

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 595 443**

21 Número de solicitud: 201500493

51 Int. Cl.:

F02C 1/00 (2006.01)**C01B 31/20** (2006.01)**C01F 11/04** (2006.01)**C01F 11/18** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.12.2016

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)
Secretariado de Transferencia de Conocimiento y
Emprendimiento, Paseo de las Delicias s/n -
Pabellón de Brasil
41013 Sevilla ES

72 Inventor/es:

CHACARTEGUI RAMÍREZ, Ricardo;
BECERRA VILLANUEVA, José Antonio;
VALVERDE MILLÁN, José Manuel ;
ORTIZ DOMÍNGUEZ, Carlos y
ALOVISIO, Alessandro

54 Título: **Sistema integrado de calcinación-carbonatación y ciclo de lazo cerrado de CO₂ para almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica**

57 Resumen:

El objeto de la invención es la integración de un ciclo de carbonatación-calcinación (Calcium Looping) con un lazo cerrado de potencia por donde evoluciona CO₂ o mezclas de CO₂ con otros gases para proporcionar almacenamiento termoquímico para plantas de potencias y procesos industriales con calor disponible a media temperatura (por encima de los 550°C). Esto es de aplicación entre otros a plantas termosolares y procesos industriales. Con el sistema desarrollado se consiguen rendimientos de operación por encima del 46% con una capacidad de almacenamiento con gran desfase entre la carga y descarga de larga duración.

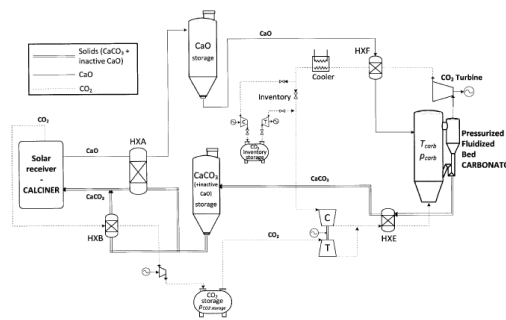


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Sistema integrado de calcinación-carbonatación y ciclo de lazo cerrado de CO₂ para almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica

5 **Sector de la técnica**

La invención se encuadra en el sector técnico de las tecnologías orientadas al almacenamiento de energía, más concretamente en el relativo al almacenamiento termoquímico de energía y su integración con tecnologías de generación de energía a partir de fuentes de calor de media y alta temperatura.

10

Estado de la técnica

El almacenamiento de energía es uno de los campos de investigación con mayor potencial de crecimiento a nivel mundial, impulsado entre otros factores por la necesidad de conseguir una mejor integración de tecnologías de generación de carácter renovable, resultando fundamental para el desarrollo de éstas la mejora en la capacidad de desacoplar la producción y la demanda energética.

En este sentido se han investigado en los últimos años un gran número de tecnologías de almacenamiento térmico, siendo los sistemas basados en almacenamiento de calor sensible los más desarrollados a nivel industrial [1]. Estos sistemas usan generalmente como medio de almacenamiento sales fundidas, aceites minerales o materiales cerámicos. Otro sistema de almacenamiento ampliamente estudiado consiste en aprovechar el calor latente de materiales que experimentan cambios de fase, generalmente entre sólido y líquido [2].

Una tercera posibilidad es el almacenamiento termoquímico, que está adquiriendo recientemente gran protagonismo, consistente en desacoplar producción y demanda mediante compuestos químicos. El calor obtenido de una fuente externa es utilizado para llevar a cabo una reacción endotérmica cuyos productos se almacenarán hasta el momento de demanda de energía, en el que por medio de la reacción inversa (reversible) exotérmica liberan el calor almacenado, quedando disponible para su utilización en sistemas de generación térmica.

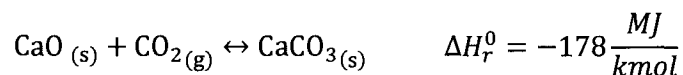
30

La principal ventaja del almacenamiento termoquímico es la mayor densidad energética que habitualmente presentan estos compuestos frente a los componentes usados en el almacenamiento de cambio de fase o mediante calor sensible [1], [2].

5 La tecnología de almacenamiento químico se encuentra en una etapa inicial de investigación, por lo que su capacidad de desarrollo es enorme, dado el gran potencial de almacenamiento que presenta esta tecnología y el aumento de las plantas que requieren solventar el problema de la producción discontinua y dependiente de factores ambientales externos.

10 De entre las tecnologías orientadas al almacenamiento de energía a gran escala mediante almacenamiento termoquímico una de las más prometedoras es el ciclo de carbonatación-calcinación, denominado habitualmente como Calcium Looping (CaL) [3], [4].

El Calcium Looping (CaL) es un proceso basado en la reacción reversible entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono para dar como producto carbonato cálcico:



15 El funcionamiento básico del ciclo comienza con la descomposición del CaCO_3 en el reactor de calcinación (calcinador) dando como productos CaO y CO_2 , para lo cual un gran aporte de energía es necesario dada la gran densidad energética que presenta el carbonato cálcico. Una vez obtenidos los productos y recuperada la energía que estos contienen se almacenan hasta su posterior utilización. El tiempo posible de almacenamiento térmico dependerá en gran medida de las condiciones del propio almacenamiento y de la demanda energética, pudiendo llegar a ser de semanas o incluso meses [4]. En plantas de energías renovables, especialmente

20 las basadas en energía termosolar, el tiempo característico de almacenamiento será de horas (durante la noche) o de días (en periodos de baja radiación solar).

Una vez finalizado el periodo de almacenamiento se llevan los componentes por separado hacia el reactor de carbonatación (carbonatador), donde por medio de la reacción inversa se liberará la energía almacenada en forma química.

25 Para proporcionar el mayor contacto posible sólido-gas se propone la utilización de reactores (carbonatador y calcinador) de lecho fluidizado. Típicamente se realiza un proceso de fluidización rápida, con velocidades de gas del orden de 5-10 m/s. Este hecho presentaría una ventaja de esta tecnología de cara a su incorporación al mercado, dada las contrastadas eficiencia y durabilidad de este tipo de reactores.

Una de las principales características del proceso de calcinación-carbonatación en condiciones de captura postcombustión de CO₂ es la rápida pérdida de reactividad de las partículas de CaO que se observa transcurridos un determinado número de ciclos [5]–[7], debido a cambios en su porosidad y estructura cristalina, lo que provoca que la reacción no sea completamente reversible. Este hecho representa la principal desventaja del sistema y para paliar el problema se realiza el aporte de CaCO₃ fresco al sistema [6], [8]. Además, para reducir la pérdida de actividad del CaO se están investigando una serie de mejoras como un sistema de recarbonatación intermedio [9]–[11], el pre-tratamiento térmico del sorbente [9], [12], [13], la operación con sorbentes sintéticos, [14]–[16], o la inyección al sistema de vapor de agua en el carbonatador y en el calcinador [17]–[19]. No obstante, debe resaltarse que bajo condiciones de almacenamiento térmico, que potencialmente conllevarían la carbonatación con gas de alta concentración de CO₂ a altas temperaturas y calcinación en ausencia de CO₂ a no demasiado elevadas temperaturas, la reactividad del CaO presentaría una gran estabilidad [12].

Hasta ahora, una de las razones que ha estado frenando la implantación del Calcium Looping para captura de CO₂ es la gran cantidad de calor que hay que proporcionar en el calcinador [20], [21], lo que provoca un importante penalización energética dados los ciclos termodinámicos que actualmente se están desarrollando.

La presente invención contempla el desarrollo de un sistema de almacenamiento termoquímico basado en el Calcium Looping junto con un ciclo cerrado por el que evoluciona CO₂ o mezclas de gases de CO₂, para generación eléctrica. El conjunto consigue unas prestaciones en el almacenamiento de energía significativas, en cuanto a los rendimientos alcanzados-valores superiores al 46% según sea la configuración implementada, según se describe más adelante, así como en cuanto al uso de materiales ampliamente disponibles y baratos y la posibilidad de almacenar energía durante prolongados períodos. El sistema propuesto optimiza las capacidades de aprovechamiento energético de ambos sistemas integrados tanto por la configuración de los elementos que lo componen como la combinación de parámetros de operación que permite asociados a ambos sistemas. En el lazo de CO₂ asociado al lazo de potencia puede evolucionar CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros de gases, entre los que se encuentran Nitrógeno, Helio, aire, vapor de agua, de manera no excluyente de otros gases o combinaciones no mencionados.

La aplicación de este sistema integrado de generación aplicado a plantas termosolares de torre consigue eficiencias globales del conjunto, definidas como la relación entre la energía entrante

al sistema y la obtenida en bornas del alternador superiores al 46 %, permitiendo capacidades de almacenamiento de larga duración donde los procesos de almacenamiento y descarga pueden estar desacoplados por largos períodos de tiempo.

5 La invención presentada en esta patente se puede aplicar como sistema de almacenamiento de energía en cualquier aplicación con calor disponible a media temperatura en la entrada del calcinador, sirviendo entre otras aplicaciones, y de manera no excluyente de otras no mencionadas, para plantas termosolares, sistemas de recuperación de energía o procesos industriales.

10 La tecnología de Calcium Looping (CaL) está siendo ampliamente estudiada, fundamentalmente para su aplicación como sistema de captura de CO₂. Así, el ciclo básico consiste en capturar el CO₂ de la corriente de gases de salida de una planta térmica utilizando como sorbente CaO para producir CaCO₃. Una vez extraído el CO₂ y recuperado el calor, la corriente gaseosa es vertida a la atmósfera. Se trata también en esta aplicación de una tecnología prometedora, obteniéndose en plantas a escala piloto-del orden de MW-
15 rendimientos de captura cercanos al 90% [22].

En menor medida que en el caso de la aplicación para captura de CO₂, algunos trabajos están siendo publicados utilizando el Calcium Looping para el almacenamiento termoquímico [4]. De entre las patentes relacionadas con "Calcium Looping" se encuentran las desarrolladas por la universidad de Ohio [23], [24] así como las asociadas a equipos y sistemas presentadas por
20 WORMSER ENERGY SOLUTIONS INC [25], [26] o las propuestas por Abanades et al. [27]. Sin embargo ninguna de ellas cubre el objeto de la presente invención.

La invención que se presenta integra ciclos cerrados de CO₂ o mezclas de gases con CO₂ para generación de energía eléctrica en combinación con -almacenamiento de energía termoquímico a partir de Calcium Looping (CaL). El elevado rendimiento obtenido mediante el
25 sistema integrado, el uso de materiales naturales, no tóxicos, abundantes y de bajo coste, y la capacidad de almacenamiento y generación posterior con períodos prolongados de desfase entre ambos hace de esta invención un avance relevante de la técnica con características únicas en su aplicación.

REFERENCIAS

- [1] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, "A review on long-term sorption solar energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009.
- [2] P. Pardo, a. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, and P. Cognet, "A review on high temperature thermochemical heat energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 591–610, 2014.
- [3] A. Abedin and M. Rosen, "A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems.," *Open Renew. Energy J.*, pp. 42–46, 2011.
- [4] S. E. B. Edwards and V. Materić, "Calcium Looping in solar power generation plants," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 2494–2503, 2012.
- [5] T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, "A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, 1999.
- [6] J. C. Abanades, "The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃," *Chem. Eng. J.*, vol. 90, no. 3, pp. 303–306, 2002.
- [7] J. C. Abanades and D. Alvarez, "Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 308–315, 2003.
- [8] N. Rodríguez, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Average activity of CaO particles in a Calcium Looping system," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 2, pp. 388–394, 2010.
- [9] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. a. Perez-Maqueda, "High and stable Co₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy," *Fuel*, vol. 123, pp. 79–85, 2014.
- [10] B. Arias, G. S. Grasa, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Post-combustion Calcium Looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, p. 7353, 2012.
- [11] M. E. Diego, B. Arias, G. Grasa, and J. C. Abanades, "Design of a novel fluidized bed reactor to enhance sorbent performance in CO₂ capture systems using CaO," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 24, pp. 10059–10071, 2014.
- [12] P. E. Sanchez-Jimenez, J. M. Valverde, and L. a. Perez-Maqueda, "Multicyclic conversion of limestone at Ca-looping conditions: The role of solid-state diffusion controlled carbonation," *Fuel*, vol. 127, pp. 131–140, 2014.
- [13] V. Manovic and E. J. Anthony, "Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4170–4174, 2008.
- [14] J. M. Valverde, "Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 3, 2013.

- [15] Z. Zhou, P. Xu, M. Xie, Z. Cheng, and W. Yuan, "Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 95, pp. 283–290, 2013.
- [16] Y. Li, L. Shi, C. Liu, Z. He, and S. Wu, "Studies on CO₂ uptake by CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbent in Calcium Looping cycles," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015.
- 5 [17] S. Champagne, D. Y. Lu, A. MacChi, R. T. Symonds, and E. J. Anthony, "Influence of steam injection during calcination on the reactivity of CaO-based sorbent for carbon capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 6, pp. 2241–2246, 2013.
- [18] R. T. Symonds, D. Y. Lu, V. Manovic, and E. J. Anthony, "Pilot-scale study of CO₂ capture by CaO-based sorbents in the presence of steam and SO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 21, pp. 7177–7184, 2012.
- 10 [19] V. Manovic and E. J. Anthony, "Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 19, pp. 9105–9110, 2010.
- [20] N. Rodriguez, M. Alonso, G. Grasa, and J. C. Abanades, "Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO," *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 148–154, 2008.
- 15 [21] A. Martínez, Y. Lara, P. Lisbona, and L. M. Romeo, "Energy penalty reduction in the Calcium Looping cycle," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 7, pp. 74–81, 2012.
- [22] B. Arias, M. E. Diego, J. C. Abanades, M. Lorenzo, L. Díaz, D. Martínez, J. Alvarez, and a. Sánchez-Biezma, "Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth Calcium Looping pilot," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 18, pp. 237–245, 2013.
- 20 [23] S. Ramkumar and L. S. Fan, "Calcium Looping process for high purity hydrogen production integrated with capture of carbon dioxide, sulfur and halides," 2014.
- [24] S. Ramkumar, M. V Iyer, and L. S. Fan, "High purity, high pressure hydrogen production with in-situ CO₂ and sulfur capture in a single stage reactor," 2014.
- 25 [25] A. Wormser, "Systems, devices and methods for Calcium Looping," 2012. EP 2478074 A1
- [26] A. Wormser, "Systems, devices and methods for Calcium Looping," 2012.
- [27] G. J. C. ABANADES, R. B. ARIAS, and C. Y. ÁLVAREZ, "System and method for energy storage using circulating fluidized bed combustors." Google Patents, 2014. EP 2762781 A1
- 30

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de acumulación de energía termoquímica aplicable a sistemas con calor disponible a media/alta temperatura basado en la utilización conjunta de un sistema de almacenamiento termoquímico según el ciclo de Calcium Looping y un lazo de potencia para generación eléctrica en ciclo cerrado donde evoluciona CO₂ o mezclas de gases con CO₂. Según la configuración de la integración y condiciones de operación de ambas tecnologías el rendimiento neto global alcanza valores superiores al 46%. Este rendimiento está definido como la relación entre la energía obtenida en el ciclo completo (menos los consumos de la planta) y el aporte de energía en el calcinador.

En el lazo de CO₂ asociado al lazo de potencia puede evolucionar CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros de gases, entre los que se encuentran Nitrógeno, Helio, aire, vapor de agua, de manera no excluyente de otros gases o combinaciones de los mismos no mencionados.

El sistema de almacenamiento de energía propuesto está formado por dos subsistemas, uno asociado al ciclo de calcinación/carbonatación (Calcium Looping) y otro a un ciclo cerrado de CO₂, disponiendo de una serie de intercambiadores de calor que enlazan ambos subsistemas, de manera que se maximiza la recuperación de calor así como el ajuste de los parámetros de operación y las prestaciones obtenidas de la operación conjunta de ambos sistemas en el modo de generación de energía. Ambos sistemas confluyen entre dos reactores de lecho fluidizado, donde se produce la carbonatación y la calcinación del sorbente en dos etapas temporalmente diferenciadas de almacenamiento y de generación.

En el calcinador se produce la reacción endotérmica de formación de CaO y CO₂ a partir del CaCO₃ con aporte externo de calor. La energía procedente de la fuente térmica a media temperatura (superior a 550°C) es aprovechada para que se lleve a cabo la reacción endotérmica y se almacenan ambos productos (CaO y CO₂) para su posterior utilización en la producción de energía eléctrica en la fase de descarga el ciclo de potencia acoplado. Dada la característica de los productos, el sistema puede desacoplar durante largos períodos de tiempo el almacenamiento y la generación. En la fase de generación CO₂ y CaO reaccionan mediante reacción exotérmica.

Esta invención plantea en el lado del carbonatador la integración de un ciclo en lazo cerrado de potencia por el que evoluciona CO₂ o mezclas de CO₂ y gases. El calor generado en la reacción de carbonatación es transmitido al CaCO₃ formado y a la corriente de CO₂, o mezcla de CO₂ con otros gases, que no participa en la reacción de carbonatación. La cantidad de CO₂ que no

reacciona varía en función de la pérdida de actividad del CaO en función del número de ciclos de carbonatación a que es sometido. Como resultado la corriente de gases, bien de CO₂ puro o bien de CO₂ con otros gases, a alta presión y temperatura evoluciona por el ciclo cerrado del lazo de potencia para la producción de potencia eléctrica. El mismo presenta dos posibles
5 variantes:

- a) integración directa con los gases evolucionando por una turbina térmica.
- b) integración indirecta con los gases evolucionando por el ciclo cerrado y generando intercambio de calor con un sistema de potencia mediante motores de combustión externa: turbina de gas con CO₂ o con aire caliente, turbina de vapor, motores
10 Stirling, sistemas híbridos, ciclos combinados, procesos industriales en general. Esta enumeración no excluye otras posibles integraciones indirectas del sistema.

El lazo de CO₂/gases se cierra derivando los mismos hacia un sistema de almacenamiento de los mismos (independiente desde el punto de vista funcional del almacenamiento para Calcium
15 Looping). En el caso de la configuración directa necesitará una compresión para cerrar el ciclo tras la expansión en turbina.

La integración del lazo de potencia propuesto en el carbonatador del ciclo de Calcium Looping permite un proceso de recuperación de energía que maximiza la relación entre la energía obtenida en el ciclo de potencia y la recuperación de energía entre el ciclo de potencia y el
20 Calcium Looping a través de un conjunto de intercambiadores de calor y divisiones de los flujos. Esta integración permite optimizar la operación y parámetros requeridos tanto en las corrientes entrantes de CaO y CO₂ y procesos existentes en el carbonatador como en la operación de generación eléctrica.

En la invención propuesta el CO₂ que no reacciona en la carbonatación evoluciona en un ciclo
25 cerrado para la producción de potencia y para calentar otras corrientes del sistema integrado en función de la demanda térmica y/o eléctrica de la planta, gracias a la gestión optimizada de los flujos que evolucionan por los diferentes sistemas de intercambiadores y la cantidad de flujo que evoluciona por el lazo de potencia regulada mediante los sistemas de almacenamiento propios del lazo de potencia.

30 En función de las condiciones de generación requeridas se ajustan los parámetros de operación del conjunto de generación de calor en el carbonatador y en el sistema de generación de potencia optimizando la operación del conjunto.

Para controlar la energía transportada en el lazo de potencia saliente del carbonatador, y por tanto la potencia generada, se controla el gasto másico que evoluciona por el lazo de potencia. La generación térmica se controla actuando sobre los valores de los gastos másicos y temperaturas de los flujos así como la presión en carbonatador. Por el lazo de potencia puede evolucionar bien CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros fluidos como: N₂, He, Aire, Vapor, entre otros, y de manera no excluyente de los no mencionados. La configuración del sistema y sus parámetros óptimos varían en función de la aplicación del concepto presentado y los niveles de potencia requeridos.

5

10 En las figuras 1, 2 y 3 se presentan tres esquemas de integración directa del conjunto Calcium Looping con lazo de potencia integrado en el carbonatador. En las figuras 4, 5 y 6 se presentan tres esquemas de integración indirecta del conjunto Calcium Looping con lazo de potencia integrado en el carbonatador. En la configuración propuesta, en el lazo de potencia el gasto másico de CO₂ (o CO₂/ mezcla de gases) evoluciona desde la salida del carbonatador hacia la

15 turbina de gas donde expande generando electricidad. En la figura 1 se muestra una integración directa con recuperación de calor en HXF para calentar la corriente de CaO con la corriente de salida de la turbina del lazo de potencia y con HXE para recuperar calor de la corriente de CaCO₃ que sale del carbonatador. En la configuración mostrada en la figura 2 se añade a la configuración mostrada en la figura 1 un tren de intercambio de calor adicional

20 HXG y la corriente de gases del lazo de potencia se divide, evolucionando diferentes fracciones de gasto másico para calentar las corrientes asociadas al Calcium Looping en función de los gastos que evolucionan y los niveles de temperatura requerido bajo diferentes condiciones de operación de CaO (en el intercambiador HXF) y CO₂ (intercambiador HXG). A su vez, el calor disponible para estas corrientes y las fracciones derivadas hacia cada intercambiador son

25 dependientes del gasto total que evoluciona por la turbina y el grado de expansión alcanzado en la misma. Ambos parámetros son controlados mediante el control de la presión en el carbonatador, de la presión de entrega del flujo del lazo de potencia desde el sistema de almacenamiento/regulación y el control del gasto másico circulante en el lazo de potencia mediante el aporte o extracción de gasto desde el sistema de almacenamiento. Todos estos

30 parámetros se ajustan en función de los requerimientos de operación en el modo de generación.

Las dos corrientes que han evolucionado hacia los intercambiadores HXF y HXG se vuelven a juntar para evolucionar cerrando el lazo de potencia. El sistema de

almacenamiento/regulación del lazo de potencia permite almacenar en la fase de carga y regular el gasto circulante por el lazo de potencia en la fase de descarga, inyectando o extrayendo gasto para lo que dispone de sistema de compresión para su llenado y de expansión para la inyección de gasto en el sistema. Con el objeto de reducir el consumo energético de este proceso de compresión para el llenado se incorpora opcionalmente un sistema de enfriamiento.

El flujo proveniente del lazo de potencia se une al flujo de CO₂ proveniente del sistema de almacenamiento de energía del Calcium Looping. Este CO₂ almacenado del sistema de Calcium Looping se expande en un grupo turbocompresor que genera una energía eléctrica adicional a la obtenida en la turbina principal. En la configuración propuesta en la figura 3 se añade un sistema de intercambio añadido al presentado en la configuración propuesta en la figura 2. La corriente de CO₂ proveniente del almacenamiento del Calcium Looping y la corriente proveniente del lazo de potencia se unen y evolucionan por un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor a baja temperatura para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador. En el intercambiador HXE, el calor a alta temperatura de la corriente de CaCO₃ es recuperado en la fase final de precalentamiento del flujo de CO₂ entrante en el carbonatador. Este conjunto de intercambiadores asegura el alcance de las temperaturas requeridas con un elevado nivel de recuperación de calor. Además, en las tres configuraciones, un conjunto de intercambiadores de calor (HXE) recupera calor para el CO₂ que evoluciona hacia el carbonatador desde la corriente de CaCO₃ saliente de éste. La configuración del lazo de potencia y la disposición del sistema de recuperación de calor entre corrientes que presenta la invención optimiza el proceso de recuperación de calor entre corrientes y maximiza el rendimiento del conjunto en la fase de generación.

En la fase de almacenamiento de energía, con un tratamiento aparte, se plantea una disposición de intercambio de calor entre la corriente de CaCO₃ y de CO₂ generada en el calcinador con una división del flujo de CaCO₃ en dos corrientes hacia un conjunto de intercambiadores en paralelo donde se enfría la corriente de CO₂ y se calienta parte del flujo de CaCO₃ (HXB), y otro intercambiador donde parte del CaCO₃ es calentado por el flujo de CaO saliente del calcinador (HXA).

El CO₂ enfriado es sometido a un proceso adicional de compresión refrigerada en varias etapas para su almacenamiento y posterior uso en la fase de descarga.

Las ventajas que presenta esta nueva integración de ciclos son:

- Sistema de almacenamiento de energía de gran capacidad y escalable que permite ir desde 1 MW hasta 1000 MW.
- Presenta elevados valores de rendimiento en la recuperación de energía, definido como la relación entre potencia en bornas de alternador y energía aportada, hasta el 48% según condiciones de operación. Los valores obtenidos son comparables a los existentes en plantas de potencia actuales sin sistema de almacenamiento.
- Posibilidad de uso en aplicaciones con calor disponible a temperaturas superiores a 550°C
- Posee especial interés (aunque no exclusivo) para aplicaciones termosolares, sistemas de recuperación de energía e integración en sistemas industriales.
- Se emplean materiales abundantes en la naturaleza, de muy bajo costo, no tóxicos, y no degradables. Además, se usan tecnologías maduras ya disponibles. Todo ello resulta en un sistema que requiere una inversión relativamente baja comparado con otras tecnologías de almacenamiento de energía, especialmente a escala por encima de los 50 MW.
- Permite el almacenamiento de energía con largos períodos de desfase entre el almacenamiento y la generación.
- Comparte desarrollo tecnológico con sistemas de captura de CO₂.

20 Ejemplo de realización de la invención

Como ejemplo de aplicación de la invención se muestra el caso para una planta termosolar y una capacidad de almacenamiento de energía de 100 MW. Se presentan resultados del sistema integrado con el lazo de potencia en integración directa para las tres alternativas de integración planteadas, figura 1, figura 2, figura 3, en función de dos parámetros clave en la fase de generación presión en el carbonatador y la actividad residual media del CaO en la carbonatación, es decir, la fracción de sorbente que reacciona con el CO₂ en el carbonatador.

Para el ejemplo que se presenta los parámetros que se han tomado son:

Potencia neta absorbida en el calcinador	100	MW
Temperatura en el carbonatador	875	°C
Reactividad media del CaO en el carbonatador	0.30	-
Pérdidas de calor en el carbonatador	10	%
Temperatura ambiente	20	°C
Mínima diferencia de temperatura de intercambio sólidos-sólidos	20	°C
Mínima diferencia de temperatura de intercambio gas-gas	15	°C

Minima diferencia de temperatura de intercambio gas-solidos	10	°C
Consumo de energía asociada al transporte de sólidos	5	MJ/tonne/100 m
Distancia equivalente de transporte estimada	200	m
Eficiencia isentrópica en turbina	0.89	-
Presión de almacenamiento de CO ₂	75	bar

El análisis del efecto de diferentes configuraciones es presentado en las figura 7 y 8.

El flujo másico de CO₂ en el ciclo cerrado aumenta cuando el ratio de presión PR tiende a 1:

$$PR = \frac{P_{carb}}{P_{out,turbine}}$$

5 En lo que se refiere a la eficiencia del ciclo, esta depende del balance entre la potencia producida en la turbina de gas y el consumo de potencia resultante en el sistema (montado en un eje) compuesto por turbina y el compresor de CO₂. Esto es así porque la potencia necesaria para la compresión del CO₂ antes del almacenamiento en el lado del calcinador no influye sobre el balance en la zona el carbonatador, manteniendo por tanto constante a lo largo de los análisis paramétricos efectuados.

10 Como se ha descrito en el estado de la técnica, la eficiencia de captura de CO₂ mediante Calcium Looping está fuertemente condicionada por el valor de actividad del CaO en la reacción de carbonatación la cual varía en función del número de ciclos a que es sometido. En la figura 7 se muestra un estudio del comportamiento del ciclo propuesto centrado en el análisis de este parámetro. Como se puede apreciar, cuanto mayor es la actividad de CaO
 15 (carbonatación más eficiente) mejor rendimiento del ciclo, menor es el costo y tamaño de los tanques de almacenamiento y de los intercambiadores de calor. En la figura 8 se muestran las regiones de isorrendimiento para la configuración de la figura 3, con integración directa, en función de la presión en carbonatador y salida de turbina para unas condiciones concretas del ciclo y flujos circulantes. Se aprecia una región óptima de operación en función de estos
 20 parámetros con unos valores de rendimiento relevantes.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Configuración general propuesta (1). Integración directa.

25 En la figura se muestra el esquema general del sistema integrado con integración directa. En el mismo la turbina de generación se encuentra integrada en el propio lazo de potencia. Se indican los distintos elementos de intercambio de calor y trabajo, así como depósitos de acumulación de sólidos y gases, propuestos.

Figura 2.- Configuración 2. Integración directa

En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema general del sistema con integración directa en el que se añade un tren de intercambio de calor adicional HXG.

Figura 3.- Configuración 3. Integración directa

5 En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema de la configuración 2, añadiendo un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador.

Figura 4.- Configuración general 4. Integración indirecta.

10 En la figura se muestra el esquema general del sistema integrado con integración indirecta, con lo que el calor de la corriente de gases (CO₂ o mezcla) se puede utilizar para diversos usos según la demanda. Se indican los distintos elementos de intercambio de calor y trabajo, así como depósitos de acumulación de sólidos y gases, propuestos.

Figura 5.- Configuración 5. Integración indirecta

En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema de la configuración 5 con integración indirecta en el que se añade un tren de intercambio de calor adicional HXG.

15 Figura 6.- Configuración 6. Integración indirecta

En la figura se muestra una nueva configuración con integración indirecta sobre el esquema de la configuración 5, añadiendo un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador.

20 Figura 7.- Rendimiento según actividad del sorbente, configuración y relación de presiones.

En la figura se muestra el rendimiento obtenido utilizando diferentes configuraciones en función del grado de actividad del sorbente en la carbonatación en el punto de óptimo (por cada configuración) de relación de presiones entre carbonatador y salida de turbina.

Figura 8.- Rendimiento del ciclo en función de la relación de presiones.

25 Gráfico de contorno del rendimiento del ciclo en función del ratio de presión y de la presión de salida de la turbina. Se aprecia como a bajas presiones de salida en la turbina se obtienen mejores valores de eficiencia.

Reivindicaciones

- 5 1.- Sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica caracterizado porque un ciclo de calcinación –carbonatación se integra, directa o indirectamente, con un lazo de potencia en ciclo cerrado de CO₂ o mezcla de CO₂ con otros gases, obteniéndose un elevado rendimiento y alta capacidad de almacenamiento.
- 10 2.- Sistema integrado según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración directa, el flujo de gases del lazo de potencia evoluciona directamente por una turbina térmica principal para generación eléctrica.
- 15 3.- Sistema según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración indirecta, el flujo de gases del lazo secundario evoluciona por una serie de intercambiadores para proporcionar calor a un sistema externo de generación eléctrica o a un proceso industrial.
- 20 4.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la integración del lazo de potencia en ciclo cerrado con el ciclo de calcinación-carbonatación permite a) un exceso de CO₂ en el carbonatador y b) transportar la energía generada y el exceso de CO₂ para su almacenamiento y/o generación de energía eléctrica.
- 25 5.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fase de carbonatación el sistema de recuperación del calor a través de un conjunto de intercambiadores en serie y paralelo y by-pass de flujos permite optimizar los perfiles de intercambio de calor entre las corrientes salientes del carbonatador, CaCO₃, entrantes CaO y CO₂ y el flujo de gases que evoluciona el lazo de potencia, maximizando esta configuración las prestaciones del conjunto generación térmica en el calcinador y generación de potencia en el lazo de potencia permitiendo alcanzar elevados rendimientos en la fase de descarga de energía.
- 30 6.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la calcinación, cuando se genera CO₂ y CaO, el sistema de recuperación de calor entre las corrientes de CaCO₃ mediante intercambiadores en paralelo y divisiones del flujo

maximiza el rendimiento del proceso de calcinación permitiendo elevados rendimientos en la fase de almacenamiento de energía.

- 5 7.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la calcinación, en la fase de almacenamiento de energía cuando se descompone el CaCO_3 en CO_2 y CaO , emplea compresión refrigerada en varias etapas para minimizar el consumo de energía y optimizar el proceso de almacenamiento de CO_2 .

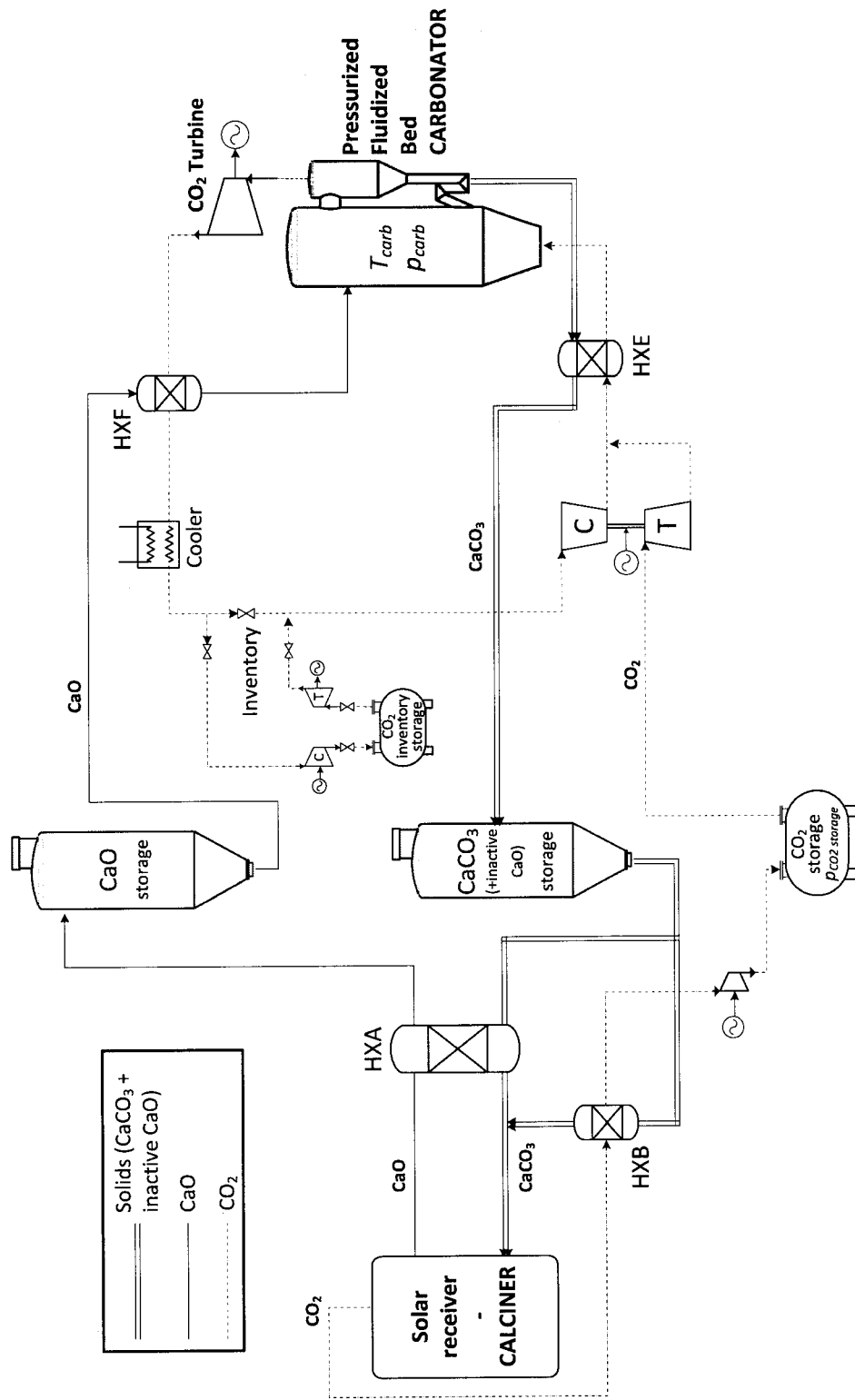


Figure 1

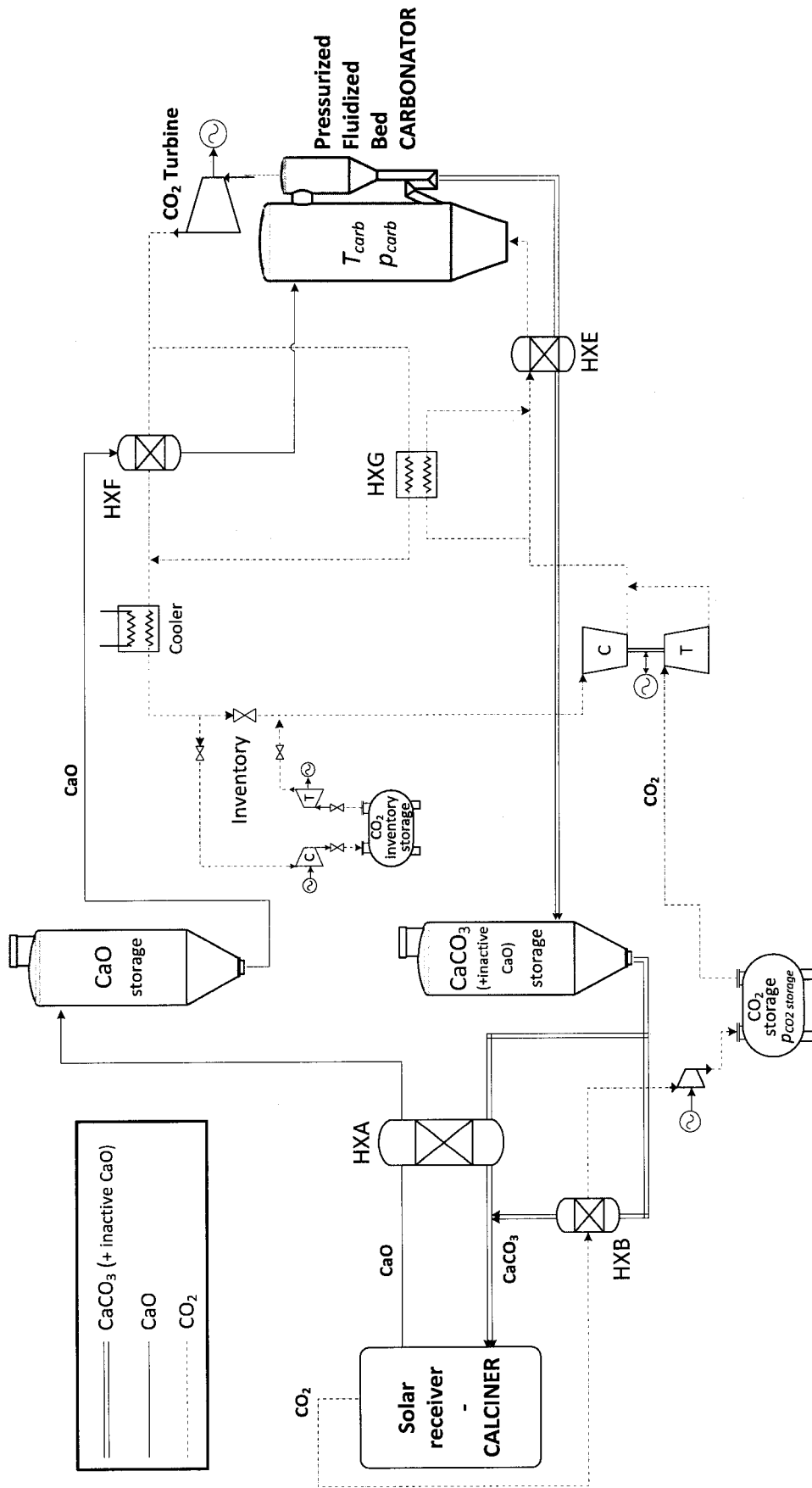


Figure 2

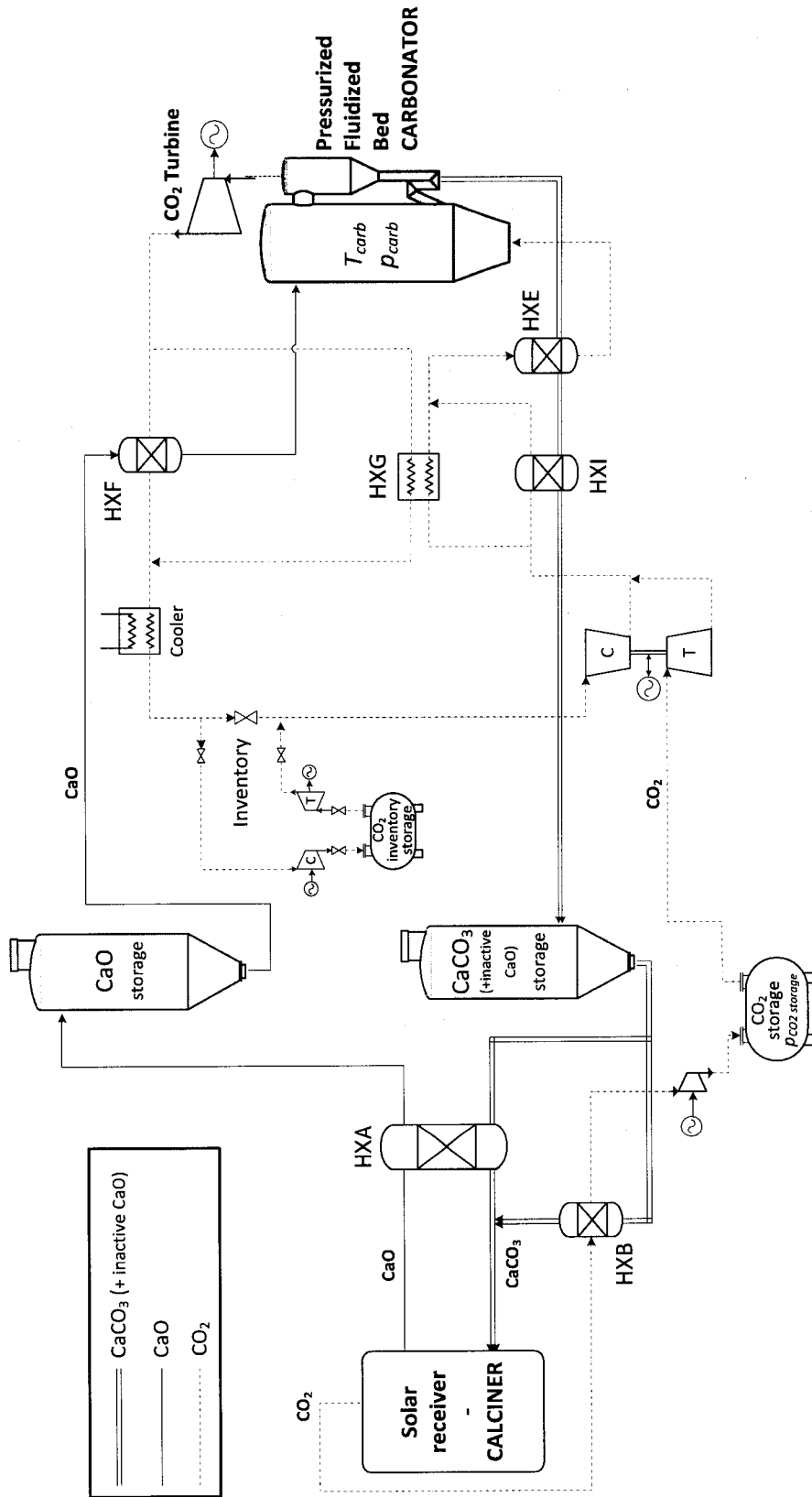


Figure 3

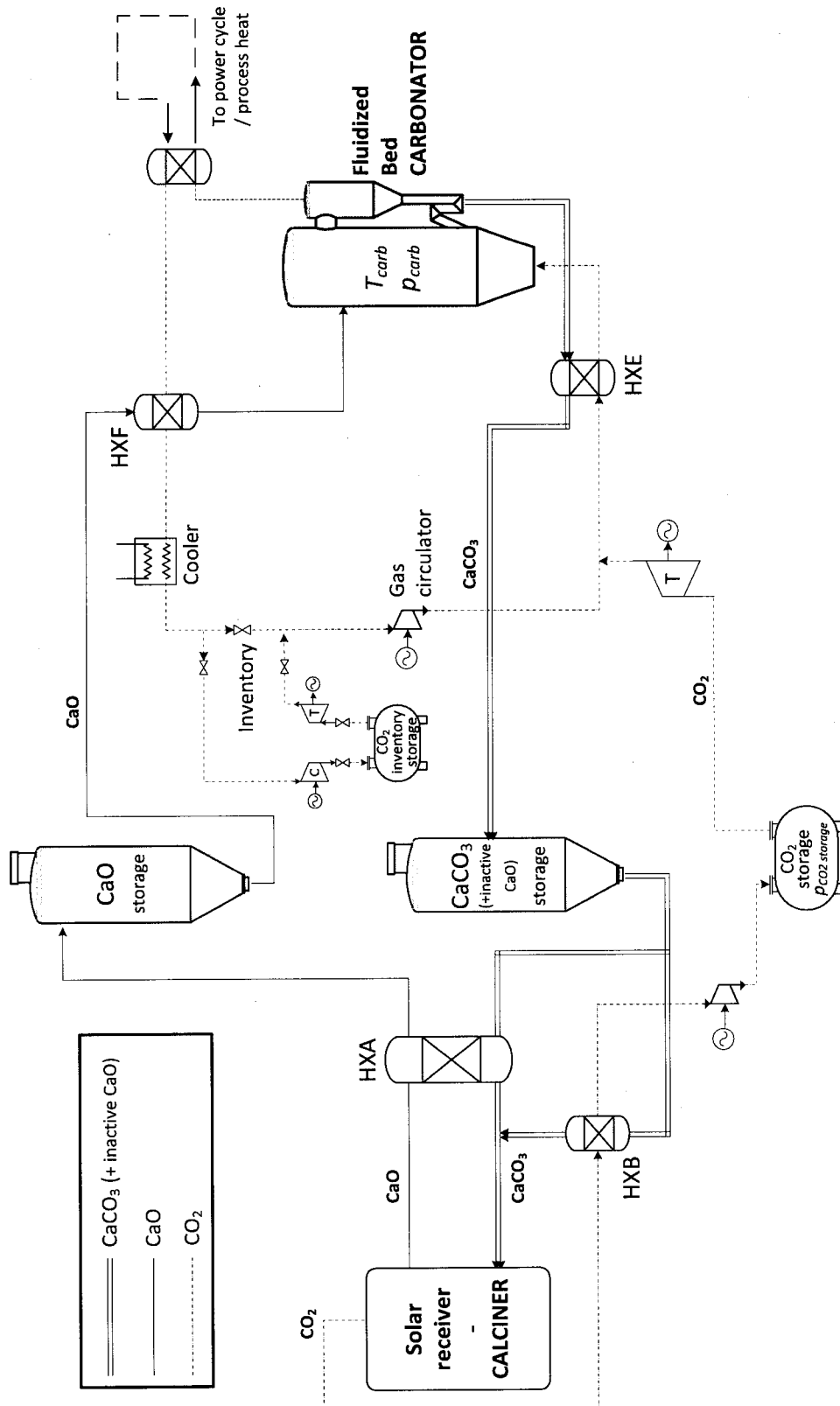


Figure 4

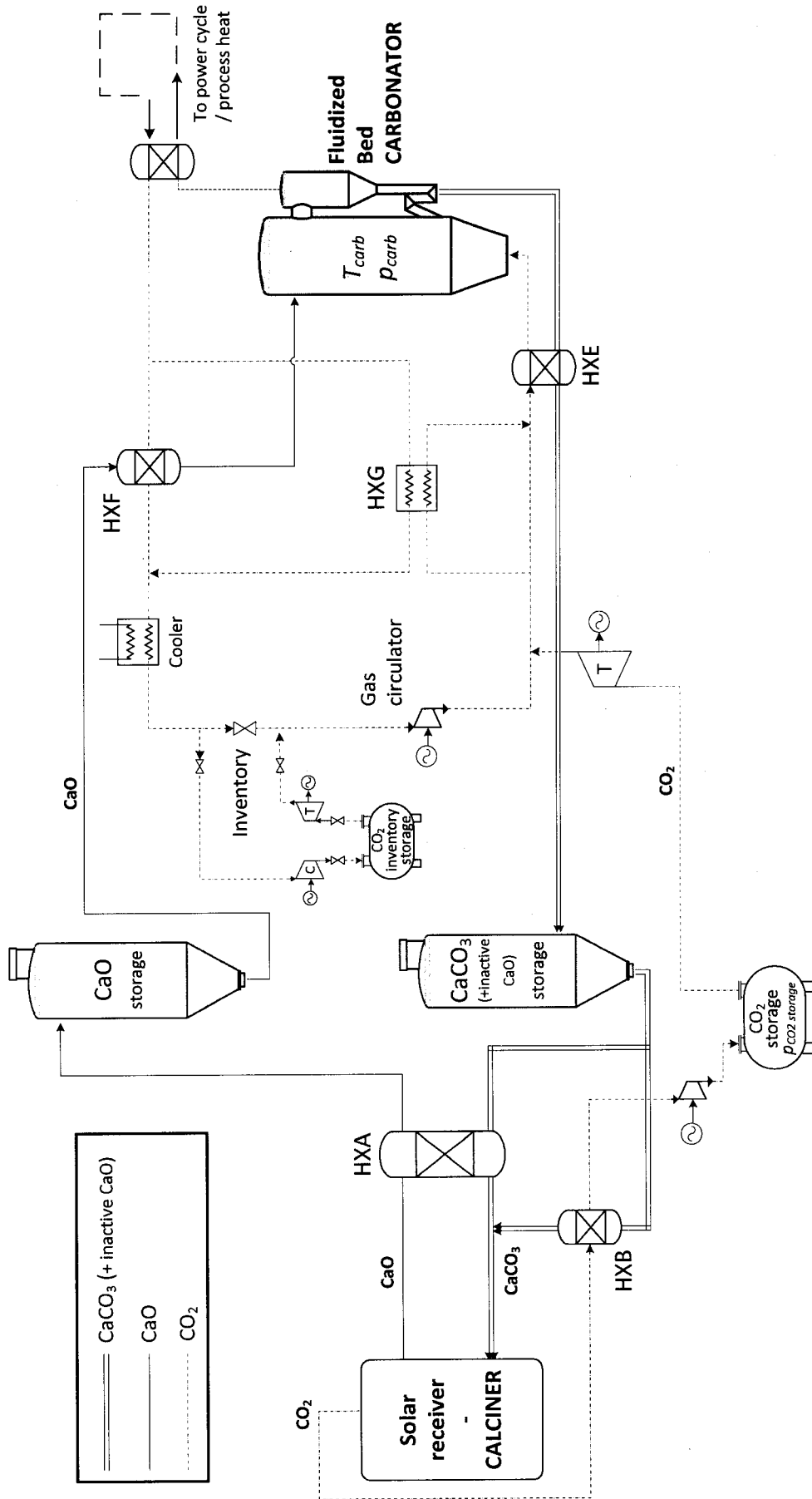


Figura 5

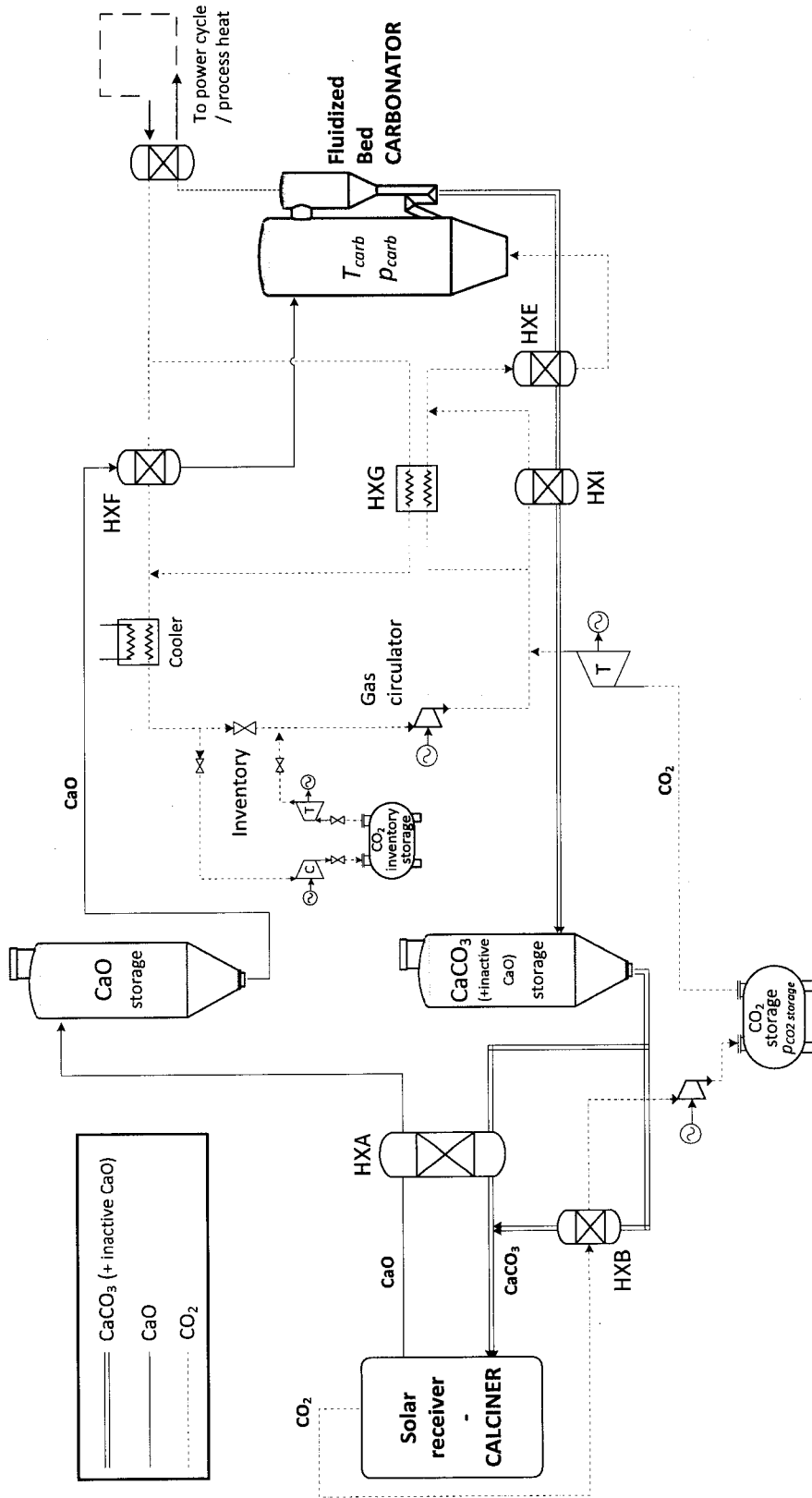


Figure 6

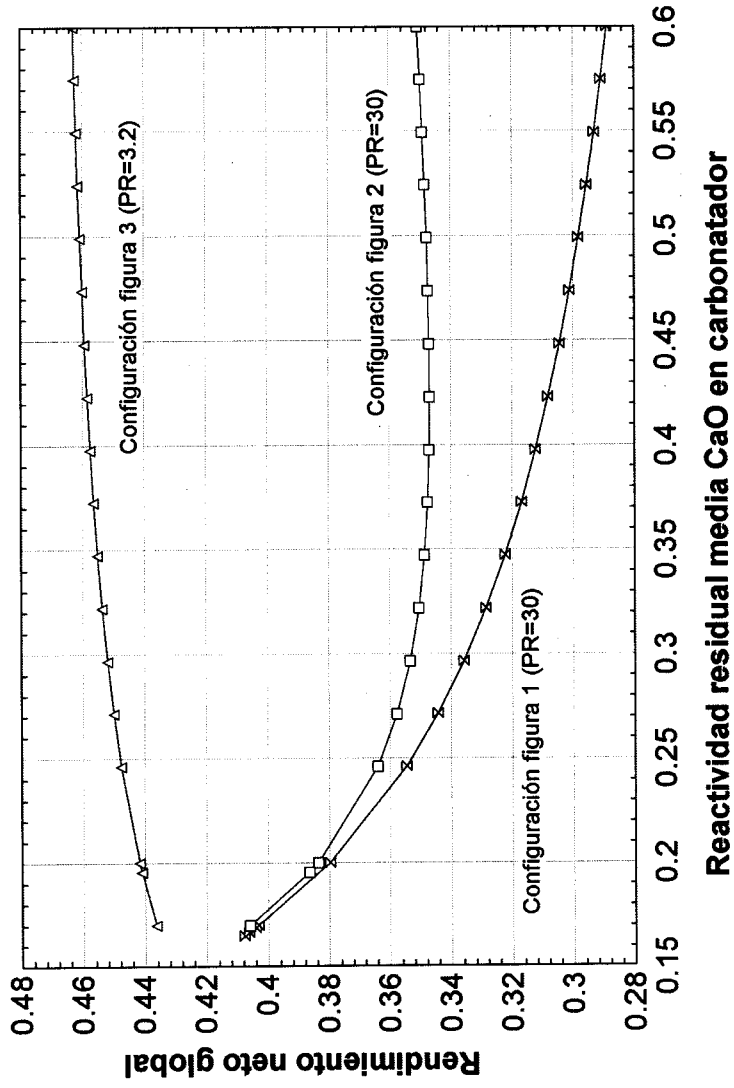


Figura 7

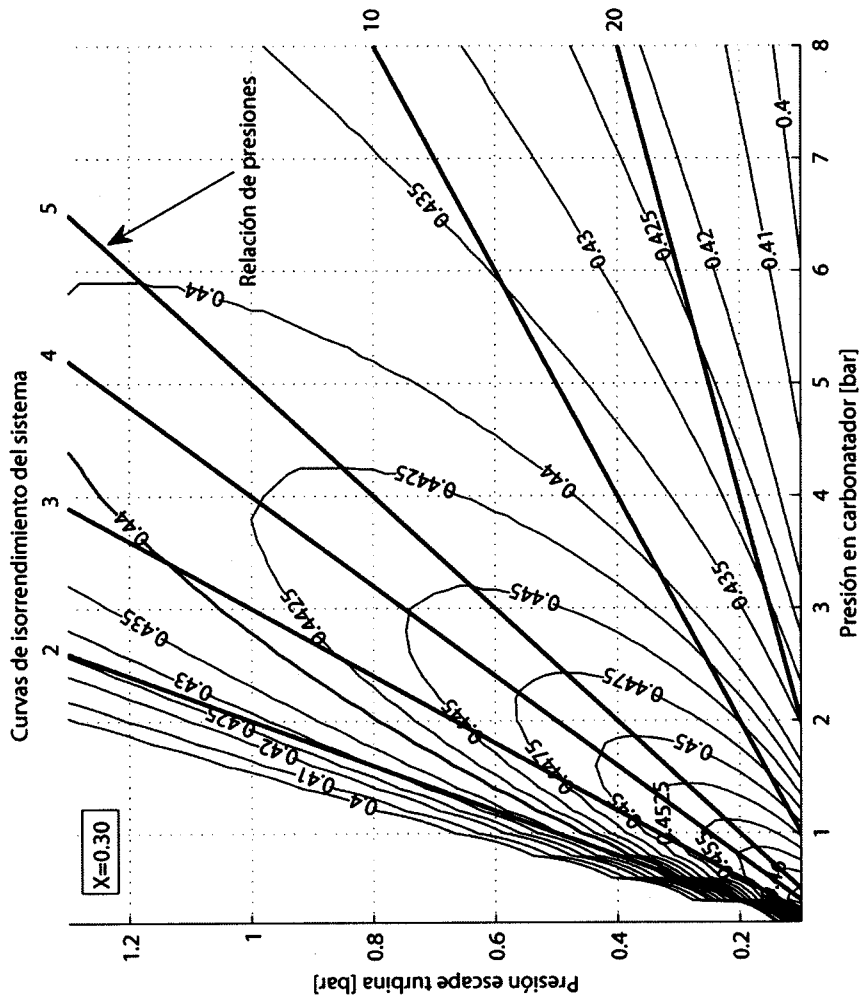


Figura 8



②① N.º solicitud: 201500493

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.06.2015

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
X	EDWARDS, S. et al "Calcium looping in solar power generation plants" Solar Energy, 2012, vol. 86, nº 9, p. 2494-2503; fig. 2, punto 1.1 y 2; pág. 2501, segunda columna.	1-7
A	MATTHEWS, L. et al "Thermodynamic analysis of solar thermochemical CO2 capture via carbonation/calcination cycle with heat recovery" Energy, 2012, vol. 45, nº 1, p. 900-907; punto 1; fig. 1.	1-7
A	EP 2762781 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 06.08.2014, párrafos [0001],[0014],[0024],[0032],[0034].	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.01.2016

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

F02C1/00 (2006.01)
C01B31/20 (2006.01)
C01F11/04 (2006.01)
C01F11/18 (2006.01)

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

B01D, F02C, C01B, C01F

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EDWARDS, S. et al "Calcium looping in solar power generation plants" Solar Energy, 2012, vol. 86, nº 9, p. 2494-2503; fig. 2, punto 1.1 y 2; pág. 2501, segunda columna.	21.06.2012

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

El objeto de la invención es un sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica donde un ciclo de calcinación-carbonatación se integra con un ciclo cerrado de potencia de CO₂.

El documento D01 divulga un sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica donde un ciclo de calcinación-carbonatación permite el almacenamiento de energía termoquímica utilizando energía solar para la calcinación de carbonato cálcico. Posteriormente en la carbonatación, proceso exotérmico, se produce una corriente de gases a alta temperatura que alimenta una turbina de gas para la obtención de electricidad. En este proceso se puede utilizar un ciclo cerrado de CO₂ para alimentar la turbina (ver pág. 2501, segunda columna). Asimismo este proceso presenta la utilización de diferentes intercambiadores de calor que permiten el aprovechamiento energético de las corrientes. (Ver fig. 2, punto 1.1 y 2).

A la luz de lo divulgado en el documento D01 se considera que el objeto de la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-7 carece de novedad y actividad inventiva según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.