

Material zmiennofazowy i sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego

Przedmiotem wynalazku jest materiał zmiennofazowy i sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego, przeznaczonego zwłaszcza do wykorzystania w budownictwie.

W przeciągu ostatnich lat zaobserwować można wiele rozwiązań, mających na celu zmniejszenie ilości energii potrzebnej do utrzymania w pomieszczeniach budynków temperatury powietrza w zakresie komfortu termicznego.

Znane ze stosowania są urządzenia i elementy budynku, które wykorzystują odnawialne źródła energii. Jednym z częściej uwzględnianych w pracach badawczych odnawialnych źródeł energii jest promieniowanie słoneczne. Zyski z promieniowania słonecznego w strefie klimatu umiarkowanego uzależnione są od losowych warunków atmosferycznych. Elementami obudowy termicznej budynku, które są wrażliwe na zmianę natężenia promieniowania słonecznego w kontekście kierunku oraz wartości przepływającego strumienia ciepła, są przegrody przezroczyste. Jednym ze sposobów zmniejszenia wyżej opisanej wrażliwości przegród przezroczystych, przy jednoczesnym zapewnieniu ich przezroczystości jest zwiększenie jej bezwładności cieplnej poprzez zastosowanie materiału zmiennofazowego.

Z literatury znanych jest szereg rozwiązań i zastosowań materiałów zmiennofazowych (PCM), które stosowane są w różnych elementach budynku w celu ograniczenia jego kosztów funkcjonowania energetycznego. Prowadzone

w przeciągu 30 lat badania naukowe oraz próby stosowania materiałów zmiennofazowych we współpracy z różnymi elementami budynku pozwoliły określić pożądane zachowanie cieplne oraz właściwości termofizyczne materiałów PCM.

Pożądanym modelem zachowania materiałów zmiennofazowych jest występowanie przemiany fazowej w bardzo wąskim przedziale temperatur. W przypadku organicznych PCM, za wyjątkiem związków i mieszanin o właściwościach polimorficznych, szerokość zakresu temperatur, w której zachodzi przemiana fazowa, zależy od jej czystości. Najczęściej związki organiczne o wysokiej czystości cechują się wysokimi wartościami entalpii przemiany fazowej i bardzo wąskim zakresem temperatury, w której występują.

W publikacji Bianco L., Vigna I., Serra V. pt.: „Energy assessment of a novel dynamic PCMs based solar shading: results from an experimental campaign Energy and Buildings” 150 (2017) 608–624 został przedstawiony wynik prac eksperymentalnych, prowadzonych na stanowisku poligonowym w Turynie, gdzie badaniom poddano panele poliwęglanowe, komorowe, wypełnione pęcherzykami poliwęglanowymi, wypełnione wybranymi materiałami zmiennofazowymi – hydratami soli oraz mieszaninami paraffin o nazwie PCMZSHAD. Przedstawione wyniki wskazują na zmniejszenie przechodzącej do wnętrza komór energii promieniowania słonecznego o 40% w stosunku do stanowisk referencyjnych, zmniejszenie szczytowych wartości temperatur szyb o 4°C - 5°C oraz trzy godzinne opóźnienie zmiany kierunku strumienia ciepła, przez przegrodę przezroczystą, po zachodzie słońca. Ponadto w publikacji zaznaczono, że dobór parametrów PCM powinien być uzależniony od warunków, w których ma on funkcjonować.

Z publikacji Liu C., Wu Y., Li D., Zhou Y., Wang Z., Liu X. pt.: „Effect of PCM thickness and melting temperature on thermal performance of double glazing units”, Journal of Building Engineering 11 (2017) 87–95, znane są wyniki badań numerycznych oraz poligonowych, w których okno komorowe,

dwuszybowe zostało poddane modyfikacjom wybranymi materiałami zmiennofazowymi o zakresach topnienia $14^{\circ}\text{C} - 16^{\circ}\text{C}$, $16^{\circ}\text{C} - 18^{\circ}\text{C}$ oraz $18^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$, przy uwzględnieniu różnych grubości zastosowanego PCMu od 4 mm do 50 mm. Badanie było prowadzone w okresie grzewczym w północno-wschodnich Chinach, a otrzymane wyniki pozwoliły wybrać najkorzystniejszą kombinację grubości warstwy PCM – 12 mm do 30 mm oraz temperatury topnienia od 14°C do 16°C dla rozpatrywanej lokalizacji. Wadą rozwiązania jest ograniczenie transmisyjności przegród przezroczystych większymi grubościami PCMu oraz gorsze wykorzystanie zaaplikowanego PCMu, przez to, że mniejsza jego ilość ulega przemianie fazowej.

Natomiast w publikacji Li S., Sun G., Zou., Zhang X. pt.: „Experimental research on the dynamic thermal performance of a novel triple-pane building window filled with PCM”, *Sustainable Cities and Society* 27 (2016) 15–22, zostały przedstawione wyniki badań eksperymentalnych okna trójwarstwowego, dwukomorowego, zawierającego raz w wewnętrznej, raz w zewnętrznej przestrzeni międzyszybowej materiał zmiennofazowy. Ponadto przeprowadzono równoległe badania okien referencyjnych. Przedstawione wyniki potwierdzają obniżenie szczytowej wartości temperatur przeszkleń w sezonie letnim oraz ograniczenie ilości przepuszczalnego przez przeszklecie strumienia ciepła do przylegającego pomieszczenia. Odnotowano też niższą o odpowiednio $2,7^{\circ}\text{C}$ oraz $5,4^{\circ}\text{C}$ temperaturę wewnętrznej powierzchni szyb w sezonie letnim oraz zmniejszenie gęstości wnikającego strumienia ciepła o 16,7% i 28%.

Jednym z ważniejszych aspektów związanych z funkcjonowaniem cieplnym materiałów PCM w budynkach jest ich zdolność do długotrwałej pracy cieplnej w miejscu jej aplikacji. W pracy Behzadi S., Farid M.M. pt.: „Long term thermal stability of organic PCMs”, *Applied Energy* 122 (2014) 11–16, przedstawiono wyniki analizy porównawczej dwóch PCMów: komercyjnego Rubiterm RT 21 i mieszaniny dwóch estrów: stearynianu propylu i palmitynianu propylu, które funkcjonowały w identycznych warunkach cieplnych przez 120

dni, były one również poddawane długotrwałym, cyklicznym zmianom temperatur. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że Rubitem RT 21, który zawiera parafiny, wskutek poddania badaniom, zmienił swoje właściwości termofizyczne. Zaobserwowano również, zmienną wartość entalpii topnienia/krzepnięcia z 134 J/g do 170 J/g oraz przesunięcie szczytowej temperatury topnienia z 21°C do 28°C.

W publikacji Mehlinga H., Barrenecheb C., Soléc A., Cabezas L. F., pt. „The connection between the heat storage capability of PCM as a material property and their performance in real scale applications”, *Journal of Energy Storage* 13 (2017) 35–39, został poruszony problem histerezy przemiany fazowej materiału PCM, a mianowicie zwrócono uwagę, że chcąc przedstawić proces przemiany fazowej jako funkcję entalpii od temperatury $h(t)$, pozyskanej z badań kalorymetrycznych, często może dochodzić do przekłamań w otrzymanych wynikach związanych ze zbyt szybkimi tempem chłodzenia i ogrzewania próbek. W pracy przedstawiono również procedurę postępowania w celu uzyskania rzetelnej informacji o zachowaniu materiału w zadanych warunkach.

W pracy Suresh Kumara K. R., Parameshwaranb R., Kalaiselvama S. pt. „Preparation and characterization of hybrid nanocomposite embedded organic methyl ester as phase change material”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 171 (2017) 148–160, poruszono problem związany z niewielką zdolnością przewodzenia ciepła organicznych PCM w fazie stałej. Przedstawiono również wyniki prac nad nowym nanokompozytem miedzi i titu osadzonym w estrze metylowym (HNPCM). Otrzymane wyniki sugerują, że dodatek od 0,05% do 0,5% wagowego HyNC do czystego PCM powoduje powstanie stabilnego chemicznie, do temperatury 218°C, kompozytu o temperaturze przemiany fazowej 35,32°C i entalpii topnienia 109,14 J/g oraz poprawę przewodności cieplnej od 2,9% do 65,2%, w zależności od stężenia HyNC. Tak duże zwiększenie przewodności cieplnej (HNPCM) w stosunku do czystego PCM powoduje znaczne zwiększenie zdolności magazynujących ciepło, związane z potrzebą

dostarczenia mniejszej ilości energii o odpowiednio 77,8% i 70,88% w celu całkowitego roztopienia. Powyższe wyniki rzucają nowe światło na zagadnienie przewodności cieplnej PCM oraz potencjalnego zakresu ich stosowalności.

W pracy Şahan N., Paksoy H. pt.: „Novel shapeable phase change material (PCM) composites for thermal energy storage (TES) applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174 (2018) 380–387, zaprezentowano wyniki badań, będące po części odpowiedzią na problem kapsułkowania oraz zdolności do aplikacji PCMów. Zaprezentowano również nowy, zmieniający kształt kompozyt, wykonany na bazie organicznego PCM, czyli kwasu stearynowego, z dwoma rodzajami osnowy: SiO₂ i PMMAN oraz PMMA. Właściwości tak otrzymanych kompozytów porównywano następnie z właściwościami kwasu stearynowego. Otrzymane wyniki wskazują na następujące zalety nowego kompozytu: szczelność, niewielka objętość, akceptowalna pojemność cieplna, jak dla PCM, zdolność dopasowania kształtu w zależności od potrzeb. Powyższe cechy umożliwiają wykorzystanie tych kompozytów w systemach magazynujących ciepło.

W publikacji Abokersh M. H., Osman I M., El-Baz O., El-Morsi I M., Sharaf O. pt.: „Review of the phase change material (PCM) usage for solar domestic water heating systems (SDWHS)”, *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH Int. J. Energy Res.* (2017), zaprezentowano wyniki badań efektywności zastosowania PCM w systemach helioenergetycznych, takich jak kolektory słoneczne oraz akumulatory ciepła. Wskazano również zalety wykorzystania materiału PCM w systemach SDWHS, zaznaczając, że zwiększenie efektywności tego znanego systemu przy zachowaniu jego opłacalności, możliwa jest przy zapewnieniu pożądanych cech materiałów PCM i przemyślanej ich aplikacji.

Z opisu patentowego CA 2978991 A1 znany jest natomiast materiał zmiennofazowy będący estrem wyższych kwasów tłuszczowych oraz propano-1,3-diolu, przy czym ester może być monoestrem propano-1,3-diolu lub diestrem propano-1,3-diolu.

W opisie patentowym CN 1850937 A został ujawniony odporny na wysoką temperaturę polimerowy materiał zmiennofazowy, w którym główny łańcuch polieteru stanowi glikol polietylenowy lub glikol politetrametylenowy, natomiast grupa acylowa kwasu tłuszczowego pochodzi od kwasu stearynowego, kwasu palmitynowego lub kwasu laurowego.

W większości prac naukowych, poruszających zagadnienia aplikacji materiałów zmiennofazowych, współpracujących z przegrodami przezroczystymi, autorzy wskazują na potrzebę doboru materiału PCM o takich właściwościach termo-fizycznych, które będą adekwatne do warunków panujących w miejscu ich aplikacji, co wiąże się z koniecznością dedykowania określonych materiałów PCM do konkretnych zastosowań.

Celem wynalazku jest wytworzenie materiału zmiennofazowego taniego, uniwersalnego i o dobrych właściwościach termofizycznych.

Materiał zmiennofazowy stanowiący mieszaninę dwóch estrów kwasów tłuszczowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że estrami kwasów tłuszczowych w mieszaninie są palmitynian propanol-1-olu i stearynian butan-1-olu.

Korzystnie mieszanina zawiera od 45 % wag. do 55% wag. palmitynianu propanol-1-olu oraz od 45 % wag. do 55 % wag. stearynianu butan-1-olu, korzystnie mieszanina zawiera 50% wag. palmitynianu propanol-1-olu oraz 50% wag. stearynianu butan-1-olu, przy czym palmitynian propanol-1-olu ma czystość techniczną lub stearynian butan-1-olu ma czystość techniczną.

Sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego będącego mieszaniną estrów kwasów tłuszczowych, w którym w pierwszym etapie wytwarzane są palmitynian propanol-1-olu i stearynian butan-1-olu, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w drugim etapie palmitynian propanol-1-olu i stearynian butan-1-olu miesza się ze sobą w stanie ciekłym.

Korzystnie stosuje się od 45% wag. do 55 % wag. propanol-1-olu oraz od 45% wag. do 55 % wag. stearynianu butan-1-olu, korzystnie stosuje się 50 %

wag. propanol-1-olu oraz 50 % wag. stearynianu butan-1-olu, przy czym palmitynian propanol-1-olu i stearynian butan-1-olu miesza się w temperaturze 40°C-60°C, korzystnie w temperaturze 50°C.

Nowy materiał zmiennofazowy otrzymywany jest z łatwo dostępnych surowców przez co jest rozwiązaniem tanim. Mieszanina eutektyczna w stanie ciekłym ma jasnosłomkowe zabarwienie co sprawia, że może zostać zastosowana w oknach. W stanie stałym materiał zmiennofazowy, będący przedmiotem wynalazku ma zabarwienie białe. Mieszanina eutektyczna ma entalpię przemiany fazowej w zakresie topnienie/krzepnięcie od 175 J/g do 185 J/g, przy czym każda przemiana fazowa zachodzi w trzech zakresach temperaturowych co powoduje, że rozwiązanie jest uniwersalne.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia termogram prezentujący właściwości cieplne materiału zmiennofazowego.

Materiał zmiennofazowy, będący przedmiotem wynalazku w pierwszym przykładzie wykonania stanowi mieszaninę eutektyczną dwóch estrów: palmitynianu propan-1-olu i stearynianu butan-1-olu, przy czym palmitynianu propan-1-olu jest 50 % wag. i stearynianu butan-1-olu jest 50 % wag..

Sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego, będący przedmiotem wynalazku w pierwszym przykładzie wykonania polega na otrzymywaniu w pierwszym etapie palmitynian propanol-1-olu i stearynian butan-1-olu.

Do otrzymania palmitynianu propan-1-olu używa się 0,75 mola kwasu palmitynowego na 1,0 mol propan-1-olu oraz 3-4 kropli 0,5M roztworu kwasu solnego. Reakcję prowadzi się przez 12 - 13 godzin w temperaturze 110°C – 115°C. Aby odseparować powstały palmitynian propan-1-olu od pozostałych produktów i substratów reakcji prowadzi się ekstrakcję otrzymanej po estryfikacji mieszaniny, przy użyciu 30% roztworu czterowodnego azotanu (V) wapnia w propan-1-olu, który otrzymuje się poprzez zmieszanie w temperaturze 35°C

czterowodnego azotanu (V) wapnia oraz propan-1-olu. W wyniku ekstrakcji wytrąca się osadu palmitynianu wapnia oraz oddziela się warstwa estrowa, zawierająca głównie mieszaninę palmitynianu propan-1-olu i propan-1-olu, oraz warstwa wodna, zawierającej głównie wodę, kwas azotowy(V), propanol i śladowe ilości palmitynianu propan-1-olu. Aby oddzielić palmitynian propan-1-olu od propan-1-olu, z mieszaniny powstałej w skutek ekstrakcji, przeprowadza się jej destylację, pod obniżonym ciśnieniem, przy użyciu chłodnicy Libiebe'a. Destylację prowadzi się w temperaturze 95°C – 100°C, przez okres 2 – 3 godzin, z prędkością 1 kropli na sekundę.

Do otrzymania stearynianu butan-1-olu używa się 0,75 mola kwasu stearynowego na 1,0 mol butan-1-olu oraz 3-4 kropli 0,5M roztworu kwasu solnego. Reakcję prowadzi się przez 10 – 11 godzin w temperaturze 120°C – 125°C. Dzięki użyciu końcówki azeotropowej podczas estryfikacji stearynianu butan-1-olu, odseparowana ilość wody, powstała podczas reakcji świadczy o 86% przereagowaniu substratów. Aby doprowadzić do oddzielania pozostającego w mieszaninie butan-1-olu od stearyninu butan-1-olu oraz pozostającej niewielkiej ilości, około 14%, kwasu stearynowego, prowadzi się destylacją powyższej mieszaniny pod obniżonym ciśnieniem, przy użyciu chłodnicy Libiebe'a, w temperaturze 95°C – 100°C, przez okres 2 – 3 godzin, z prędkością 1 kropli na sekundę.

Każdy z estrów powyższej mieszaniny otrzymuje się poprzez estryfikację Fischera przy użyciu kolby kulistej, elektrycznego płaszcza grzejnego z termoregulatorem, chłodnicy zwrotnej chłodzonej wodą oraz końcówki azeotropowej i charakteryzuje się czystością techniczną.

W drugim etapie sposobu otrzymywania materiału zmiennofazowego mieszaninę sporządza się przez zmieszanie ze sobą palmitynianu propan-1-olu o czystości technicznej i stearynianu butan-1-olu o czystości technicznej, przy czym palmitynian propan-1-olu i stearynian butan-1-olu są w stanie ciekłym,

a ponadto stosuje się 50 % wag. palmitynianu propan-1-olu i stosuje się 50 % wag. stearynianu butan-1-olu. Mieszanie składników prowadzi się w temperaturze 50°C.

Otrzymana mieszanina eutektyczna posiada jasnosłomkowe zabarwienie w stanie ciekłym oraz białe w stanie stałym, posiada lekko drażniący zapach. Charakteryzuje się ona entalpią przemiany fazowej w zakresie topienie/krzepnięcie od 175 J/g do 185 J/g, przy czym w każda przemiana fazowych takich jak, topienie i krzepnięcie, zachodzi w trzech zakresach temperaturowych:

Proces topienia zachodzi w trzech zakresach temperatur, pierwszy zakres od 1,4°C do 7,2°C, pik równy 3,9°C i entalpia topienia równa około -32 J/g. Drugi zakres od 17,0°C do 24,4°C, pik równy 20,6°C i entalpia topienia równa około -107,5 J/g. Trzeci zakres od 23,0°C do 43,1°C, pik równy 37,6°C i entalpia topienia równa około -33,5 J/g.

Proces krzepnięcia zachodzi również w trzech zakresach temperatur. Pierwszy zakres od 28,0°C do 34,1°C, pik równy 31,5°C i entalpia topienia równa około 39 J/g. Drugi zakres od 19,7°C do 12,9°C pik równy 16,6°C i entalpia topienia równa około 107,9 J/g. Trzeci zakres od 4,5°C do 0,1°C, pik równy 2,4°C i entalpia topienia równa około 34 J/g.

Właściwości cieplne materiału zmiennofazowego według wynalazku są przedstawione na Fig. 1 za pomocą termogramu uzyskanego po przeprowadzeniu badań kalorymetrycznych, przy użyciu mikrokalorymetru różnicowego DSC z funkcją modulacji temperatury.

Materiał zmiennofazowy, będący przedmiotem wynalazku w drugim przykładzie wykonania stanowi mieszaninę eutektyczną dwóch estrów: palmitynianu propan-1-olu i stearynianu butan-1-olu, przy czym palmitynianu propan-1-olu jest 45 % wag., a stearynianu butan-1-olu jest 55 % wag..

Sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego, będący przedmiotem

wynalazku w drugim przykładzie wykonania polega na otrzymywaniu w pierwszym etapie palmitynianu propanol-1-olu i stearynianu butan-1-olu takim samym sposobem jak w pierwszym przykładzie wykonania. W drugim etapie sposobu otrzymywania materiału zmiennofazowego mieszaninę sporządza się przez zmieszanie ze sobą palmitynianu propan-1-olu i stearynianu butan-1-olu w stanie ciekłym, przy czym stosuje się 45 % wag. palmitynianu propan-1-olu i stosuje się 55 % wag. stearynianu butan-1-olu. Mieszanie składników prowadzi się w temperaturze 40°C.

Otrzymana mieszanina eutektyczna posiada jasnosłomkowe zabarwienie w stanie ciekłym oraz białe w stanie stałym, posiada lekko drażniący zapach.

Materiał zmiennofazowy, będący przedmiotem wynalazku w trzecim przykładzie wykonania stanowi mieszaninę eutektyczną dwóch estrów: palmitynianu propan-1-olu i stearynianu butan-1-olu, przy czym palmitynianu propan-1-olu jest 55 % wag., a stearynianu butan-1-olu jest 45 % wag..

Sposób wytwarzania materiału zmiennofazowego, będący przedmiotem wynalazku w trzecim przykładzie wykonania polega na otrzymywaniu w pierwszym etapie palmitynianu propanol-1-olu i stearynianu butan-1-olu o czystości technicznej takim samym sposobem jak w pierwszym przykładzie wykonania. W drugim etapie sposobu otrzymywania materiału zmiennofazowego mieszaninę sporządza się przez zmieszanie ze sobą palmitynianu propan-1-olu i stearynianu butan-1-olu w stanie ciekłym, przy czym stosuje się 55 % wag. palmitynianu propan-1-olu i stosuje się 45 % wag. stearynianu butan-1-olu. Mieszanie składników prowadzi się w temperaturze 60°C.

Otrzymana mieszanina eutektyczna posiada jasnosłomkowe zabarwienie w stanie ciekłym oraz białe w stanie stałym, posiada lekko drażniący zapach.