

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 327**

21 Número de solicitud: 201401010

51 Int. Cl.:

**F03G 6/06** (2006.01)  
**F28D 20/00** (2006.01)  
**F24J 2/07** (2006.01)  
**B01J 19/12** (2006.01)  
**F24J 1/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**15.12.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**16.06.2016**

Fecha de la concesión:

**21.03.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**28.03.2017**

73 Titular/es:

**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.**  
**(100.0%)**  
**C/ Energía Solar, 1 - Campus Palmas Altas**  
**41014 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**CABEZA FABRA, Luisa Fernanda;**  
**FERNÁNDEZ RENNA, Ana Inés;**  
**FONTANET BADÍA, Xavier;**  
**CHIMENOS RIBERA, Josep María;**  
**PRIETO RÍOS, Cristina y**  
**ALGUACIL CUBERO, María**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

54 Título: **Planta de potencia con almacenamiento termoquímico y su método de funcionamiento**

57 Resumen:

Planta de potencia con almacenamiento termoquímico y su método de funcionamiento.

Planta de potencia con almacenamiento termoquímico basado en un mecanismo de reacciones consecutivas que tienen lugar en un ciclo semi-cerrado. La planta incluye al menos un receptor solar (1), un campo de heliostatos (2), dos reactores exotérmicos (6, 4) configurados para intercambiar energía térmica con el fluido de trabajo de la planta, tanques de almacenamiento sustancia química (3, 5, 7) para poder utilizarlos cuando se requieran y un bloque de potencia (8) configurado para producir electricidad a partir del fluido de trabajo de la planta. La presente invención también se refiere al método de funcionamiento de la planta que permite obtener electricidad.

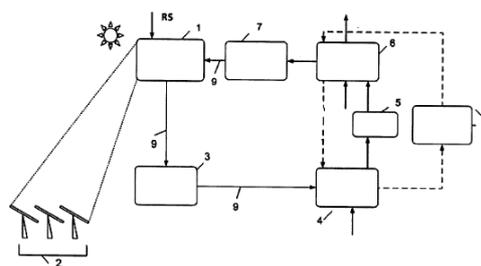


Figura 1

ES 2 574 327 B1

## DESCRIPCIÓN

**PLANTA DE POTENCIA CON ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO Y SU MÉTODO DE FUNCIONAMIENTO**5 **Sector técnico de la invención**

La presente invención se refiere a una planta de potencia termosolar integrada con un sistema de almacenamiento termoquímico (TESS, de sus siglas en inglés, "Thermochemical Energy Storage System") basado en un mecanismo de reacciones consecutivas en un ciclo semi-cerrado, en el que puede haber consumo de reactivos secundarios.

10 **Antecedentes de la invención**

Los antecedentes de almacenamiento de las plantas termosolares están basados, generalmente, en el uso de sales fundidas a media y alta temperatura, en almacenamiento directo de vapor saturado y en almacenamiento indirecto de vapor en materiales con cambio de fase (PCM, de sus siglas en inglés "phase-change material" ). En particular, los antecedentes de almacenamiento termoquímico descritos en el estado del arte se basan fundamentalmente en reacciones de reducción-oxidación (en adelante, redox) reversibles para temperaturas superiores a 500°C, donde los reactantes han de ser fáciles de almacenar y baratos. Los primeros limitan la tecnología termosolar económicamente, puesto que se tiende a instalar una planta de mayor eficiencia y de menos coste. El almacenamiento termoquímico actual también limita bastante la viabilidad económica de la tecnología, principalmente debido al bajo nivel de conversión y baja reversibilidad demostrada experimentalmente de estas reacciones junto con su baja estabilidad y durabilidad a lo largo de la vida útil. Esta invención propone prescindir de las reacciones exclusivamente reversibles y buscar una alternativa basada en un conjunto de reacciones que permitan regenerar los reactivos y así controlar el consumo de éstos al tiempo que mejoran la densidad energética, ya que los sólidos (estado de los reactivos principales de las reacciones empleadas en la presente invención) permiten almacenar más cantidad de energía para igual volumen con respecto a los materiales empleados en el estado de la técnica que son líquidos.

A continuación, se explican brevemente algunos de los ciclos planteados en el estado del arte. Son ciclos de sulfuros y metales óxidos.

30 **1. Ciclo de sulfuro**

Se encuentra descrito, por ejemplo, en los siguientes documentos:

General Atomics; DLR, "Sulfur Based Thermochemical Heat Storage for Baseload Concentrating Power," General Atomics, 2011 y B. Wong, L. Brown, R. Buckingham, D. Thomey, M. Roeb and C. Sattler, "Sulfur based thermochemical energy storage for concentrated solar power"

35

El ciclo que plantea General Atomics es comercialmente viable ya que emplea sustancias químicas baratas y estables para su almacenamiento. Este proyecto se ha desarrollado dentro del programa SunShot, cuyo objetivo principal es alcanzar 0,06 USD/kWh en 2015. Los puntos a mejorar para alcanzarlo son: diseño de un ciclo Brayton para trabajar bajo las condiciones severas de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, maximizar la selectividad en la generación del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, incrementar el grado de conversión y así reducir el volumen de almacenamiento y por tanto los costes. Las reacciones propuestas son reacciones líquido-gas, cuyo control cinético se lleva a cabo con catalizadores metálicos.

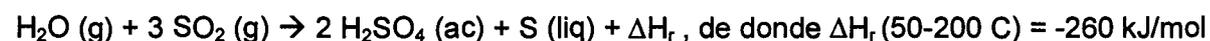
Además de los equipos descritos en el artículo, se requieren de equipos de desorción y absorción para la separación de los componentes (equipos de separación líquido-gas, y líquido-líquido) los cuales necesitan un aporte de energía adicional.

El proceso consiste en dos etapas; carga (evaporación y descomposición) y descarga (combustión).

Carga: tiene lugar en un sistema formado por tres reactores; el primero de ellos es el reactor solar donde tiene lugar una reacción endotérmica a alta temperatura, el segundo reactor donde tiene lugar la descomposición en otra reacción endotérmica a mayor temperatura que la anterior y que se desarrolla a presión. La conversión de la reacción incrementa con la temperatura, alcanzando valores del 80% a 850 °C. Y por último, en el tercer reactor tiene lugar una separación de los productos a baja temperatura. Por un lado se obtiene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y por otro S (azufre) líquido.

Descarga: Consiste en una reacción exotérmica donde el S combustiona a altas temperaturas (1200 °C).

Las reacciones del ciclo son las siguientes:



El candidato adecuado para el sistema de almacenamiento termoquímico debe ser capaz de resistir múltiples ciclos de carga y descarga térmica con mínima degradación. Es decir, debe ser capaz de oxidarse, reducirse y re-oxidarse sin muchas pérdidas o resistencia. Además de ser un material abundante y barato. Al igual que en el ciclo anterior, el objetivo es alcanzar 0,06 USD/kWh y trabajar por encima de los 600 °C. Las reacciones más estudiadas son las de óxidos de manganeso y de calcio.

2. Ciclo de calcio CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>

Este ciclo se encuentra descrito, por ejemplo, en los documentos:

A. Meier, E. Bonaldi, G.M. Celia, W. Lipinski and D. Wuillemin, "Solar chemical reactor technology for industrial production of lime", Solar Energy, vol. 80, 8 August 2005. y

F. Schaubé, A. Wöner and H. Müller-Steinhagen, "High Temperature heat storage using gas-solid reactions", in Effstock 2009, Stockholm, 2009.

5 Este ciclo es atractivo por la simplicidad, el uso de sustancias químicas abundantes y baratas ya que está basado sólo en la cal viva (CaO) y agua. Sin embargo, no está demostrada su reciclabilidad (limitando la viabilidad económica de la tecnología). El sistema está formado por un reactor sin transporte de sólidos y es integrado en el ciclo de potencia utilizando un lazo de fluido de transferencia de calor (HTF de sus siglas en inglés "heat transfer fluid").

10 La reacción reversible de este ciclo es;



### 3. Ciclo de manganeso ( $\text{Mn}_x\text{O}_y$ )

Este ciclo se describe en el documento: General Atomics, German Aerospace Center, "Thermochemical heat storage for concentrated solar power based on multivalent metal oxides",  
15 2011.

Las cuatro formas estables del óxido de manganeso a temperatura ambiente son; MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este tipo de ciclos tiene como principal problema el bajo grado de reversibilidad después del primer ciclo, aunque experimentalmente, ya se han alcanzado valores de hasta 24% tras varios ciclos. Actualmente, se sigue trabajando en la mejora de la reversibilidad mezclando  
20 estos óxidos con otros, por ejemplo con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las principales ventajas de este ciclo son que es fácil de operar porque ambas reacciones tienen lugar a temperaturas similares y los reactantes son baratos.

La reacción para el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es:



25 Por otro lado, también se ha estudiado ciclos de óxido de cobalto, siendo estos cuatro veces más eficientes que los ciclos de manganeso pero son mucho más caros.

Otros documentos del estado del arte son los siguientes: US4421734 que también divulga el ciclo del ácido sulfúrico-azufre para almacenamiento térmico, y US2011/0100356 A1 que se basa en una reacción reversible para almacenamiento térmico.

30 La presente invención se propone como una alternativa a los métodos de almacenamiento térmico utilizados hasta ahora en plantas solares de potencia, tratando de solucionar los inconvenientes que los métodos conocidos presentan, buscando una alta conversión, ciclabilidad y durabilidad de las sustancias químicas utilizadas en el sistema de almacenamiento térmico. De esta manera, la invención asegura además la regeneración de los reactivos principales con reacciones  
35 complementarias y eliminar el consumo masivo de los mismos.

**Descripción de la invención**

Este invención propone una novedosa configuración de planta de potencia empleando como sistema de almacenamiento un sistema termoquímico basado en un mecanismo de reacciones consecutivas en un ciclo semi-cerrado para la producción de energía a partir de una fuente externa (energía solar).

Se define como ciclo semi-cerrado porque puede haber consumo de reactivos secundarios, por ejemplo, consumo de aire (u oxígeno) y agua.

Este sistema de almacenamiento termoquímico se caracteriza principalmente por comprender un ciclo de reacciones de carga/descarga donde una de las reacciones permite la regeneración de los reactivos principales.

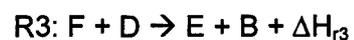
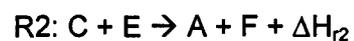
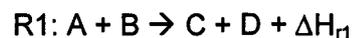
El ciclo de las reacciones se fundamenta en un conjunto de reacciones en cascada. Esta consecución de reacciones permite regenerar los reactivos principales con las propias reacciones del ciclo, de manera que se asegura la recuperación de los reactivos sin los problemas de baja reversibilidad y baja ciclabilidad por la degradación de las sustancias químicas como ocurre en los sistemas del estado de la técnica en el que se emplean reacciones reversibles.

Para el almacenamiento termoquímico se busca garantizar 10.000 ciclos aproximadamente durante la vida útil de la planta.

Con la cascada de reacciones que se plantea en esta invención, además de buscar alta conversión, ciclabilidad y durabilidad de las sustancias químicas, este sistema trata de conseguir que el balance neto de calor de reacción del conjunto de las reacciones sea positivo, es decir, se genere un calor de reacción para llevar al fluido del ciclo de potencia bien sea vapor sobrecalentado, supercrítico de vapor (en adelante, sH<sub>2</sub>O) o supercrítico de CO<sub>2</sub> (en adelante, sCO<sub>2</sub>) hasta las condiciones nominales de operación. Esto permite alcanzar valores de densidad energética del conjunto de las reacciones superiores a los de los actuales sistemas de almacenamiento en plantas comerciales. Esta densidad es la suma del calor de reacción más el calor sensible obtenido a partir del enfriamiento de los reactivos.

Las principales ventajas de este sistema son: mejora la ciclabilidad de las sustancias químicas, permite mejorar la gestionabilidad de la planta en función de la demanda y controlar las reacciones ante perturbaciones en la radiación solar como puede ser la aparición de nubes y por otro lado reducir los costes asociados al sistema de almacenamiento debido a la alta densidad energética haciendo por tanto, más competitiva la tecnología termosolar.

Respecto al ciclo de las reacciones que pueden darse, el esquema general es el siguiente,



siendo, la reacción del tipo R3 opcional. Las reacciones R2 y R3 son reacciones exotérmicas sin embargo R1 puede ser exotérmica o endotérmica mientras se cumpla que el calor de reacción global es  $\Delta H_r = \sum \Delta H_{ri} < 0$ .

En el que el compuesto A además de participar como reactivo de la reacción opcionalmente se emplea como medio caloportador, es decir como medio que directamente o indirectamente va a intercambiar calor con el fluido de operación de la turbina.

Además se aprovecha el calor sensible de los reactivos utilizados en los reactores exotérmicos que también son intercambiadores (son reactores-intercambiadores).

Los componentes principales de esta planta que permiten llevar a cabo un ciclo semi-cerrado de almacenamiento termoquímico basado en reacciones en cascada, son los siguientes:

- al menos un receptor solar configurado para calentar una sustancia química
- uno o varios elementos de concentración solar para dirigir la radiación solar hacia el receptor y calentar la sustancia química, preferentemente un campo de heliostatos
- un tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a alta temperatura configurado para almacenar sustancias químicas procedentes de un receptor solar,
- dos reactores exotérmicos-intercambiadores configurados para llevar a cabo reacciones exotérmicas a partir del material procedente del tanque de almacenamiento a alta temperatura y estando configurados para transferir el calor producido en las reacciones exotérmicas al fluido de trabajo del bloque de potencia
- tanque de almacenamiento de reactivos situado entre los dos reactores exotérmicos
- un tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a baja temperatura configurado para almacenar una sustancia química resultante de la primera o de la segunda reacción exotérmica
- una línea de transporte que conecta los diferentes elementos que conforman la planta
- un bloque de potencia configurado para producir electricidad a partir del fluido de trabajo de la planta.

La planta puede contener además un reactor endotérmico y receptores solares adicionales para la regeneración de algún reactivo.

Adicionalmente la planta puede también contener un intercambiador situado entre un reactor exotérmico y un tanque de almacenamiento a baja temperatura diseñado para intercambiar calor entre la sustancia química obtenida en la primera reacción exotérmica y el fluido de trabajo y como consecuencia de ello bajar la temperatura de la sustancia química para adecuarla a la idónea para la siguiente reacción.

En la planta de la presente invención, los reactores se encuentran físicamente separados de los receptores solares, siendo el aporte solar únicamente destinado a estos últimos para aumento de la temperatura de los reactivos, lo que permite aumentar el control del sistema, evitando que las

reacciones se vean afectadas por las discontinuidades propias de la radiación solar, como son la variación de la radiación solar directa por la hora y día del año, así como la existencia de transitorios (nubes).

**Breve descripción de los dibujos**

5 Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de la invención, se acompañan unas figuras donde con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La figura 1 muestra el esquema general de la planta de potencia que se propone en esta invención.

10 La figura 2 muestra el esquema de la planta según una primera realización preferente de la invención configurada para llevar a cabo el ciclo  $FeCl_3-Fe_2O_3$  para almacenamiento termoquímico

La figura 3 muestra el esquema de la planta según una segunda realización preferente de la invención configurada para llevar a cabo el ciclo  $Fe_3O_4-FeO$  para almacenamiento termoquímico

Las referencias que aparecen en dichas figuras son las siguientes:

15 1 y 1'.- Receptores solares

2.- Campo de heliostatos

3.- Tanque de almacenamiento de sustancias químicas a alta temperatura

4.- Primer reactor exotérmico-intercambiador

5.- Tanque de almacenamiento de reactivos intermedios

20 6.- Segundo reactor exotérmico-intercambiador

7.- Tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a baja temperatura

8.- Bloque de potencia

9.- Línea de transporte de las sustancia químicas

10.- Intercambiador de calor

25 11.- Reactor endotérmico

12.- Tanque de almacenamiento de las sustancia químicas a media temperatura

RS y RS'.- Línea de entrada de reactivos secundarios

PS y PS'.- Línea de salida de productos secundarios

**Descripción de una realización preferida**

30 A continuación se describe de manera detallada la invención en base a las figuras presentadas.

En la figura 1 se muestra un esquema general de la planta de potencia de la presente invención para producir electricidad en el bloque de potencia a partir de un fluido de trabajo (vapor sobrecalentado,  $sH_2O$  o  $sCO_2$ ). Esta planta está configurada para llevar a cabo un almacenamiento termoquímico basado en reacciones en cascada. La planta incluye al menos los

35 siguientes elementos:

- al menos un receptor solar (1) configurado para calentar una sustancia química C
- un campo de heliostatos (2) configurados para dirigir la radiación solar hacia el receptor (1) y calentar la sustancia química C,
- un tanque de almacenamiento de las sustancia químicas a alta temperatura (3) configurado para almacenar la sustancia química C procedente del receptor solar (1),
- un primer reactor-intercambiador exotérmico (4) configurado para llevar a cabo una primera reacción exotérmica del tipo R2 a partir de la sustancia química C procedente del tanque de almacenamiento a alta temperatura (3) y estando diseñado dicho primer reactor intercambiador exotérmico (4) para transferir el calor producido en la reacción exotérmica al fluido de trabajo de la planta, estando provisto dicho reactor- intercambiador (4) de una línea de entrada de reactivos secundarios,
- un segundo reactor- intercambiador exotérmico (6) configurado para llevar a cabo una segunda reacción exotérmica del tipo R1 o R3 donde se regeneran los reactivos principales y para transferir el calor producido en la reacción exotérmica al fluido de trabajo de la planta, estando provisto dicho reactor- intercambiador (6) de una línea de entrada de reactivos secundarios,
- tanque de almacenamiento de reactivos (5) situado entre los dos reactores- intercambiadores exotérmicos (4 y 6) configurado para almacenar una sustancia química ( A o F ) resultante de la primera reacción exotérmica que es, a su vez, un reactivo de la segunda reacción exotérmica,
- un tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a baja temperatura (7) configurado para almacenar una sustancia química resultante de la primera o de la segunda reacción exotérmica (C o A)
- Un bloque de potencia (8) configurado para producir electricidad a partir del fluido de trabajo de la planta.

Los distintos elementos que conforman la planta están conectados entre sí mediante una línea de transporte de las sustancia químicas (9). Así, la línea de transporte (9) que conecta el receptor solar (1) al tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a alta temperatura (3), éste al primer reactor- intercambiador exotérmico (4), el primer reactor intercambiador- exotérmico (4) al segundo reactor intercambiador exotérmico (6) a través del tanque (5), un reactor intercambiador exotérmico (4,6) con el tanque de almacenamiento de las sustancias química a baja temperatura (7) y éste con un receptor solar.

Los reactores- intercambiadores exotérmicos (4 y 6) pueden comprender al menos una línea de salida de productos secundarios.

A modo de aclaración, el tanque de almacenamiento de las sustancia químicas a alta temperatura (3) hace referencia al tanque donde se almacena la sustancia química (C) o sustancia química que ha sido previamente calentada en un receptor solar y que se encuentra a una temperatura

entre 500-900 °C. El término "reactor -intercambiador" (referencias 4 y 6) utilizado en esta memoria se refiere a un reactor en el que tiene lugar una reacción química y que además está configurado para transferir calor al fluido de trabajo del bloque de potencia (8) para la producción final de electricidad (en las figuras se representa con línea discontinua el recorrido del fluido de trabajo de la planta de potencia). El tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a baja temperatura (7) entre 200 y 500 °C es el tanque donde se almacenan las sustancias químicas obtenidas en las reacciones exotérmicas. El tanque de almacenamiento de sustancias químicas a media temperatura (12), entre 500 y 750 °C, es el tanque donde se almacenan las sustancias químicas obtenidos en una reacción endotérmica.

Los reactivos secundarios son aquéllos que se introducen en el ciclo desde fuera para efectuar alguna de las reacciones químicas.

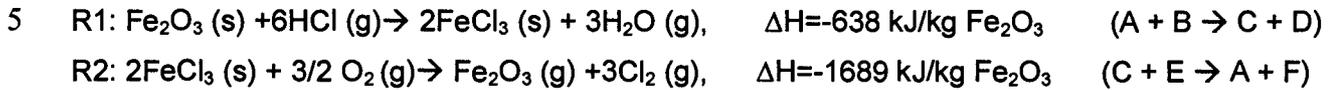
Los productos secundarios son aquellas sustancias químicas obtenidas en una reacción química y que se desechan sin entrar a formar parte del ciclo termoquímico.

El método de funcionamiento general de la planta descrita en la presente invención comprende al menos las siguientes etapas:

- dirección de la radiación solar al receptor solar (1),
- calentamiento de una sustancia química C en el receptor solar (1) con la energía solar,
- realización de una primera reacción exotérmica del tipo R2 en un primer reactor exotérmico (4) entre la sustancia química C calentada en el receptor solar (1) y un primer reactivo secundario E,
- transferencia de la energía producida en la primera reacción exotérmica al fluido trabajo de la planta para calentar dicho fluido de trabajo,
- realización de una segunda reacción exotérmica del tipo R1 o R3 entre al menos una sustancia química obtenida en la primera reacción exotérmica y un segundo reactivo secundario,
- transferencia de la energía producida en el segundo reactor intercambiador exotérmico (6) al fluido de trabajo para calentar dicho fluido de trabajo,
- transporte de uno de las sustancias químicas obtenidas en la primera o segunda reacción exotérmica (A o C) a un tanque de almacenamiento a baja temperatura (7),
- conducción del fluido de trabajo calentado al bloque de potencia (8) para la generación de electricidad,
- transporte de una sustancia química almacenada en el tanque de almacenamiento a baja temperatura a un receptor solar (1 o 1').

Opcionalmente, la sustancia química obtenida en la primera reacción exotérmica que va a ser uno de los reactivos de la segunda reacción exotérmica, se almacena temporalmente en un tanque de reactivos (5).

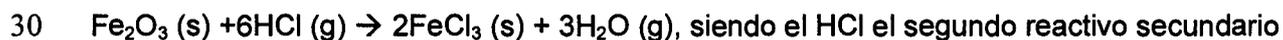
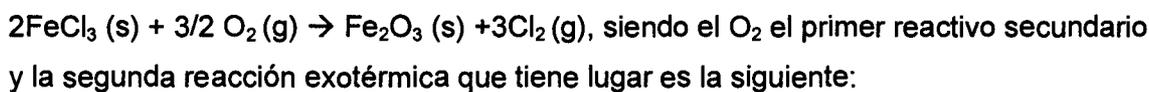
En la figura 2 se muestra el esquema de una primera realización preferida de una planta con un sistema de almacenamiento termoquímico basado en un ciclo de reacciones FeCl<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las reacciones de este ciclo son las siguientes:



El FeCl<sub>3</sub>, obtenido en una reacción exotérmica del tipo R1, es calentado en el receptor solar (1) y de ahí almacenado en el tanque de almacenamiento de alta temperatura (3).

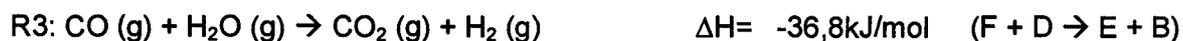
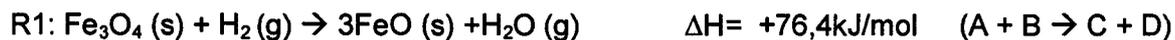
10 Desde el tanque de almacenamiento de alta temperatura (3) el reactivo FeCl<sub>3</sub> pasa al reactor exotérmico-intercambiador (4) donde se hace reaccionar con el reactivo secundario O<sub>2</sub>, (puro o del aire) para dar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cl<sub>2</sub> siguiendo la reacción estequiométrica: 2FeCl<sub>3</sub> (s) + 3/2 O<sub>2</sub> (g) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + 3Cl<sub>2</sub> (g), ésta reacción según el esquema general es R2 (reacción exotérmica). El calor que se desprende de la reacción se emplea para calentar el fluido de trabajo antes de que éste  
 15 entre en el bloque de potencia (8). El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se produce en la reacción se almacena en un tanque de almacenamiento (5). Tras el tanque de almacenamiento (5), el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasa al segundo reactor exotérmico-intercambiador (6) donde el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se hace reaccionar con el reactivo secundario HCl, para dar FeCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O siguiendo la reacción estequiométrica: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) + 6HCl (g) → 2FeCl<sub>3</sub> (s) + 3H<sub>2</sub>O (g), esta reacción exotérmica según el esquema general es del tipo R1. El  
 20 HCl que participa en la reacción proviene de una planta externa donde se ha hecho reaccionar el Cl<sub>2</sub> que se generó en la reacción del tipo R2 según el esquema general. El FeCl<sub>3</sub> regenerado que se produce en el segundo reactor exotérmico-intercambiador (6) se lleva a un tanque de almacenamiento de baja temperatura (7) para almacenarlo hasta que de nuevo comience el proceso calentándose en el receptor solar (1).

25 Luego, en resumen, en este ciclo, el FeCl<sub>3</sub> es el material o sustancia química calentada por la radiación solar en el receptor solar (1). La primera reacción exotérmica que tiene el primer reactor exotérmico-intercambiador (4) es la siguiente:



En la figura 3 se muestra el esquema de una segunda realización preferida de una planta con un sistema de almacenamiento termoquímico basado en un ciclo de reacciones Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO.

Las reacciones de este ciclo son las siguientes:



5 Este ciclo trabaja en un rango de operación comprendido entre los 673K y los 1073K en el que en el caso preferente de la realización el fluido de trabajo es CO<sub>2</sub> supercrítico.

En este caso, la planta incluye además un segundo receptor solar (1') que está conectado a un reactor endotérmico (11) configurado para llevar a cabo una reacción endotérmica del tipo R1 a partir de la sustancia química calentada en el receptor solar (1') y que previamente se ha obtenido en una reacción exotérmica del tipo R2. El reactor endotérmico (11) puede estar provisto de una línea de entrada de reactivos secundarios (RS) y una línea de salida de productos secundarios (PS). Este reactor endotérmico (11) está a su vez conectado con un tanque de almacenamiento de sustancia química de media temperatura (12) donde se almacena una de las sustancias químicas obtenidas en la reacción endotérmica. Este tanque de almacenamiento de sustancia química a media temperatura está conectado con el primer receptor solar (1) que permite iniciar el ciclo habiendo regenerado uno de los reactivos.

Esta realización de planta incluye además un intercambiador de calor (10) configurado para intercambiar calor entre una sustancia química A obtenida en la primera reacción exotérmica (R2) que se da en el reactor- intercambiador (4) y el fluido de trabajo.

20 En particular, en el ciclo de reacciones Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeO, se calienta el reactivo FeO en el receptor solar (1) y se almacena en un tanque de alta temperatura (3). Desde el tanque de almacenamiento de alta temperatura (3), el reactivo FeO pasa al reactor-intercambiador (4) donde se hace reaccionar con CO<sub>2</sub> para dar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CO siguiendo la siguiente reacción estequiométrica: 3FeO (s) + CO<sub>2</sub> (g) → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (s) + CO (g). Esta reacción exotérmica según el esquema general es del tipo R2. El calor que se desprende de la reacción se emplea para calentar el fluido de trabajo antes de que entre en el bloque de potencia.

El CO que se produce en el reactor-intercambiador (4) se almacena en un tanque de almacenamiento (5) para posteriormente pasar a un segundo reactor exotérmico-intercambiador (6) donde el CO reacciona con H<sub>2</sub>O (Reactivo secundario, RS) para dar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> siguiendo la reacción estequiométrica CO (g) + H<sub>2</sub>O (g) → CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g), ésta reacción exotérmica según el esquema general es del tipo R3. El calor que se desprende de esta reacción incrementa la temperatura del fluido de trabajo antes de que éste pase por el intercambiador de calor (10).

El Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que se produce en la primera reacción exotérmica, en el primer reactor exotérmico-intercambiador (4) se almacena en un tanque de almacenamiento de baja temperatura (7) tras pasar por un intercambiador de calor (10), donde aumenta la temperatura del fluido de trabajo.

Tras pasar por el tanque de almacenamiento a baja temperatura (7), el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se calienta en un segundo receptor (1') para posteriormente pasar al reactor endotérmico (11) donde el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reacciona con  $\text{H}_2$  (PS) para dar  $\text{FeO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  siguiendo la siguiente reacción estequiométrica:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) +  $\text{H}_2$  (g)  $\rightarrow$  3 $\text{FeO}$  (s) +  $\text{H}_2\text{O}$  (g), esta reacción es endotérmica y según el esquema general es del tipo R1. El  $\text{FeO}$  resultante de la reacción del tipo R1 se almacena en un tanque de temperatura media (12) hasta que de nuevo se comience el ciclo calentándose en el receptor (1). Luego, en resumen, en este ciclo, el  $\text{FeO}$  es el material o sustancia química calentada por la radiación solar en el receptor solar (1). La primera reacción exotérmica que tiene el primer reactor exotérmico-intercambiador (4) es la siguiente:

10  $3\text{FeO}$  (s) +  $\text{CO}_2$  (g)  $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) +  $\text{CO}$  (g), siendo el  $\text{CO}_2$  el primer reactivo secundario (RS)

y la segunda reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

$\text{CO}$  (g) +  $\text{H}_2\text{O}$  (g)  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$  (g) +  $\text{H}_2$  (g), siendo el  $\text{H}_2\text{O}$  el segundo reactivo secundario (RS') y  $\text{H}_2$  el producto secundario (PS)

15 El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenido en la primera reacción exotérmica, del tipo R2, es la sustancia química recirculada al receptor (1')

El  $\text{FeO}$  se regenera gracias a la siguiente reacción endotérmica del tipo R1:

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) +  $\text{H}_2$  (g)  $\rightarrow$  3 $\text{FeO}$  (s) +  $\text{H}_2\text{O}$  (g).

## REIVINDICACIONES

1. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico caracterizada por comprender al menos los siguientes elementos:
- al menos un receptor solar (1) configurado para calentar una sustancia química C,
  - 5 - uno o varios elementos de concentración solar configurados para dirigir la radiación solar hacia el al menos un receptor (1) y calentar la sustancia química,
  - un tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a alta temperatura (3) configurado para almacenar la sustancia química procedente de un receptor solar (1),
  - 10 - un primer reactor exotérmico-intercambiador (4) configurado para llevar a cabo una primera reacción exotérmica del tipo R2:  $C + E \rightarrow A + F$  a partir del material procedente del tanque de almacenamiento a alta temperatura (3) C y estando configurado dicho primer reactor exotérmico (4) para transferir el calor producido en la reacción exotérmica al fluido de trabajo de la planta, estando provisto dicho reactor (4) de una línea de entrada de reactivos secundarios,
  - 15 - un segundo reactor exotérmico-intercambiador (6) configurado para llevar a cabo una segunda reacción exotérmica y para transferir el calor producido en la reacción exotérmica al fluido de trabajo de la planta, estando provisto dicho reactor (6) de una línea de entrada de reactivos secundarios,
  - 20 - tanque de almacenamiento de reactivos (5) situado entre los dos reactores exotérmicos (4,6) configurado para almacenar una sustancia química resultante de la primera reacción exotérmica R2 que es, a su vez, un reactivo de la segunda reacción exotérmica,
  - un tanque de almacenamiento de las sustancias químicas a baja temperatura (7) configurado para almacenar una sustancia química resultante de la primera o de la segunda reacción exotérmica,
  - 25 - una línea de transporte (9) de sustancias químicas que conecta los elementos que conforman la planta
  - un bloque de potencia (8) configurado para producir electricidad a partir del fluido de trabajo del bloque de potencia.
2. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 1 caracterizada porque la reacción exotérmica que se da en el segundo reactor exotérmico- intercambiador (6) es del tipo R1:  $A + B \rightarrow C + D$
3. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 1 caracterizada porque la reacción exotérmica que se da en el segundo reactor exotérmico-intercambiador (6) es del tipo R3:  $F + D \rightarrow E + B$
- 35

4. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada porque los reactores exotérmicos (4 y 6) comprenden al menos una línea de salida de productos secundarios (PS).
- 5 5. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4 caracterizada porque la sustancia química que se almacena en el tanque de almacenamiento (5) es la sustancia A.
- 10 6. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada porque comprende dos receptores solares (1, 1'), estando un receptor solar (1') configurado para recibir material de un tanque de almacenamiento de material a baja temperatura (7) y donde el receptor solar (1') está conectado a un reactor endotérmico (11) configurado para llevar a cabo una reacción endotérmica del tipo  $R1 A + B \rightarrow C + D$ , estando este reactor endotérmico (11) conectado con un tanque de almacenamiento de material a media
- 15 temperatura (12) donde se almacena una de las sustancias químicas obtenidas en la reacción endotérmica; a su vez, esta sustancia química a media temperatura (12) está conectado con el primer receptor solar (1).
- 20 7. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 6 caracterizada porque el reactor endotérmico (11) está provisto de una línea de entrada de reactivos secundarios (RS) y una línea de salida de productos secundarios (PS).
- 25 8. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 7 caracterizada porque incluye además un intercambiador de calor (10) situado entre el primer reactor exotérmico y el tanque de almacenamiento a baja temperatura (7) configurado para intercambiar calor entre una sustancia química A obtenido en la primera reacción exotérmica y el fluido de trabajo.
- 30 9. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 6, 7 y 8 caracterizada porque la sustancia química que se almacena en el tanque de almacenamiento (5) es la sustancia F.
10. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 1 caracterizada por que los elementos de concentración son heliostatos.
- 35 11. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 1 caracterizada por que la primera reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

$2\text{FeCl}_3 (\text{s}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{Cl}_2 (\text{g})$ , siendo el  $\text{O}_2$  el primer reactivo secundario

y la segunda reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow 2\text{FeCl}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ , siendo el  $\text{HCl}$  el segundo reactivo secundario (RS),

5 12. Planta de potencia con almacenamiento termoquímico, según reivindicación 6 caracterizada por que la primera reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

$3\text{FeO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + \text{CO} (\text{g})$ , siendo el  $\text{CO}_2$  el primer reactivo secundario (RS)

y la segunda reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

$\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$ , siendo el  $\text{H}_2\text{O}$  el segundo reactivo secundario (RS),  $\text{H}_2$

10 el producto secundario (PS) y la reacción endotérmica es la siguiente:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 3\text{FeO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ .

13. Método de funcionamiento de la planta descrita en cualquiera de las reivindicaciones anteriores para generar electricidad que comprende al menos las siguientes etapas:

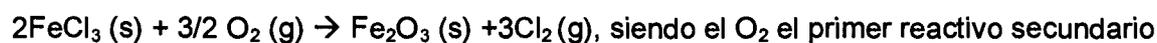
- 15
- dirección de la radiación solar al receptor solar (1),
  - calentamiento de una sustancia química C en el receptor solar (1) con la energía solar,
  - realización de una primera reacción exotérmica del tipo R2 en un primer reactor exotérmico-intercambiador (4) entre la sustancia química calentada en el receptor solar (1) y un primer reactivo secundario (RS),
- 20
- transferencia de la energía producida en la primera reacción exotérmica del tipo R2 al fluido de trabajo del bloque de potencia para calentar dicho fluido de trabajo,
  - realización de una segunda reacción exotérmica del tipo R1 o R3 entre al menos una sustancia química obtenida en la primera reacción exotérmica y un segundo reactivo secundario (RS),
- 25
- transferencia de la energía producida en el segundo reactor exotérmico (6) al fluido de trabajo para calentar dicho fluido de trabajo,
  - transporte de una de las sustancias químicas obtenida en la primera o segunda reacción exotérmica a un tanque de almacenamiento a baja temperatura (7),
  - conducción del fluido de trabajo calentado al bloque de potencia (8) para la generación de
- 30
- transporte de una sustancia química almacenada en el tanque de almacenamiento a baja temperatura a un receptor solar (1, 1').

35 14. Método de funcionamiento de la planta según reivindicación 13 caracterizado porque una sustancia química obtenida en la primera reacción exotérmica del tipo R2 se almacena en un

tanque de almacenamiento de reactivos intermedios (5) antes de ser dirigido al segundo reactor exotérmico para llevar a cabo la segunda reacción exotérmica.

5 15. Método de funcionamiento de la planta según reivindicación 13, caracterizado porque la sustancia química almacenada en el receptor solar (1) es obtenida a partir de una reacción endotérmica del tipo R1 entre una sustancia química obtenida de la primera reacción exotérmica que ha sido previamente calentado en un segundo reactor solar (1') y un reactivo secundario (RS).

10 16. Método de funcionamiento de la planta, según reivindicación 13, caracterizado porque la sustancia química contenida en el receptor (1) y que es calentada por la radiación solar es  $\text{FeCl}_3$ , siendo la primera reacción exotérmica que tiene lugar la siguiente:



y la segunda reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

15  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow 2\text{FeCl}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ , siendo el HCl el segundo reactivo secundario (RS), el  $\text{FeCl}_3$  obtenido en la segunda reacción exotérmica la sustancia química recirculada al receptor (1)

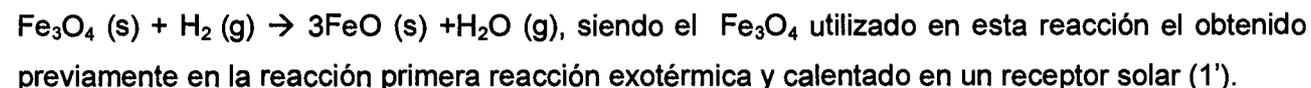
20 17. Método de funcionamiento de la planta, según reivindicación 15, caracterizado porque la sustancia química contenida en el receptor (1) y que es calentada por la radiación solar es  $\text{FeO}$ , siendo la primera reacción exotérmica que tiene lugar la siguiente:



y la segunda reacción exotérmica que tiene lugar es la siguiente:

25  $\text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$ , siendo el  $\text{H}_2\text{O}$  el segundo reactivo secundario (RS) y el  $\text{H}_2$  el producto secundario (PS), el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenido en la segunda reacción exotérmica la sustancia química recirculada al receptor (1').

30 18. Método de funcionamiento de la planta, según reivindicación 17, caracterizado porque el  $\text{FeO}$  calentado en el receptor solar (1) es obtenido a partir de la siguiente reacción endotérmica en un reactor endotérmico (11):



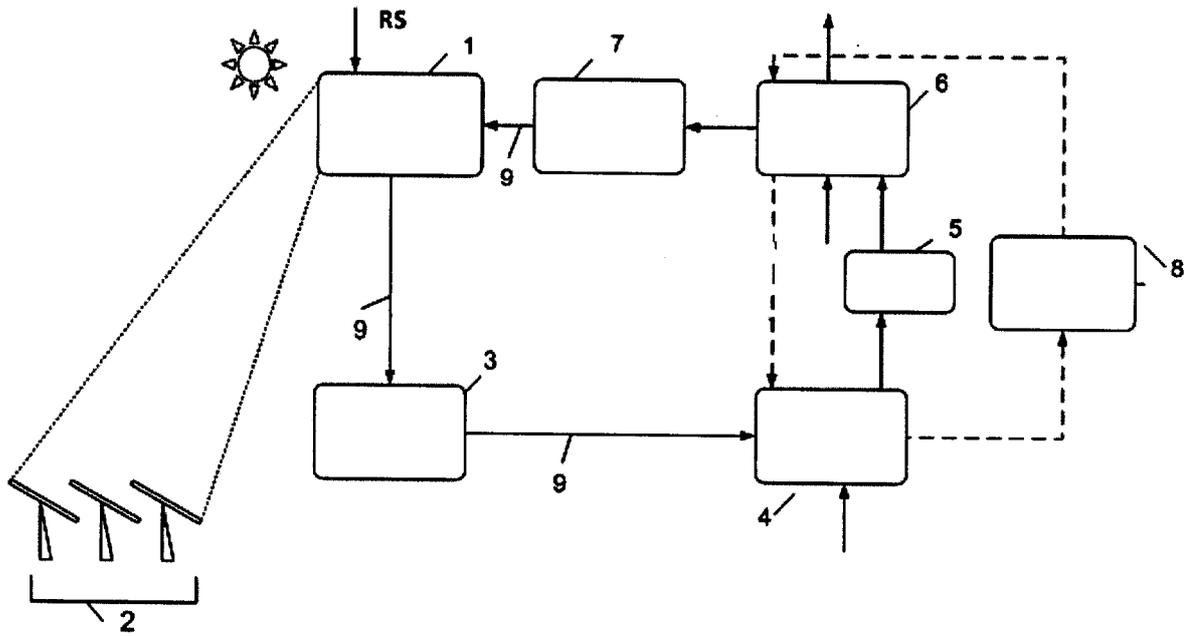


Figura 1

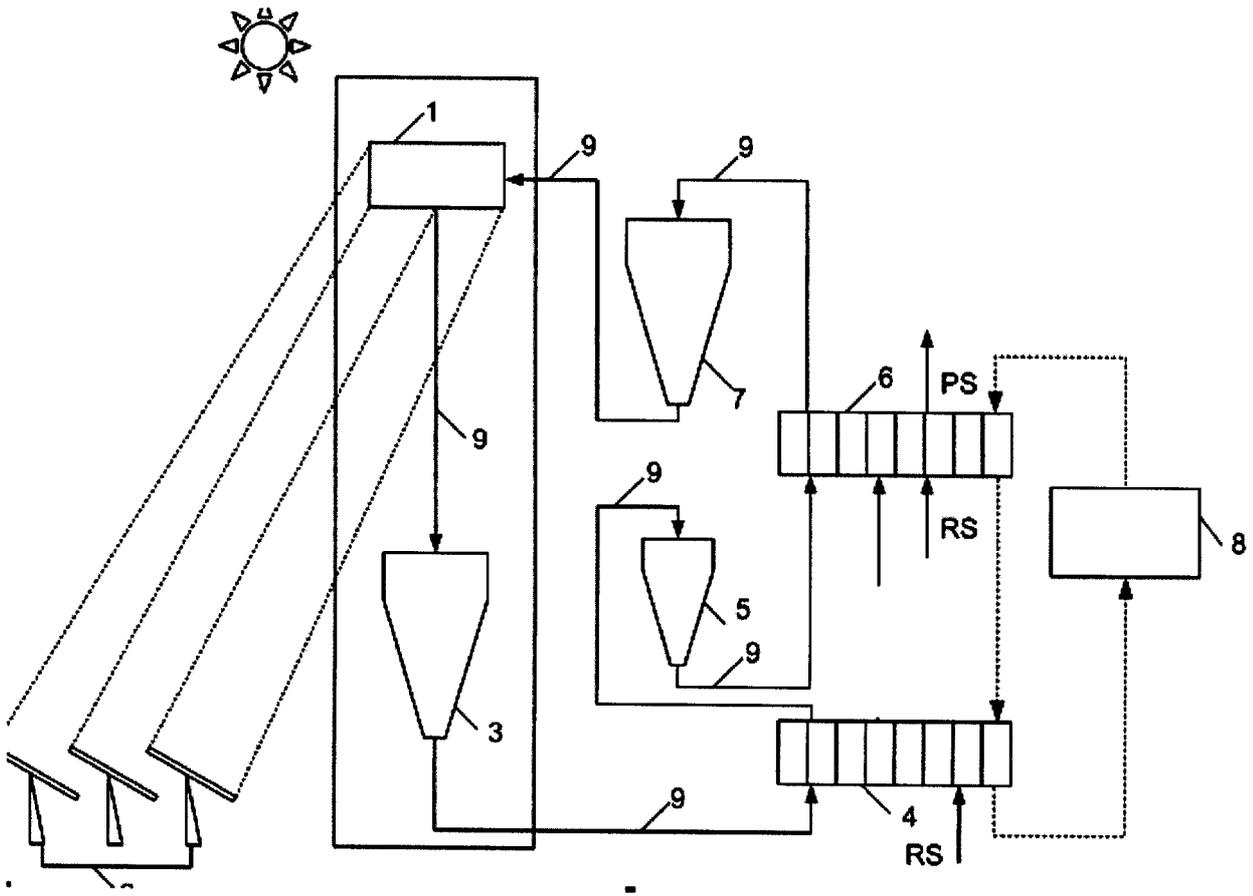


Figura 2

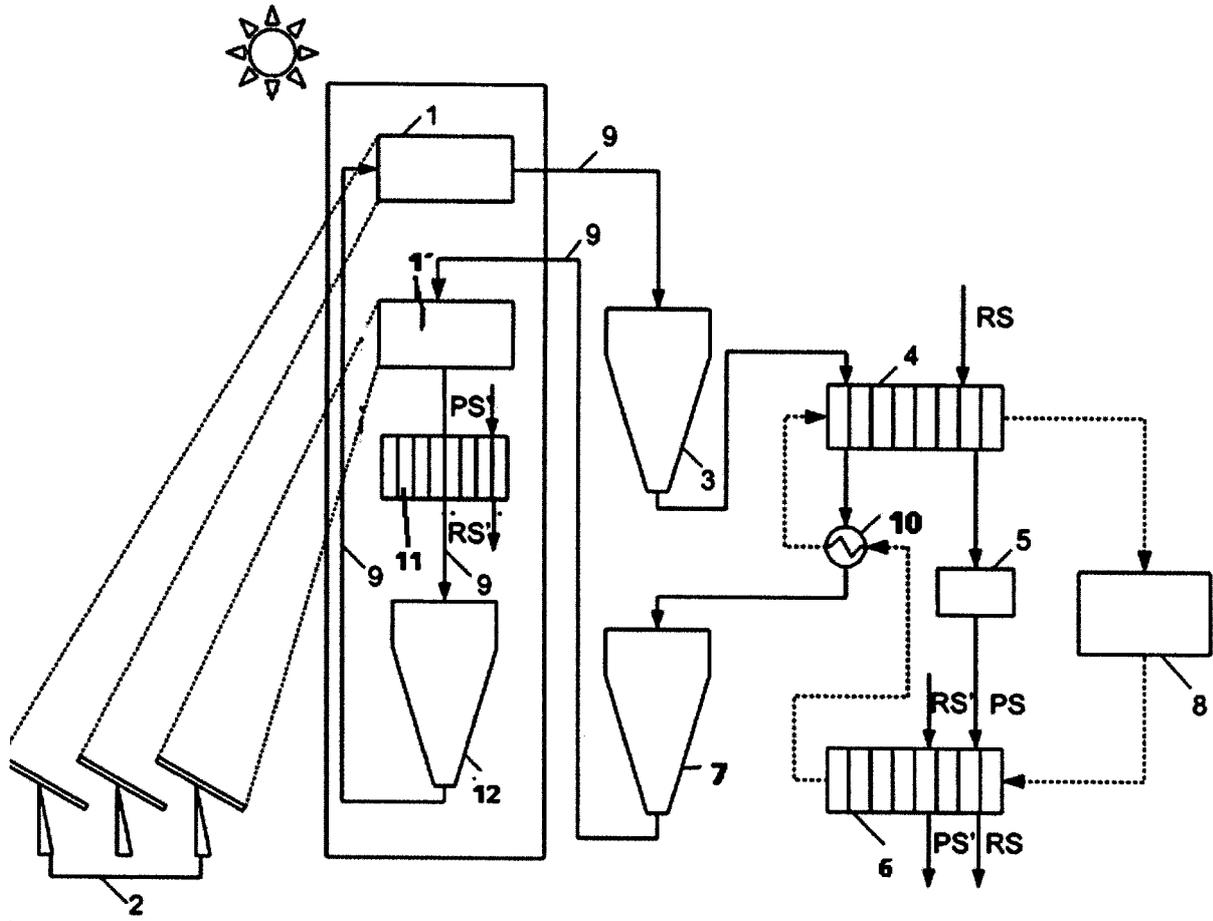


Figura 3



②① N.º solicitud: 201401010

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.12.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 103352814 A (INST ENG THERMOPHYSICS CAS) 16.10.2013, resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE; figuras.	1,13
A	WO 2014062464 A1 (ABENGOA SOLAR INC et al.) 24.04.2014, todo el documento.	1,13
A	US 2014298822 A1 (MA ZHIWEN) 09.10.2014, todo el documento.	1,13
A	US 2010263832 A1 (DALLA BETTA RALPH A) 21.10.2010, resumen.	1,13
A	WO 2014192019 A2 (DHAVAL VASANTKUMAR THAKKAR) 04.12.2014, todo el documento.	1,13
A	EP 1982954 A1 (PRATT & WHITNEY ROCKETDYNE INC) 22.10.2008, todo el documento.	1,13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
15.04.2016

Examinador  
E. García Lozano

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**F03G6/06** (2006.01)  
**F28D20/00** (2006.01)  
**F24J2/07** (2006.01)  
**B01J19/12** (2006.01)  
**F24J1/00** (2006.01)

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

F03G, F24J, F28D, B01J

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-18	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 103352814 A (INST ENG THERMOPHYSICS CAS)	16.10.2013
D02	WO 2014062464 A1 (ABENGOA SOLAR INC et al.)	24.04.2014
D03	US 2014298822 A1 (MA ZHIWEN)	09.10.2014
D04	US 2010263832 A1 (DALLA BETTA RALPH A)	21.10.2010
D05	WO 2014192019 A2 (DHAVAL VASANTKUMAR THAKKAR)	04.12.2014
D06	EP 1982954 A1 (PRATT & WHITNEY ROCKETDYNE INC)	22.10.2008

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

Los documentos D01-D06 citados representan el estado de la técnica de plantas de potencia a partir de energía solar con almacenamiento termoquímico, así como su método de funcionamiento.

El sistema divulgado en D01 incluye un campo de colectores solares que transfieren la energía captada en un intercambiador (3) (referencias correspondientes a D01) asociado a un reactor endotérmico (5) donde se produce una reacción química. Las sustancias obtenidas en la anterior reacción se transfieren a otro reactor (7) en el que se produce una reacción exotérmica, aprovechándose el calor generado en su intercambiador asociado (8) para cederlo al fluido de trabajo con el que posteriormente se generará energía eléctrica (ver resumen de base de datos EPODOC y figuras).

El documento D02 divulga un sistema de aprovechamiento de energía solar con una vía química, en paralelo a la vía térmica habitual, que aumenta el rendimiento del conjunto. Para ello, la vía química incorpora en el receptor solar el almacenamiento de la energía solar en forma de potencial químico, mediante una reacción química. Posteriormente se lleva este material a un oxidador en el que se produce la reacción química contraria, exotérmica, de modo que esta energía se aporta al fluido de trabajo de forma adicional a la aportada en el ciclo térmico (ver resumen y figuras).

La mayoría de las plantas de potencia con almacenamiento termoquímico encontradas incluyen un reactor endotérmico y otro exotérmico en un ciclo cerrado. Sin embargo, ninguno divulga ni sugiere un sistema como el de la solicitud, que incorpore un receptor solar (1) con elementos de concentración sobre dicho receptor, con un tanque de almacenamiento de sustancias a alta temperatura, otro de baja temperatura y otro entre dos reactores, donde estos dos reactores se encuentran dentro de un ciclo semi-cerrado y son reactores exotérmicos a la vez que intercambiadores de calor, y donde ambos reactores ceden calor al fluido de trabajo para posteriormente emplearlo en un bloque de potencia y así producir electricidad.

Se considera que no resultaría evidente para un experto en la materia, a partir del estado de la técnica indicado, llegar al sistema ni al método propuestos en la solicitud. Por lo tanto, se considera que las reivindicaciones 1 y 13, independientes, son nuevas y cuentan con actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP). Las demás reivindicaciones de la solicitud, al ser dependientes de las anteriores, serían igualmente nuevas e inventivas (Art. 6 y 8 LP).