydratiserede salt

20 før indkapsling i indkapslingsmidlet.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendet ved, at det overfladeaktive stof sættes til det hydratiserede salt inde i indkapslingsmidlet og før hermetisk forsegling af ind-

25 kapslingsmidlet.

30

35