

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 019**

51 Int. Cl.:

F28D 20/00 (2006.01)

C09K 5/18 (2006.01)

F25B 30/06 (2006.01)

F25D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2012 E 12702466 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2668459**

54 Título: **Métodos y componentes para almacenamiento de energía térmica**

30 Prioridad:

26.01.2011 GB 201101337

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.02.2016

73 Titular/es:

CALORITUM NV (50.0%)

Ankerrui 9

2000 Antwerpen, BE y

UNIVERSITEIT GENT (50.0%)

72 Inventor/es:

DUCHEYNE, WOUTER y

STEVENS, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 559 019 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos y componentes para almacenamiento de energía térmica

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere generalmente a un método de almacenamiento de energía térmica o bomba de calor, es decir al incremento de energía térmica a partir de una fuente de calor externa usando reacciones químicas reversibles. Dentro de un ciclo reversible, una mezcla que comprende compuestos oxo-ácidos inorgánicos y/o sus sales y agua, tales como, por ejemplo, ésteres nitrato, sulfato, fosfato y sulfonato, se despolimerizan por medio de una reacción de hidrólisis exotérmica y se polimerizan por medio de una reacción de condensación endotérmica a fin de liberar y capturar calor. Por consiguiente, un primer aspecto de la primera invención es proporcionar el uso de compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales y agua en un método de almacenamiento de energía térmica y/o en un método para incrementar la energía térmica a partir de una fuente externa de calor, en lo sucesivo también denominado bomba de calor, en particular usando compuestos oxoácidos inorgánicos de fósforo y/o sus sales tales como, por ejemplo, ácido polifosfórico.

10 La invención proporciona además un método para almacenar energía térmica; dicho método comprende una reacción de condensación de una mezcla de reacción que comprende compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales y agua usando una fuente externa de calor. En otro aspecto, la invención proporciona un método para liberar energía térmica a partir de dicho almacenamiento de calor que comprende un paso de hidrólisis exotérmica de los compuestos oxoácidos inorgánicos o sus sales.

15 Usando los métodos y componentes de la presente invención es posible almacenar energía térmica en circunstancias ambientales en un medio transportable. Como consecuencia, esto permite convertir un proceso de generación de calor continuo en un consumo discontinuo o incluso desplazado. Además, es posible bombear calor a partir de fuentes de calor ambiental o de calor de baja temperatura, por ejemplo 80-200 °C, a niveles de temperatura superiores con un consumo específico bajo de electricidad, es decir para usar el método de la presente invención como una bomba de calor.

20 Antecedentes de la invención

El almacenamiento de energía térmica es muy importante en muchas aplicaciones relacionadas con el uso de calor residual de procesos industriales, energías renovables o de otras fuentes diferentes. Además, la recuperación de calor recibe una atención ampliamente difundida como un medio para reducir la demanda de combustibles fósiles y como medio para reducir los gases de escape según Kyoto.

25 Existen ya varios sistemas de captura de calor. El calor puede generarse a partir de disipadores térmicos o solares, u otras fuentes que incluyen el sol, calor geotérmico, calor residual u otras fuentes de calor.

Ejemplos de sistemas de captura de calor pueden dividirse por lo general en 3 categorías:

I. Calor sensible $<500\text{MJ/m}^3$:

- sistemas de agua

35 - aceite térmico

II. Calor latente por cambio de fase en materiales $< 1\text{ MJ/m}^3$:

- Materiales que usan su cambio de fase como un medio para almacenar o liberar calor. Un ejemplo es el uso de la cristalización de acetato de Na. (Densidad térmica teórica $300\text{-}800\text{ GJ/m}^3$)

- Uso de calor de absorción de agua sobre gel de sílice.

40 III. Calor de reacción mediante reacciones químicas reversibles $<3\text{GJ/m}^3$:

- Uso de calor de mezcla de ácido sulfúrico y agua.

- Uso de calor de reacción de hidrógeno y de metales como magnesio (densidad térmica teórica 3GJ/m^3).

- Sales hidratos.

45 La mayor parte de la energía alternativa propuesta está usando el sol o el viento como fuente de energía. Debido al proceso (ciclo químico) de la presente invención, puede usarse otra fuente de calor más fácilmente hoy en día: calor de residuos. Cantidades de calor de residuos (también llamado calor residual) se generan en la industria y se liberan al

ambiente como no utilizables para un uso de energía posterior, más específicamente generación de electricidad; esto debido al estado bajo de exergía. Sin embargo, el uso del calor residual tiene sentido en el ejemplo de áreas residenciales para calentar casas o pisos y en áreas industriales para calentar corrientes de procesos. En lugar de utilizar fuentes convencionales de energía con alta exergía, por ejemplo gas natural u otros combustibles, se podría usar también el calor residual exergético bajo. Esto impide usar fuentes de energía altamente calóricas para aplicaciones calóricas bajas. Una de los mayores obstáculos para usar calor residual en estos propósitos es el hecho que el calor residual en la industria se usa continuamente versus el uso discontinuo de calor residencial y, más aún, el hecho que la industria que produce calor se encuentra localizada muy lejos de las áreas residenciales. La capacidad de almacenamiento de energía, la facilidad de transporte y las posibilidades de usar este ciclo químico como una bomba térmica de lo que se reivindica más abajo, fuerza un avance para el uso de calor residual y abre una nueva manera para reducir los gases Kyoto. El uso de transporte de generación de CO₂ barato y bajo como, por ejemplo, a granel o envío de contenedores en barco y tuberías forman una alternativa para la tecnología de camiones que generan CO₂ intenso.

En el método descrito más adelante en este texto, el calor se usa para formar polímeros de compuestos oxoácidos inorgánicos o sus sales mediante reacción de (poli) condensación de moléculas inorgánicas o moléculas que contienen submoléculas inorgánicas con compuestos polioxoácidos o sus sales. Las concentraciones de protón, catalizadores, membranas, etcétera se usan para promover la síntesis (reacción de condensación) y reacción de hidrólisis. Por ejemplo, el ácido monofosfórico y los ácidos polifosfóricos se polimerizan posteriormente por medio de adición de calor y retirando el agua (condensación). La reacción de hidrólisis adicionando agua nuevamente genera calor de despolimerización exotérmica.

Además, el método y los componentes pueden usarse como una bomba térmica reversible que permite generar frío a partir del calor residual, o incrementar la energía térmica de fuentes de calor con un consumo eléctrico muy bajo, normalmente de 1-10%. Por consiguiente, esto difiere de los sistemas existentes de bomba térmica tales como:

A. Ciclo orgánico de Rankine (ORC) que bombea calor desde fuentes de temperatura baja a niveles de temperatura altos o usando el ORC para producir electricidad a partir de calor residual.

Normalmente su eficiencia térmica real o COP es una proporción de calor a potencia de alrededor de 3-5.

B. Usando bromuro de litio o agua/NH₃ y calor residual como una bomba térmica para producir frío absorbiendo calor debido a la disolución de Li-Br en agua en condiciones de vacío. En la US 6,177,025B1 y la JP01161082 este proceso se optimiza aún más, con una eficiencia mejorada, mediante un aditivo que inhibe la cristalización.

C. Sistemas enzimáticos tales como se describen, por ejemplo, en CN101168481A, véase el documento completo y el resumen de la WPI acc.no 2008-H14900 [46] y el resumen de CAS acc.no. 2008: 538691. En este documento se usa ATP para realizar el almacenamiento y la liberación de alta energía. Esto se hace mediante el uso de una glándula secretora y por consiguiente difiere de la reacción reversible de hidrólisis de la presente invención.

D. Proceso de cristalización que libera calor con una transición de fase para formar una forma sólida o cristalina sólida.

○ JP 58060198A; Matsushita electric works ltd; Nomura Kazuo; Material que acumula calor. En esta patente se usa un fosfato de sodio, Na₂HPO₄ para almacenar calor por medio de cristalización o transición de fase por medio de un agente de núcleo específico.

○ GB 1396292 A; Randall; 10 Feb. 1971; Mejoramientos en o relacionados con unidades de almacenamiento térmico. En esta patente el uso de un calor de cristalización de fosfatos se aplica para almacenar calor.

E. Uso de calor de disolución tal como después de poner en contacto óxidos de azufre y ácido sulfúrico con agua o calor de combustión poniendo en contacto a S con aire, tal como se describe en las dos patentes de abajo:

○ US 4,421,734; Norman, diciembre 20, 1983; Ciclo de almacenamiento de calor de ácido sulfúrico-azufre. En esta patente, el calor de la disolución de dióxido de azufre o ácido sulfúrico altamente concentrado en agua, que actúa como un solvente, para formar ácido sulfúrico poco concentrado y la combustión de azufre con oxígeno se usa para producir calor. Para realizar almacenamiento térmico, el ácido sulfúrico altamente concentrado y el azufre necesitan almacenarse. Este almacenamiento permite nivelar calor del sol durante largo período.

○ US 4,532,778; Clark et al., agosto 6, 1985; Bomba de calor química y sistema de almacenamiento de energía química. En esta patente estadounidense el calor de disolución del ácido sulfúrico se usa para almacenar calor o para realizar una bomba térmica para ascender el nivel de temperatura (o incrementar la energía térmica) del calor residual.

F. Otros sistemas que utilizan calor de disolución se basan en la aplicación de sales hidratos tales como, por ejemplo, MgCl₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, carbonato de sodio y agua para usar el calor de mezcla de las sales en agua.

- Patentes recientes sobre ingeniería, 2008, 2, 208-216. Revisión de patentes recientes sobre bombas térmicas químicas. Cheng Wang, Peng Zhang y Ruzhu Wang. La reacción reversible de transformación de potencial térmico en una bomba térmica química incluye principalmente absorción líquido-gas, reacción sólido-gas y adsorción de sólido.
- Posibilidad de tecnologías de bomba térmica química por Yukitaka Kato, 31 de enero, 2011, taller de almacenamiento de energía térmica de alta densidad, Arlington, Virginia, Estados Unidos. Descripción del Estado de la técnica de las bombas térmicas químicas basadas principalmente en el hallazgo de que las reacciones de óxidos metálicos y cloruro todavía son las mejores técnicas disponibles para las bombas térmicas químicas.

G. Otros sistemas para explotar ATP como una molécula con una alta densidad de energía puede usar simplemente este compuesto como un potenciador para el desempeño de una batería o un motor; por ejemplo

- US20070218345 A; Sakai et al; Una celda de combustible, un dispositivo electrónico, un cuerpo movable, sistema de generación de sistema de generación de potencia.
- US20020083710A1; Schneider, Thomas; Motor molecular con uso de ATP, actina y miosina para girar cilindros para producir trabajo.
- EP 1089372A1; Camus et al. 28 de septiembre, 1999; Sistema independiente y autosostenible de generación y almacenamiento de potencia. Especialmente los párrafos 0006 y 0056 y la figura 7 donde se usa ATP. En esta patente se describe un método para almacenamiento eléctrico en el cual se usa ATP para mejorar el desempeño de la batería.

Pero no se basan en una reacción reversible de hidrólisis tal como en el presente caso. En lugar de síntesis de ATP se accionará enzimáticamente (véase CN101168481A de arriba) o mediante fotosíntesis, por ejemplo, Nature materials, 2005, Vol 4 (3); Luo et al pp. 220-224; gradientes de protón fotoinducidos y biosíntesis de ATP producida por vesículas encapsuladas en una matriz de sílice. También en JP56155388, que divulga el preámbulo de las reivindicaciones 1 y 14; la conversión térmica no se basa en una reacción de hidrólisis reversible, sino que se basa en una reacción de polimerización de aldehído.

Resumen de la invención

Como ya se ha explicado previamente, la presente invención se basa en el hallazgo de que pueden usarse compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales y agua en una reacción reversible de hidrólisis para almacenar/o incrementar la energía térmica de una fuente de calor.

Para almacenar la energía térmica, el calor se convierte en calor de una reacción molecular por medio de una reacción de condensación accionada retirando agua (deshidrólisis) del medio de reacción con la formación de enlaces covalentes de éster de alta energía en los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales de la presente invención.

Para liberar la energía térmica tal como, por ejemplo, en un método para incrementar la energía térmica de una fuente de calor, a partir de los enlaces covalentes de éster de alta energía, los compuestos oxoácidos inorgánicos de la presente invención se someten a una reacción de hidrólisis adicionando agua al medio de reacción que comprende dichos compuestos oxoácidos o sus sales.

De esta manera, en un aspecto, la presente invención proporciona el uso de compuestos oxoácidos inorgánicos y sus sales y agua en un método para almacenar y/o incrementar la energía térmica a partir de una fuente de calor.

En dicho uso, la energía térmica de la fuente de calor se almacena por medio de una reacción de condensación con retiro de agua de la solución de reacción y la formación de compuestos oxoácidos poli inorgánicos y/o sus sales.

En dicho uso, la energía térmica de la fuente de calor se incrementa por medio de una reacción de hidrólisis de los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sales por medio de la adición de agua a una solución de reacción.

En otras palabras, la presente invención proporciona el uso de compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales y agua en un método para almacenar y/o incrementar la energía térmica de una fuente de calor, caracterizado porque:

- la energía térmica de la fuente de calor se almacena por medio de una reacción de condensación con remoción de agua de la solución de reacción y la formación de compuestos oxoácidos poli inorgánicos y/o sus sales; y porque
- La energía térmica de la fuente de calor se incrementa por medio de una reacción de hidrólisis de compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales por medio de la adición de agua a una solución de reacción que comprende dichos ésteres inorgánicos.

Los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales en los usos previamente mencionados, o que se usan en los métodos de la presente invención, son oxoácidos de nitrógeno, azufre o de fósforo o de su sal correspondiente.

En un aspecto de la presente invención, los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales se representan mediante la fórmula general (I)



en donde;

5 Z representa $-(O_nX(OQ)_m-O)_y -R''$;

R representa hidrógeno, un hidrocarburo o Z;

R' y R'' son cada uno, de manera independiente, hidrógeno, un hidrocarburo o un catión metálico, en particular un catión de metal monovalentes, aún más en particular K o Na;

X representa azufre (S), nitrógeno (N) o fósforo (P); en particular X representa P;

10 $n = 1$ o 2 ; $m = 0$ o 1 ; $p = 0$ o 1 ;

y = al menos 1; en particular 1 a 100; más en particular 1 a 10; aún más en particular 1 a 4; de manera alternativa, y es 1 a 3; y cada Q representa independientemente un hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalentes, aún más en particular K o Na.

15 En otro aspecto de la presente invención, los compuestos oxoácidos inorgánicos, y/o sus sales, usados son ácidos polifosfóricos. Por consiguiente un objeto de la presente invención es proporcionar el uso de ácidos polifosfóricos en un método para almacenar y/o incrementar la energía térmica desde una fuente de calor.

En particular, el uso de ácidos polifosfóricos en un método para almacenar y/o incrementar la energía térmica de una fuente de calor se caracteriza porque:

20 - la energía térmica de la fuente de calor se almacena por medio de una reacción de deshidrólisis (reacción de condensación) de ácidos fosfóricos (que incluyen ácidos mono y polifosfóricos); y porque

- la energía térmica de la fuente de calor se incrementa por medio de una reacción de hidrólisis de ácidos polifosfóricos por medio de la adición de agua a una solución de reacción que comprende dichos ácidos polifosfóricos.

En otro aspecto de la presente invención, los compuestos oxoácidos inorgánicos, y/o sus sales, usados son ácidos polifosfóricos y/o sus sales representados por la fórmula general (Ia)

25 $R-O-((OP(OQ)_m-O)_y) -R' \text{ (Ia)}$

en donde

R representa hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

30 R' representa hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

$m = 0$ o 1 ;

y = al menos 1; en particular 1 a 100; más en particular 1 a 10; aún más en particular 1 a 4; de manera alternativa, y es 1 a 3; y cada Q representa un hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na.

35 En otro aspecto más de la presente invención, los ácidos polifosfóricos y/o sus sales usados son:

ácidos polifosfóricos lineales inorgánicos puros y/o sus sales, representados por la siguiente fórmula: $M_{n+2}P_nO_{(3n+1)}$ (Ib) donde $n =$ al menos 2; en particular 1 a 10E6; más en particular 2 a 5; M es H^+ o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

40 ácidos polifosfóricos cíclicos inorgánicos puros y/o sus sales representados por la siguiente fórmula $M_nP_nO_{3n}$ (Ic) donde $n =$ al menos 3; en particular 1 a 12; más en particular 3, 4, 5 o 6; M es H^+ o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

ácidos polifosfóricos ramificados inorgánicos puros y/o sus sales, en particular una sal de catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na; o

combinaciones de los mismos.

5 En un aspecto particular de la presente invención, los ácidos polifosfóricos y/o sus sales usados se seleccionan del grupo que consiste de piruvato de fosfoenol, glicerato 1, 3 bifosfato, fosfato de formilo, fosfato de acetilo, fosfato de propionilo, fosfato de butirilo u otros fosfatos de carboxilo, fosfo-creatina, fosfo-arginina, fosfatos (1 o 6-fosfato) de glucosa, fosfatos de fructosa, glicerol-3-fosfato, nicotina amida adenina dinucleótido fosfato (NADP), dihidroxiacetona-fosfato, fosfatos de gliceraldehído, fosfatos de xilulosa, fosfatos de ribosa, fosfatos de sedoheptulosa, fosfatos de eritrosa, fosfato de ribulosa, fosfo-serina, fosfato de aspartilo y fosfato de adenosina.

10 Con base en lo precedente, la presente invención proporciona además un método para almacenar o incrementar el contenido de energía de una mezcla de reacción por medio de una reacción de condensación endotérmica, y dicha mezcla de reacción comprende un compuesto oxoácidos o inorgánico y/o sus sales y agua, dicha reacción está habilitada por la entrada de calor desde una fuente de calor distinta de la dicha mezcla de reacción.

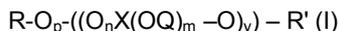
15 La presente invención proporciona además un método en el cual la fuente de calor distinta de dicha mezcla de reacción es calor residual de procesos industriales o calor derivado de recursos naturales tales como la energía solar o eólica. En otras palabras, no hay límite a la fuente de calor en ninguno de los usos o métodos de la presente invención. En teoría puede usarse cualquier fuente de calor, incluido el calor capturado u obtenido de la energía solar, la energía geotérmica, la energía eólica, la electricidad, el calor residual de la industria y similares.

La presente invención proporciona además un método en el cual se retira agua y/o el compuesto oxoácido inorgánico y/o sus sales de la mezcla de reacción.

20 La presente invención proporciona además un método el cual comprende además el paso de liberar el contenido de energía almacenado, respectivamente incrementado, de la mezcla de reacción en un paso subsiguiente de proceso por medio de la hidrólisis exotérmica de los productos de reacción de dicha mezcla de reacción.

La presente invención proporciona además un método en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal es un oxoácido de nitrógeno, azufre o fósforo, o su sal correspondiente.

25 La presente invención proporciona además un método en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal esta representado por la fórmula general (I)



en la cual

R representa hidrógeno, un hidrocarburo o Z (tal como se describe más adelante);

X representa azufre, nitrógeno o fósforo;

30 Z representa - (O_nX (OQ)_m-O)_y-R";

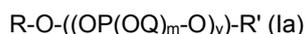
R' y R" cada uno independientemente representan hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal;

n = 1 o 2; m = 0 o 1; p = 0 o 1;

y = al menos 1; y

Q representa, cada uno independientemente, hidrógeno, hidrocarburo o un catión de metal.

35 La presente invención proporciona además un método en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal son ácidos polifosfóricos y/o sus sales, en particular representados por la fórmula general (Ia)



en la cual

R y R' representan, cada uno independientemente, hidrógeno, hidrocarburo o un catión de metal;

40 m = 0 o 1; y = al menos 1; y

cada Q representa hidrógeno, hidrocarburo o un catión de metal.

La presente invención proporciona además un método en el cual los ácidos polifosfóricos o sus sales son:

a. Ácidos polifosfóricos lineales inorgánicos puros o sus sales representados por la siguiente fórmula: $M_{n+2}P_nO_{(3n+1)}$ (Ib) donde n= al menos 2; M es H^+ o un catión de metal;

b. ácidos polifosfóricos cíclicos inorgánicos puros o sus sales, representados por la siguiente fórmula: $M_nP_nO_{3n}$ (Ic) donde n= al menos 3; M es H^+ o un catión de metal;

5 c. ramificados; o

d. combinaciones de los mismos.

La presente invención proporciona además un método en el cual el catión de metal es un catión de metal monovalente, más en particular K o Na.

La presente invención proporciona además un método en el cual y se encuentra dentro del intervalo de 1 a 100,

10 c. ramificados; o

d. combinaciones de los mismos.

La presente invención proporciona además un método en el cual el catión del metal es un catión de metal monovalente, más en particular K o Na.

15 La presente invención proporciona además un método en el cual y se encuentra dentro del intervalo de 1 a 100, más en particular dentro del intervalo de 1 a 10, aún más en particular dentro del intervalo de 1 a 3.

20 La presente invención proporciona además un método en el cual las sales de ácidos fosfóricos se seleccionan del grupo que contiene piruvato de fosfoenol, glicerato 1,3 bifosfato, fosfato de formilo, fosfato de acetilo, fosfato de propionilo, fosfato de butirilo u otros fosfatos de carboxilo, fosfo-creatina, fosfo-arginina, fosfatos de glucosa (1 o 6-fosfato) , fosfatos de fructosa, glicerol-3-fosfato, nicotina amida adenina dinucleótido fosfato (NADP), fosfato de dihidroxiacetona, fosfatos de gliceraldehído, fosfatos de xilulosa, fosfatos de ribosa, fosfato de sedoheptulosa, fosfato de eritrosa, fosfato de ribulosa, fosfo-serina, fosfatos de aspartilo y fosfato de adenosina.

La presente invención proporciona además un método en el cual la reacción de condensación endotérmica se representa mediante la siguiente fórmula:



25 La presente invención proporciona además un sistema para capturar o almacenar energía el cual comprende

- medios de captura de energía;

30 - medios de almacenamiento para almacenar la energía capturada, en cuyo caso los medios de captura y almacenamiento comprenden al menos un recipiente de reacción llenado al menos parcialmente con una mezcla de reacción que comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal y agua, adecuado para tener una reacción de condensación endotérmica realizada en dicha mezcla de reacción, y que comprende un elemento de calentamiento en comunicación térmica con dicho recipiente.

La presente invención proporciona además un sistema que se caracteriza además porque comprende medios de liberación para liberar la energía capturada y almacenada en un paso subsiguiente de hidrólisis exotérmica.

35 La presente invención proporciona además un sistema que se caracteriza además porque la mezcla de reacción comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal.

Tal como se proporciona con mayor detalle en lo sucesivo, la solución de reacción puede comprender además componentes de acondicionamiento para optimizar las condiciones de reacción para las reacciones de esterificación/hidrólisis, tales como catalizadores para catalizar la reacción de condensación/hidrólisis.

Breve descripción de los dibujos

40 Figura 1: A. Esquema general de reacción

B. Diagrama en bloque del ciclo CHEMENERGY.

Figura 2: Ciclo CHEMENERGY con ésteres inorgánicos de fosfato/polifosfato.

Figuras 3 - 11: diferentes aplicaciones posibles para el ciclo CHEMENERGY en el incremento de la energía térmica de una fuente de calor. Detalles sobre los elementos en los diagramas de flujo para cada una de las aplicaciones pueden encontrarse en la tabla 3 de abajo.

5 Figura 12: Diagrama de flujo general para elementos de ocurrencia repetida en la explotación práctica del ciclo CHEMENERGY. Los tanques de almacenamiento, tanto el o los tanques de almacenamiento de calor, como también el o los tanques de almacenamiento del componente, son opcionales.

Descripción de la invención

10 La presente invención se basa en los hallazgos de que los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales, tales como, por ejemplo, ésteres de nitrato, sulfato, fosfato y sulfonato, pueden usarse en un método de almacenamiento de energía térmica, explotando la reacción de hidrólisis química reversible y de condensación que son exó- y endotérmica, respectivamente.

Por consiguiente, es un primer objetivo de la presente invención proporcionar el uso de compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales en un método de almacenamiento de energía térmica.

15 Los compuestos oxoácidos inorgánicos y/o sus sales tal como se usan en la presente se seleccionan del grupo de compuestos oxoácidos inorgánicos y/o de sus sales con un oxoácido de nitrógeno, azufre o fósforo, o su sal correspondiente; y en particular el oxoácido inorgánico o su sal se refieren a oxoácidos de fósforo y/o a su sal tal como hidrocarburos fosforilados y ácidos (poli) fosfóricos inorgánicos y sus sales.

20 Tal como se conoce de manera general en el estado de la técnica, la polimerización se refiere al acoplamiento de grupos orgánicos (esterificación) a fósforo (P), nitrógeno (N), o azufre (S) por medio de enlazantes de oxígeno, o se refiere a la polimerización de compuestos oxoácidos inorgánicos o sus sales de nitrógeno, azufre o fósforo, con la generación de H₂O o agua, por medio de una reacción de condensación endotérmica que usa un precursor alcohólico de dicho grupo orgánico o un grupo hidroxilo de dichos oxoácidos inorgánicos. Una representación de dicha esterificación se proporciona en el paso (2) de la figura 1.

25 El compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal, tal como se usen los métodos de la presente invención, se representan mediante la fórmula general (I)



en donde

Z representa - (O_nX(OQ)_m-O)_y-R";

R representa hidrógeno, un hidrocarburo o Z;

30 R' y R" son cada uno, independientemente, hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

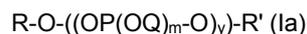
X representa azufre (S), nitrógeno (N) o fósforo (P); en particular X representa P;

n = 1 o 2; m = 0 o 1; p = 0 o 1;

y = al menos 1; en particular 1 a 100; más en particular 1 a 10; aún más en particular 1 a 4; y

35 cada Q representa independientemente un hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal; en particular un catión de metal monovalente; aún más en particular K o Na.

En una modalidad particular de la presente invención, el compuesto oxoácido inorgánico y/o sus al son ácidos polifosfóricos y/o sus sales, representados por la fórmula general (Ia)



40 en donde

R representa hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na;

R' representa hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente cation, aún más en particular K o Na;

m = 0 o 1;

y = al menos 1; en particular 1 a 100; más en particular 1 a 10; aún más en particular 1 a 4; y

cada Q representa un hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente cation, aún más en particular K o Na.

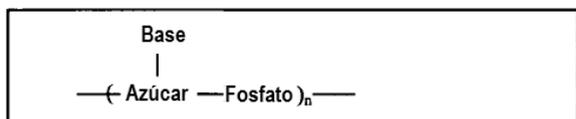
- 5 El residuo de hidrocarburo en cualquiera de las fórmulas mencionadas previamente puede ser cualquier compuesto orgánico que comprende un grupo hidroxilo como, por ejemplo, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres, etcétera, o puede ser cualquiera de unos azúcares y bases que forman nucleótidos y ácidos nucleicos o cualquier molécula orgánica que termina en un grupo hidroxilo; en cuyo caso dicho grupo hidroxilo es capaz de formar éster inorgánico con un fosfato, polifosfato, nitrato, sulfato o ácido sulfónico. En particular con un fosfato o polifosfato.
- 10 Los nucleótidos tienen un significado bien conocido en el estado de la técnica y consisten en cualquier combinación de bases nitrogenosas diferentes y diferentes azúcares (pentosas) y pueden tener mono, di y trifosfato(s) como un grupo fosforilo:



- 15 - Como bases pueden tomarse, por ejemplo, purina, pirimidina, adenina, guanina, timina, citosina, uracilo, hipoxantina, 5-metilcitosina, N6- metiladenina, dihidrouracilo, 1-metilguanina, ribotimidina, pseudouridina, o 1-metiliosina.
- Como azúcares (pentosa) pueden tomarse, por ejemplo, fructosa, ribosa, D-ribofuranosa o 2-desoxi-D-ribofuranosa.

Los ácidos nucleicos tienen un significado bien conocido en el estado de la técnica y pueden consistir de cualquier combinación de nucleótidos diferentes. Los nucleótidos se enlazan en polinucleótidos o ácidos nucleicos mediante un esqueleto hecho de azúcares y grupos fosfato unidos por enlaces de éster.

20



- 25 En una modalidad de la presente invención, los ésteres inorgánicos comprenden o consisten en un "polifosfato". Los polifosfatos son polímeros aniónicos de fosfato enlazados entre grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno. La polimerización que tiene lugar es conocida como una reacción de condensación. Los enlaces químicos del fosfato son normalmente enlaces covalentes de alta energía, lo cual significa que la energía está disponible después de romper tales enlaces en reacciones espontáneas o catalizadas con enzimas. En dicha modalidad, un grupo particular de ésteres de fosfato inorgánicos consisten en, pero no se limitan a, piruvato de fosfoenol, glicerato 1, 3 bifosfato, fosfato de formilo, fosfato de acetilo, fosfato de propionilo, fosfato de butirilo u otros fosfatos de carboxilo, fosfo-creatina, fosfo-arginina, fosfatos de glucosa (1 o 6-fosfato), fosfatos de fructosa, glicerol-3-fosfato, nicotina amida adenina dinucleótido fosfato (NADP), fosfato de dihidroxiacetona, fosfatos de gliceraldehído, fosfato de xilulosa, fosfatos de ribosa, fosfato de sedoheptulosa, fosfato de eritrosa, fosfato de ribulosa, fosfo-serina, fosfato de aspartilo y fosfato de adenosina.

30

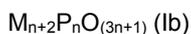
Una de las ventajas principales de estas moléculas es el hecho que ya están disponibles en la naturaleza y que el impacto ambiental ya se conoce. Estas moléculas forman, desde que hay vida sobre la tierra, una de las estructuras más importantes para asegurar almacenamiento/suministro de energía de todas las células vivas. El hecho que estos componentes se usen en células vivas asegura que son adecuadas para temperaturas, presión y pH suaves.

35

Estas propiedades las hacen adecuadas para procesos térmicos en circunstancias ambientales, tales como se proporcionan en las diferentes modalidades de la presente invención.

En otra modalidad particular de la presente invención, los ácidos polifosfóricos lineales y/o sus sales se representan mediante la siguiente fórmula:

40



en donde

ES 2 559 019 T3

n= al menos 2; en particular 1 a 10E6; más en particular 2 to 5;

M es H⁺ o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na.

En otra modalidad particular de la presente invención, los ácidos polifosfóricos cíclicos y/o sus sales se representan por medio de la siguiente fórmula:



en donde n= al menos 3; en particular 1 a 12; aún más en particular 3, 4, 5 o 6.

M es H⁺ o un catión de metal, en particular un catión de metal monovalente, aún más en particular K o Na.

En los métodos de la presente invención, los productos de reacción pueden ser una mezcla que comprende cualquier combinación de los productos descritos antes.

10 En los métodos de almacenamiento de energía térmica, la hidrólisis y la reacción de condensación, químicas reversibles, las cuales son exo- y endotérmica respectivamente, se combinan con la captura/el almacenamiento de calor, transporte de calor y procesos de generación de calor para explotar la capacidad de almacenamiento/suministro de energía de las moléculas antes mencionadas.

15 De esta manera, en una modalidad más, la presente invención suministra un método para almacenar energía térmica, y dicho método comprende la reacción de condensación tal como se representa en el paso (2) de la figura 1, también denominada en lo sucesivo polimerización de oxoácidos inorgánicos y/o sus sales usando una fuente externa de calor.

20 Cualquier fuente de calor disponible puede usarse en los métodos de la presente invención. Las fuentes de calor típicas incluyen calor capturado de la radiación del sol y calor residual de la industria. Por medio de la reacción de polimerización de los oxoácidos inorgánicos y/o sus sales, la energía térmica de la fuente de calor se transforma en calor de reacción molecular, es decir en un enlace covalente de alta energía, tal como se encuentra en los oxoácidos inorgánicos y/o sus sales de fórmulas (I), (Ia), (Ib) y (Ic); también se denominan 'compuestos polimerizados'.

25 Los enlaces covalentes de alta energía, unidos inorgánico-oxígeno-inorgánico, y en particular los enlaces de alta energía fósforo-oxígeno-fósforo, suministran almacenamiento de energía térmica en una forma molecular con una densidad de energía alrededor de 400 kJ/kg - véase tabla 1. En la tabla 1, el calor de solución no se incorpora, en caso de utilizar, por ejemplo, un oxoácido inorgánico o ácido polifosfórico, el calor de solución está por encima de los dichos calores de reacción. Por ejemplo, en caso de ácidos polifosfóricos, la densidad de energía puede ser > 1 GJ/m³ dependiendo del grado de polimerización y de los niveles de temperatura.

30 En dicha forma molecular de alta energía, puede almacenarse/transportarse una corriente de calor previamente continua en circunstancias ambientales. De manera correspondiente produce un método para almacenar un proceso de generación de calor continuo en un consumo discontinuo o desplazado. Por ejemplo, esto puede implementarse para almacenar energía eólica en una noche de tormenta con resistencia eléctrica en calor capturado y liberar el calor en un pico de la mañana generando vapor o ORC tal como se representa en la aplicación 7 y 9.

Tabla 1

	N	kJ/kg	kcal/kg	kcal/mol	gr/mol
ATP		71	16,83	8,4	499,12
ADP		84	19,99	8,4	420,15
AMP		103	24,62	8,4	341,18
DP		190	45,16	7,9	174,95
Hidrólisis completa de ATP		258	61,44	30,7	499,12
Fosfato de acetilo		308	73,37	11,3	154,01
Piruvato de N-fosfoenol	1	377	89,69	14,8	165,02
Piruvato de N-fosfoenol	10	412	98,09	85,9	875,75

En el método previamente mencionado de almacenamiento de energía térmica, 'los compuestos polimerizados' se retiran opcionalmente de la solución acuosa de reacción y se almacenan. La solución acuosa de reacción usada en los métodos de la presente invención se determina, entre otros, por la naturaleza de los componentes usados para catalizar la transformación, también denominados en lo sucesivo componentes de transformación o componentes de acondicionamiento, los cuales son conocidos por la persona versada en la materia. Por ejemplo, cuando se usan enzimas para catalizar la transformación, la solución acuosa de reacción será una solución reguladora apropiada, tal como, por ejemplo, el uso de una solución con 5 mg/l de defosforilasa extraída de *Escherichia coli*; cuando se usan células vivas para catalizar la transformación, en lugar de estos se usa para un medio apropiado de cultivo de células. Las células vivas usadas para catalizar la transformación consisten normalmente en microorganismos tales como, por ejemplo, bacterias como por ejemplo salmonella, legionella o *Escherichia coli*, conocidas por absorber calor mediante deshidrólisis de fosfato inorgánico y por ser compuestos fosforilados.

Pueden usarse cambios en la concentración del solvente, es decir cambiar la concentración de agua en caso de una solución acuosa, o de componentes presentes en el solvente como, por ejemplo, pero sin limitarse a, iones metálicos o subir la concentración de los componentes de reacción evaporando, por ejemplo, en caso de una solución acuosa o extrayendo el agua con solventes orgánicos de manera que se evapore primero el solvente conjuntamente con el agua y después se condense para separarse en un tercer paso del solvente mediante, por ejemplo, separación gravimétrica de líquido a fase líquida, para influir, conducir, catalizar o inhibir la reacción.

Como alternativa, también pueden usarse cambios en la concentración de protón para catalizar la transformación de energía térmica en enlaces covalentes de alta energía, previamente mencionados. La concentración de protón puede verse influenciada por productos químicos, por ejemplo, ácidos y/o bases especialmente diseñados, compuestos que contienen funciones ácido-base estéricos, o mediante el uso de membranas semi permeables.

Ejemplos típicos incluyen, por ejemplo, HCl como producto químico (por ejemplo, comercialmente disponible al 30-40% en peso en agua) para incrementar la concentración de protón.

Como membranas de protón pueden tomarse PEM o "membranas de intercambio de protón", usadas por ejemplo en celdas de combustible de hidrógeno, las cuales incluyen pero no se limitan a, una de las siguientes membranas: Nafion®; Solopor®, Toyota PEM, 3M PEM, y similares.

La remoción de compuestos polimerizados de la solución de reacción puede hacerse en diferentes pasos de proceso, incluido por ejemplo un paso de separación de membrana con base en el tamaño de las moléculas. En dicha modalidad, los componentes de transformación son preferiblemente mucho más grandes que los compuestos polimerizados y pueden separarse fácilmente uno de otro. Por ejemplo, cuando se usan enzimas para catalizar la transformación, se usan membranas de ultrafiltración o membranas de nanofiltración, con un tamaño de malla respectivamente alrededor de 10-100 nm y 1-10 micrómetros. Para una estructura compleja muy grande también puede usarse microfiltración (>100 nm). El tamaño de malla de las membranas depende de la estructura y/o el peso molecular de la enzima. Dependiendo de los productos usados y de las circunstancias de reacción pueden seleccionarse de diferentes tipos de membranas comercialmente disponibles. Véase tabla 2 para diferentes ejemplos posibles.

Además de la técnica de separación por filtración de membrana, tal como se ha descrito antes, como la nano-, ultra- y micro filtración, otros medios para separar los compuestos polimerizados de la solución de reacción son conocidos por la persona versada en la materia e incluyen, por ejemplo, técnicas de separación con base en propiedades eléctricas o magnéticas de, por ejemplo, grandes complejos (enzimas) para separar en un campo eléctrico/magnético, técnicas de separación con base en densidad por fuerzas centrífugas o por sedimentación con base en precipitación, en transición de fase del líquido a sólido seguida de separación líquido-sólido, o mediante adhesión de los productos a geles, evaporando agua de la solución de reacción y muchas más.

Tabla 2: Membranas comercialmente disponibles para nano-, ultra- y micro filtración de 2 fabricantes (fuente www.sterlitech.com)

Designación	Fabricante	Polímero	Tamaño de poro	25C pH Ra
CK	GE Osmonics	Acetato de celulosa	0 MWCO	2-8
DK	GE Osmonics	TF (Película delgada)	0 MWCO	2-8
DL	GE Osmonics	TF (Película delgada)	0 MWCO	2-8

ES 2 559 019 T3

HL	GE Osmonics	TF (Película delgada)	0 MWCO	3-9
TFC-SR3	Koch Membrane	TF (Película delgada) com	200 MWCO	4-10
TFC-SR2	Koch Membrane	Propietario	350 MWCO	4-9
SerRO MPF-34	Koch Membrane	Propietario	200 MWCO	0-14
SeIRO MPF-44	Koch Membrane	Propietario	250 MWCO	3-10
SeIRO MPF-36	Koch Membrane	Propietario	1000 MWCO	1-13
Ultrafiltración (UF)				
CQ	GE Osmonics	CA (Acetato de celulosa)	20000 MWCO	2-9
GE	GE Osmonics	Poliamida compuesta		2-11
GH	GE Osmonics	TF (Película delgada)	1000 MWCO	2-11
GK	GE Osmonics	TF (Película delgada)	2000 MWCO	2-11
GM	GE Osmonics	TF (Película delgada)	4000 MWCO	2-11
ER	GE Osmonics	Polisulfona	30000 MWCO	0.5-13
EW	GE Osmonics	Polisulfona	60000 MWCO	0.5-13
PT	GE Osmonics	PES (Poliétersulfona)	5000 MWCO	
PW	GE Osmonics	PES (Poliétersulfona)	20000 MWCO	2-11
JW	GE Osmonics	PVDF	30000 MWCO	1-11
MW	GE Osmonics	Ultrafillico	100000 MWCO	1-10
SeIRO MPF-U20-S	Koch Membrane	Propietario	20000 MWCO	3-11
SeIRQ MPF-U20-T	Koch Membrane	Propietario	20000 MWCO	0-14
SeIRO MPF-U20-P	Koch Membrane	Poliétersulfona	25000 MWCO	0-14
HPK-328	Koch Membrane	Polisulfona	5000 MWCO	2-10
HFK-131	Koch Membrane	Polisulfona	10000 MWCO	2-10
HFK-141	Koch Membrane	Polisulfona	30000 MWCO	2-10
HFM-100	Koch Membrane	PVDF	50000 MWCO	2-10
HFM-116	Koch Membrane	PVDF	50000 MWCO	2-10
HFM-180	Koch Membrane	PVDF	10000 MWCO	2-10
HFM-183	Koch Membrane	PVDF	100000 MWCO	2-10
HFP-707	Koch Membrane	PVDF	120000 MWCO	2-10
Microfiltración (MF)				
JX	GE Osmonics	PVDF	0.3 micron	2-11
HFK-618	Koch Membrane	Polisulfona	0.1 micron	2-10

Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es proporcionar el uso de 'compuestos polimerizados' para almacenar/transportar energía térmica a temperatura ambiente. Esto produce por consiguiente el uso de 'compuestos polimerizados' en un método para almacenar un proceso de generación de calor continuo en un consumo discontinuo.

- 5 Ya que el objetivo es proporcionar una fuente de energía, es decir convertir un proceso de generación de calor continuo en un sistema de liberación de calor discontinuo, la presente invención proporciona además los medios para liberar calor desde los compuestos polimerizados, y dicho método comprende la reacción de hidrólisis tal como se representa en el paso (1) de la figura 1, también denominada en lo sucesivo hidrólisis de oxoácidos inorgánicos y/o sus sales y usa la energía térmica liberada por dicha reacción isotérmica como fuente de calor.
- 10 Con respecto a la reacción de polimerización, véase arriba, las condiciones de reacción para la reacción de hidrólisis se determinarán por, entre otros, la naturaleza de los componentes usados para catalizar la transformación (componente de transformación) y son conocidas por el experto en la materia, en otras palabras y por ser evidentes a partir de los ejemplos a continuación, hay un acondicionamiento de la corriente de alimentación (21) para optimizar las condiciones de reacción para la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, cuando se usan enzimas para catalizar la transformación, puede
- 15 usarse una solución reguladora de pH, tal como por ejemplo una solución con 5 mg/l de fosforilasa extraída de *Escherichia coli*; cuando se usan células vivas para catalizar la transformación, en lugar de esto se usa para un medio de cultivo de células apropiado. Las células vivas usadas para catalizar la transformación consisten normalmente en microorganismos tales como, por ejemplo, bacterias como por ejemplo salmonella, legionella o *Escherichia coli*. Las células generan calor por hidrólisis de los compuestos fosforilados.
- 20 Pueden usarse cambios en la concentración del solvente, es decir cambiar la concentración de agua en caso de una solución acuosa o de componentes presentes en el solvente como, por ejemplo, pero no limitarse a, iones metálicos, células, enzimas, etc., o aumentar la concentración de los componentes de reacción como, por ejemplo, por evaporación en caso de una solución acuosa o extrayendo el agua con solventes orgánicos de manera que primero se evapora el solvente conjuntamente con el agua y en segundo lugar se condensa para separarse en un tercer paso del
- 25 solvente mediante, por ejemplo, separación gravimétrica del líquido a fase líquida, para influir, conducir, catalizar o inhibir la reacción.
- Como alternativa pueden utilizarse también químicos y membranas de intercambio de protón para catalizar la transformación de energía térmica en enlaces covalentes de alta energía, previamente mencionados. La concentración de protón puede verse influenciada por químicos o por el uso de membranas semi permeables.
- 30 Los ejemplos típicos incluyen, por ejemplo, NaOH como producto químico (por ejemplo, disponible comercialmente al 50% en peso en agua) para disminuir la concentración de protón.
- Como membranas de protón pueden tomarse PEM o "membranas de intercambio de protón" disponibles en el comercio, utilizadas por ejemplo en celdas de combustible de hidrógeno que incluyen pero no se limitan a una de las siguientes membranas: Nafion®, Solopor®, Toyota PEM, 3M PEM..., y similares.
- 35 Una vez más, los compuestos hidrolizados se retiran opcionalmente del medio de reacción usando procedimientos conocidos en la técnica, tales como se proporcionan para los compuestos polimerizados arriba. En dicha forma, los compuestos hidrolizados, es decir que comprenden el grupo hidroxilo capaz de formar compuestos polioxoácidos inorgánicos o sus sales de nitrógeno, azufre o fósforo pueden usarse como material de fuente en la reacción de deshidrólisis (*supra*).
- 40 Evidentemente los sistemas (instalaciones) que usan el ciclo CHEMENERGY tal como se describe en la presente, también se encuentran dentro del alcance de la presente solicitud. En un primer aspecto, tales sistemas podrían ser sistemas para capturar o almacenar energía, caracterizados porque comprende medios de captura para capturar energía de una fuente de calor utilizando la reacción de polimerización (condensación) tal como se describe en la presente (representada como A en las aplicaciones de abajo); y medios de almacenamiento para almacenar energía
- 45 capturada en la forma de los productos de reacción de dicha reacción de condensación. Dichos medios para capturar calor incluyen al menos un recipiente de reacción para una mezcla de reacción que comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal tal como se describe en la presente y agua, adecuados para tener una reacción de condensación endotérmica realizada en dicha mezcla de reacción y que comprende un elemento de calentamiento en comunicación térmica con dicho recipiente.
- 50 En un segundo aspecto, tales sistemas podrían ser sistemas para liberar la energía térmica almacenada en los productos de reacción de la reacción de condensación de acuerdo con la presente invención, caracterizados porque comprenden medios de liberación para liberar la energía capturada y almacenada en los productos de reacción de la reacción de condensación de acuerdo con la presente invención, por medio de un paso de hidrólisis exotérmica (representada como C en las aplicaciones de abajo). Dichos medios para liberar la energía incluyen al menos un
- 55 recipiente de reacción para una mezcla de reacción que comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal, tal

como se describe en la presente, adecuado para tener una reacción de hidrólisis exotérmica y que comprende un elemento de calentamiento en comunicación térmica con dicho recipiente.

5 En otro aspecto, el sistema incluye medios tanto para capturar energía de una fuente de calor usando la reacción de polimerización (condensación), tal como se describe en la presente (representada como A en las aplicaciones de abajo); como medios para liberar la energía capturada y almacenada en los productos de reacción de la reacción de condensación de acuerdo con la presente invención, por medio de un paso de hidrólisis exotérmica (representada como C en las aplicaciones de abajo). Tales sistemas que tienen ambos medios (A) y (C) permiten que el calor con un estatus de exergía bajo y utilizado en el accionamiento de la reacción de condensación endotérmica (A) sea bombeado a un estatus de exergía superior en la reacción de hidrólisis exotérmica (C), es decir al establecer una bomba de calor que hace uso del ciclo CHEMENERGY de la presente invención.

10 En una modalidad particular, los sistemas para liberar la energía térmica de los productos de reacción de la reacción de condensación de la presente invención pueden comprender además un intercambiador de calor (representado como B en las aplicaciones de abajo). Este intercambiador de calor se usará para incrementar la temperatura de los productos de reacción de la reacción de condensación alimentada a la mezcla de reacción usada en la reacción de hidrólisis exotérmica (C). Sin estar limitados a esto, las temperaturas usadas están en un intervalo de aproximadamente 60 °C-500 °C; típicamente desde aproximadamente 120-500 °C y más en particular desde aproximadamente 150-300 °C.

20 Esta invención se entenderá mejor por referencia a los detalles experimentales que siguen, pero aquellos versados en la materia apreciarán fácilmente que estos son sólo ilustrativos de la invención, tal como se describe de manera más completa en las reivindicaciones que siguen después. Adicionalmente, por toda esta aplicación se citan diversas publicaciones. La divulgación de estas publicaciones se incorpora de esta manera mediante referencia a esta solicitud para describir de manera más completa el estado del arte a la cual pertenece esta invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 - ésteres de fosfato/polifosfatos

25 La hidrólisis de un compuesto de fósforo tiene una energía de reacción aproximadamente de 150-500 kJ/kg, dependiendo de las condiciones de reacción. Típicamente, los componentes propuestos tienen una densidad de energía de 400-1000 MJ/m³. Cuando se usan fuentes de temperatura superiores como, por ejemplo, el sol, es posible condensar (deshidrolizar), por ejemplo, ácido fosfórico hasta lograr P₂O₅ seco, el cual tiene una densidad de energía aproximada de 3000 MJ/m³.

30 En comparación con otros materiales de almacenamiento de calor, la capacidad de calor de los componentes polimerizados aquí reivindicados es sustancialmente superior. Por ejemplo, la reacción de cambio de fase de la parafina entrega 20-90 kJ/kg, dependiendo de las condiciones de reacción (copyright ©2002 John Wiley & Sons, Ltd.). La disolución de ácido sulfúrico en agua a un calor de reacción de 300-400 kJ/kg dependiendo de las condiciones de reacción (Chemical and engineering thermodynamics Stanley I. Sandler copyright ©1989 John Wiley & Sons, Ltd.). La única excepción es la cristalización de acetato de Na que entrega 400 MJ/m³, pero requiere una transición de fase durante la conversión de calor.

Productos usados

El ciclo descrito aquí tiene su energía derivada de la energía química: CHEMENERGY. Éste usa moléculas que pueden ser fosforiladas, nitrolizadas o sulfonizadas, o hidrocarburos (PHs) o (poli)fosfatos inorgánicos (IPs), ácidos polifosfóricos o compuestos oxidar ácidos inorgánicos y/o sus sales de nitrógeno, azufre

40 1. Nucleótidos: consisten en cualquier combinación de bases nitrogenosas diferentes y diferentes azúcares (ventosas) y pueden tener mono, di y trifosfato(s) como un grupo fosforilo.

Como bases pueden tomarse: purina, pirimidina, adenina, guanina, timina, citocina, uracilo, hipoxantina, 5-metilcitocina, N6-metiladenina, dihidrouracilo, 1-metilguanina, ribotimidina, pseudouridina, 1-metiliosina....

Como azúcares (pentosa) pueden tomarse fructosa, ribosa, D-ribofuranosa, 2-desoxi-D-ribofuranosa,

45 2. Ácidos nucleicos: pueden consistir en cualquier combinación de nucleótidos diferentes. Los nucleótidos están ligados por enlaces de fosfato entre 2 bases en los ácidos nucleicos.

50 3. Moléculas de energía que se encuentran más en toda las células vivientes: piruvato de fosfoenol, glicerato 1,3 bifosfato, fosfato de formilo, fosfato de acetilo, fosfato de propionilo, fosfato de butirilo u otros fosfatos de carboxilo, fosfocreatina, fosfo-arginina, fosfatos de glucosa (1 o 6-fosfato), fosfatos de fructosa, 1,3-fosfato de glicerol, nicotina amida adenina dinucleótido fosfato (NADP), fosfato de dihidroxiacetona, fosfatos de gliceraldehído, fosfato de xilulosa, fosfatos de ribosa, fosfato de sedoheptulosa, fosfato de eritrosa, fosfato de ribulose, fosfoserina, fosfato de aspartilo, fosfato de adenosina.

4. Ácidos polifosfóricos inorgánicos y sus sales.

5. (Poli) nitratos inorgánicos como, por ejemplo, celulosa,...

6. (Poli) sulfatos inorgánicos y sulfonatos.

5 No es el proceso de fosforilación o el proceso de condensación o de polimerización como tales o el proceso de esterificación en células vivientes que se reivindican sino la condensación y en particular el proceso de condensación de ácido fosfórico y/o ácidos polifosfóricos y/o sales en combinación con un almacenamiento de calor, bomba de calor, procesos de transporte generación en aplicaciones industriales que se llaman el "ciclo Chemenergy".

Todas las modalidades pueden usarse a gran escala o a muy pequeña escala.

10 Ejemplo de una gran escala puede ser una red industrial o residencial grande de barrios (ciudad) o pisos conectados con el mismo sistema de calor que obtiene calor de calor residual industrial almacenado con el ciclo chemenergy, transportado por tuberías y envíos a granel.

Ejemplo de una pequeña escala puede ser el uso dentro de una casa/granja con pequeñas capacidades de generación de calor como, por ejemplo, sistema solar/estercolero/fosa séptica, y un pequeño deslizador Chemenergy para mejorar el rendimiento térmico.

15 El proceso general "CHEMENERGY" (Figura 1)

Almacenamiento de calor

1. Almacenamiento 1.1 de componentes hidrolizados.

2. Sección de acondicionamiento 1: adición de enzimas, iones, células, sustancias frescas.

3. Almacenamiento 1.2 de productos de acondicionamiento

20 4. Sección de reacción 1: uso de calor térmico para polimerizar componentes a manera de ejemplo pero sin limitarse a retirar, extraer o evaporar el agua de la solución.

5. Sección de separación 1: uso de diferentes técnicas de separación y pasos para separar los componentes polimerizados de los productos de acondicionamiento, residuos, enzimas, agentes de separación de enzimas y solventes (o en particular agua).

25 6. Almacenamiento 1.3 de componentes polimerizados.

Liberación de calor

1. Almacenamiento 2.1 de componentes polimerizados.

2. Sección de acondicionamiento 2: adición de enzimas, iones, células, sustancias frescas, agua.

3. Almacenamiento 2.2 de productos de acondicionamiento

30 4. Sección de reacción 2: uso de disipador de calor (demanda de calor) para hidrolizar componentes, por ejemplo pero sin limitarse a, adicionando pequeñas cantidades, por ejemplo de 1-10% de agua (solución de acondicionamiento) ya sea en la fase líquida o en la de vapor.

35 5. Sección de separación 2: uso de diferentes técnicas de separación y pasos para separar los componentes polimerizados de los productos de acondicionamiento, enzimas residuales, agentes de separación de enzimas y solventes (o en particular agua).

6. Almacenamiento 2.3 de componentes hidrolizados.

El proceso "CHEMENERGY" con compuestos fosforilados

(Figura 2)

Bucle de captura de calor

40 1. Almacenamiento de corrientes de alimentación.

2. Acondicionamiento de las corrientes de alimentación adicionando desde el acumulador intermedio. Son factores importantes para influir en las reacciones, entre otros, el pH, la concentración del ión (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K, Na, Cl^- , Pi, ácidos,) enzimas, células, agua, solventes, temperatura y otros muchos.
- 5 3. Reacción: reacción de condensación para formar ácido polifosfórico o sus sales absorbiendo calor, a manera de ejemplo pero sin limitarse a esto, disminuyendo la concentración de agua tal como por ejemplo extrayendo, retirando y/o evaporando el agua.
4. Separación de componentes: la separación puede hacerse en diferentes pasos del proceso. Una técnica particular de separación es la separación por membrana, con base en el tamaño y/o la polaridad de las moléculas. Por ejemplo, los componentes más grandes no pueden pasar la membrana, los componentes más pequeños y pueden.
- 10 • Separación por membrana 1a: ultrafiltración, ATPasa
(o parte de ATPasa) y agentes de separación de AT (D) P se separan del resto. (tabla 2, MWCO < 2000, pH < 7)
- Separación con membrana 1b: ultrafiltración, separación de agentes de separación de ATP de ATPasa o parte de esta enzima. (tabla 2, MWCO < 100,000, pH < 7)
- Separación con membrana 2: nano filtración, separación de agua. (tabla 2, MWCO < 100, pH < 7)
- 15 • Separación con membrana 3: membrana de intercambio iónico, separación de iones. (tabla 2, MWCO < 500,000, pH < 7)
5. Almacenamiento y transporte en circunstancias ambientales. En algunas aplicaciones los pasos 2 y 3 del ciclo descrito antes pueden hacerse simultáneamente, por ejemplo incrementar la concentración y absorber calor de la fase de reacción usando calor respectivamente para evaporar el solvente y para polimerizar los componentes hidrolizados.
- 20 Además, en algunas aplicaciones donde se separa el agua de la solución, los pasos 3 y 4 se combinan a fin de conducir la reacción hacia los componentes polimerizados. La técnica de separación puede ser, pero no se limita a esto, evaporando agua; o un solvente orgánico conjuntamente con pequeñas fracciones de agua y más tarde se condensa para separarse el solvente mediante extracción gravimétrica líquido a líquido a líquido.
- Ciclo de proceso de liberación de calor:
- 25 1. Almacenamiento de corrientes de alimentación.
2. Acondicionamiento de las corrientes de alimentación adicionando desde el almacenamiento intermedio. Factores importantes para influir en la reacciones son, entre otras, el pH, la concentración de ión (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K, Na, Cl^- , Pi,), enzimas, células, agua, solventes, temperatura y muchos otros.
- 30 3. Reacción: hidrólisis con liberación de calor adicionando agua u otros agentes de hidrólisis, ya sea en fase líquida o en vapor.
4. Separación de componentes: la separación puede hacerse en diferentes pasos de proceso. Una técnica de separación particular es la separación por membrana con base en el tamaño y/o la polaridad de las moléculas. Por ejemplo, los componentes más grandes no pueden pasar la membrana, los componentes pequeños si pueden.
- 35 • Separación por membrana 4a: ultrafiltración, ATPhidrolasa (o parte de ATPhidrolasa) y agentes de separación de AD(T)P se separan del resto (table 2, MWCO < 2000, pH >7)
- Separación por membrana 4b: ultrafiltración, ATPhidrolasa (o parte de ATPhidrolasa) separada de agente de separación de AD(T)P. (tabla 2, MWCO < 100,000, pH >7)
- Separación por membrana 5: Nanofiltración, separación de agua. (Tabla 2, MWCO <100, pH >7)
- 40 • Separación por membrana 6: membrana de intercambio iónico, separación de iones. (table 2 MWCO < 500,000, pH >7)
- Otras secuencias del paso de separación pueden hacerse con el mismo afecto.
5. Almacenamiento y transporte en circunstancias ambientales.

En algunas aplicaciones los pasos 2 y 3 del ciclo descrito antes pueden hacerse simultáneamente, por ejemplo el acondicionamiento del pH podría ser necesario para mantener la reacción andando. En caso que el segundo componente de hidrólisis sea agua, no será necesaria una separación de los componentes.

Otros detalles de la figura 2 pueden ser en particular:

- 5 1. A las siguientes temperaturas fue operado el ciclo:
- 1.1. Temperaturas producto de reacción 1 en: 20 °C (almacenamiento ambiental).
- 1.2. Temperaturas entrada de calor de reacción 1: > 50 °C y preferiblemente > 70 °C; en particular > 80°-100 °C; mas en particular > 140 °C: que viene de calor residual industrial disponible.
- 1.3. Temperaturas producto de reacción 2 en: al menos 20 °C (almacenamiento ambiental o temperaturas superiores).
- 10 1.4. Temperaturas de salida de calor de reacción 2 > 40 °C: servidas para un sistema de calentamiento central.
2. Concentración de reacción 1 a pH < o > 7 + iones en agua a 80 °C y concentración de agua por ejemplo <30% y preferiblemente < 10%; en particular < 15% y más en particular < 5-10% o más baja.
3. Concentración de reacción 2 a pH > o < 7 + iones en agua a 90 °C y concentración de agua por ejemplo > 30%. Aquí no se muestran todos los sub componentes como AMP, hidrofosfato, iones, etcétera.
- 15 4. Tal como ATP y ADP, todos los otros tipos de fosfatos o polifosfatos de los componentes descritos en esta invención también pueden usarse; en particular, los hidrocarburos fosforilados, oxoácidos inorgánicos de fósforo o ácidos polifosfóricos más específicos y/o sus sales.
5. No se muestran todos los flujos de interconexión pero las principales conexiones mostradas son suficientes para indicar funcionalidad para una persona versada en la materia.
- 20 6. Bombas, válvulas, tubería y otras especificaciones de equipo de procesamiento estándar no se encuentran indicadas.
7. Presiones que dependen de la caída de presión sobre membranas y caída de presión de tubería. La configuración depende del tamaño y la geometría.
8. Materiales de equipo a elegirse con atención a las circunstancias del medio (principalmente accionadas por pH). Equipo Hastelloy o dúplex & materiales de tubería son adecuados para la aplicación descrita aquí. Otros materiales (acero de carbón, acero inoxidable u otras aleaciones) que resisten las circunstancias del medio pueden tomarse en función de precios de material y vida útil deseada.
- 25

Materias primas y materiales de partida

Los materiales de partida para este proceso pueden producirse de diferentes maneras. Pueden extraerse los componentes de la biomasa o de químicos disponibles y de rutas de reacción de químicos disponibles.

- 30 Muchos de los materiales usados tienen rutas que se presentan, por ejemplo, por compañías farmacéuticas que son los pHs para ensayar medicamentos in vitro sobre ATP u otros nucleótidos. Estos procesos son principalmente para una producción a pequeña escala y, por ejemplo, aplicación de ciclo de calor por unidades.
- También existen materiales que pueden crearse a partir de la combinación de químicos disponibles comercialmente como, por ejemplo, ácido acético y ácido fosfórico para producir fosfato de acetilo. Estas materias primas pueden usarse para ciclos de calor a gran escala.
- 35 Uso de ácido (poli) fosfórico disponible comercialmente, preferiblemente de calidad químicamente puro, típicamente 70%-85% de H₃PO₄.

Lo específico para este ciclo es el uso de hidrocarburos fosforilados o ácidos (poli) fosfóricos inorgánicos y/o sus sales.

Regulación de Ph

- 40 En el ciclo Chemenergy, el acondicionamiento de las corrientes de alimentación tanto para el almacenamiento de calor como para la parte de liberación de calor, incluye la regulación de pH. Cualquier método conocido para regular el pH en una corriente de alimentación puede usarse, e incluye por ejemplo la aplicación de una "membrana de intercambio de protones" (PEM), tal como por ejemplo Nafion®; Solopor®, la Toyota PEM o 3M PEM, disponibles comercialmente. Dichas membranas transportan protones de manera unidireccional y selectiva hacia el cátodo (lado negativo) de la

membrana. De manera alternativa, el pH se regula usando complejos específicos de ácidos/bases o químicos como reguladores de pH, incluyen por ejemplo la aplicación de HCl o NaOH.

Ejemplo 2 - Ensayos de laboratorio del proceso CHEMENERGY en diferentes condiciones de inicio

2.1. Inicio con el ciclo de proceso de liberación de calor a temperatura ambiente

- 5 1. Mezclar agua y ácido polifosfórico a 20 °C y presión ambiental. Con base en el balance de calor detallado más abajo, la temperatura se incrementará hasta aproximadamente 95 °C; agitar la mezcla.
2. Establecer vacío sobre la mezcla caliente, mantener la mezcla caliente con una resistencia eléctrica y retirar el agua evaporada con un condensador de aire. La duración de este paso de evaporación (separación) dependerá de la cantidad de agua que debe retirarse pero es probable que dure cerca de 1 hora.
- 10 3. Enfriar la mezcla de polifosfatos con aire ambiental hasta 25 °C. Regresar al paso 1 y cerrar el ciclo.

Cálculo de cambio en la temperatura (Delta T):

Si el porcentaje de masa de la mezcla es 90% de ácido polifosfórico mezclado con 10% de agua, puede calcularse un calor de reacción de 300 kJ/kg y una capacidad calorífica de mezcla promedio total (cp) de 1.5 kJ/kgK, el delta T, a partir de un balance térmico simple tal como sigue:

15
$$\text{Calor de reacción} = (\text{masa}) \times (\text{Cp}) \times (\text{Delta T}).$$

Por lo tanto, $\text{Delta T} = (\text{calor de reacción}) / [(\text{Cp}) \times (\text{masa})]$

Usando el calor de reacción mencionado antes, Cp y masa, el cambio en temperaturas/kg será de 75 °C. En otras palabras, la mezcla se incrementará de 25 °C a algo menos de 100 °C.

2.1.1. Conclusión para el proceso CHEMENERGY cuando se inicia a temperatura ambiente

- 20 A pesar del hecho que en este caso el ciclo de la reacción esté cerrado, termodinámicamente no tiene sentido debido al hecho que el calor generado en el paso 1 se contrarresta por la energía requerida para evaporar agua de la mezcla en el paso 2. Por dichas razones, y tal como se explica en la presente, el proceso CHEMENERGY de la presente invención es particularmente útil en combinación con una fuente de calor externa, tal como por ejemplo calor residual de procesos industriales. En dichas circunstancias y tal como se explica en 2. 3. abajo, el ciclo del proceso de liberación de calor
- 25 puede iniciar, por ejemplo, a un nivel de calor residual industrial; por ejemplo, entre 50°C - 200°C y más específicamente entre 80-150 °C, pero también puede iniciar desde temperaturas superiores como, por ejemplo, 300 °C, si se desea.

2.2. Inicio con el ciclo de proceso de liberación de calor a temperaturas de calor residual industrial

- 30 Con este experimento el objetivo fue bombear calor de un nivel de temperatura a un nivel superior. El nivel de temperatura del paso uno en el ensayo 1 fue 90 °C, este es el nivel de temperatura promedio que se llama en la industria calor residual, a saber entre 60-120 °C. Por ejemplo, el nivel de enfriamiento de al aceite de motor diesel es alrededor de 90 °C. Los pasos 1-4 se ensayaron 10 veces uno después de otro para aprobar la capacidad de ciclo y/o la reversibilidad.

1. Mezclar agua y polifosfatos a 90 °C a una presión de 6 bar. En analogía con 2.1, se esperaba por encima de un Delta T de 75 °C y la temperatura sí se incrementó hasta alrededor de 165 °C mientras se agitaba la mezcla continuamente.
- 35 2. La mezcla se enfrió con aire ambiente aproximadamente 90 °C esto puede compararse con la liberación hacia un proceso.
3. Presión sobre la mezcla caliente se liberó hasta que se evaporó agua mientras se mantenía la mezcla caliente con agua de 90 °C y retirando el agua evaporada con un condensador de aire. La duración de este paso de evaporación (separación) depende de la cantidad de agua que vaya a retirarse pero duró alrededor de 1 hora.
- 40 4. La mezcla se presurizó hasta 6 bar y el agua evaporada se reutilizó en el paso 1 cerrando el ciclo del proceso CHEMENERGY. El incremento de temperatura fue de alrededor de 30-50 °C.

2.2.1. Conclusión para el proceso CHEMENERGY cuando inicia a temperatura de calor residual

- 45 En este segundo caso, puesto que se usa calor residual para el paso de evaporación, solamente se requiere una cantidad limitada de energía adicional para presurizar la mezcla. Por consiguiente, parte del calor residual con un estatus de exergía bajo (a 90 °C) se bombea a un estatus más alto de exergía de aproximadamente 165 °C. En esta configuración de laboratorio, el experimento sirvió solamente para bombear agua caliente de 90°C a un aire caliente de

5 165 °C. Pero es posible imaginar que si se usaran otros fluidos y/o fuentes de calor, el presente ciclo permitiría la creación de bombas de calor para generar o valorar calor residual hacia energía y/o calor útiles. Por ejemplo, el proceso CHEMENERGY de la presente invención podría usarse para accionar reacciones químicas en una planta química a 120-130 °C que, en lugar de esto, ahora se accionan por vapor de alta temperatura de por ejemplo 6-10 bar, usando vapor residual de 1-2 bar.

10 Por lo tanto, es la combinación del incremento de temperatura, causado por la reacción de hidrólisis de los oxoácidos inorgánicos y/o sus sales, en particular ácidos polifosfóricos inorgánicos y/o sus sales, con la presencia de una fuente de calor/energía que puede dar un aumento a incrementos de temperatura muy superiores, por ejemplo > 200 °C, dando lugar de esta manera a un incremento total de la energía térmica. Como se volverá evidente a partir de las siguientes aplicaciones ejemplares del ciclo CHEMENERGY en diferentes ambientes, la fuente de calor se utiliza por una parte para retirar agua (20) del producto de reacción (14) de la reacción de hidrólisis (C), es decir en otras palabras para accionar la reacción de polimerización (condensación) (A); y por otra parte para incrementar la energía térmica de los componentes condensados (polimerizados) (10) usados en la reacción de hidrólisis (C).

15 En el listado de posibles aplicaciones de abajo, como un ejemplo, se utilizó ácido fosfórico líquido (14) como un monómero para polimerizarse (reacción de condensación (A)) hacia una mezcla líquida de ácidos polifosfóricos (10) de la fórmula general Ib y Ic de arriba (longitudes de polímero generalmente > 1, y típicamente desde alrededor de 2-7), mediante la remoción de agua (20) bajo la influencia de la fuente de calor/energía. El agua obtenida de esta reacción de polimerización (condensación) puede ser (re) utilizada en la reacción inversa, es decir la reacción de hidrólisis, eventualmente después de acondicionar con los componentes de acondicionamiento (21) o soplar hacia la atmósfera.
20 Dependiendo de la fuente de energía, la reacción de polimerización corre al vacío, vacío cercano o con una pequeña sobrepresión. Para fuentes de calor que inician alrededor de 140 °C, se desea una pequeña sobrepresión, típicamente 0,1-0,5 barg, pero algunas veces más alta en función de requisitos operacionales específicos. Para fuentes de calor de hasta alrededor de 80 °C bajo presión se desea típicamente >0,025 bar o menor. Para fuentes de calor entre y alrededor de 80 °C y 140 °C, la presión varía desde una ligera sub presión ± 0,025 bar a más o menos 1 atmósfera.
25 Evidentemente, a partir de lo precedente como parte del ciclo CHEMENERGY, la reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas más bajas en un rango de aproximadamente 80-200 °C, pero típicamente de 90-120 °C.

30 En la reacción inversa, es decir la reacción de hidrólisis (C), dicha mezcla líquida de ácidos polifosfóricos (10) se usa como polímero hidrolizado (adición de agua) bajo presión hacia el ácido fosfórico (14) y algunos residuos de ácidos polifosfóricos en una reacción exotérmica con la liberación de calor elevando el calor residual inicial a un nivel de energía superior. Nuevamente, puede (re) utilizarse el ácido fosfórico como corriente de alimentación en la reacción de condensación (A) previamente mencionada, cerrando de esta manera el ciclo CHEMENERGY de acuerdo con la presente invención. En la reacción de hidrólisis, el agua puede adicionarse como agua caliente, ya sea en forma de líquido o de vapor. Cuando está en forma de vapor, esto da un empuje extra a la reacción de hidrólisis debido al calor de condensación adicionado extra cuando se mezcla el vapor con los ácidos polifosfóricos. En teoría, la reacción de hidrólisis puede correr a temperatura ambiente, pero cuando se usa como incremento de temperatura (bomba de calor) para incrementar la energía térmica de una fuente, está corre a temperaturas superiores tales como, por ejemplo, pero no limitadas a 60°-500 °C; típicamente de 120-500 °C, y más en particular de aproximadamente 150-300 °C. En dicho caso y como ya se ha explicado antes, la fuente de calor/energía también será utilizada para incrementar la energía térmica de los componentes condensados (polimerizados) (10) utilizados en la reacción de hidrólisis (C).

40 Evidentemente, el núcleo del proceso CHEMENERGY ya mencionado es la reversibilidad de la reacción de hidrólisis de los ácidos polifosfóricos vs. los ácidos fosfóricos. De esta manera, en teoría, los ácidos fosfóricos pueden usarse en un ciclo cerrado, pero puesto que pueden ocurrir algunas reacciones laterales irreversibles, podrían necesitarse cierto desborde (desperdicio) y nueva alimentación de ácidos fosfóricos para mantener óptimo el desempeño. Por consiguiente, las concentraciones de ácido fosfórico son bastante estables por todo el ciclo con concentraciones en el rango de aproximadamente 80-90%; en particular de aproximadamente 84-94% después de hidrólisis y de alrededor de 90-100%; en particular de aproximadamente 94-100% antes de la hidrólisis.

Dependiendo de la aplicación, el ciclo es continuo (flujo continuo de las corrientes de alimentación entre la reacciones (A) y (C)), por ejemplo:

50 - Aplicación 1 (figura 3): bomba de calor para valorar el calor residual en calentamiento/enfriamiento de procesos, bodegas, áreas residenciales, supermercados, etc., usando calor residual de otro proceso, ambiente, sol, viento y similares.

- Aplicación 2 (Fig 4): bomba de calor entre redes térmicas para incrementar la energía térmica de un nivel de temperatura/presión de fluido térmico como, por ejemplo, vapor, agua, aceite térmico,... A un nivel superior de temperatura/presión de un fluido térmico como, por ejemplo, vapor, agua, aceite térmico,....

55 - Aplicación 5 (figura 5): uso de tecnología de bomba térmica para generar frío, por ejemplo con temperaturas ambiente altas, para refrigeración de procesos industriales, bodegas, supermercados, refrigeradores, casas, áreas residenciales, etc., con calor residual de procesos, ambiente, sol, viento, potencia térmica combinada, barrios u otros.

-Aplicación 6 (Fig 6): transformar calor residual de procesos, sol, viento, potencia térmica combinada, etc., por medio de una bomba térmica para generación de vapor para expandir vapor sobre una turbina en la generación de electricidad.

- Aplicación 7 (Fig 7): bombear calor residual desde procesos, sol, viento, potencia térmica combinada, etc.... y transformar con una turbina de 'ciclo orgánico de Rankine' (ORC) en electricidad.

5 -Aplicación 8 (Fig 8): transformar calor solar en electricidad, usando más o menos el mismo esquema que para la aplicación 7, con la sola diferencia de que se usa calor solar como fuente de calor. En esta aplicación particular el calor solar puede usarse para deshidrolizar completamente algo (14 b) o todo el ácido fosfórico líquido (14) en la reacción de polimerización (condensación), produciendo P_2O_5 puro (sólido) of casi puro (lechada). En este caso se logra una densidad de energía muy alta (hasta 3 GJ/m^3) y el sistema tiene que diseñarse para manejar este material. Esto puede
10 hacerse, por ejemplo, calentando un ácido fosfórico que no fluye en un contenedor (de contención aislada) calentado constantemente por la luz solar de manera directa o indirecta y el vapor de agua escapa del ácido fosfórico hasta que solamente queda un polvo seco o una lechada de P_2O_5 sólido.

-Aplicación 9 (Fig 9): en almacenamiento de electricidad generada por viento. En esta aplicación el calor se genera por resistencia eléctrica; este calor se usa por medio de una bomba de calor por generación de vapor para expandir el vapor sobre una turbina y generar electricidad. Puede usarse para almacenar electricidad generada por el viento durante caídas en la red de electricidad y la cuarta para más tarde durante picos en la red de electricidad;
15

Discontinua, por ejemplo

-Aplicación 3 (Fig 10): en almacenamiento de calor o de energía (calor residual, calor solar, energía eólica, vapor, etc.,...) con un tanque de almacenamiento de calor. En esta aplicación, el calor residual de los procesos, del sol, del viento, y de otros se utiliza para bombear y almacenar calor. Esto puede usarse, por ejemplo, para conectar un productor de calor discontinuo a un consumidor de calor continuo, viceversa o para enlazar producción de calor discontinua con un consumo de calor discontinuo.
20

-Aplicación 4 (Fig 11): en transporte de calor que difiere del precedente en que el calor residual se convierte y se captura efectivamente en una forma transportable permitiendo por una parte el transporte de 'calor residual' mediante envío a granel, en contenedores, camiones, tuberías a otro sitio de un río, muelles, canal, ciudad área industrial o residencial... Hacia un consumidor, o consumidores, de calor o a su red, y por otra parte permitiendo la conversión de calor residual de medios de transporte, sus motores como, por ejemplo, calor del motor de un coche, un bus, un bote, un camión y otros, transportados y valorados en ciertos lugares tales como, por ejemplo, en casa, en el trabajo...; o combinaciones de los mismos (Aplicación 10).
25

Si lo precedente puede crear la impresión que la operación continua o discontinua del ciclo CHEMENERGY depende de la ausencia de la presencia de tanques de almacenamiento, en las aplicaciones precedentes esto solamente se refiere a una conversión continua o discontinua de energía. Si se usan uno tanques para almacenar soluciones de reacción, todos los procesos 1-9 pueden operarse continua o discontinuamente. En consecuencia, en el diagrama general de flujo (figura 12) que representa el flujo de recurrencia en cada una de las aplicaciones precedentes, los tanques de almacenamiento son opcionales.
30
35

Los detalles sobre los elementos en los diagramas de flujo para cada una de las aplicaciones precedentes pueden encontrarse en la tabla 3 de abajo.

	Aplicación											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Número de corriente	Descripción	Uso general como bomba de calor	Bomba de calor entre redes	Almacenamiento de calor con tanque de almacenamiento	Transporte de calor	Bomba de calor para generar frío	Transformar calor residual en electricidad	Calor residual con PP y ORC en electricidad	Transformar calor solar en electricidad	Transformar energía eólica en calor y viceversa	Aplicación híbrida	Unidades
1	Sistema de agua caliente solar clásico								x		x	
10	Producto polimerizado o deshidrolizado	x	x		x	x	X	x	x	x	x	
10b	Producto polimerizado o deshidrolizado de celda de reactor solar								x		x	
11	Producto polimerizado o deshidrolizado presurizado	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
12	Producto polimerizado o deshidrolizado calentado con salida de C	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
13	Producto polimerizado o deshidrolizado presurizado caliente	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
14	Producto polimerizado o deshidrolizado presurizado refrigerado	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
14b	Producto deshidrolizado hacia celda de reactor solar								x		x	
15	Producto polimerizado o deshidrolizado			x	x						x	

	Aplicación	Uso general como bomba de calor	Bomba de calor entre redes	Almacenamiento de calor con tanque de almacenamiento	Transporte de calor	Bomba de calor para generar frío	Transformar calor residual en electricidad	Calor residual con PP y ORC en electricidad	Transformar calor solar en electricidad	Transformar energía eólica en calor y viceversa	Aplicación híbrida	Unidades
	presurizado refrigerado de tanque											
16	Producto polimerizado o deshidrolizado fresco			x	x						x	
17	Producto polimerizado o deshidrolizado fresco, presurizado para transportar a tanque de almacenamiento			x	x						x	
20	Vapor de agua de sección de reactor	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
20b	Vapor de agua de celda de reactor solar								x		x	
21	Condensador parcialmente/completo	4,5	19	1		1			x	x	x	MW
22	Condensado	x		x		x		x	x	x	x	
23	Condensado presurizado	x		x			x	x	x	x	x	
24	Condensado calentado con salida de C	x	x	x	x		x	x	x	x	x	
25	Vacío de liberación de vapor o presurizado / derrame	1	1	30	31		x	4	x	x	x	MW
26	Inyección de vapor extra en reactor para dar empuje a la temperatura y potencia térmica	1	1	0	x		x	0	x	x	x	MW

	Aplicación	Uso general como bomba de calor	Bomba de calor entre redes	Almacenamiento de calor con tanque de almacenamiento	Transporte de calor	Bomba de calor para generar frío	Transformar calor residual en electricidad	Calor residual con PP y ORC en electricidad	Transformar calor solar en electricidad	Transformar energía eólica en calor y viceversa	Aplicación híbrida	Unidades
27	Extra condensado	x	x	x	x		x	x	x	x	x	
28	Condensado expandido a bajo vacío, es decir vapor					x						
29	Vapor condensado al vacío					x						
30	Medios calentados para usuario de calor (o red) respectivamente usuario de frío	x	x			x	x	x	x	x	x	MW
31	Producto calentado presurizado (o red)	x	x								x	
32	Uso de calor/electricidad por usuario	5	23	33	33	1	2,3	2,3	0,1	x	x	MW
33	Producto refrigerado de usuario de calor	x	x				xx	xx	xx	xx	x	
34	Condensado fresco de red		x				x		x	x	x	
35	Condensado fresco presurizado		x				x		x	x	x	
36	Condensado de sección de reacción		x				x		x	x	x	
37	Vapor de baja presión		x				x		x	x	x	
38	Alimentación de condensado para producción de vapor a baja presión		x				x		x	x	x	
39	Vapor de presión alta de respaldo						x		x	x	x	

	Aplicación	Uso general como bomba de calor	Bomba de calor entre redes	Almacenamiento de calor con tanque de almacenamiento	Transporte de calor	Bomba de calor para generar frío	Transformar calor residual en electricidad	Calor residual con PP y ORC en electricidad	Transformar calor solar en electricidad	Transformar energía eólica en calor y viceversa	Aplicación híbrida	Unidades
40	Vapor de ORC							X			x	
42	ORC de turbina de expansión							x			x	
43	Vapor refrigerado después de turbinas ORC de expansión							x			X	
44	Medio de ORC condensado							X			x	
45	Medio de ORC líquido presurizado							x			X	
A	Sección de reactor de polimerización	10	42	64	67	2	42	10	1	55		MW
B	Intercambiador de calor de placa	3	12	18	16	0,5	12	3	0,3	20		MW
C	Sección de reacción de hidrólisis	5,5	24	36	36	1	24	6	0,6	30		MW
D	Potencia eléctrica de turbina de expansión						2,3	2,3	0,1	3		MW
	Consumo eléctrico	55	240	360	360	10	240	57,1	6	10000	-	kW
COP	Calor a usuario (MW) / electricidad (MW)	91	96	92	92	100						%
Eficiencia	Electricidad / Calor						5%	23%	11%			
Nota 1	Recuperación de catalizadores y otras corrientes laterales no representadas en el diagrama de flujo del proceso, pero en P&ID											
Nota 2	Sin válvulas, detalles representados en											

	Aplicación											
		Uso general como bomba de calor	Bomba de calor entre redes	Almacenamiento de calor con tanque de almacenamiento	Transporte de calor	Bomba de calor para generar frío	Transformar calor residual en electricidad	Calor residual con PP y ORC en electricidad	Transformar calor solar en electricidad	Transformar energía eólica en calor y viceversa	Aplicación híbrida	Unidades
	PFD											
Nota 3	Pérdida de calor de almacenamiento y transporte ignorado para PFD											

Dependiendo de las aplicaciones, el ciclo puede construirse

- A partir de una aplicación pequeña, por ejemplo doméstica, a una gran escala industrial.
- Sobre deslizadores, escala pequeña escala grande.
- 5 • En contenedores u otras plataformas móviles.

10 En cada una de las posibles aplicaciones, el ciclo puede controlarse con temperatura, presión, flujo u otras válvulas y sistemas simples que regulan los sensores, o diseñados para algo entre un diseño simple eléctrico y de instrumentación y/o un diseño altamente sofisticado eléctrico y de instrumentación, instalaciones completamente automatizadas con un optimizador conectado internet, teléfono móvil u otros para correr a una salida económica máxima las 24 horas al día. El optimizador podría correr por demanda, a temperatura ambiente, viento u otra circunstancia que determinan la economía o desempeño de la instalación.

15 Con base en revisiones de seguridad estandarizadas de la industria como, por ejemplo, HAZOP, se diseñan instalaciones a altos estándares de seguridad que contienen un diseño de seguridad intrínseco (como, por ejemplo, vacío y presión de operación máxima + 10%), válvulas de presión o sistemas de función de integridad de seguridad automatizada (SIF o SIL) o una combinación de estos criterios de diseño. Las instalaciones se controlan con alarmas y pasos a fin de mantener la instalación en el rango de operación seguro. El diseño básico del equipo depende del diseño del proceso pero el diseño del equipo detallado puede ser diferente a fin de cumplir PED, ASME u otros códigos de diseño local o de la tecnología del estado de la técnica local.

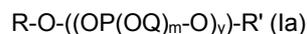
REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para almacenar o incrementar el contenido de energía de una mezcla de reacción, en el cual dicha reacción está habilitada por la entrada de calor desde una fuente de calor distinta de dicha mezcla de reacción, caracterizado porque el contenido de energía de la mezcla de reacción se almacena o se incrementa por medio de una reacción de condensación endotérmica, y dicha mezcla de reacción comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal y agua.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la fuente de calor distinta de dicha mezcla de reacción es calor residual de procesos industriales o calor derivado de recursos naturales tales como energía solar o eólica.
- 10 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual se retira agua y/o el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal de la mezcla de reacción.
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el cual comprende además el paso de liberar el contenido de energía almacenado, respectivamente incrementado, de la mezcla de reacción en un paso subsiguiente del proceso por medio de hidrólisis exotérmicas de los productos de reacción de dicha mezcla de reacción.
- 15 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal es un oxoácido de nitrógeno, azufre fósforo, o su sal correspondiente.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal se representa mediante la fórmula general (I)



En la cual:

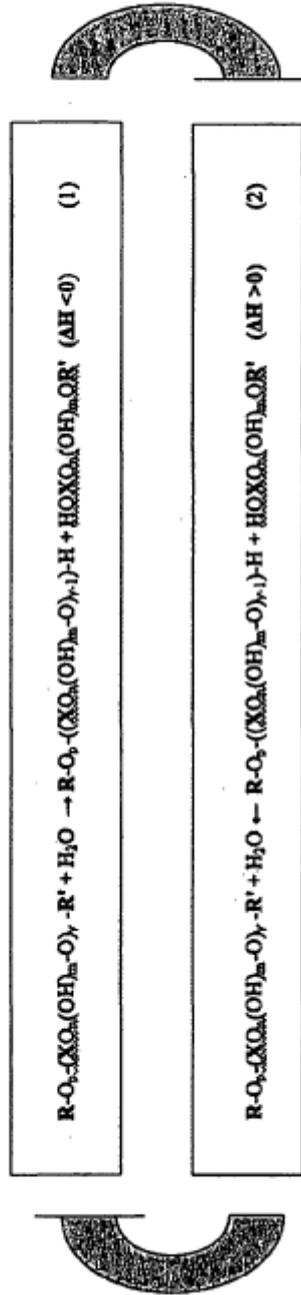
- 20 R representa hidrógeno, un hidrocarburo o Z;
- X representa azufre, nitrógeno o fósforo;
- Z representa $-(O_nX(OQ)_m-O)_y-R''$;
- R' y R'' representan, cada uno independientemente, hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal;
- $n = 1$ o 2 ; $m = 0$ o 1 ; $p = 0$ o 1 ;
- 25 $y =$ al menos 1 ; y
- Q representa cada uno independientemente hidrógeno, hidrocarburo o un catión de metal.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual el compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal son ácidos polifosfóricos y/o sus sales, representados mediante la fórmula general (Ia)



- 30 En la cual
- R y R' representan, cada uno independientemente, hidrógeno, un hidrocarburo o un catión de metal;
- $m = 0$ o 1 ; $y =$ al menos 1 ; y
- cada Q representa hidrógeno, hidrocarburo o un catión de metal.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual los ácidos polifosfóricos o sus sales son:
- 35 a. Ácidos polifosfóricos lineales inorgánicos puros o sus sales representados por la siguiente fórmula: $M_{n+2}P_nO_{(3n+1)}$ (Ib) donde $n =$ al menos 2 ; M es H^+ o un catión de metal;
- b. ácidos polifosfóricos cíclicos inorgánicos puros o sus sales representados por la siguiente fórmula: $M_nP_nO_{3n}$ (Ic) donde $n =$ al menos 3 ; M es H^+ o un catión de metal;
- c. ramificados; o
- 40 d. combinaciones de los mismos.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 6, 7 u 8, en el cual el catión de metal es un catión de metal monovalente, más en particular K o Na.
10. Método de acuerdo con la reivindicacións 6 o 7, en el cual y se encuentra dentro del intervalo de 1 a 100, más en particular dentro del intervalo de 1 a 10, aún más en particular dentro del intervalo de 1 a 3.
- 5 11. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual las sales de ácidos fosfóricos se seleccionan del grupo que contiene piruvato de fosfoenol, glicerato 1,3 bifosfato, fosfato de formilo, fosfato de acetilo, fosfato de propionilo, fosfato de butirilo u otros fosfatos de carboxilo, fosfo-creatina, fosfo-arginina, fosfatos de glucosa (1 o 6-fosfato), fosfatos de fructosa, 3-fosfato de glicerol, nicotina amida adenina dinucleótido fosfato (NADP), fosfato de dihidroxiacetona, fosfatos de gliceraldehído, fosfato de xilulosa, fosfatos de ribosa, fosfato de sedoheptulosa, fosfato de eritrosa, fosfato de ribulosa, fosfo-serina, fosfato de aspartilo y fosfato de adenosina.
- 10 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la reacción de condensación endotérmica se representan mediante la siguiente fórmula:
- $$\text{HOXO}_n(\text{OH})_m\text{OR}' + \text{R-O}_p\text{-}((\text{XO}_n(\text{OH})_m\text{-O})_{y-1})\text{-H} \rightarrow$$
- $$\text{R-O}_p\text{-}((\text{XO}_n(\text{OH})_m\text{-O})_y)\text{-R}' + \text{H}_2\text{O}$$
- 15 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual X representa fósforo.
14. Sistema para capturar o almacenar energía, el cual comprende: - medios de captura para capturar energía; - medios de almacenamiento para almacenar la energía capturada, en cuyo caso los medios de captura y almacenamiento comprenden al menos un recipiente de reacción llenado al menos parcialmente con una mezcla de reacción y que comprende un elemento de calentamiento en comunicación térmica con dicho recipiente, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal y agua, adecuado para tener una reacción de condensación endotérmica realizadas sobre dicha mezcla de reacción.
- 20 15. El sistema de acuerdo con la reivindicación 14 que se caracteriza además porque comprende medios de liberación para liberar la energía capturada y almacenada en un paso subsiguiente de hidrólisis exotérmica.
- 25 16. El sistema de acuerdo con la reivindicación 14 que se caracteriza además por que la mezcla de reacción comprende un compuesto oxoácido inorgánico y/o su sal, tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 11.

FIG 1 A.



donde: R, R', p, n, m e y son tal como se definieron para los ésteres inorgánicos de fórmula (I)

FIG 1 B.

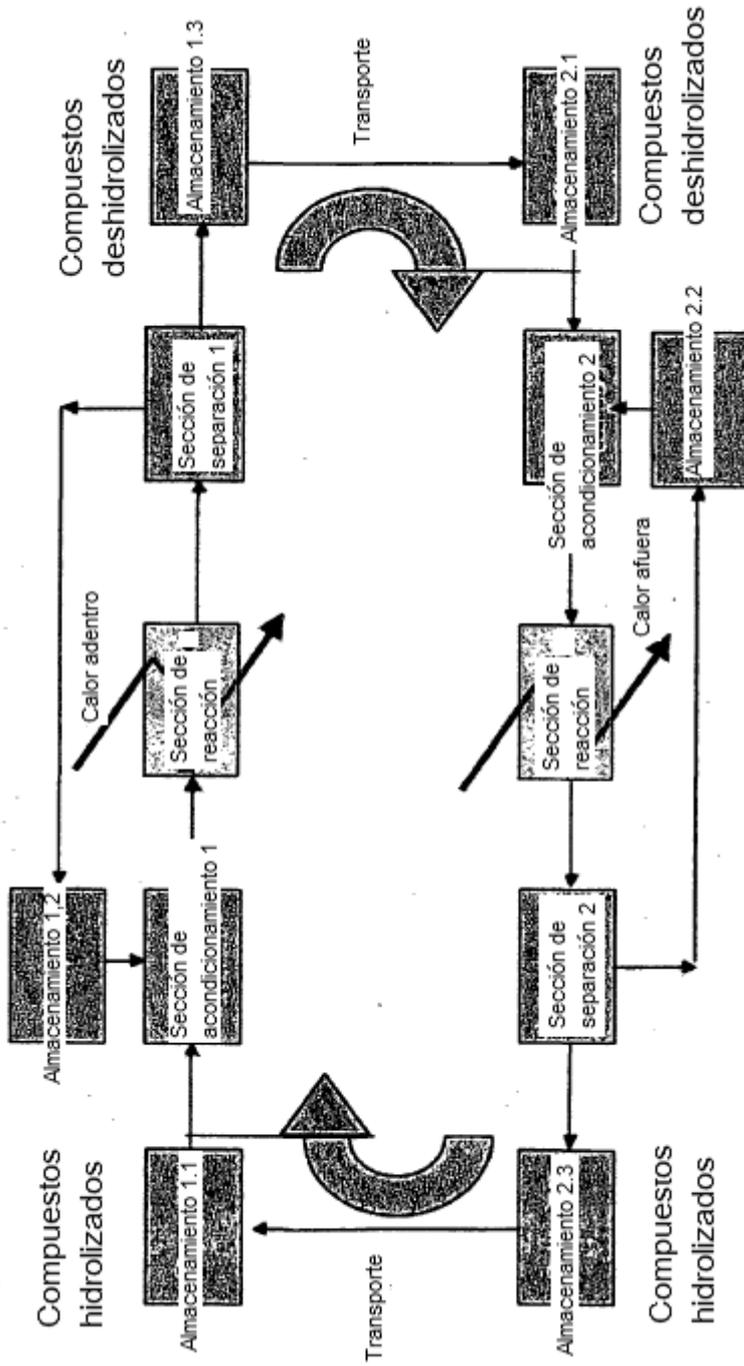


FIG 2.

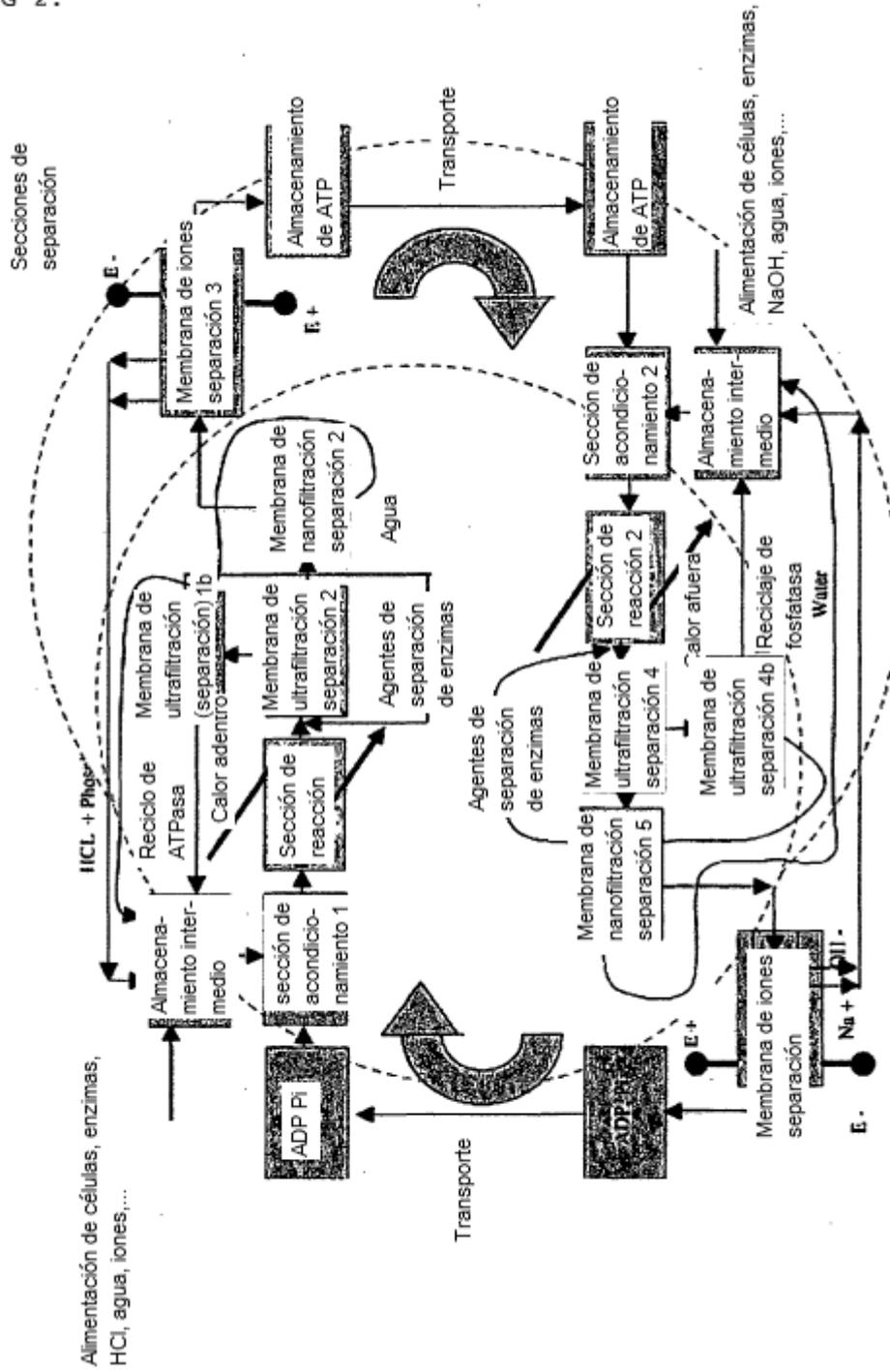


FIG 3.

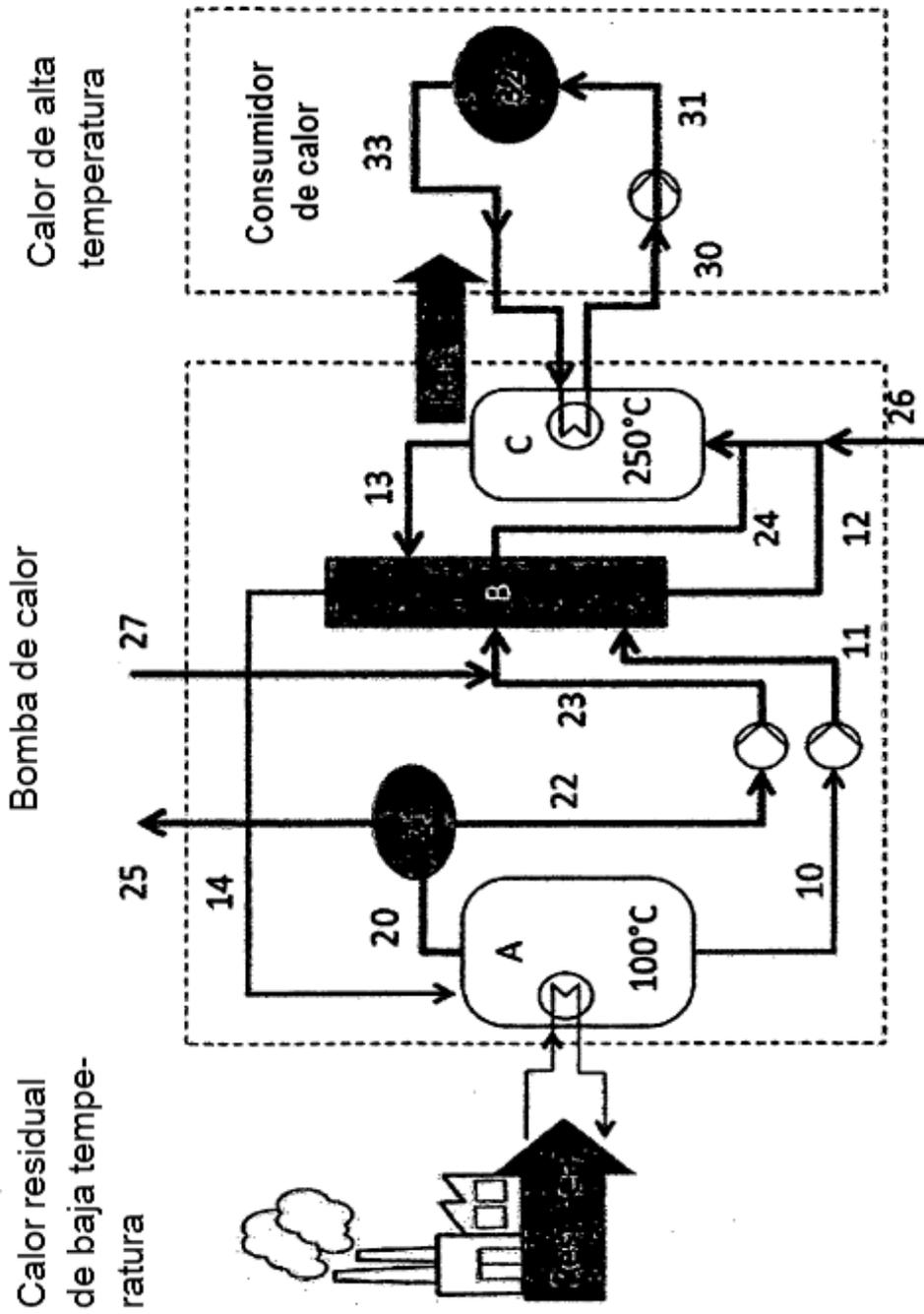


FIG 4.

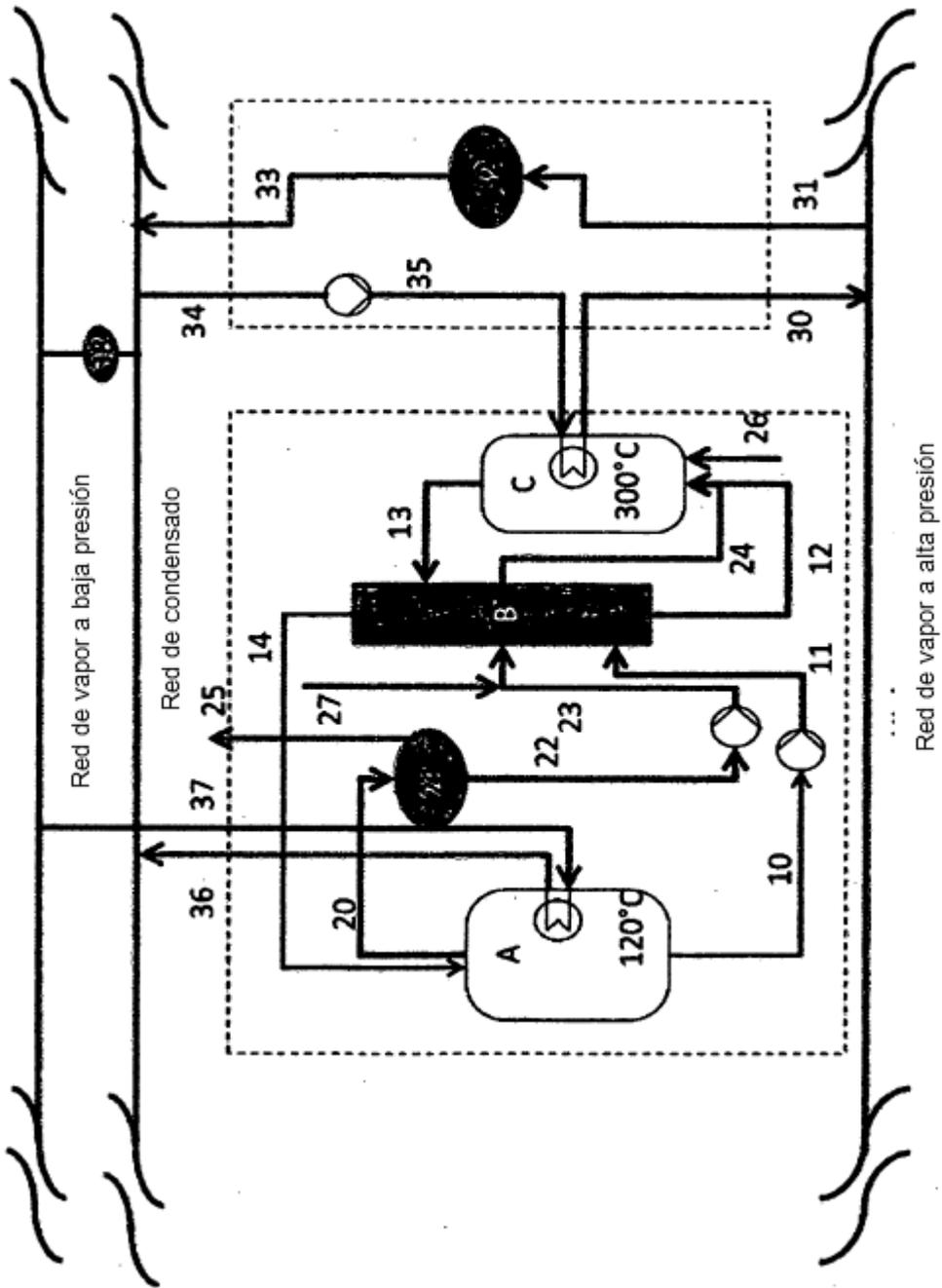


FIG 5.

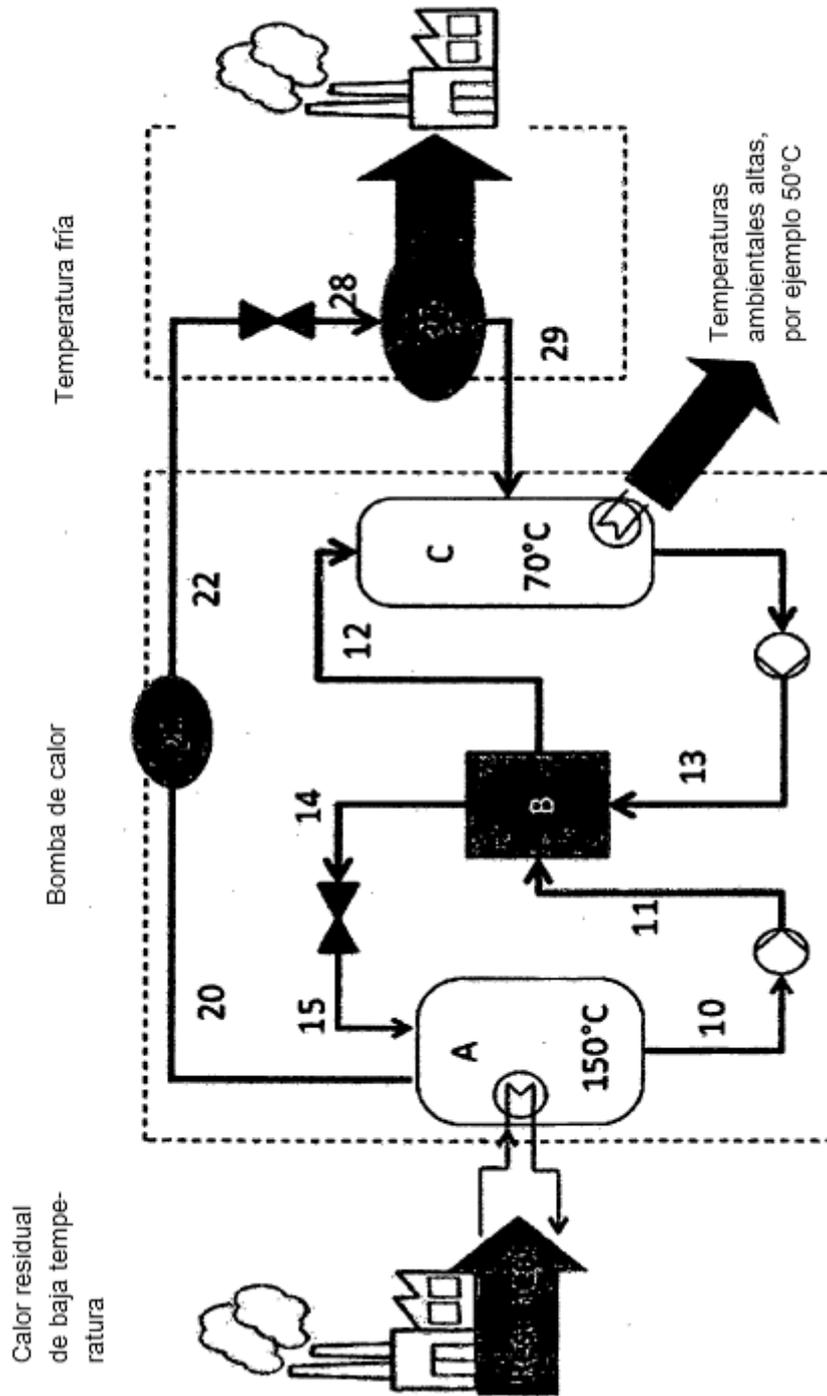


FIG 6.

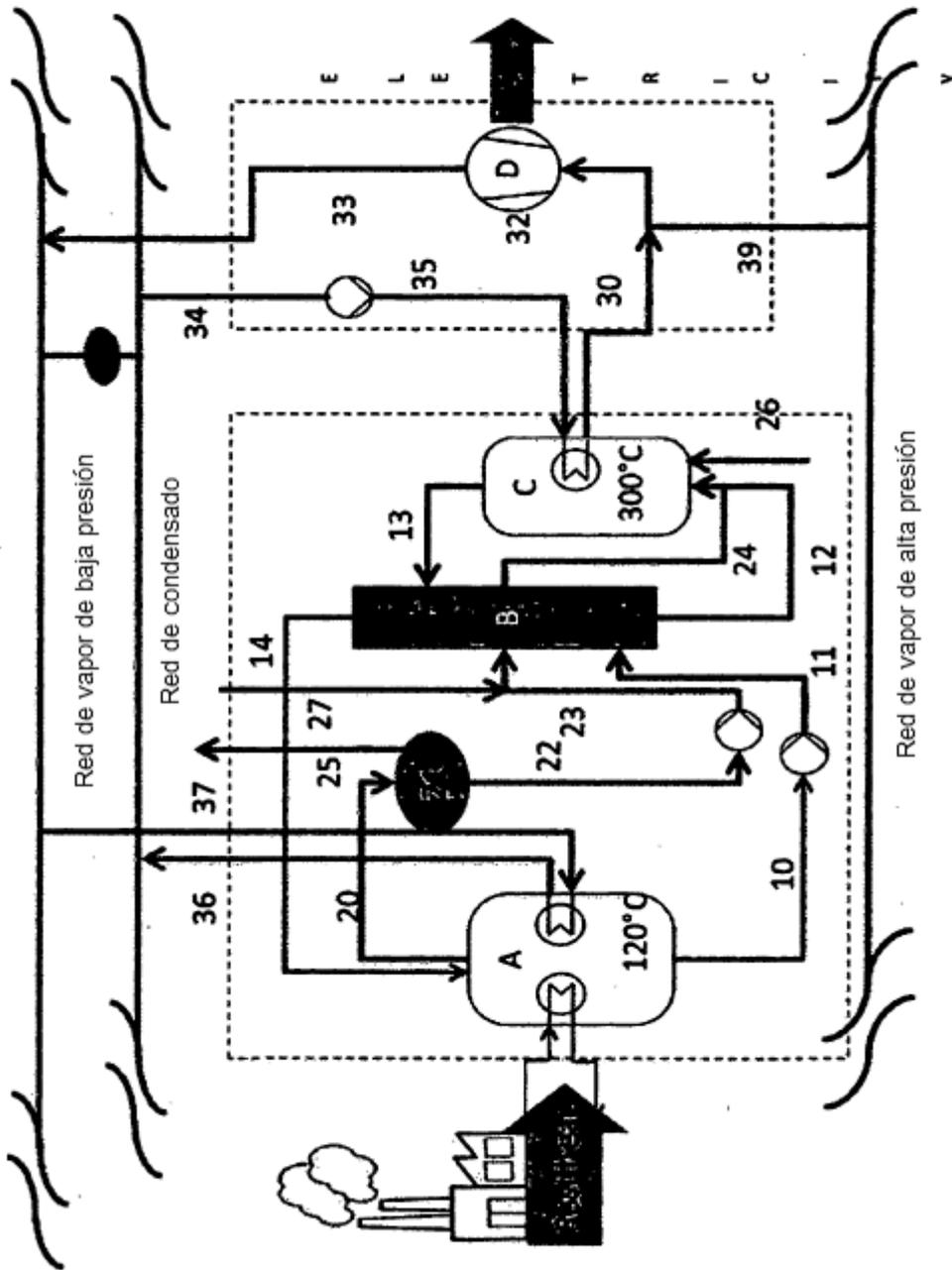


FIG 7.

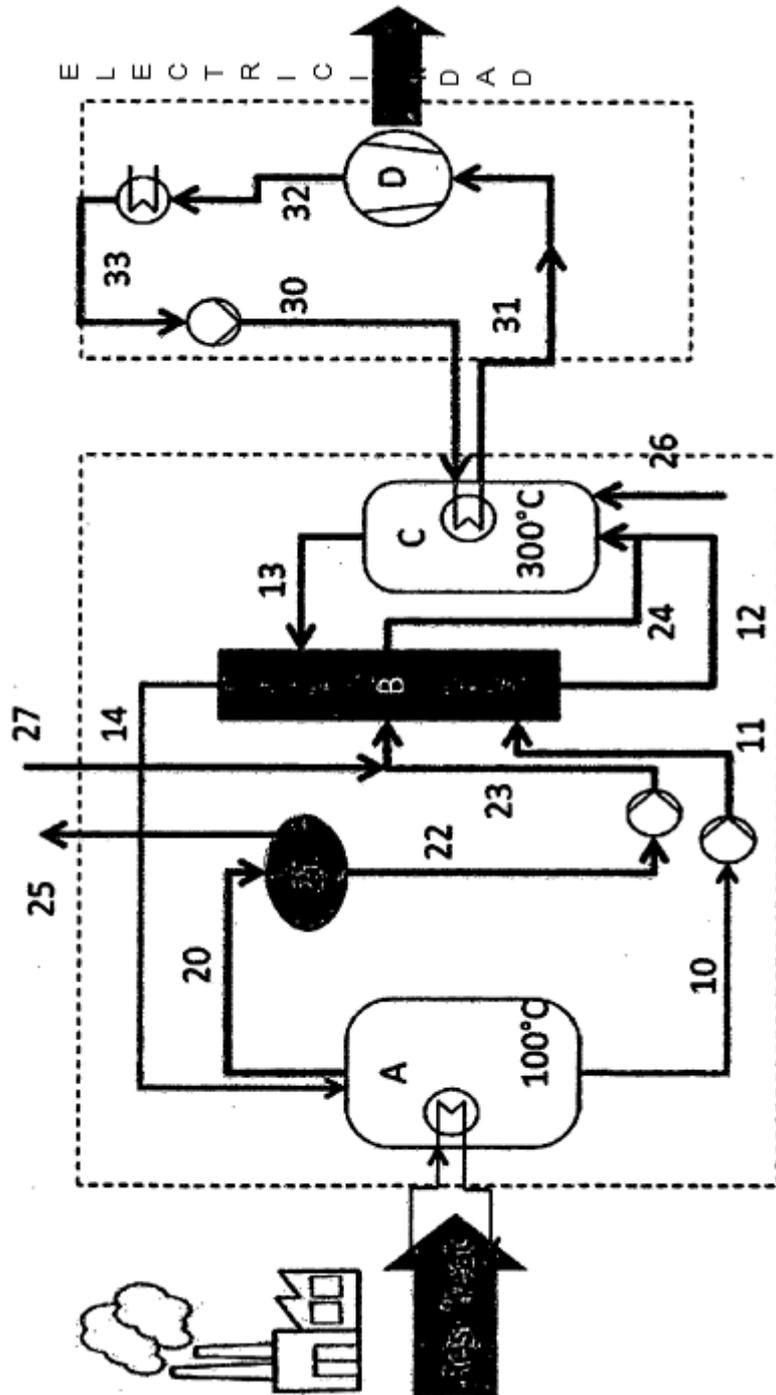


FIG 8.

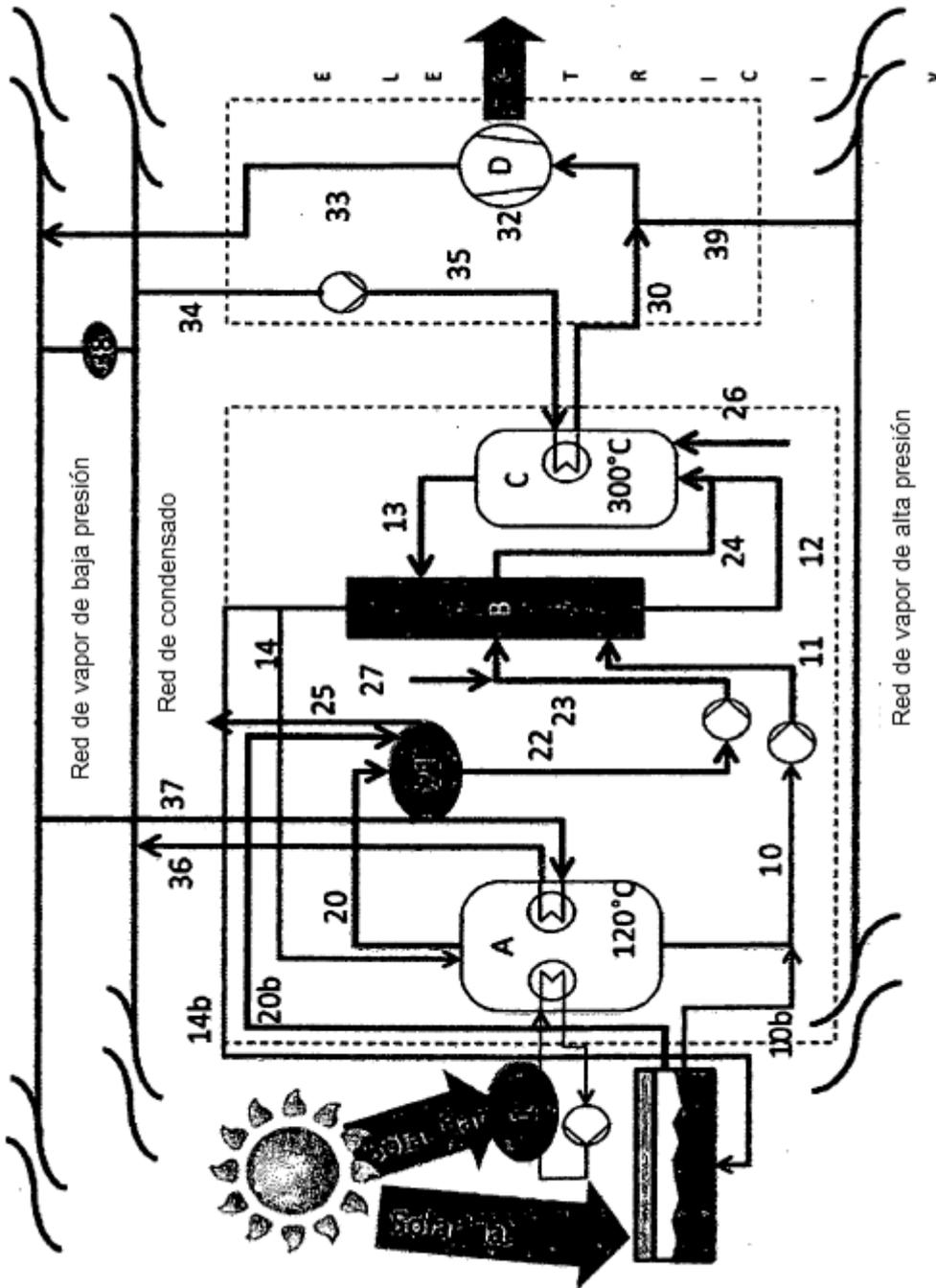


FIG 9.

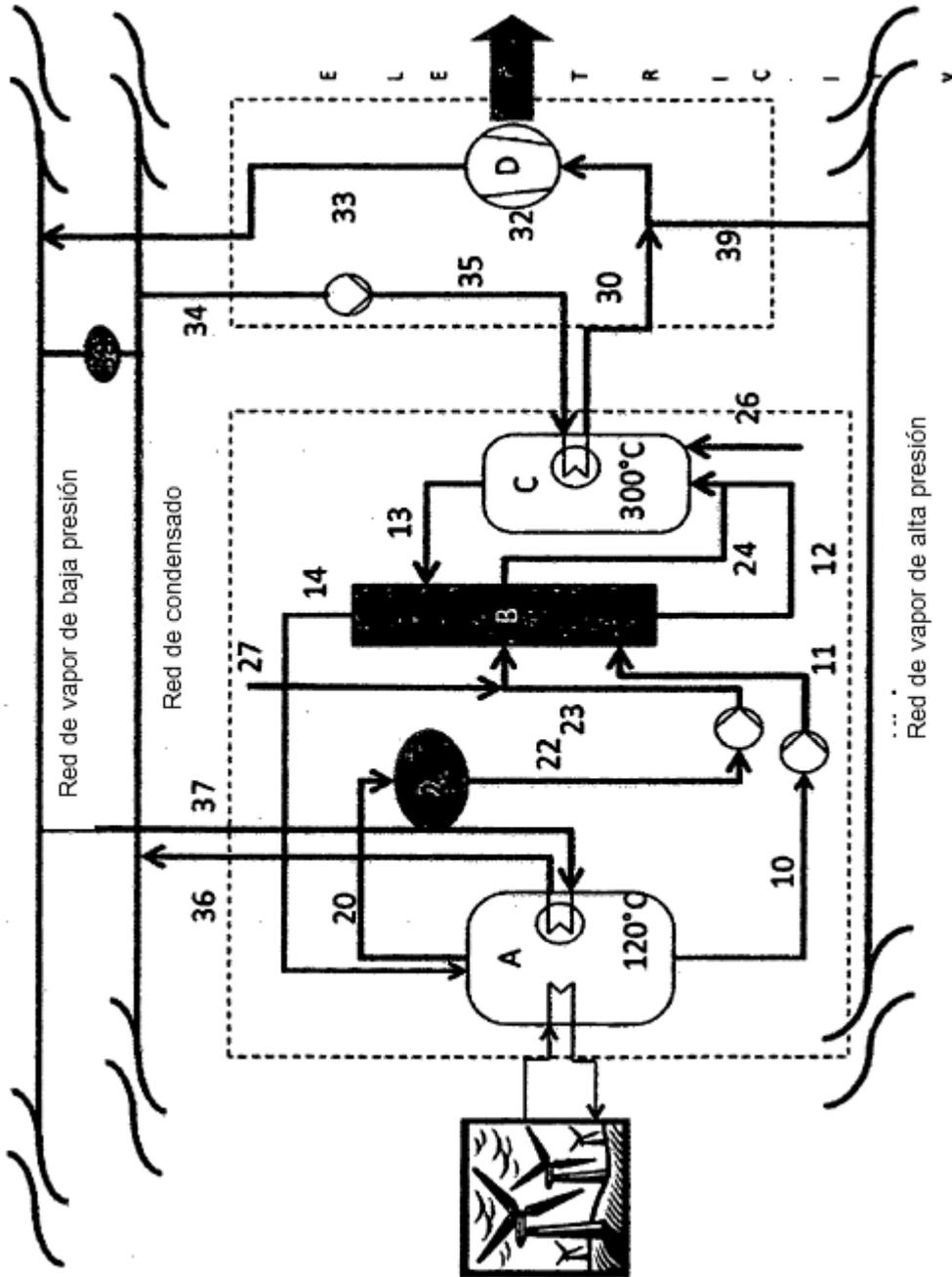


FIG 10.

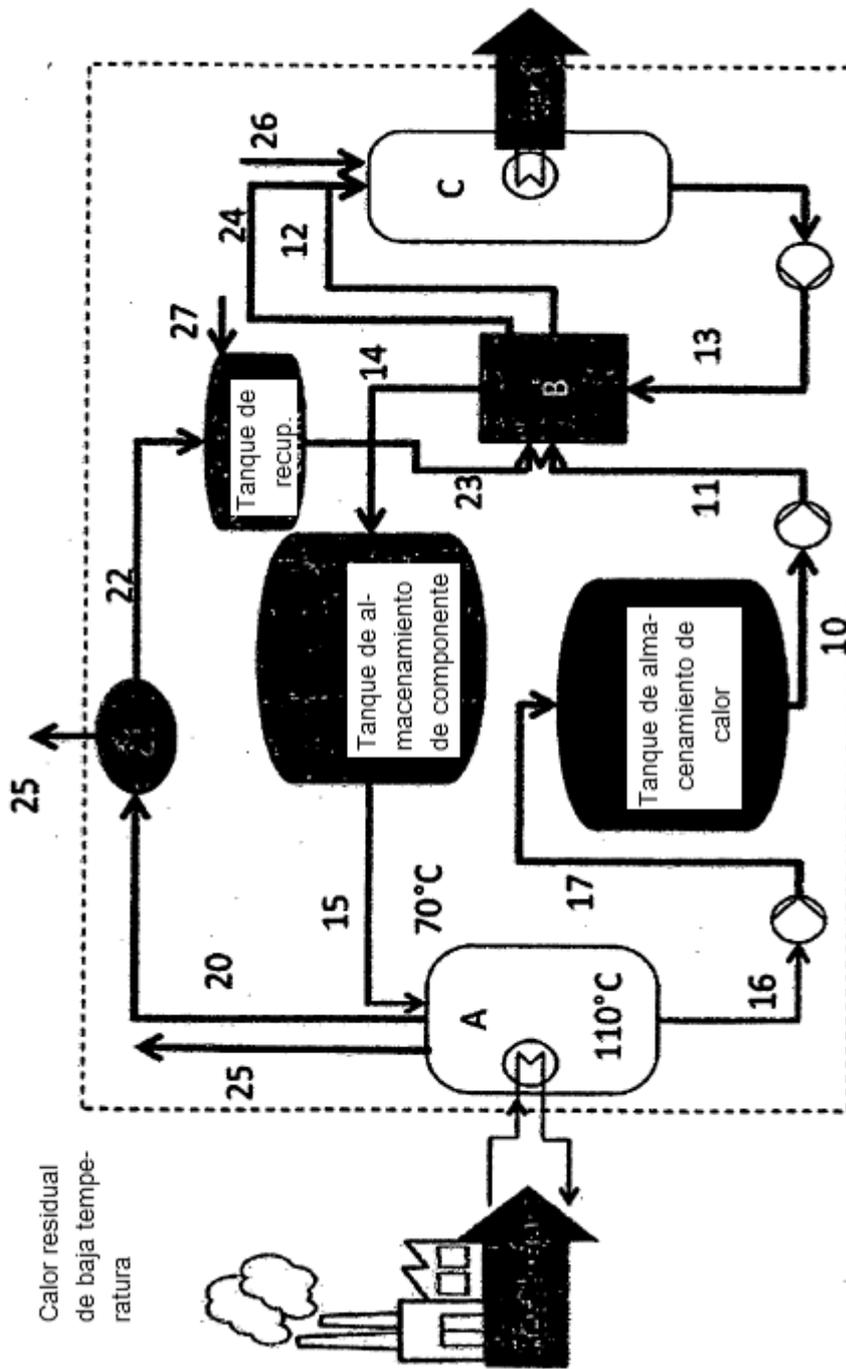


FIG 11.

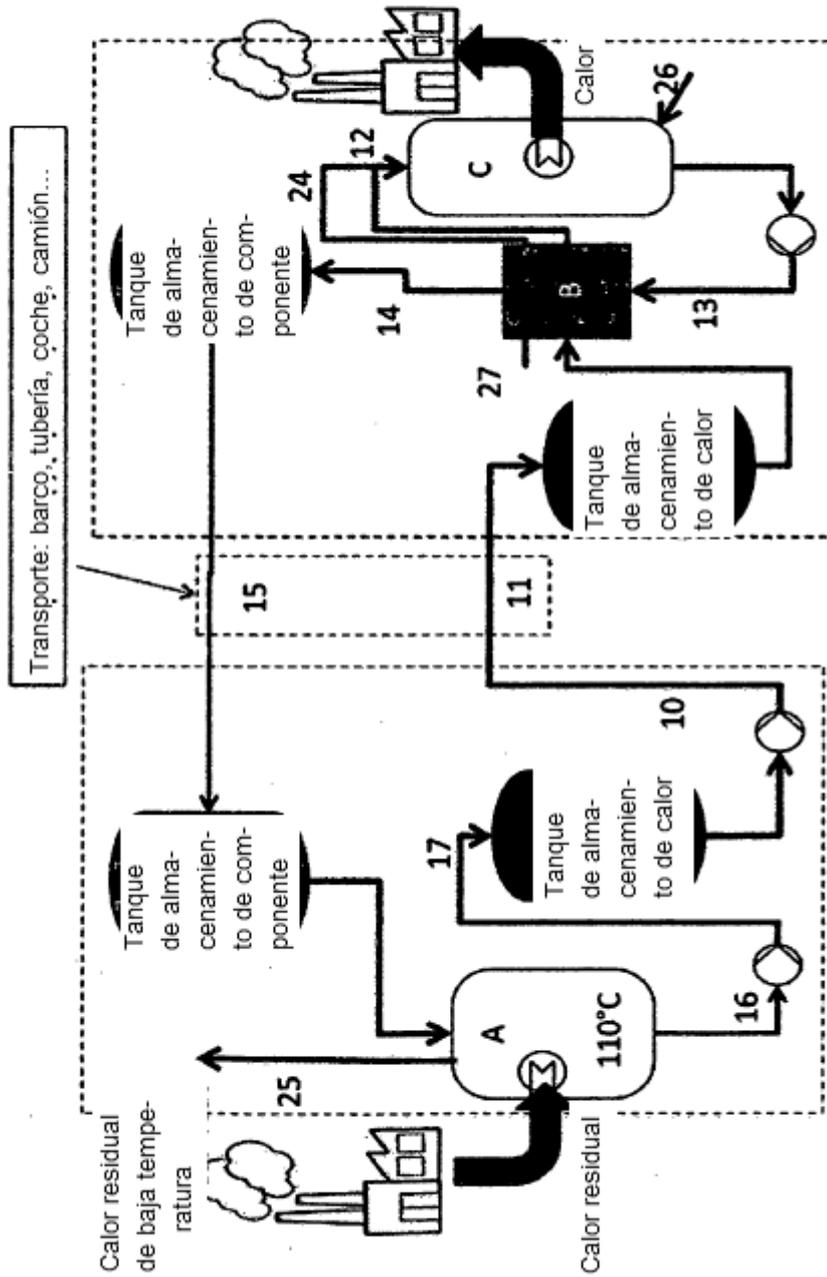


FIG 12.

