

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 092**

21 Número de solicitud: 201100373

51 Int. Cl.:

**C25B 1/02** (2006.01)

**C01B 3/08** (2006.01)

**C01B 7/03** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **25.03.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **23.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**23.10.2012**

71 Solicitante/s:  
**FUNDACIÓN CENTRO DE INNOVACIÓN Y  
DEMOSTRACIÓN TECNOLÓGICA (100.0%)  
PASEO DE LA CASTELLANA 141  
28046 MADRID, ES**

72 Inventor/es:  
**PORCAR ORTI, Javier**

74 Agente/Representante:  
**No consta**

54 Título: **ALMACENAMIENTO QUÍMICO DE ENERGÍA ELÉCTRICA RENOVABLE**

57 Resumen:

Almacenamiento químico de energía eléctrica renovable. El procedimiento almacena la energía eléctrica en forma de energía química y su posterior conversión en energía eléctrica, obteniendo como subproductos cloro, hidróxido de potasio e hidrógeno. Se basa en pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de cloruro potásico y la posterior reacción del cloro y el hidrógeno generado en la misma. La elevada temperatura de combustión nos permite accionar dos turbinas consecutivas, una de gas y otra de vapor produciendo energía. El cloruro de hidrógeno generado se hace reaccionar con diversos metales formando cloruros metálicos y liberando hidrógeno que es almacenado. A su vez el cloruro metálico es disociado térmicamente recuperando el metal y el cloro para incorporarlos de nuevo en un ciclo posterior. Conseguimos de esta forma un suministro continuo de energía renovable y solucionamos los problemas que presenta la producción estable de energía eléctrica procedente de fuentes renovables.

ES 2 389 092 A1

**DESCRIPCIÓN**

**ALMACENAMIENTO QUÍMICO DE ENERGÍA  
ELECTRICA RENOVABLE**

La presente invención es un procedimiento para el almacenamiento de energía eléctrica en forma de energía química y su posterior conversión en energía eléctrica, obteniendo como subproductos cloro  $-Cl_2-$ , hidróxido de potasio  $-KCl-$  e hidrógeno  $-H_2-$ .

El presente procedimiento debemos encuadrarlo dentro del sector de la energía dado que convertimos una energía eléctrica en química consumiendo cloruro potásico  $-KCl-$  y agua  $-H_2O-$  y generando cloro  $-Cl-$ , hidróxido de potasio  $-KCl-$  e hidrógeno  $-H_2-$ . Con la presente invención conseguimos un suministro continuo de energía renovable dando solución a los problemas que presenta la producción estable de energía eléctrica procedente de fuentes renovables.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las energías renovables se plantean actualmente como alternativa a las denominadas energías convencionales ó fósiles, procedentes del carbón, petróleo ó gas natural. Representan el veinte por cien de la energía consumida y son también denominadas energías blandas o limpias siendo su ventaja más significativa su respecto hacia el medio ambiente.

Aunque también presentan importantes inconvenientes

como es el hecho de ser fuentes de energía variable e imprevisible, con producciones con densidades de potencia bajas por lo que en ocasiones presentan dificultades para garantizar el suministro necesario y deben ser complementadas con otro tipo de energías, además de encontrarse con dificultades a la hora de su almacenamiento.

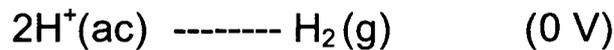
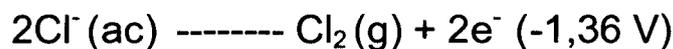
En estos últimos años el apoyo y la fuerte inversión en investigación y desarrollo que se está realizando con este tipo de energías está haciendo que se vaya en el buen camino para hacer desaparecer o minimizar este tipo de inconvenientes, para que el uso de las energías renovables sea realidad en un futuro muy próximo.

En el estado de la técnica actual, la producción de energía eléctrica permanente exige fuentes de alimentación fiables o medios de almacenamiento (sistemas hidráulicos de almacenamiento por bomba, baterías, futuras pilas de combustible de hidrógeno, etc.), por ello en la presente invención presentamos un sistema de almacenamiento químico de energía eléctrica que supone un avance cualitativo y cuantitativo en los procesos de almacenamiento y generación de energía eléctrica de manera constante. El proceso consume cloruro de potasio -KCl-, y agua -H<sub>2</sub>O-, produciendo hidrógeno -H<sub>2</sub>-, cloro -Cl- e hidróxido de potasio -KOH-. Haciendo reaccionar de

nuevo el cloro -Cl- con el hidrógeno -H<sub>2</sub>- obtenido, se produce una energía calorífica, que mediante una turbina y un generador se transforma en energía eléctrica.

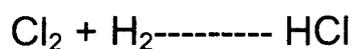
### DESCRIPCION DE LA INVENCION

5 La corriente eléctrica es enviada a una celda electrolítica que contiene una disolución en agua de cloruro de potasio -KCl- donde es aprovechada para producir cloro -Cl<sub>2</sub>- por una parte e hidrógeno por otra -H<sub>2</sub>-, que se almacenan en depósitos independientes, mientras se va concentrando en  
 10 la disolución salina hidróxido de potasio -KOH-. Las reacciones que se producen en esta primera fase de electrolisis de la salmuera son:



15 Cualquiera de los tres componentes formados puede ser almacenado y suministrados a otros procesos de fuera del sistema si fuera necesario.

En la segunda fase del proceso hacemos reaccionar el cloro -Cl<sub>2</sub>- almacenado, con el hidrógeno -H<sub>2</sub>- con la  
 20 consecuente liberación de calor pudiendo ser utilizado en una planta generadora termoeléctrica para el suministro de energía.



Dicha reacción es fuertemente exotérmica, llegando a ser  
 25 incluso explosiva en condiciones ordinarias. Este peligro se

evita utilizando quemadores especiales.

Estos quemadores reciben el nombre de horno de ácido clorhídrico  $\text{-HCl-}$ , suministrándose el hidrógeno  $\text{-H}_2\text{-}$  (combustible) a la llama en un exceso estequiométrico del cinco a un diez por cien, para garantizar que se lleva a cabo la síntesis completa y asegurar el consumo de todo el cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  (comburente). Ambos elementos son suministrados al horno a velocidades controladas.

El gas producido en esta fase puede llegar a alcanzar un grado de pureza del noventa y nueve por cien, abandonando el horno a una temperatura de dos mil, dos mil quinientos grados centígrados.

En la tercera fase del presente proceso, se recupera la energía mediante una planta generadora termoeléctrica de ciclo combinado de alto rendimiento. El fundamento de este tipo de plantas se basa en aprovechar calor, producido en la combustión de la fase anterior, para producir electricidad a través de una turbina de gases conectada a un alternador.

Estos gases una vez han pasado por la turbina de gases pueden ser reutilizados haciéndolos pasar por calderas de vapor en las que mueven turbinas de vapor que accionaría un nuevo generador, suponiendo una segunda fuente de energía eléctrica. El vapor obtenido en esta turbina pasa a un condensador donde se transforma en agua que

posteriormente será bombeada a alta presión hasta iniciar nuevamente el ciclo.

Además la elevada temperatura generada en la combustión del cloro  $-Cl_2-$  con el hidrógeno  $-H_2-$  se utiliza para descomponer térmicamente cloruros metálicos, que se forman en una etapa posterior del proceso, y que se encuentran en un depósito contenedor resistente.

La cuarta fase del proceso contempla la posibilidad de regeneración del hidrógeno  $-H_2-$  mediante la siguiente reacción de descomposición metálica del cloruro de hidrógeno  $-HCl-$ :



El metal a emplear puede ser hierro  $-Fe-$ , cobre  $-Cu-$  o zinc  $-Zn-$ . El hidrógeno  $-H_2-$  producido en esta reacción podría ser utilizado como fuente de energía.

La ventaja del procedimiento que se describe, en relación con el estado de la técnica actual, es el almacenamiento de ácido clorhídrico  $-HCl-$  para su posterior utilización y obtención de energía o ser descompuesto con metal y de esta forma proporcionar cloruro metálico  $-MCl_x-$  e hidrógeno  $-H_2-$ , también utilizado como generador de energía.

Los cloruros metálicos formados por la reacción del ácido clorhídrico  $-HCl-$  con el metal, se descomponen térmicamente, aprovechando la alta temperatura de la

salida de los gases de cloruro de hidrogeno  $\text{-HCl-}$ , lo que nos permite disminuir dicha temperatura antes de iniciar el ciclo de la planta termoeléctrica. La descomposición térmica de los cloruros metálicos depende de su composición, así, el cloruro férrico  $\text{-FeCl}_3\text{-}$  se descompone a quinientos sesenta grados centígrados, el cloruro de cobre  $\text{-CuCl}_2\text{-}$  a novecientos diez y el cloruro de zinc  $\text{-ZnCl}_2\text{-}$  a seis cientos cincuenta. Los cloruros metálicos, a dichas temperaturas se descomponen en cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  y el metal que lo forma. El cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  producido se almacena para hacerlo reaccionar de nuevo con el hidrogeno  $\text{-H}_2\text{-}$ , obtenido en la etapa anterior.

### **BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS**

Para la mejor comprensión de cuanto queda descrito en la presente memoria, se acompaña un esquema, Figura 1, en el que solo a titulo de ejemplo, representa el proceso: (1) celda electrolítica, con disolución de cloruro de potasio  $\text{-KCl-}$ . Depósito de cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  (2). Depósito de hidrógeno  $\text{-H}_2\text{-}$  (3). Horno de cloruro de hidrógeno  $\text{-HCl-}$  (4). Planta generadora de ciclo combinado de alto rendimiento con turbina de gas, donde se aprovecha el calor de la combustión (5). Generador de electricidad, accionado por la turbina de gas (6). Turbina de vapor, donde se recepciona los gases que se emiten de la turbina de gas (7). Generador de electricidad accionado

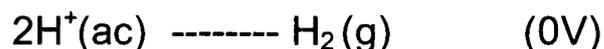
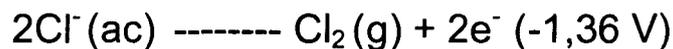
por la turbina de vapor (8). Condensador de vapor que recibe vapor de la turbina y desde donde se recircula el agua al principio del proceso (9). Contenedor en el que se lleva a cabo el proceso de regeneración de hidrógeno –H<sub>2</sub>-,  
 5 mediante la descomposición metálica del cloruro de hidrógeno –HCl- (10). Almacenaje del hidrógeno –H<sub>2</sub>- producido (11). Depósito de cloruro metálico, donde posteriormente se realiza la descomposición térmica de dichos cloruros metálicos (12). Reutilización del cloro  
 10 obtenido en el inicio del ciclo (13) y de los metales (14) al principio del ciclo.

### **DESCRIPCION DE LA FORMA DE REALIZACION**

#### **PREFERIDA.**

El proceso de almacenamiento químico de energía eléctrica puede dividirse en cuatro fases.  
 15

Un primera fase que parte del aprovechamiento de corriente eléctrica generada en exceso, siendo este enviada a una celda electrolítica (1) que contiene una disolución de cloruro sódico o potásico. Las reacciones que  
 20 tienen lugar son:



Tanto el cloro –Cl<sub>2</sub>- como el hidrógeno –H<sub>2</sub>- generados son almacenados en depósitos independientes (2) y (3). En la  
 25 segunda fase, se hará reaccionar ambos compuestos en el

horno de cloruro de hidrógeno  $\text{-HCl-}$  (4), con la consiguiente generación de calor.

En una tercera fase, el cloruro de hidrógeno  $\text{-HCl-}$  generado abandona el horno a una temperatura comprendida entre dos mil y dos mil quinientos grados centígrados. Este calor es utilizado en varias fases posteriores del ciclo. El aprovechamiento óptimo de parte de la energía generada se lleva a cabo en una planta generadora de ciclo combinado de alto rendimiento (5) cuyo fundamento es el aprovechamiento del calor de la combustión anterior para accionar una turbina de gas y posteriormente mediante un generador (6) producir electricidad. Los gases calientes que parten de la combustión y que ya han pasado a través de la turbina de gas pueden volver a ser aprovechados para mover una nueva turbina en este caso de vapor (7) y un segundo generador (8) suponiendo una segunda fuente de energía. Después de los procesos descritos el vapor desprendido de la turbina de vapor pasa a un condensador (9) donde se transforma en agua. Posteriormente esta agua es bombeada a alta presión hasta la caldera de recuperación para iniciar de nuevo el ciclo.

En la cuarta fase se contempla la regeneración de hidrógeno  $\text{-H}_2\text{-}$ , haciendo reaccionar el ácido clorhídrico  $\text{-HCl-}$  con hierro  $\text{-Fe-}$ , cobre  $\text{-Cu-}$ , o Zinc  $\text{-Zn-}$  (10). El

hidrógeno  $-H_2-$  generado puede ser almacenado y posteriormente aprovechado como fuente de energía, lo que supone la tercera producción de energía del proceso (11). Los cloruros metálicos formados en la reacción anterior, se descomponen térmicamente aprovechando la elevada temperatura generada en el horno de cloruro de hidrógeno  $-HCl-$  (12), de esta manera el cloro  $-Cl_2-$  producido (13) puede ser almacenado y reutilizado al inicio del ciclo (2). Por otra parte los metales (14) que obtenemos des pues de la descomposición de los cloruros metálicos (12) los volvemos a reinsertar al principio del ciclo (3)

5

10

15

20

25

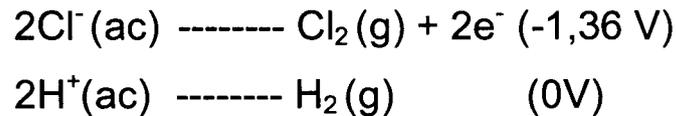
## REIVINDICACIONES

1.- EL ALMACENAMIENTO QUÍMICO DE ENERGÍA ELECTRICA RENOVABLE, es un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 5 - Aprovechamiento de la corriente eléctrica renovable generada en exceso es enviada a una celda electrolítica que contiene una disolución de cloruro sódico  $\text{-NaCl-}$  o potásico  $\text{-KCl-}$ .
- La electrolisis del cloruro de sodio ó potasio produce cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  e hidrogeno  $\text{-H}_2\text{-}$  .
- 10 - El cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  como el hidrógeno  $\text{-H}_2\text{-}$  generados son almacenados en depósitos independientes.
- La reacción posterior del cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  y el hidrogeno  $\text{-H}_2\text{-}$  en el horno de cloruro de hidrógeno  $\text{-HCl-}$  conlleva la consiguiente generación de calor, que mediante una
- 15 turbina y un alternador se transforma en energía eléctrica.
- El cloruro de hidrogeno  $\text{-HCl-}$  formado, se hace reaccionar con un metal para obtener hidrogeno  $\text{-H}_2\text{-}$  y formarse el cloruro metálico correspondiente.
- 20 - El cloruro metálico  $\text{-MCl}_x\text{-}$ , se descompone térmicamente, utilizando la alta temperatura producida en el horno de cloruro de hidrogeno  $\text{-HCl-}$  , para obtener cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  y el metal .
- El cloro  $\text{-Cl}_2\text{-}$  y el hidrogeno  $\text{-HCl-}$  obtenido en este
- 25 proceso, se hacen reaccionar para obtener la energía

calorífica necesaria para generar energía eléctrica, mediante una turbina y un alternador.

El procedimiento se caracteriza por la electrolisis del cloruro sódico –NaCl- ó potásico –KCl- , en el que tienen lugar las reacciones siguientes:



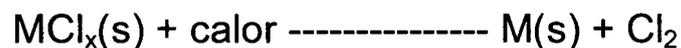
Posteriormente se hace reaccionar el cloro –Cl<sub>2</sub>- almacenado, con el hidrógeno -H<sub>2</sub>- con la siguiente reacción: Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>----- HCl + calor

La liberación de calor se utiliza en una planta generadora termoeléctrica para el suministro de energía.

El cloruro de hidrogeno se hace reaccionar con un metal para producir hidrogeno –H<sub>2</sub>-, mediante la siguiente reacción de descomposición metálica del cloruro de hidrógeno - HCl-:

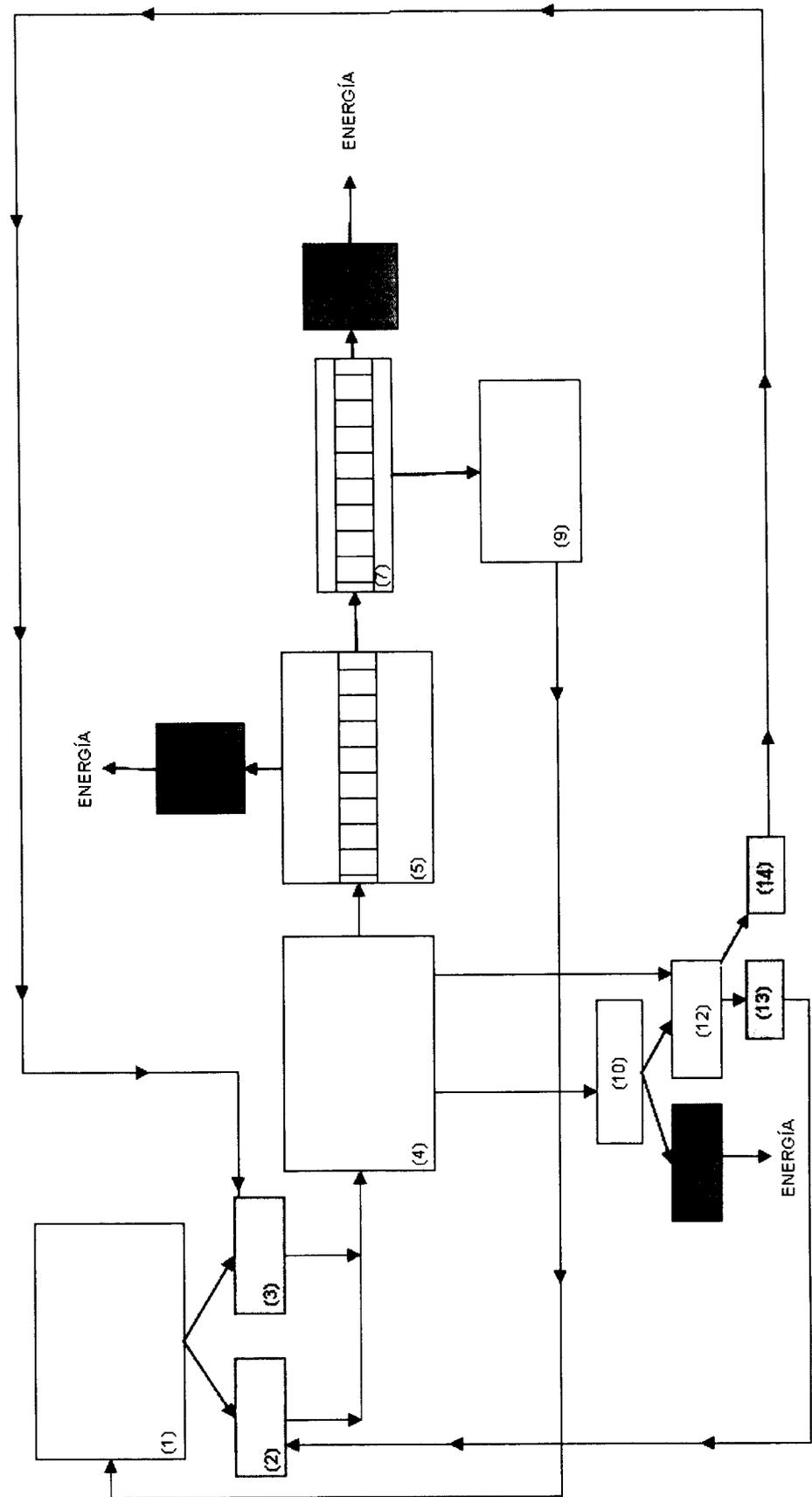


El hidrogeno –H<sub>2</sub>- obtenido se almacena y el cloruro metálico producido se descompone mediante la reacción.



El hidrogeno –H<sub>2</sub>- y el cloro –Cl<sub>2</sub>- obtenido en estas dos últimas reacciones se hacen reaccionar de nuevo para iniciar el ciclo de producción de energía calorífica y su posterior conversión en energía eléctrica, mediante una turbina y un alternador.

- Figura 1 -





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100373

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2010129287 A1 (GABRIEL KAMIEL SAMY ET AL.) 27/05/2010, párrafos [90 - 96]; reivindicaciones 211-217.	1
A	WO 2008113061 A1 (PAPILE CHRISTOPHER J) 18/09/2008, párrafos [85 - 100].	1
A	ORHAN, M.F. et Al. Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copper-chlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6456-6466.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
24.07.2012

Examinador  
B. Aragón Urueña

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C25B1/02** (2006.01)

**C01B3/08** (2006.01)

**C01B7/03** (2006.01)

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

C25B, C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.07.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2010129287 A1 (GABRIEL KAMIEL SAMY et al.)	27.05.2010
D02	WO 2008113061 A1 (PAPILE CHRISTOPHER J)	18.09.2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el almacenamiento de la energía obtenida a través de una secuencia de reacciones que comienza con la descomposición electrolítica del NaCl o KCl, y le siguen las reacciones entre el Cl<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> obtenidos, el HCl y un metal para obtener H<sub>2</sub>, y la descomposición del MCl formado para obtener Cl<sub>2</sub>.

El documento D01 divulga diferentes métodos para la captura del CO<sub>2</sub>. Dentro de las diferentes opciones con las que trabaja para realizar dicha captura se encuentra emplear la reacción electrolítica de una sal como NaCl o KCl para obtener Cl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. A continuación tiene lugar la reacción del Cl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en una reacción exotérmica para generar calor disponiéndose de los medios necesarios para generar energía eléctrica a partir del calor generado.

El documento D02 divulga un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir del ciclo termoquímico del CuCl teniendo lugar la reacción entre el Cu y el HCl obteniéndose CuCl y H<sub>2</sub>.

Ninguno de los documentos citados describe una secuencia de reacciones tal y como se recoge en la reivindicación 1, con un objetivo de aprovechamiento energético mediante la conversión de la energía calorífica en energía eléctrica a partir del Cl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Por lo tanto la invención es nueva y tiene actividad inventiva. (Art. 6.1, Art. 8.1 Ley Patentes).