

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 795**

51 Int. Cl.:

C09K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/EP2013/002875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13771387 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2904064**

54 Título: **Procedimiento para almacenar energía en sal fundida**

30 Prioridad:

02.10.2012 DE 102012019381

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

19.03.2018

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Wittelsbacherplatz 2
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**GRÖPPEL, PETER;
MÜLLER-ELVERS, CHRISTIAN;
ÜBLER, MATTHIAS y
MAASS, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 659 795 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).

PROCEDIMIENTO PARA ALMACENAR ENERGÍA EN SAL FUNDIDA**DESCRIPCIÓN**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para almacenar energía térmica, separándose en una etapa de acumulación el agua de un hidrato de sal, aportando calor y así se forma un anhidrato sin agua, al que en una siguiente etapa de descarga, cediendo calor, se añade agua y el agua existente en forma de vapor separada del hidrato de sal se condensa contra el hidrato de sal a calentar en la etapa de acumulación.
- 10 Se denominan hidratos de sal sales que contienen una cantidad estequiométrica definida de agua de cristalización, que puede separarse escalonadamente aportando calor. Si el hidrato de sal no se descompone antes, se forma al final de este proceso denominado deshidratación una sal anhidra, el anhidrato del hidrato de sal. En el proceso inverso, denominado hidratación, se añade agua de cristalización liberando calor (calor de hidratación) al anhidrato, con lo que se forma de nuevo el hidrato de sal.
- 15
- 20 Por el estado de la técnica se conocen procedimientos en los que se utilizan hidratos de sal para almacenar energía térmica. Por ejemplo, se da a conocer en la solicitud de patente DE 102010041460 un procedimiento para operar una central termosolar, en el que se utiliza un portador de calor que absorbe energía solar y emite entonces continuamente agua en forma de vapor, que mediante condensación se separa del portador de calor líquido y se almacena. En momentos de baja radiación solar, se añade dosificadamente de nuevo el agua almacenada al portador de calor. El calor que entonces se libera hace que el portador de calor se encuentre siempre en forma líquida. El portador de calor es una mezcla de dos o más componentes, de los cuales al menos uno es un hidrato de sal que puede deshidratarse sin descomponerse. Un procedimiento similar para almacenar calor se da a conocer en el documento EP 1990595.
- 25
- 30 Para la rentabilidad de tales procedimientos de almacenamiento de calor es decisivo minimizar las inevitables pérdidas de almacenamiento.
- 35 Este objetivo se logra utilizando el hidrato de sal y su anhidrato como partes integrantes de un portador de calor, que además del anhidrato del hidrato de sal incluye al menos otra sal y encontrándose el portador de calor, tanto durante la etapa de acumulación como también durante la etapa de descarga, en forma líquida. Al almacenar energía con ayuda de hidratos de sal, resultan grandes pérdidas de almacenamiento cuando la energía contenida en el vapor de agua generado no puede utilizarse integrada en el proceso. Mediante la transmisión correspondiente a la invención de una gran parte del calor latente y sensible contenido en el vapor de agua al hidrato de sal, puede lograrse una tal integración, con lo que aumenta considerablemente la efectividad del almacenamiento de energía. Convenientemente se realiza la condensación del vapor de agua a una presión elevada, con lo que el calor de condensación resulta a una temperatura claramente superior a 100 °C.
- 40
- 45 En particular cuando el procedimiento correspondiente a la invención se utiliza en lugares con un suministro de agua problemático, como por ejemplo en centrales termosolares que se encuentran sobre todo en zonas de pocas precipitaciones, puede ser conveniente conducir el vapor de agua condensado a un acumulador de agua, del que se toma de nuevo el agua, para en una etapa de descarga utilizarlo y mezclarlo con el anhidrato. Puesto que el condensado presenta una vez enfriado contra el hidrato de sal sólo un contenido de calor relativamente poco útil, puede ser ventajoso realizar el acumulador de agua económicamente sin aislamiento térmico.
- 50
- 55 Con preferencia se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención con un hidrato de sal, cuyo anhidrato presenta una temperatura de descomposición que es bastante superior a la temperatura a la que finaliza la deshidratación. Para aprovechar con la mayor efectividad posible la capacidad de acumulación de calor del hidrato de sal, se propone por lo tanto seguir aportando calor al anhidrato libre de agua y aumentar su contenido en calor sensible. Al respecto se eleva la temperatura del anhidrato solamente hasta valores en los que queda excluida con seguridad una descomposición del anhidrato. En este caso posibilita el procedimiento de acuerdo con la invención proporcionar calor sensible y latente a dos niveles de temperatura diferentes.
- 60
- 65 El procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse en una pluralidad de procesos técnicos en los que tenga que almacenarse y/o transmitirse calor. Si la deshidratación se realiza temperaturas entre 50 y 200 °C, pudiéndose calentar desde luego bastante más el anhidrato que se forma, es adecuado el procedimiento para proporcionar calor a distancia así como para generar vapor de agua. Con especial ventaja puede utilizarse el procedimiento de acuerdo con la invención en una central térmica de vapor que en funcionamiento normal produce, junto a la energía eléctrica, también calor residual, que se conduce a una red de calor a distancia para fines de calefacción. Cuando es necesario retirar una tal central transitoriamente de la red, por ejemplo cuando hay excedente de corriente, ya no se genera ningún calor

residual que pueda utilizarse como calor a distancia. Para asegurar el suministro de calor a distancia puede transformarse el anhidrato almacenado añadiendo agua en hidrato de sal, introduciéndose el calor de hidratación que resulta a temperaturas típicas para el calor a distancia en la red de calor a distancia. El calor sensible acumulado en el anhidrato puede utilizarse para generar vapor auxiliar, que se utiliza para el rearranque de la turbina de vapor de la central térmica de vapor.

Con preferencia se utiliza el hidrato de sal como parte integrante de un portador de calor que incluye, además del anhidrato del hidrato de sal, al menos otra sal, eligiéndose el hidrato de sal de entre los compuestos $K_2HPO_4 \cdot xH_2O$, $KF \cdot xH_2O$, $CaCl_2 \cdot xH_2O$, $LiNO_3 \cdot xH_2O$, $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$, $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, $LiBr \cdot xH_2O$, $CaBr_2 \cdot xH_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot xH_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Na_3PO_4 \cdot xH_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot xH_2O$, $LiCl \cdot xH_2O$ y pudiendo tener x un valor entre 1 y 12. Con especial preferencia incluye el portador de calor nitrato potásico (KNO_3), nitrato sódico ($NaNO_3$) y nitrato cálcico hidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), teniendo el factor x un valor entre 1 y 4 y siendo las concentraciones de los cationes Ca^{2+} 25-35 % en moles, Na^+ 15-25% en moles y K^+ 45 - 55% en moles.

Puesto que el rendimiento eléctrico de una central térmica de vapor viene determinado en gran medida por la temperatura con la que el medio del trabajo entra en forma de vapor en la turbina de vapor, debe poder transmitir el portador de calor de acuerdo con la invención el calor almacenado a un nivel de temperatura superior a 400 °C al medio de trabajo, con lo que por ejemplo es posible la generación de vapor de agua sobrecalentado. Por otro lado es favorable que el calor de hidratación liberado se produzca a un nivel de temperatura entre 60 y 150 °C, ya que el mismo debe ser introducido en la red de calor a distancia. En el marco de un perfeccionamiento, se propone por lo tanto el procedimiento de acuerdo con la invención tal que el hidrato de sal y su anhidrato se utilizan como partes integrantes de un portador de calor, del que puede separarse por completo el agua contenida a la presión del entorno en la gama de temperaturas entre 50 y 200 °C y su parte integrante libre de agua puede calentarse hasta una temperatura de más de 400° sin descomponerse.

Para desplazar hacia abajo la temperatura de solidificación del portador de calor hasta una temperatura de 100 °C o inferior, puede presentar el portador de calor, además del agua de cristalización ligada al hidrato de sal, cuya cantidad viene fijada por la estequiometría, también agua libre. También éste agua, que igualmente se vaporiza durante la etapa de acumulación y que se condensa contra el portador de calor a calentar, contribuye a la capacidad de almacenamiento del portador de calor. Ventajosamente se encuentra la relación entre agua de cristalización y agua libre al comienzo de la etapa de acumulación entre 0 y 1.

Especialmente cuando el portador de calor se bombea a través de tuberías o debe almacenarse en grandes tanques, la solidificación del portador de calor puede tener consecuencias catastróficas. Convenientemente se realiza por lo tanto el almacenamiento de calor de acuerdo con la invención tal que el portador de calor, tanto durante la etapa de acumulación como también durante la etapa de descarga - aparte de la proporción de agua trasladada a la fase de gas - siempre se encuentra como líquido poco viscoso. Al respecto se pretenden viscosidades dinámicas inferiores a 100 mPas.

Una variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el anhidrato de la sal de hidrato calentado por encima de la temperatura de deshidratación se enfríe contra el agua y/o vapor de agua generando vapor de alta presión. En particular el calor de hidratación que se genera a un nivel inferior de temperatura se introduce por el contrario convenientemente en una red de calor a distancia y se utiliza para calentar salas de viviendas y/o de trabajo.

En función del contenido en agua, puede existir hasta el 50% de la energía transmitida al portador de calor como latente en el vapor de agua. Mediante la condensación de acuerdo con la invención del vapor de agua contra el portador de calor frío, mejora claramente la integración del calor en comparación con el estado de la técnica.

A continuación se describirá la invención más en detalle en base a un ejemplo de realización representado esquemáticamente en la figura 1.

La figura 1 muestra un acumulador de calor en el que se almacena energía térmica con ayuda de un portador de calor que contiene hidrato de sal.

Durante la etapa de acumulación se toma del recipiente acumulador T1 un portador de calor 1 compuesto por hidrato de sal y sales con una temperatura de unos 100 °C, al que se conduce el calor almacenado a través de ambos intercambiadores de calor E1 y E2 dispuestos en serie. La aportación de calor provoca la deshidratación completa del hidrato de sal, con lo que una mezcla de sustancias 2 compuesta por una sal fundida, que contiene el anhidrato del hidrato de sal y vapor de agua, se conduce desde el intercambiador de calor E2 al separador de fases D, donde se separa en vapor de agua 3 y una sal fundida anhídrica 4. Mientras que la sal fundida anhídrica 4 se conduce al recipiente acumulador T2 con una temperatura superior a 400 °C, se conduce la fase de vapor 3 al intercambiador de calor T1 y allí se condensa en intercambio de calor indirecto contra el portador de calor 1 a calentar. El condensado 5 así obtenido se

ES 2 659 795 T3

conduce a continuación al recipiente acumulador T3, desde el que se toma de nuevo en la etapa de descarga.

- 5 Durante la etapa de descarga se conduce al intercambiador de calor E3 desde el recipiente acumulador T2 sal fundida caliente 7, a la que aquí, en intercambio de calor indirecto contra un medio refrigerante 8, que puede ser por ejemplo el medio de trabajo de una turbina de vapor que circula en el circuito de vapor, se extrae una gran parte de su calor sensible. La sal fundida enfriada 9 se mezcla a continuación con agua 10 procedente de recipiente acumulador T3 y se conduce, para un enfriamiento adicional, al
- 10 intercambiador de calor T4. Al descender la temperatura, se inicia la hidratación del anhidrato, con lo que también el calor latente que entonces se libera puede utilizarse para calentar un portador de calor 11, mediante el cual se alimenta por ejemplo una red de calor a distancia con calor de calentamiento. A través de la tubería 12 se conduce de retorno finalmente el portador de calor enfriado, compuesto por sal e hidrato de sal, en forma líquida al recipiente de acumulación T1.

REIVINDICACIONES

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
1. Procedimiento para almacenar energía térmica, separándose en una etapa de acumulación agua de un hidrato de sal, aportando calor y así se forma un anhidrato sin agua, al que en una siguiente etapa de descarga, cediendo calor, se añade agua y el agua existente en forma de vapor separada del hidrato de sal se condensa contra el hidrato de sal a calentar en la etapa de acumulación, **caracterizado porque** el hidrato de sal y su anhidrato se utilizan como partes integrantes de un portador de calor, que además del anhidrato del hidrato de sal incluye al menos otra sal y encontrándose el portador de calor, tanto durante la etapa de acumulación como también durante la etapa de descarga, siempre en forma líquida.
 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agua condensada se almacena y en una etapa de descarga, se añade mezclándola con el anhidrato sin agua.
 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** se sigue aportando calor al anhidrato sin agua, para aumentar su contenido en calor sensible, elevándose la temperatura del anhidrato sin agua solamente hasta valores en los que queda excluida una descomposición del anhidrato.
 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el portador de calor incluye nitrato potásico (KNO_3), nitrato sódico ($NaNO_3$) y nitrato cálcico hidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), teniendo el factor x un valor entre 1 y 4 y siendo las concentraciones de los cationes Ca^{2+} 25-35 % en moles, Na^+ 15-25% en moles y K^+ 45 - 55% en moles.
 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al comienzo de la etapa de acumulación en el portador de calor la relación entre agua de cristalización y agua libre se encuentra entre 0 y 1.
 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el anhidrato de la sal de hidrato se enfría contra agua y/o vapor de agua generando vapor de alta presión.
 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el calor de hidratación liberado al añadir agua al anhidrato se introduce en una red de calor a distancia.

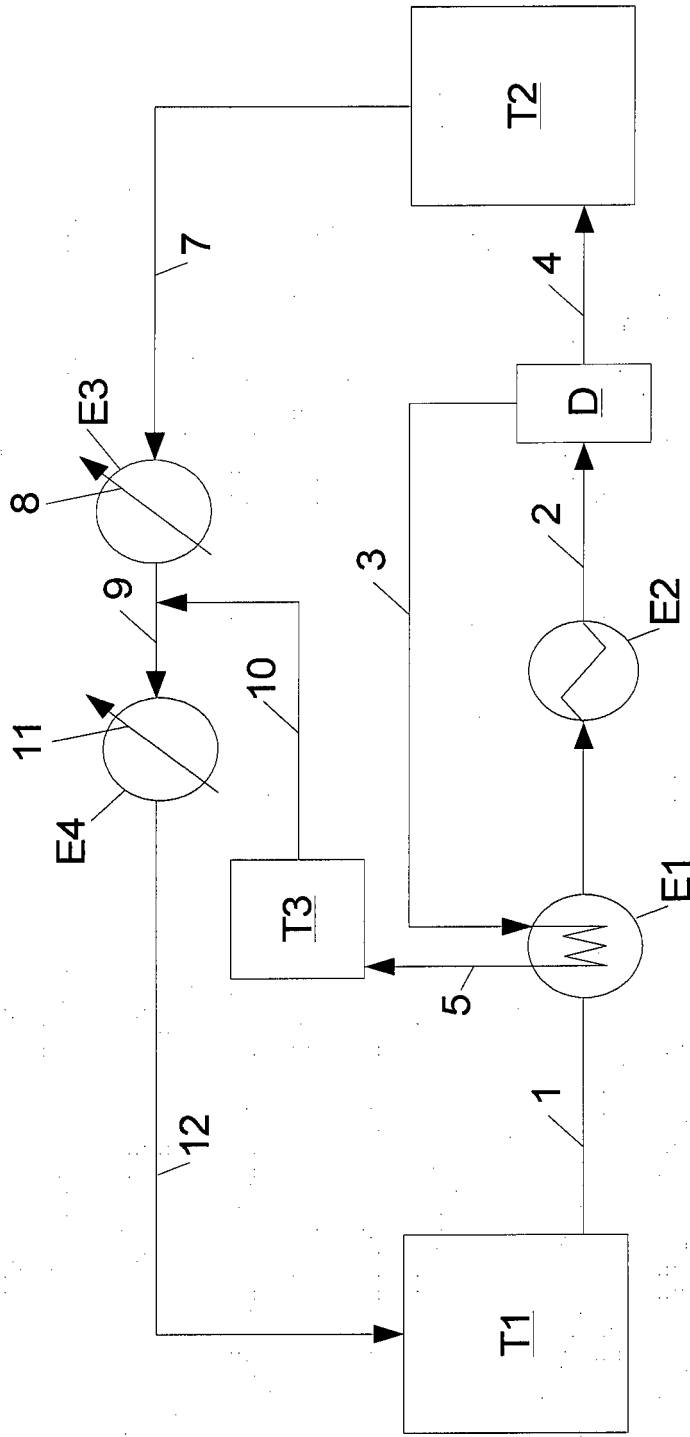


Fig. 1