

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 930**

51 Int. Cl.:

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 10/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10712053 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2415113**

54 Título: **Método para almacenar y transportar energía electroquímica**

30 Prioridad:

01.04.2009 EP 09157056

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

16.02.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**UEBLER, CHRISTOPH;
BENDER, DIETMAR;
EHRENSTEIN, MORITZ;
FISCHER, ANDREAS y
HUBER, GÜNTHER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 559 930 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

Método para almacenar y transportar energía electroquímica

5 La invención se refiere a un método para almacenar y para transportar energía electroquímica con una central energética electroquímica a base de metal alcalino, en particular sodio, y azufre, en la cual ambos reactivos de la reacción química fluyen desde los contenedores de acopio a un reactor electroquímico y los productos se apartan después de la reacción electroquímica.

10 La generación de energía electroquímica en el caso de una central energética de combustible fósil está asociada con la generación de CO₂ y, por lo tanto, tiene una influencia considerable en el efecto invernadero. La generación de energía con base en portadores de energía renovables, por ejemplo energía eólica, solar, geotérmica o hidroeléctrica, evita esta desventaja. Sin embargo, estos portadores de energía renovable no están disponibles en la actualidad en todo momento para responder a la carga solicitada. Además, el lugar de generación de energía puede diferir del lugar donde se requiere la energía. Para compensar esta desventaja inherente al sistema, se requiere el almacenamiento, la regulación y opcionalmente también el transporte de la energía generada.

15 La energía de fuentes renovables tales como de los aerogeneradores o las plantas solares no se obtiene continuamente. La demanda y la disponibilidad no son compatibles. En estas condiciones marco no puede existir una red de corriente que se base exclusivamente en energías renovables y que no obstante sea estable. Existe la necesidad de equilibrar y de regular estas fluctuaciones con alta eficiencia por medio de sistemas económicos y eficientes en energía.

20 En muchas regiones de la tierra con baja densidad de población, por ejemplo en el Sahara, Islandia o en mar abierto ("off-shore"), existe el potencial para generar energía eléctrica de manera extremadamente eficiente a partir del viento, el sol o energía geotérmica por medio de aerogeneradores, plantas solares o estaciones de energía geotérmica debido a las condiciones marco geográficas, climáticas y geológicas. Sin embargo, hoy en día faltan procesos industriales de transporte de esta energía a regiones que tienen un alto consumo. Los sistemas de transporte tradicionales están limitados por pérdidas en la red y costes de construcción de la red. La tecnología de hidrógeno en la cual la energía eléctrica generada en el sitio se convierte en hidrógeno y a continuación se convierte en corriente en una celda de combustible tiene una eficiencia total aproximada de 20% y por esto no es atractiva ya que el transporte y la licuefacción del hidrógeno consumen una gran porción de la energía.

25 El almacenamiento de grandes cantidades de energía eléctrica es, tal como el transporte de energía eléctrica a largas distancias, un problema que hasta ahora se ha solucionado solamente de manera insatisfactoria. Para almacenar energía eléctrica, a escala industrial hasta ahora se han utilizado plantas de almacenamiento con base en bombas, en las cuales se utiliza la energía potencial de la diferencia de altura geodática del agua para conversión en corriente. Sin embargo, la construcción de tales plantas de energía de almacenamiento con base en bombas está limitada por condiciones marco geográficas y ecológicas. Las estaciones de energía de almacenamiento a presión en las cuales la compresión del aire se utiliza para almacenamiento de energía están limitadas debido a su eficiencia comparativamente baja. Otras formas de almacenamiento de energía, tales como los súper-capacitores o los volantes de inercia están dirigidos a otros mercados objetivo (almacenamiento de corto plazo). Las baterías, para las cuales se han realizado diferentes conceptos a nivel industrial, son las que más se acercan al cumplimiento de este requisito.

30 De la DE-A-2635900 se conoce una batería que comprende al menos un metal alcalino fundido en calidad de ánodo y un participante de la reacción catódica que es capaz de una reacción electroquímica reversible con el participante de la reacción anódica. El participante de la reacción catódica comprende sales de polisulfuro fundidas o una mezcla bifásica de azufre fundido y sales de polisulfuro saturadas con azufre fundido. Esta batería tiene además capas de barreras permeables al catión para el transporte de líquido entre la zona de reacción anódica y la zona de reacción catódica.

45 A partir de la DE-A-2610222 se conoce una batería compuesta por varias celdas de azufre-sodio en cuyo caso cada celda tiene 1) una sección catódica con un reactivo catódico, líquido a la temperatura de operación, 2) al menos un tubo de electrolito sólido compuesto de azufre, fósforo o selenio o sales alcalinas de estos elementos, el cual tiene un reactivo anódico, líquido a la temperatura de operación, compuesto de un metal alcalino, principalmente sodio y 3) un recipiente anódico que contiene una reserva del reactivo anódico.

50 De la EP-A-116690 se conoce la conexión de varias baterías de sodio-azufre como módulos para un sistema de almacenamiento de energía.

55 Todas estas baterías tienen en común que, como sistemas cerrados, están limitadas en su almacenamiento de energía por la cantidad de los reactivos (participantes de la reacción redox) contenidos en la batería. Esta limitación fue superada por la batería de flujo. La base de este concepto de batería se forma por electrolitos líquidos que están compuestos de solvente y de sal metálica. El volumen de acopio limitado de las baterías clásicas se incrementa por segundos recipientes secundarios de acopio que comprenden los reactivos.

De la DE-A-2927868 se conoce una batería de flujo para el almacenamiento y la liberación de energía eléctrica en una celda electroquímica que tiene un compartimiento de ánodo y un compartimiento de cátodo que están separados uno de otro por una membrana semipermeable de intercambio iónico, en cuyo caso el compartimiento del ánodo se alimenta con una solución llamada anolito, un compuesto capaz de oxidarse y que permanece esencialmente disuelto en la solución de anolito y puede reducirse nuevamente desde su forma oxidada; la solución de anolito oxidada se retira del compartimiento de anolito y se almacena la solución de anolito oxidada. Al mismo tiempo, el compartimiento de catolito se alimenta con una solución de catolito, un compuesto reducible que permanece esencialmente disuelto en el solvente de catolito y puede volver a oxidarse a partir de su forma reducida. La solución de anolito y la solución de catolito pueden almacenarse en dos recipientes correspondientes y hacerse circular por medio de bombas de circulación a través del compartimiento anódico y del compartimiento catódico. La solución de catolito puede contener, por ejemplo, bromo hexavalente y la solución de anolito puede contener bromo divalente.

De la DE-A-1771148 y de la US-A-3533848 se conoce un sistema para obtener energía eléctrica por medio de combinación electroquímica de sodio y azufre, caracterizado porque tiene un diafragma a través del cual pueden pasar iones de sodio con espacios adyacentes para sodio y azufre, un contenedor para almacenar el sodio por fuera de la celda, conductos para transportar el sodio desde el contenedor de acopio a la celda de combustible, un contenedor para almacenar el azufre por fuera de las celdas y conductos para transportar el azufre desde el contenedor de acopio a la celda. Las celdas pueden estar conectadas eléctricamente en serie, por ejemplo.

De la JP-A-2001118598 se conoce la operación de baterías de sodio-azufre que usan dos o más tanques para el sodio fundido.

De la JP-A-2002184456 se conoce la operación de una batería de sodio-azufre que usa un tanque de almacenamiento externo para azufre, el cual esté conectado de una manera fija a la batería.

En el caso de las baterías conocidas de sodio-azufre y de sus modalidades como batería de flujo, la introducción de la energía almacenada en los materiales de partida, sodio y azufre, y la descarga por reacción de sodio y azufre para formar sulfuro de sodio o polisulfuro de sodio, se acoplan tanto en tiempo como en lugar.

Por lo tanto, un objeto de la invención fue proporcionar un método de operar una estación de energía electroquímica usando como materiales de partida un metal alcalino, en particular sodio, y azufre. En una modalidad, la estación de energía electroquímica es operada suministrando sodio y azufre por separado. La energía eléctrica se genera y se produce polisulfuro de sodio. El polisulfuro de sodio se separa de la estación de energía y se recicla. En una electrólisis subsiguiente, se reutiliza el polisulfuro de sodio y vuelve a disociarse en sodio y azufre mediante consumo de energía. El método de la invención también permite llevar a cabo en una planta los pasos de proceso de generación de energía y utilización de energía con la descomposición de polisulfuro de sodio. La generación de energía y la utilización de energía pueden optimizarse en términos de rendimiento energético y de marcha de la carga. La utilización de energía puede tener lugar, por ejemplo, en lugares que tienen alta disponibilidad de energía y la generación de energía puede tener lugar en sitios de una alta demanda de energía.

La invención se refiere a un proceso para almacenar, transportar y suministrar energía electroquímica en una planta de energía electroquímica, caracterizado porque en un sitio de demanda de energía

1.) Se suministran respectivamente al menos un contenedor de acopio B1 con azufre líquido de alta pureza y un contenedor de acopio B2 con metal alcalino líquido de alta pureza,

2.) Se suministra al menos una celda electroquímica de metal alcalino/azufre, en cuyo caso ésta celda comprende respectivamente al menos los siguientes componentes:

2.1 un compartimiento de ánodo A para alojar el metal alcalino líquido

2.2 un compartimiento de cátodo K para alojar el azufre líquido, en cuyo caso

2.3 los compartimientos A y K están separados por un electrólito sólido E el cual es permeable a cationes formados por la oxidación del metal alcalino a la temperatura de operación de la celda.

2.4 electrodos para cerrar un circuito de corriente externo para la energía eléctrica generada por la reacción del metal alcalino con el azufre,

3.) Se conecta el contenedor de acopio B2 con el compartimiento de ánodo A y se conecta el contenedor de acopio BS con el compartimiento de cátodo K introduciendo metal alcalino líquido en el compartimiento de ánodo A y azufre líquido en el compartimiento de cátodo K

4.) El circuito de corriente externo se cierra lo que da lugar a una oxidación del metal alcalino, a la formación de sulfuros de metal alcalino en el compartimiento de cátodo K y al flujo de corriente eléctrica,

5.) Los sulfuros de metal alcalino formados en el compartimiento de cátodo se separan y se recogen en un contenedor de acopio B3,

5 6.) Los sulfuros de metal alcalino recogidos en el contenedor de acopio B3 se transportan hacia una segunda celda electroquímica en un lugar de alta disponibilidad de energía y se someten a electrólisis en la celda electroquímica para formar azufre y sodio de alta pureza,

7.) Al menos uno de los componentes, azufre y metal alcalino, obtenidos en el paso 6, se transporta a un lugar de demanda de energía y se alimenta a una estación de energía electroquímica configurada como generador de energía, en cuyo caso el azufre, el metal alcalino y los sulfuros de metal alcalino se almacenan respectivamente en contenedores de acopio calentados, separados.

10 La temperatura de operación de la celda electroquímica es preferiblemente de al menos 250 °C y se encuentra de manera preferente en un intervalo de 300 °C a 350 °C.

Los sulfuros de metal alcalino formados en el compartimiento del cátodo pueden comprender sulfuro de metal alcalino y/o los polisulfuros correspondientes, principalmente polisulfuros de la fórmula M_2S_x , donde x significa un número > 2, en particular polisulfuros de sodio Na_2S_x .

15 Cuando se genera potencia en el reactor de metal alcalino-azufre, el metal alcalino se oxida en el espacio del ánodo en el electrólito E, en cuyo caso los cationes de metal alcalino formados migran a través de la pared semipermeable del electrólito E hacia el espacio del cátodo y reaccionan allí con el azufre para formar sulfuros de metal alcalino.

20 Los sitios de demanda de energía son principalmente todos los sitios en los que se requiere energía y no se encuentra disponible en una medida suficiente. Los sitios que tienen una alta disponibilidad de energía son principalmente los sitios en los que se puede generar energía eléctrica de manera económica y, en particular de una manera ecológica, en cuyo caso la generación es capaz de efectuarse por medio de estaciones de energía eléctrica convencionales aunque también, en particular, por medio de energía solar, hidroeléctrica y eólica.

25 El proceso de la invención permite por lo tanto el transporte del metal alcalino, en particular sodio, y de azufre para que sean transportados por largas distancias, por ejemplo en barco, con el propósito de generar energía eléctrica en el proceso de acuerdo con la invención. De esta manera, desde el punto de vista energético es posible transportar sodio y azufre desde un lugar preferido para las energías renovables hasta un lugar de consumo que está alejado miles de kilómetros, por ejemplo, y el transporte de vuelta del polisulfuro de sodio producido para una disociación reiterada. Esto permite que se utilicen de manera dirigida fuentes de energía renovables en sitios en los que puede generarse energía en exceso. Al contrario, la energía almacenada de acuerdo con el principio de electrólisis de sodio-azufre puede transportarse a sitios donde existe una demanda correspondiente.

30 En una modalidad preferida, la estación de energía electroquímica que va a utilizarse de acuerdo con la invención se basa en celdas de un reactor que están adaptadas al uso particular en términos de cantidad y de construcción. En una modalidad preferida, se encuentra presente la celda del reactor tubular. En este caso, es posible usar celdas de electrólisis clásicas, similares a la celda de membrana en el caso de la electrólisis de cloro - metal alcalino. Sin embargo, en el sistema sodio-azufre, el electrólito sólido E, principalmente una cerámica funcional que conduce iones de sodio, separa a los reactivos líquidos. Pueden combinarse varias celdas individuales para formar módulos. Para optimizar el rendimiento, varias unidades de celdas separadas por el electrólito se conectan en paralelo. Otra geometría posible de la celda son las celdas tubulares en las que el sodio y el azufre, separados por la cerámica funcional que conduce iones de sodio, fluyen pasando uno al lado del otro. En el caso de un volumen predeterminado, es deseable optimizar la proporción de superficie/volumen del electrólito a los reactivos, independientemente de la construcción de la celda, de modo que sea posible una construcción compacta incluso en plantas grandes y la densidad de rendimiento por volumen sea tan alta como sea posible. Independientemente de la construcción, las celdas individuales, que tienen cada una un voltaje de celda de aproximadamente 2 V, están conectadas entre sí en serie o en paralelo. El nivel de voltaje establecido de esta manera está dado por la suma de los voltajes de los módulos de celda conectados en serie. La cantidad introducida de sodio y de azufre desde los contenedores de acopio a través de las celdas y de vuelta al contenedor de acopio B3 de polisulfuro de sodio se adapta a la generación de energía eléctrica. En este caso, la introducción del producto y la separación del producto de reacción pueden efectuarse de manera continua o discontinua. El metal alcalino, el azufre y el polisulfuro de metal alcalino se almacenan en contenedores de acopio separados, calentados, en particular en tanques. De acuerdo con la invención, la capacidad de la estación de energía eléctrica no tiene limitaciones. Los bloques de la estación de energía eléctrica de > 1 MW, principalmente 1 - 1.000 MW, son, por consiguiente, fácilmente posibles. El voltaje de la unidad de estación de energía puede alimentarse a la red de energía después de convertirse en corriente trifásica. La optimización del reactor electroquímico pretende una proporción tan grande como sea posible de superficie-volumen de la cerámica funcional que conduce iones de sodio al volumen de los reactivos de modo que incluso en el caso de plantas grandes sea posible una construcción compacta y el rendimiento de la potencia por volumen sea tan alto como sea posible.

5 En una modalidad preferida, el suministro y/o la descarga de la corriente eléctrica a los electrodos y hacia afuera de los electrodos se efectúa mediante una pluralidad de puntos distribuidos de manera uniforme sobre la superficie de dichos electrodos. En otra modalidad preferida, el metal alcalino líquido es sodio de alta pureza, el cual tiene preferiblemente un contenido máximo de cationes divalentes menor a 3 ppm. En otra modalidad preferida, el no metal líquido es azufre. De acuerdo con un método preferido, la celda se opera preferiblemente con el metal alcalino líquido circulando por medio de un gas inerte introducido a presión supra-atmosférica.

En una modalidad preferida, el electrólito se compone de β -óxido de aluminio o de β' -óxido de aluminio, el cual se estabiliza preferentemente, preferiblemente con MgO o Li₂O.

10 En una modalidad preferida, el azufre líquido se mezcla con un aditivo para mejorar la conductividad en el compartimiento del cátodo. Los aditivos preferidos son selenio, tetracianoetileno, grafito y negro de humo.

Ejemplos

Ejemplo 1:

A) Generación de energía

Aparatos

15 Se empleó el aparato de laboratorio mostrado como un diagrama de flujo en la figura 1.

El aparato se mantuvo a 300 °C por medio de cintas calefactoras eléctricas y un aislamiento térmico correspondiente.

El aparato tiene 3 contenedores de acopio B1, B2, cada uno con un volumen utilizable de 2,5 litros y B3 con un volumen utilizable de 4 litros.

20 B1 sirve para alojar azufre líquido, B2 para alojar sodio y B3 para alojar el azufre y el polisulfuro formado proveniente de B2. C1 es la celda de electrólisis. A través de las válvulas pueden introducirse nitrógeno en las posiciones marcadas con N₂ al aparato. En los sitios marcados con SV se encuentran las válvulas de seguridad. Los instrumentos de medida están en las posiciones marcadas para medir el caudal (FI), la presión (PI), el nivel de llenado (LI) y la temperatura (TI).

25 Los contenedores tienen una abertura de cierre rápido en la tapa para introducir el sólido. El reactor de electrólisis C1, el cual está dividido por un electrólito cerámico en estado sólido que conduce iones (200 cm², 2 mm de espesor), está conectado por medio de tubería fija que tiene válvulas de cierre con estos 3 contenedores de acopio.

30 Todos los componentes de construcción están compuestos de acero inoxidable. Para evitar cortocircuitos, los conductos y las partes del aparato que tienen polaridades diferentes se mantienen eléctricamente aparte por medio de aislamiento eléctrico adecuado.

La parte de la celda que conduce azufre y los conductos y contenedores B1 y B3 conectados a la misma tienen una polaridad positiva. La parte de la celda que conduce sodio y los conductos y el contenedor B2 conectados a la misma tienen una polaridad negativa.

Los puntos de medición se configuran preferiblemente para:

- 35
- la temperatura y la presión en los contenedores B1, B2, B3 y el reactor de electrólisis C1,
 - el nivel de llenado en los contenedores B1, B2, B3
 - el caudal del gas de enjuague en los contenedores B1, B2, B3 y en el reactor de electrólisis C1,
 - voltaje de la celda y corriente de electrólisis del reactor de electrólisis C1.

Generación de energía electroquímica

40 En el contenedor B1 se introdujo azufre como un polvo con un aditivo conductor compuesto de 1% de selenio y tetracianoetileno y allí se fundió bajo gas inerte.

En el contenedor B2 se introdujo sodio altamente puro y allí se fundió bajo gas inerte.

El espacio de electrodo con polaridad negativa del reactor de electrólisis se llenó hasta rebosar con sodio líquido. El espacio de electrodo con polaridad positiva del reactor de electrólisis se llenó hasta rebosar con azufre líquido.

Cuando ocurre el rebosamiento, la corriente de nitrógeno que fluye de B1 a B3 empuja el azufre (más tarde polisulfuro) del reactor hacia el contenedor B3. Los niveles de llenado de los contenedores se corrigieron luego mediante introducción de más sulfuro. Los contenedores B1 y B2 se llenaron en 80% antes de comenzar la generación de energía electroquímica, el contenedor B3 se llenó en 10 %.

- 5 Antes de encender la electrólisis, se cerró la válvula de fondo del contenedor B1 (azufre) y se abrió la válvula de fondo del contenedor B2 (sodio), la cual estaba provista con un orificio regulador, y la válvula de sodio se cierra en la desviación (bypass)

- 10 Del reactor electroquímico se sacó una corriente de electrólisis de 0,1 a 40 A conectando una resistencia eléctrica variable entre una polaridad positiva y una polaridad negativa. El potencial de reacción electroquímica se determinó de tiempo en tiempo, sin corriente, con los terminales abiertos,

Cuando el potencial de reacción electroquímica hubo caído por debajo de 2,00 voltios, la válvula del fondo del contenedor B1 se abrió manualmente y se alimentó discontinuamente el azufre líquido al reactor C1. El espacio del sodio en el reactor de electrólisis se mantuvo lleno mediante afluencia automática desde el contenedor de acopio B2.

- 15 En el transcurso del experimento, los niveles de llenado en los contenedores de acopio B1 y B2 se redujeron mientras que se incrementaba el nivel de llenado en B3.

Durante el experimento que corrió por 100 horas, se hicieron reaccionar 2000 g de sodio metálico y 4400 g de azufre. En este caso, en total se hicieron pasar 2330 Ah de carga eléctrica. El voltaje promedio de la celda fue de 1,91 voltios. El análisis del producto recogido en B3 correspondió a la composición $\text{Na}_2\text{S}_{2,9}$.

- 20 B) Electrólisis de polisulfuro

El aparato de electrólisis correspondió a la configuración del Ejemplo A) para la generación de energía. Se colocaron 6400 g de polisulfuro de sodio de la composición $\text{Na}_2\text{S}_{2,9}$ en el contenedor B3. La válvula de fondo del contenedor B1 (azufre) se cerró y la válvula de fondo, provista con un orificio regulador, del contenedor B2 (sodio) se abrió y la válvula de sodio se cerró en la desviación (bypass).

- 25 Se suministró una corriente de electrólisis desde 0,1 hasta 40 A, en promedio 20 A, al reactor electroquímico encendiendo un aparato de electrólisis eléctrico regulable, conectado entre una polaridad positiva y una polaridad negativa. El potencial de reacción electroquímica se determinó de tiempo en tiempo, en ausencia de corriente, con los terminales abiertos.

- 30 Cuando el potencial de la reacción electroquímica hubo aumentado por encima del valor de 2,07 voltios, la válvula de fondo del contenedor B3 se abrió manualmente y se alimentó continuamente polisulfuro líquido al reactor C1. El sodio recogido en el espacio de sodio del reactor de electrólisis fluyó de vuelta automáticamente hacia el contenedor de acopio B2.

En el transcurso del experimento, los niveles de llenado en los reservorios B1 y B2 se incrementaron mientras que disminuía el nivel de llenado en B3.

- 35 Durante el experimento que corrió por 100 horas, se produjeron 2000 g de sodio metálico y 4400 g de azufre a partir de 6400 g de polisulfuro. Durante este tiempo se introdujo un total de 2330 Ah de carga eléctrica. El voltaje promedio de la celda fue de 2,25 voltios.

Ciclos de los experimentos

- 40 Los experimentos con la secuencia de generación de energía electroquímica y consumo de energía electroquímica por medio de electrólisis de polisulfuro de sodio se repitieron 10 veces sin haber observado un cambio en el comportamiento de reacción.

Ejemplo 2:

2.1 Estación de energía

- 45 Se diseñó una estación de energía con almacenamiento de 1000 MW, la cual tiene una capacidad de almacenamiento para 50 horas de carga plena. El diagrama de flujo presentado en la figura 2 muestra esquemáticamente esta estación de energía.

Todos los aparatos y tuberías que conducen el producto se mantienen a 300 °C por medio de calefacción eléctrica adicional y aislamiento térmico correspondiente. Hay tres tanques de acopio, B1 y B2 con un volumen cada uno de 22000 m³ y otro tanque B3 con 45.000 m³. Los contenedores se llenan con sodio líquido (B2) y azufre líquido (B1)

desde barcos tanqueros. A manera de ejemplo, hay tres bloques de reactor de electrólisis C1, C2 y C3, cada uno con una potencia eléctrica nominal de 334 MW. Estos bloques del reactor están compuestos de reactores cerámicos modulares que tienen electrolitos, en estado sólido, que conducen iones.

5 Una estación de energía de almacenamiento de 1000 MW tiene un volumen total de reactor de 5000 m³ y una superficie de electrodos total de 500000 m². A los reactores individuales se suministra sodio y azufre por medio de un sistema distribuidor con potenciales separados. El polisulfuro formado en la reacción se recoge con potenciales separados y se alimenta al tanque B3.

10 Con el fin de evitar un cortocircuito, los conductos y las partes del aparato que tienen diferentes polaridades se mantienen eléctricamente separados por medio de aislamiento eléctrico adecuado. De esta manera, se separa eléctricamente de manera preferida el contenedor de acopio BA de la celda por medio de una separación de potencial.

La parte conductora de azufre del reactor de electrólisis tiene una polaridad positiva. La parte conductora de sodio del reactor de electrólisis tiene una polaridad negativa.

2.2 Generación de energía electroquímica

15 La planta correspondiente básicamente a la estructura descrita en 2.1) se utiliza para almacenamiento suministrando corriente en un sitio con exceso de energía.

El potencial de reacción electroquímica se mantiene a 2,00 voltios por celda individual dosificando azufre de manera controlada. Se logra un voltaje total, del lado de la corriente directa, de 1000 V y un total de corriente por bloque del reactor de 334 kA al conectar eléctricamente las celdas individuales en serie y en paralelo.

20 La corriente directa se convierte en corriente alterna por medio de inversores controlados. Luego, la corriente alterna se eleva a alta tensión, a la tensión de la red, por medio de los transformadores de corriente alterna.

Electrólisis de polisulfuro de sodio

25 Encendiendo los rectificadores regulados puede utilizarse la energía de la red en las celdas de electrólisis. En esto, el polisulfuro se alimenta a los reactores y se obtienen sodio y azufre. Los tanques correspondientes se llenan y se vacían.

El valor de las corrientes directas es tan grande como en el caso de la generación de energía. El voltaje de carga es aproximadamente 0,2 más alto que el voltaje de descarga en la generación de energía.

Ciclos de carga

El sistema es estable a largo plazo y estable a los ciclos.

30 Potencial de impedimento de CO₂

35 Si se compara la estación de energía de almacenamiento del ejemplo 2 con un estación de energía convencional de hulla, entonces a un rendimiento nominal de 700 MW resulta un tiempo de corridas de 71 horas hasta una equivalencia de energía (= 50 GWh). Para la generación de 50 GWh se requieren alrededor de 16 180 toneladas métricas de hulla a una eficiencia de 38% y un consumo específico de carbón de 323g/kWh. Esto corresponde a 48 540 toneladas métricas de CO₂ que se ahorran por ciclo de generación de energía por parte de la estación de energía de almacenamiento electroquímico, siempre que la energía almacenada se suministre exclusivamente de fuentes de energía renovables.

40 Incluso el transporte de reactivos por distancias de varios miles de kilómetros tiene sentido. De esta manera, el sodio y el azufre pueden producirse en sitios que tienen una alta disponibilidad de energía y transportarse de una manera dirigida a sitios que tienen una alta demanda de energía. Por ejemplo, los reactivos pueden producirse mediante suministro de energía fotovoltaica en el norte de África y después enviarse por mar a un puerto. A una distancia de transporte de 3000 km y un consumo específico de aceite de un tanquero oceánico de 1,6 gramos de aceite pesado/tonelada de cargamento/kilómetro, el consumo de aceite pesado es de 244 toneladas métricas para una carga adicional de 50 000 twd. A una eficiencia cinética del motor de combustión interna de 25%, esto corresponde

45 un consumo de energía de 684 Mwh. Si a los 50 000 twd de sodio y azufre se asigna un contenido de energía específico conservador de 123 Wh/kg, la carga adicional total corresponde a un contenido de energía de 6241 MWh. Por consiguiente, solamente el 11% de la energía almacenada originalmente en los reactivos ha sido consumido en transporte después de una distancia de transporte de 3000 km.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para almacenar, transportar y suministrar energía electroquímica utilizando un reactor electroquímico con metal alcalino y azufre en calidad de reactivos en un estación de energía electroquímica, caracterizado porque en un lugar de demanda de energía
- 5 1.) Se suministran respectivamente al menos un contenedor de acopio B1 con azufre líquido de alta pureza y un contenedor de acopio B2 con metal alcalino líquido de alta pureza
- 2.) Se suministra al menos un reactor electroquímico de metal alcalino/azufre, en cuyo caso este reactor comprende al menos los siguientes componentes:
- 2.1 un compartimiento A con polaridad negativa para alojar metal alcalino líquido
- 10 2.2 un compartimiento K con polaridad positiva para el alojamiento de azufre líquido, en cuyo caso
- 2.3 los compartimientos A y K están separados por un electrolito sólido E, el cual es permeable a los cationes formados por la oxidación del metal alcalino a la temperatura de operación de la celda,
- 2.4 electrodos para cerrar un circuito de corriente externo para la corriente eléctrica generada por la reacción del metal alcalino con el azufre
- 15 3.) Se conecta el contenedor de acopio B2 con el compartimiento A que tiene polaridad negativa y se conecta el contenedor de acopio B1 con el compartimiento K que tiene polaridad positiva introduciendo metal alcalino líquido en el compartimiento A de polaridad negativa y azufre líquido en el compartimiento K de polaridad positiva
- 4.) Se cierra el circuito de corriente externo mientras se oxida el metal alcalino y se forman sulfuros de metal alcalino en el compartimiento del cátodo K y se genera flujo de corriente,
- 20 5.) Se retiran los sulfuros de metal alcalino formados en el compartimiento del cátodo y se recogen en un contenedor de acopio B3,
- 6.) Se transportan los sulfuros de metal alcalino recogidos en el contenedor de acopio B3 hacia una segunda celda electroquímica en un sitio de alta disponibilidad de energía y se someten electrólisis en la celda electroquímica con la formación de azufre y metal alcalino, principalmente sodio de alta pureza,
- 25 7.) Se transporta al menos uno de los componentes obtenidos en el paso 6, azufre y metal alcalino, a un lugar de demanda de energía y se suministra a una estación de energía eléctrica de metal alcalino-azufre configurada como un generador de energía, en cuyo caso el azufre, el metal alcalino y los sulfuros de metal alcalino se almacenan respectivamente en contenedores de acopio separados, calentados.
- 30 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque el suministro y/o la descarga de la energía eléctrica a los electrodos y desde los electrodos se efectúa por medio de una pluralidad de puntos distribuidos uniformemente sobre la superficie de los mencionados electrodos.
3. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal alcalino líquido es sodio de alta pureza.
- 35 4. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenedor de acopio B2 está separado eléctricamente de la celda por medio de una separación de potenciales.
5. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal alcalino líquido-metal se hace circular con ayuda de un gas inerte introducido bajo presión supra-atmosférica.
6. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el compartimiento del cátodo se encuentran contenidos el azufre líquido y el polisulfuro de sodio.
- 40 7. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el compartimiento de cátodo se encuentran contenidos azufre líquido y polisulfuro de sodio líquido.
8. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en calidad de electrolito E se utiliza β -óxido de aluminio o β'' -óxido de aluminio, que pueden estabilizarse opcionalmente, preferiblemente con MgO o Li₂O.
- 45 9. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mantiene una temperatura de operación de al menos 300 °C.

10. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el compartimiento del cátodo se utiliza un aditivo de conductividad.
11. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la celda se presenta como reactor tubular.
- 5 12. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el metal alcalino líquido es sodio de alta pureza con un contenido máximo de cationes divalentes menor a 3 ppm.
13. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polisulfuro de metal alcalino formado durante la descarga se introduce en al menos un contenedor de acopio, este contenedor de acopio se desacopla de la planta utilizada para la descarga y el suministro de corriente eléctrica y en un lugar separado espacialmente, en una segunda celda, el polisulfuro de metal alcalino se disocia en metal alcalino y azufre, en cuyo caso la segunda celda puede corresponder en términos de construcción a la primera celda.
- 10 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la corriente requerida para la electrólisis del polisulfuro de sodio se genera en un lugar espacialmente separado por medio de estaciones de energía solar, eólica, hidráulica o geotérmica.

FIG.1

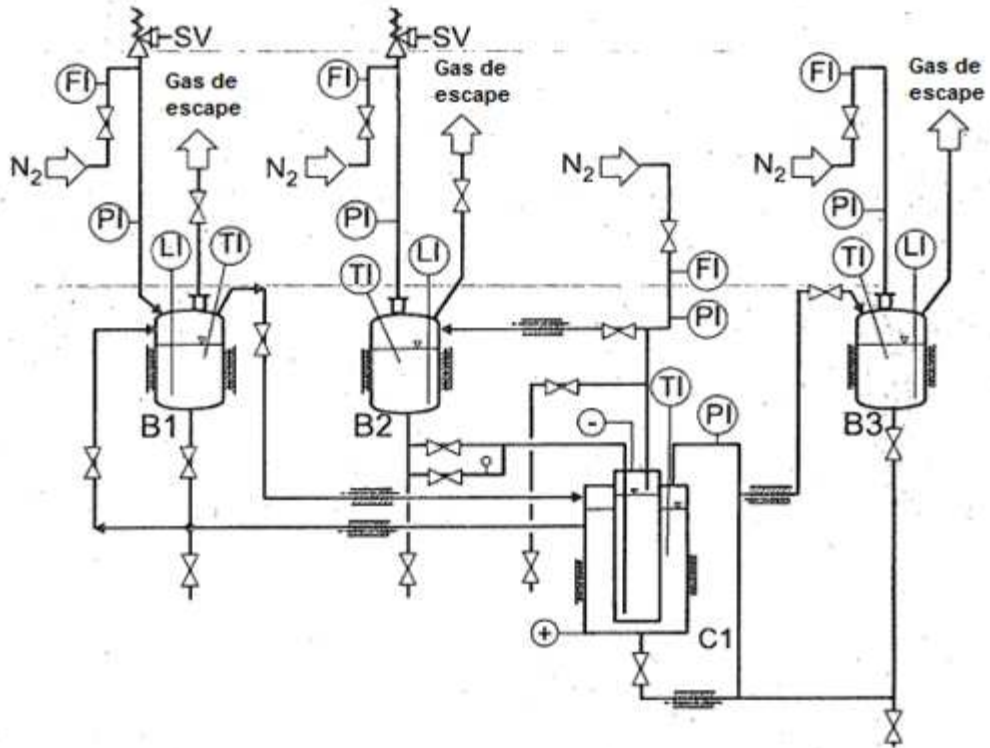


FIG.2

