

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 329**

21 Número de solicitud: 201400520

51 Int. Cl.:

F24J 2/34 (2006.01)

F24J 2/07 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

26.06.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.12.2015

Fecha de la concesión:

19.04.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.04.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)
OTRI - Pabellón de Brasil, Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

VALVERDE MILLÁN , José Manuel

54 Título: **Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada**

57 Resumen:

El objeto de la presente invención es la transferencia y almacenamiento de energía termosolar concentrada mediante el uso de un lecho de sólidos granulados consistente en una mezcla de sólidos inertes, preferentemente arena, CaCO_3/CaO fluidizado por un flujo de gas controlado consistente en una mezcla de gas inerte, preferentemente aire, y CO_2 en proporción controlada.

El área a la que corresponde la invención es de Tecnología Energética y Medioambiental, siendo el sector de aplicación en el que se aplicaría el área de las Energías Renovables.

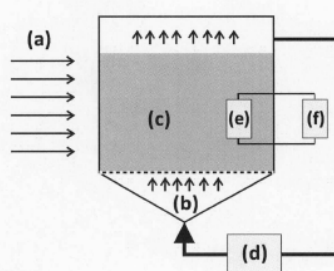


Figura 1

ES 2 555 329 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada

Objeto de la invención

- 5 El objeto de la presente invención es la transferencia y almacenamiento químico de energía termosolar concentrada mediante el uso de un lecho de sólidos granulados consistente en una mezcla de sólidos inertes, preferentemente arena, y CaCO_3/CaO fluidizado por un flujo de gas controlado consistente en una mezcla de gas inerte, preferentemente aire, y CO_2 en proporción controlada.
- 10 El área a la que corresponde la invención es la de Tecnología Energética y Medioambiental, siendo el sector de aplicación en el que se aplicaría el de las Energías Renovables.

Estado de la técnica

La técnica que se describe en la presente invención tiene como objetivo mejorar la
15 transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada (CSP de sus siglas en inglés "Concentrated Solar Power"). En los últimos años se viene produciendo un gran crecimiento en el desarrollo comercial de este tipo de centrales térmicas (1), siendo su principal ventaja la posibilidad de generar electricidad incluso en ausencia de radiación solar durante un cierto período de autonomía en comparación con la naturaleza
20 intermitente de otro tipo de centrales de energía renovable como la eólica o solar fotovoltaica. En plantas térmicas fósiles convencionales, el vapor de agua producido en una caldera a alta presión se expande en una turbina para generar trabajo mecánico en su eje de acuerdo con el ciclo de Rankine para ser posteriormente transformado en energía eléctrica mediante un generador. En las centrales CSP, la
25 caldera es reemplazada por un colector de radiación solar concentrada siendo el resto del proceso (ciclo de potencia) de transformación de energía térmica a eléctrica similar al de una térmica fósil.

Principalmente, se encuentran en la actualidad 2 tipos de centrales CSP en fase de
expansión comercial operando mediante tecnología de torre central y cilindro-
30 parabólica, respectivamente. En las CSP de torre central, se usa un conjunto de espejos reflectores (heliostatos) distribuidos en una superficie extensa con el objeto de reflejar la radiación solar que reciben sobre un mismo blanco colector situado en la parte superior de una torre central con más de 100 metros de altura. En las primeras plantas CSP a escala comercial con tecnología de torre central (PS10 en 2007 y PS20

en 2009 situadas en Sanlúcar La Mayor, Sevilla, generando 11 y 20 MWe, respectivamente, de potencia eléctrica), el calor es empleado directamente para generar vapor de agua que es almacenado a alta presión y conducido al ciclo de potencia. Este diseño sólo permite un período de autonomía de generación de electricidad en torno a 1 h. Nuevos diseños ya en operación en plantas comerciales incorporan fluidos de transferencia térmica (HTF por sus siglas en inglés: "heat transfer fluids") con elevada capacidad calorífica y que transfieren el calor al agua mediante intercambiadores de calor. La primera CSP con tecnología de receptor de torre (en funcionamiento desde 2011) y almacenamiento térmico en HTF (sales fundidas) es la planta Gemasolar (19.9 MWe) situada en Fuentes de Andalucía (Sevilla). Las sales fundidas calentadas en la torre son almacenadas en un tanque de sales calientes de gran capacidad y conducidas a un intercambiador de calor. Una vez ceden calor al ciclo de potencia son transportadas a un tanque de sales frías para ser de nuevo recirculadas a la torre. El almacenamiento de calor en el tanque de sales calientes consiente una autonomía de generación eléctrica de hasta 15 horas sin aporte solar. En las CSP con tecnología cilindro-parabólica la luz solar es concentrada sobre un cilindro colector situado en el foco de una hilera de reflectores de sección parabólica. El cilindro colector contiene un aceite mineral que actúa como HTF. Solana, la CSP de mayor tamaño (280 MWt) con tecnología cilindro-parabólica recientemente finalizada en EE.UU. posee una autonomía de 6h de almacenamiento.

La tecnología CSP presenta un enorme potencial de crecimiento a corto plazo, especialmente en países del Norte de África y el Medio Oriente, así como en EE.UU., Sudáfrica, Australia, Chile, India y China donde se han concluido con éxito o se encuentran en marcha varios proyectos a escala comercial (2). España ha sido un país pionero en el desarrollo de este tipo de centrales y a fecha de enero de 2014 continúa siendo líder mundial en CSP con una capacidad instalada de 2,204 MWt. El desarrollo de HTF eficientes y de bajo coste es un punto clave para el éxito comercial de las CSP ya que el almacenamiento de energía termosolar durante largos períodos de escasa radiación solar permitiría generar corriente eléctrica de manera continua y en función de la demanda. Alternativamente, existen proyectos en los que la central CSP-HTF es integrada en un sistema híbrido con una central térmica fósil, cuya energía se emplea para elevar la temperatura del HTF en el caso de períodos prolongados de radiación solar reducida.

De acuerdo con el ciclo de Rankine (proceso termodinámico que tiene lugar en el ciclo de potencia en una central térmica de vapor), la eficiencia de conversión de calor en energía mecánica aumenta con la temperatura del vapor de agua producido. En centrales fósiles, esta temperatura se encuentra limitada por la resistencia de los

materiales empleados en el sistema de conducción de vapor. Las turbinas de vapor estandarizadas pueden operar a temperaturas de vapor en torno a 550°C. Un importante campo de investigación se centra en el desarrollo de materiales con muy alta resistencia de cara a incrementar la eficiencia de producción de energía eléctrica y reducir así las emisiones de CO₂ por centrales fósiles. Recientemente, la American Society of Mechanical Engineers (ASME) ha aprobado el empleo de una aleación Ni-Cr-Co (Inconel® 740) para la fabricación de materiales de conducción de vapor capaces de soportar temperaturas de hasta 700°C (2). En CSP-HTF con tecnología cilindro-parabólica, las temperaturas que se alcanzan en el colector están limitadas a valores en torno a los 400°C por lo que no es posible obtener un alto rendimiento termoeléctrico. Los aceites minerales usados como HTF se descomponen a temperaturas superiores y poseen un punto de congelación alrededor de 12-20°C. Por otra parte, la planta Gemasolar (Fuentes de Andalucía, Sevilla) con tecnología de torre central opera a temperaturas de vapor cercanas a 550°C, lo cual hace posible el uso de turbinas de vapor estandarizadas comúnmente usadas en centrales térmicas fósiles si bien las temperaturas potencialmente alcanzables en el colector de este tipo de centrales CSP podrían llegar hasta los 900°C. En principio, la posibilidad de llegar a mayores temperaturas incrementaría el rendimiento de conversión de energía solar concentrada en electricidad (2). Sin embargo, esta temperatura se encuentra limitada por la degradación de las sales fundidas actualmente usadas como HTF y que se descomponen en torno a 600°C. Otro inconveniente del uso de sales fundidas como HTF es que éstas poseen puntos de congelación a temperaturas relativamente altas (entre 120°C y 220°C) con el consiguiente riesgo de congelación y grandes pérdidas de calor durante horas nocturnas en zonas desérticas y/o de elevada altitud que poseen una muy alta insolación que las hacen ideales para la instalación de centrales CSP. Ello hace necesario un aislamiento térmico eficiente, limitar el recorrido del fluido y eventualmente emplear energía en calentar las sales en el tanque frío con el objeto de evitar su congelación (en Gemasolar la temperatura del tanque "frío" se mantiene a 290°C). Un problema añadido asociado al uso de aceites minerales o sales fundidas como HTF es generalmente su alto poder corrosivo y contaminante. Las válvulas, tuberías, instrumentos, juntas y sistemas de seguimiento estándar no son apropiados para la conducción de tales HTF, lo cual supone un coste adicional que encarece la tecnología CSP-HTF.

El desarrollo de materiales compatibles con las limitaciones impuestas por el uso de sales fundidas o aceites minerales así como la síntesis de nuevos HTF con propiedades térmicas mejoradas (aumento de la capacidad calorífica, reducción del punto congelación y aumento de la temperatura de descomposición) (3,4) constituyen

temas de investigación actual de gran interés. En el proyecto CSP EOS (Chipre) se prevé construir una planta a escala comercial (50 MW) en la que el medio de almacenamiento y transferencia de calor está formado por bloques sólidos de grafito con elevados punto de fusión y calor específico. La expansión comercial de la tecnología CSP pasa necesariamente por potenciar su competitividad aún muy inferior en comparación con centrales térmicas fósiles (2). El reto de mayor urgencia para llegar a conseguir esta meta es mejorar la eficacia de almacenamiento y transferencia de la energía solar concentrada. Se trata pues de un campo completamente abierto y en gran desarrollo.

10 El objeto de la presente invención es la transferencia y almacenamiento de energía termosolar concentrada mediante el uso de lechos fluidizados por gas de sólidos granulados (*FB* por sus siglas en inglés: "Fluidized Beds"). Como acaba de demostrar el proyecto SOLTESS ("Solar Thermal Energy Solid Storage" llevado a cabo en Italia) con la instalación de una planta de demostración CSP-*FB* de 0.1 MWt, el sistema
15 lecho fluidizado sólido/gas es muy apropiado para la transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada. En esta central se utiliza un lecho de arena fina silíceo fluidizado con aire (a velocidades del orden de cm/s) como medio de recepción, intercambio y transferencia de energía solar concentrada permitiendo llegar a temperaturas de vapor en el rango 530-730°C con una autonomía de 10-15 h, es decir
20 puede generar electricidad eficientemente durante las 24h (5). El lecho fluidizado por gas presenta un elevado coeficiente de transferencia térmica y de difusión que son regulables mediante el control del flujo de gas, mientras que es posible lograr un alto grado de almacenamiento en los sólidos granulados por su alta capacidad calorífica. Como ventaja añadida, la tecnología *FB* permite fácilmente integrar en un sistema
25 híbrido la combustión de gas en el lecho fluidizado al objeto de calentarlo si fuera necesario en períodos largos de ausencia de radiación solar intensa. La tecnología CSP-*FB* consentiría además evitar los problemas de corrosión y contaminación asociados al uso de sales fundidas o aceites minerales. La arena es un material inerte, abundante y fácilmente disponible (especialmente en zonas desérticas donde es
30 indicada la instalación de centrales CSP) lo que contribuiría a la expansión comercial de la tecnología. El elevado rendimiento de la planta de demostración construida en Italia sugiere que las centrales CSP-*FB* podrían ser comercializadas en módulos de pequeño tamaño en función de la demanda de la región donde sean instaladas. Esta característica facilitará el desarrollo comercial de la tecnología CSP pues se supera la
35 necesidad que tienen las CSP-HTF basadas en tecnología de torre central y cilindro-parabólica de poseer un tamaño mínimo relativamente grande (en torno a los 10MWe) para lograr un rendimiento aceptable lo cual hace que el coste de la instalación sea

excesivamente elevado. Actualmente, el grupo que ha ejecutado el proyecto SOLTESS proyecta la construcción de un modulo comercial CSP-FB de 1,85MWt y que suministrará 0.65MWe. Este año 2014 se han iniciado otros 2 proyectos industriales en Estados Unidos (US Solar Holdings) y Emiratos Árabes (SANDSTOCK) en los que también se analizará la tecnología de lecho fluidizado arena/gas con el objetivo final de construir una planta CSP-FB a escala comercial. Estos estudios demuestran que la integración CSP-FB posee un importante potencial para el desarrollo de la energía solar concentrada a escala comercial. El objeto de la presente invención es un método que previsiblemente mejorará la capacidad de almacenamiento de energía mediante esta tecnología innovadora.

Referencias

- (1) V. S. Reddy, S. Kaushik, K. Ranjan, and S. Tyagi, "State-of-the-art of solar thermal power plants: a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 258 - 273, 2013.
- (2) H.L. Zhang, J. Baeyens, J. Degreve, G. Caceres, "Concentrated solar power plants: Review and design methodology", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, pp. 466 – 481, 2013.
- (3) J. T. Hinkley, J. A. Hayward, B. Curtin, A. Wonhas, R. Boyd, C. Grima, A. Tadros, R. Hall, and K. Naicker, "An analysis of the costs and opportunities for concentrating solar power in Australia," *Renewable Energy*, vol. 57, pp. 653 – 661, 2013.
- (4) D. Shin and D. Banerjee, "Enhanced specific heat of silica nanofluid," *Journal of Heat Transfer*, vol. 133, p. 024501, 2011.
- (5) Andy. Skumanich, "Csp: Developments in heat transfer and storage materials," *Renewable energy focus*, pp. 40 – 43, September/October 2010.
- (6) R. Chirone, P. Salatino, P. Ammendola, R. Solimene, M. Magaldi, R. Sorrenti, G. D. Michele, and F. Donatini, "Development of a novel concept of solar receiver/thermal energy storage system based on compartmented dense gas fluidized beds," in *The 14th International Conference on Fluidization From Fundamentals to Products*, Engineering Conferences International, 2013.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Esquema de la integración de las tecnologías de energía termosolar concentrada con transferencia y almacenamiento de energía térmica y química en un lecho fluidizado de sólidos granulados (mezcla de materiales inertes con alta capacidad calorífica y conductividad térmica y CaCO₃/CaO) mediante un flujo controlado de gas que contiene CO₂ en un cierto porcentaje.

(a) Radiación solar incidente.

- (b) Flujo de gas controlado conteniendo CO₂.
- (c) Mezcla de sólidos granulados inertes y CaCO₃/CaO.
- (d) Unidad de control de la composición y flujo gas.
- (e) Intercambiador de calor.
- 5 (f) Ciclo de potencia.

Figura 2.- Valores de la concentración (% en volumen) de CO₂ en el gas y temperatura que determinan el desplazamiento de la reacción $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ con el objeto de almacenar u obtener energía mediante esta reacción en lecho fluidizado.

Descripción de la invención

En esta invención se propone el empleo de un lecho de sólidos granulados consistente en una mezcla de sólidos inertes (por ejemplo arena) y CaCO₃/CaO (derivados por ejemplo de la caliza natural) fluidizado por un flujo de gas controlado consistente en una mezcla de gas inerte (por ejemplo aire) y CO₂ con el objeto de transferir y almacenar termoquímicamente energía solar concentrada. La novedad de la invención es el empleo de CaCO₃/CaO en el lecho fluidizado y CO₂ en el gas de fluidización, lo que permite complementar el almacenamiento de energía solar térmicamente en la arena con almacenamiento químico mediante la reacción de descarbonatación endotérmica del CaCO₃. Cuando la temperatura alcanzada en ciertos puntos del lecho es excesivamente elevada y no puede ser aprovechada en el ciclo de potencia, el control de la proporción de CO₂ en el flujo de gas permitiría provocar la descarbonatación endotérmica del CaCO₃. Inversamente, cuando esta temperatura descendiera por debajo de un valor deseado debido a períodos largos de baja radiación solar, sería posible carbonatar el CaO mediante reacción exotérmica que proporcionaría el calor anteriormente empleado en la descarbonatación para transferirlo al ciclo de potencia. De esta forma sería posible incrementar la autonomía y el rendimiento termoeléctrico. Asimismo, el almacenamiento químico permitiría reducir el volumen de lecho fluidizado sólido/gas que puede llegar a ser excesivamente elevado si únicamente se opera con almacenamiento térmico. El almacenamiento químico de la energía solar no presentaría pérdidas como ocurre con el almacenamiento térmico. En este procedimiento novedoso son integradas en una misma tecnología las ventajas del uso de lecho fluidizado asociadas a valores altos de transferencia térmica y difusión con la alta capacidad calorífica de sólidos inertes para almacenamiento térmico y los altos valores de calor latente y sensible del CaCO₃ para

el almacenamiento químico de la energía de manera estable. La mezcla de CaCO_3 con un material inerte como la sílice incrementaría además la reversibilidad de las reacciones de descarbonatación/carbonatación pues el sílice favorece la estabilidad térmica del CaCO_3/CaO . Asimismo, si se opta por un sistema híbrido incluyendo la
5 combustión de gas en el lecho fluidizado, la descarbonatación/carbonatación del CaCO_3 permitirá almacenar el calor en exceso químicamente para posteriormente ser usado en función de la demanda. Finalmente, el empleo de lechos fluidizados adicionales exclusivamente de CaCO_3 permitiría no sólo almacenar sino también transportar sin pérdidas la energía solar concentrada (en forma de CaO) para su uso
10 en otras aplicaciones lo que ampliaría el abanico de posibilidades de uso de las plantas CSP y ayudaría pues a su desarrollo comercial.

El uso de la energía solar concentrada para calcinar CaCO_3 a alta temperatura, pudiendo ser este calor recuperado cuando sea necesario mediante la carbonatación del CaO , ha sido ya propuesto como método de almacenamiento de energía solar. El
15 CaCO_3 posee una gran densidad energética (1.7 MJ/kg de calor latente y 0.87 MJ/kg de calor sensible muy superiores a los valores típicos que presentan sales fundidas) y es una materia prima que puede ser obtenida de materiales naturales disponibles en abundancia y de bajo coste (por ejemplo caliza natural). Además, tanto el CaCO_3 como el CaO pueden ser almacenados durante largos períodos de tiempo en
20 condiciones atmosféricas y sin pérdidas térmicas como ocurre con los HTF usados en las tecnologías CSP con almacenamiento en sales fundidas o aceites minerales (CSP-HTF) o con la arena usada en la tecnología con almacenamiento en lecho fluidizado sólido/gas (CSP-FB).

Así, el ciclo de descarbonatación (o calcinación) y carbonatación del CaCO_3/CaO (CaL por sus siglas en inglés: "Ca-looping") ha sido propuesto recientemente en un
25 concepto integrado (CSP-CaL) con el objeto de almacenar y transferir energía solar concentrada. De acuerdo con este concepto, el CaO y CO_2 generados por la calcinación del CaCO_3 serían transportados por separado, y cuando la demanda lo hiciera necesario la carbonatación del CaO serviría para transferir calor a una corriente
30 de gas usada para la producción de electricidad mediante una turbina a gas. No obstante, los resultados sugieren que la integración CSP-CaL sólo sería ventajosa con respecto a la tecnología CSP-HTF en un rango limitado de valores de conversión del CaO entre el 20% y 30% (porcentaje de CaO convertido a CaCO_3 en la reacción de carbonatación), lo cual constituye un importante límite práctico para la posible puesta
35 en marcha de la tecnología CSP-CaL, la cual no ha sido aún demostrada en la práctica. Normalmente, los valores de la conversión de CaO en la reacción de

carbonatación en un lecho fluidizado exclusivamente de CaO oscilan en un rango de valores muy amplio (entre el 80% y el 7%) dependiendo sensiblemente de las condiciones de calcinación/carbonatación (básicamente temperatura, concentración de CO₂ y tiempo de residencia del gas en el lecho) y del número de ciclos previos.

5 Resultados experimentales demuestran que la calcinación a altas temperaturas hace que la conversión residual (aquella que se obtiene tras un número elevado de ciclos) del CaO decaiga por debajo del 10%, lo cual haría inviable el empleo de la tecnología CaL como único método de almacenamiento de energía solar concentrada. Por otra parte, aunque existen materiales sintéticos basados en CaO/CaCO₃, y métodos de
10 tratamiento que pueden reactivar el CaO derivado de la caliza natural, el empleo de tales técnicas encarecería una tecnología cuya mayor ventaja potencial debiera radicar en su bajo coste y abundancia de una materia prima no contaminante.

En la presente invención, se propone la integración de la tecnología CaL con la tecnología CSP-FB de almacenamiento en lecho fluidizado de arena con el objeto de
15 incrementar la autonomía de almacenamiento y eficiencia de esta última. En CSP-FB la energía solar concentrada es almacenada exclusivamente en forma térmica. Aunque el empleo de volúmenes grandes de material inerte como la arena (lo cual puede representar un problema por el tamaño que ha de tener el lecho en relación a la potencia generada) puede ser una solución para alargar el período transitorio de
20 almacenamiento, la integración CSP-FB-CaL permitiría el almacenamiento de energía en forma química y por tanto permanente para ser empleada cuando el calor fuera necesario. Esta integración presentaría pues las ventajas de alta transferencia térmica y difusión que proporciona el lecho fluidizado de arena con almacenamiento térmico por una parte y, por otra, el almacenamiento permanente en forma química mediante
25 la tecnología CaL.

En la integración CSP-FB-CaL propuesta en la presente invención, la transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada se llevaría a cabo en un lecho fluidizado formado por una mezcla de sólidos granulados inertes que es el medio de transferencia térmico (por ejemplo arena) con CaCO₃/CaO, que es el medio donde se
30 almacenará químicamente la energía. La proporción relativa de CaCO₃/CaO puede variar del 100% al 0%. Las velocidades del gas de fluidización serían pequeñas (del orden del cm/s como en la actual tecnología CSP-FB) por lo que los tiempos de residencia del gas en el lecho son prolongados, lo que permite que las reacciones de calcinación/carbonatación en torno al equilibrio alcancen estados avanzados. Puesto
35 que la calcinación se produciría de manera lenta a temperaturas cercanas a la de equilibrio apenas ésta sea superada la reactividad del CaO regenerado no se verá

disminuida ostensiblemente como ocurre en la tecnología CaL donde el CaCO_3 se calienta súbitamente a temperaturas muy por encima de la de equilibrio. Asimismo la mezcla del CaCO_3 con sólidos granulados inertes como la sílice (arena) contribuye a estabilizar térmicamente la caliza de acuerdo con observaciones experimentales.

- 5 La fluidización de arena/ CaCO_3 / CaO en contacto con el colector solar usando una mezcla CO_2 /aire en porcentajes que pueden variar del 0% (si se quiere calcinar a temperaturas por debajo de 700°C aproximadamente) hasta el 100% (si se quisiera carbonatar a temperaturas elevadas), daría lugar a la calcinación del CaCO_3 a
- 10 temperaturas superiores a un valor crítico deseado y a la carbonatación exotérmica del CaO cuando la temperatura descendiese por debajo de un cierto valor lo cual permitiría incrementar la autonomía de este método de almacenamiento y homogeneizar la entrega de calor al ciclo de potencia. Además, podría reducirse el volumen de material que sería necesario utilizar para mantener una temperatura del lecho de almacenamiento suficientemente alta. En el dispositivo piloto CSP-FB de
- 15 0.1MWt en actual funcionamiento (proyecto SOLTESS) se emplean alrededor de 15000 kg en el lecho de almacenamiento para mantener su temperatura entre aproximadamente 530°C y 780°C en ciclos de noche/día y permitir así un funcionamiento continuo de la unidad de potencia con una eficiencia global de transformación de energía solar a la unidad de potencia en torno al 70% (bastante mayor que en CSP con tecnología cilindro-parabólica y de torre central que se establece alrededor del 20%). Con 15000 kg de arena se consigue una autonomía de funcionamiento en torno a las 10/15 h. Cabe esperar no obstante que la necesidad de usar volúmenes de arena demasiado elevados represente un problema en el escalado a mayor nivel de la tecnología CSP-FB. Además, la energía necesaria para fluidizar el
- 20 material puede ser un factor limitante si se requieren volúmenes muy elevados pues la caída de presión a través del lecho del flujo de gas aplicado ha de compensar necesariamente el peso total por unidad de área del lecho. Teniendo en cuenta el elevado calor latente y sensible del CaCO_3 es previsible que la masa total de material necesario en la tecnología CSP-FB-CaL pueda ser reducida por lo que esta
- 25 integración propuesta en la presente invención podría aportar una ventaja en un aspecto relevante en el desarrollo comercial de la tecnología como puede ser la energía necesaria para fluidizar grandes volúmenes de material. Por otra parte, la tecnología CSP-FB ofrece la posibilidad de variar parámetros de control que regulan la transferencia térmica como es la velocidad del gas con el objeto de contrarrestar el efecto de la variabilidad de la intensidad de radiación solar sobre la temperatura del
- 30 lecho de almacenamiento. Mediante la integración CSP-FB-CaL que proponemos en la
- 35

presente invención se tendría un nuevo parámetro de control estratégico (el %CO₂ en el gas de fluidización) con el fin de provocar las reacciones de descarbonatación o carbonatación según se desee reducir o aumentar la temperatura del lecho en función de la intensidad de radiación solar. La carbonatación durante períodos de baja radiación usando flujos de gas con alto %CO₂ permitiría elevar la temperatura incrementando así el rendimiento de la tecnología. En función de la intensidad de radiación solar puede elegirse una proporción óptima de CaCO₃ en la mezcla de sólidos granulares. El gas de fluidización puede circular en circuito cerrado de manera que se evitan emisiones de CO₂ a la atmósfera.

10 En CSP-FB es necesaria la división del lecho fluidizado en compartimentos de recepción, intercambio y almacenamiento de energía termosolar para el control selectivo de la velocidad del gas en cada uno de ellos al objeto de evitar minimizar las inevitables pérdidas térmicas. Durante la noche, por ejemplo, se corta el suministro de gas al compartimento receptor (para evitar fugas de calor hacia la cavidad receptora de radiación solar) y al compartimento de almacenamiento si su temperatura baja por debajo de un valor crítico. La absorción/liberación de energía química en la tecnología integrada CSP-FB-CaL que se propone en la presente invención puede ser controlada de manera selectiva a lo largo de lecho fluidizado mediante la regulación del %CO₂ en el gas de fluidización a través de cada compartimento lo que contribuiría a reducir las pérdidas de calor. Además, se considera la posibilidad de añadir un compartimento para un lecho fluidizado exclusivamente de CaCO₃ de almacenamiento de energía química. La alta transferencia térmica en lecho fluidizado sólido/gas permitiría la transferencia eficiente de calor en exceso a este compartimento. El CaO generado por calcinación en este compartimento puede ser usado en la misma planta si fuese necesario para generar calor y aumentar la temperatura de vapor o bien ser transportado si se produjese en exceso para la generación de calor en otras aplicaciones industriales.

La eficacia de la integración CSP-FB-CaL descrita en la presente invención dependería críticamente de la reactividad del CaO regenerado en cada ciclo mediante calcinación. Resultados obtenidos en nuestro laboratorio muestran que es posible mantener una reactividad cíclica alta del CaO regenerado en ciertas condiciones de calcinación/carbonatación como la calcinación a en atmósfera de aire y la carbonatación en atmósfera con alta concentración de CO₂ a temperaturas entre 600°C y 900°C. La posibilidad de introducir vapor de H₂O, en torno al 20% en volumen, en el lecho fluidizado contribuiría asimismo a incrementar la reactividad del CaO como muestran resultados experimentales. Teniendo en cuenta el rango de oscilación de

temperaturas en la actual tecnología CSP-FB, estas condiciones serían compatibles con una eficiente integración CSP-FB-CaL.

Modo de realización de la invención

5 Un ejemplo de realización de la invención basada en la integración de las tecnologías CSP-FB-CaL (transferencia y almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada en lecho fluidizado de mezcla de sólidos granulados inertes y CaCO_3/CaO) queda representado en la Figura 1. La radiación solar (a) es colectada por el lecho fluidizado (c) mediante una cavidad de la misma forma que se realiza en
10 la tecnología demostrada CSP-FB. El lecho de sólidos granulados está formado por una mezcla de sólidos inertes (por ejemplo arena fina silíceo) de elevada capacidad calorífica y conductividad térmica y CaCO_3/CaO (derivados por ejemplo de la caliza natural). El lecho se encuentra en estado de fluidización por la aplicación de un flujo de gas (b) consistente en una mezcla de gas inerte (por ejemplo aire) y CO_2 a una
15 velocidad y en una proporción regulables en la unidad de control (d). Se contempla la posibilidad de introducir vapor con el objeto de intensificar la reactividad del CaO si fuera necesario. Mediante intercambiadores de calor (e), el calor almacenado en el lecho fluidizado es transferido al ciclo de potencia (f) para la generación de energía eléctrica siguiendo el procedimiento convencional llevado a cabo en plantas fósiles. Es
20 posible la división del lecho fluidizado en diferentes compartimentos (receptor, intercambiador y almacenamiento de energía) al igual que en la tecnología CSP-FB. La modificación introducida en la presente invención consiste en la integración de la tecnología CaL. En una división en compartimentos del lecho fluidizado es posible utilizar mezclas de sólidos inertes/ CaCO_3/CaO en proporciones variables en cada una
25 de los compartimentos al objeto de intensificar la carbonatación exotérmica en las regiones cercanas a los intercambiadores e incrementar de esta forma en modo más eficiente la temperatura de vapor. También existe la posibilidad de hacer pasar flujos de gas con diferente $\%\text{CO}_2$ a través de cada compartimento al objeto de intensificar la descarbonatación en la región de mayor temperatura reduciendo el $\%\text{CO}_2$
30 (normalmente el compartimento de recepción durante el día) e intensificar la carbonatación mediante la aplicación de un flujo con elevado $\%\text{CO}_2$ (normalmente en el intercambiador y la unidad de almacenamiento si la temperatura es demasiado baja). También puede añadirse un compartimento exclusivo de almacenamiento químico consistente en un lecho fluidizado de CaCO_3 . El CaO generado en este
35 compartimento puede ser usado en la misma planta para liberar calor mediante su carbonatación o bien ser transportado para su uso en otras aplicaciones que requieran

calor. Este CaO puede ser almacenado sin pérdidas de energía para su uso cuando y donde fuera necesario. Si bien la fluidización permite obtener un alto grado de transferencia térmica existe la posibilidad de aplicar técnicas que intensifiquen la transferencia de calor y masa para potenciar así la carbonatación del CaO. Una de estas técnicas de demostrada eficiencia para potenciar la carbonatación de CaO en otras aplicaciones en reactor de lecho fluidizado a alta temperatura es la aplicación de sonido de alta intensidad y baja frecuencia que podría ser implementada en esta invención.

El control del %CO₂ usado en el gas de fluidización se podrá realizar de acuerdo con el equilibrio de la reacción de descarbonatación/carbonatación del CaCO₃ representado en la Fig. 2 y en función de la distribución de temperaturas en el lecho fluidizado. Este diagrama permite prever el sentido en el que se desplazará la reacción de acuerdo con el %CO₂ en el gas de fluidización y de la temperatura. De este modo, si por ejemplo el %CO₂ se mantiene en torno al 10%, el sistema desprenderá calor (carbonatación de CaO) donde y cuando la temperatura baje de 750°C y absorberá calor cuando la temperatura suba por encima de este valor (descarbonatación de CaCO₃). La regulación del %CO₂ en el gas fluidización en la unidad de control de gas se usaría como mecanismo de control de la temperatura en el lecho fluidizado de modo que esta se transfiera con pocas oscilaciones al ciclo de potencia.

La cantidad total de calor absorbido y liberado en el lecho fluidizado depende de la proporción de CaCO₃ y CaO usada en la mezcla de sólidos granulados que puede ser también variable en función de la radiación solar incidente característica de la región en que la planta sea instalada. En todo momento, el calor en exceso quedará almacenado químicamente de manera permanente y estable en forma de CaO para ser utilizado cuando sea necesario. Este calor puede provenir de la combustión de gas en el mismo lecho fluidizado tal y como se propone en la tecnología CSP-FB en un sistema híbrido. No obstante, en CSP-FB se puede almacenar calor sólo de manera transitoria puesto que el lecho de sólidos inertes (arena) presentará siempre pérdidas térmicas. La única solución posible en CSP-FB para prolongar el período transitorio de almacenamiento es incrementar el volumen del lecho fluidizado de almacenamiento con la consiguiente pérdida de eficiencia de la tecnología. En el concepto CSP-FB-CaL propuesto en la presente invención, el calor en exceso puede ser almacenado químicamente de forma permanente hasta que sea necesario recuperarlo por lo que es esperable que esta innovación suponga una mejora de almacenamiento con respecto a la tecnología CSP-FB.

Reivindicaciones

1. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada caracterizado porque consiste en someter a radiación solar concentrada un lecho de sólidos granulados fluidizado por gas y que está dividido en compartimentos para la recepción, intercambio y almacenamiento de energía en función de la proporción de la mezcla.
5
2. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada según reivindicación 1 caracterizado porque el sólido granulado está constituido por una mezcla de sólidos granulados inertes, preferentemente arena, y CaCO_3/CaO , preferentemente derivado de la piedra caliza natural.
10
3. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el flujo de gas usado para la fluidización está formado por una mezcla de gas inerte, preferentemente aire, y CO_2 en proporción controlada de tal manera que por encima de un valor crítico de temperatura, preferentemente 700°C , se almacena energía química mediante la descarbonatación de CaCO_3 .
15
4. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el flujo de gas usado para la fluidización está formado por una mezcla de gas inerte, preferentemente aire y CO_2 en proporción controlada de tal manera que por debajo de un valor crítico de temperatura, preferentemente 700°C , se libera energía química mediante la carbonatación de CaO .
20
5. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada según reivindicación 4 caracterizado porque la incorporación de cantidades controladas en torno al 20% en volumen de vapor de H_2O en el flujo de gas permite incrementar la reactividad del CaO .
25
6. Procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía según la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación de ondas sonoras sobre el lecho fluidizado intensifica la transferencia de calor y masa en el lecho fluidizado.
30

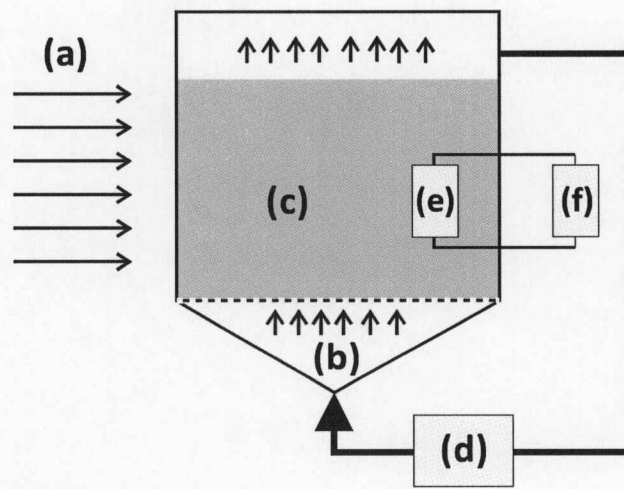


Figura 1

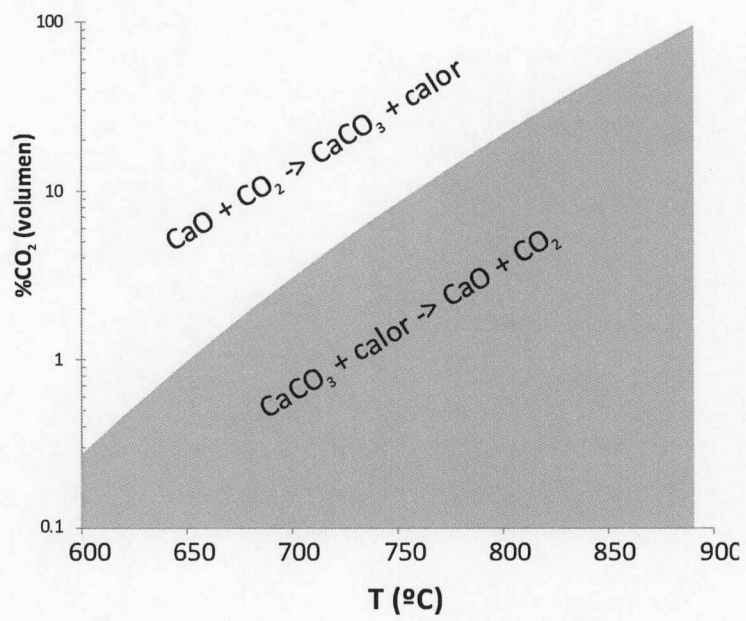


Figura 2



- ②① N.º solicitud: 201400520
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHIRONE, R., et al. Development of a Novel Concept of Solar Receiver/Thermal Energy Storage System Based on Compartmented Dense Gas Fluidized Beds. The 14th International Conference on Fluidization - From Fundamentals to Products. 2013. Introducción; figura 1.	1
A	FLAMANT, Gilles, et al. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO ₃ . Solar Energy, 1980, vol. 24, no 4, p. 385-395.	1-4
A	US 4894989 A (MIZUNO TOMOKIMI et al.) 23.01.1990, columna 2, líneas 32-48.	1,2
A	FR 2418422 A1 (FIVES CAIL BABCOCK) 21.09.1979, todo el documento.	1-4
A	PARDO, P., et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 05.02.2014, vol. 32, p. 591-610. Apartado 3.3.1.	1-4
A	ARENA N. et al. "Carbon Dioxide Adsorption in a Sound-Assisted Fluidized Bed of Fine Powders", XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute. 2011. Todo el documento.	1,6

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:

<p>Fecha de realización del informe 27.02.2015</p>	<p>Examinador D. Hermida Cibeira</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

F24J2/34 (2006.01)

F24J2/07 (2006.01)

F28D20/00 (2006.01)

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

F24J, F28D

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.02.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-6	SI
	Reivindicaciones	NO

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	CHIRONE, R., et al. Development of a Novel Concept of Solar Receiver/Thermal Energy Storage System Based on Compartmented Dense Gas Fluidized Beds. The 14th International Conference on Fluidization - From Fundamentals to Products. 2013. Introducción; figura 1.	
D02	FLAMANT, Gilles, et al. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of CaCO ₃ . Solar Energy, 1980, vol. 24, no 4, p. 385-395.	
D03	US 4894989 A (MIZUNO TOMOKIMI et al.)	23.01.1990
D04	FR 2418422 A1 (FIVES CAIL BABCOCK)	21.09.1979
D05	PARDO, P., et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 05.02.2014, vol. 32, p. 591-610. Apartado 3.3.1.	
D06	ARENA N. et al. "Carbon Dioxide Adsorption in a Sound-Assisted Fluidized Bed of Fine Powders", XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute. 2011. Todo el documento.	

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

La presente invención se refiere a un procedimiento termoquímico de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada.

Se considera que el documento D01 es el más cercano del estado de la técnica al objeto de la reivindicación independiente 1. En dicho documento se divulga (introducción, figura 1) un procedimiento de transferencia y almacenamiento de energía solar concentrada en el que se somete a radiación solar concentrada un lecho de sólidos granulados fluidizado por gas, el cual está dividido en compartimentos para la recepción, intercambio y almacenamiento de energía.

Se observan diferencias entre la invención divulgada en el documento D01 y el objeto de la reivindicación independiente 1. En concreto, se observa que en la invención del documento D01 no se menciona que el almacenamiento de energía sea termoquímico y tampoco se establece una composición del lecho fluidizado distinta para cada compartimento. Debido a estas diferencias encontradas, se considera que la reivindicación independiente 1 y sus reivindicaciones dependientes 2-6 son nuevas (Art. 6, LP 11/1986).

En relación con la actividad inventiva de la reivindicación independiente 1, se ha encontrado un segundo documento del estado de la técnica D02 en el que se divulga (introducción; apartado 4.1; figura 1) un estudio experimental de un lecho fluidizado para el almacenamiento de energía solar concentrada. En dicho documento, se divulgan por un lado los resultados obtenidos con sólidos granulados inertes y, por otro lado, los resultados obtenidos con la descarbonatación/carbonatación de la calcita. En este último caso, el almacenamiento de energía es termoquímico. No se contempla en el documento D02 una mezcla de calcita y sólidos granulados inertes en un mismo lecho fluidizado; tan solo se contempla una mezcla de calcita y un 1% de grafito. Por otra parte, en un tercer documento del estado de la técnica D03, se divulga (columna 2, líneas 32-48) un procedimiento de almacenamiento de energía térmica por medio de calor sensible, calor latente o por reacción química (siendo una posibilidad la descarbonatación/carbonatación de la calcita). En el documento D03 se contempla la mezcla de distintos materiales según el tipo de almacenamiento (calor sensible, calor latente o reacción química). Sin embargo, se desaconseja la mezcla de materiales de distinto tipo, por ejemplo un material para almacenamiento por calor sensible con un material para almacenamiento por reacción química.

Según lo expuesto en el párrafo anterior, no se han encontrado ejemplos en el estado de la técnica de lechos fluidizados mixtos donde se mezclen materiales para almacenamiento por calor sensible con materiales para almacenamiento por reacción química. Más aún, no se han encontrado ejemplos de compartimentación en función de la composición del lecho fluidizado. Así pues, no se han encontrado otros documentos del estado de la técnica que un experto en la materia pudiese combinar de forma evidente con el documento D01 para reproducir el objeto de la reivindicación independiente 1, y se considera que a dicho experto en la materia tampoco le resultaría evidente desarrollar el objeto de dicha reivindicación partiendo sin más del documento D01. Por tanto, se estima que la reivindicación independiente 1 y sus reivindicaciones dependientes 2-6 implican actividad inventiva (Art. 8, LP 11/1986).

Los documentos D04-D06 reflejan el estado de la técnica.