

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 264**

51 Int. Cl.:

F17C 11/00 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

C01C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2012 PCT/FR2012/051841**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013 WO13024224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2012 E 12751096 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2742275**

54 Título: **Procedimiento de llenado de un depósito de almacenamiento de gas**

30 Prioridad:

12.08.2011 FR 1102515

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

13.06.2018

73 Titular/es:

**COLDWAY (100.0%)
Lieu Dit Patau Route de Rivesaltes
66380 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**KINDBEITER, FRANCIS y
RIGAUD, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 264 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de llenado de un depósito de almacenamiento de gas

La presente invención se refiere a un procedimiento de llenado de un depósito de almacenamiento de un gas inicialmente en fase gaseosa con objeto de su almacenamiento en dicho depósito en fase sólida.

5 Los documentos WO 2010/025948, US5441716 y FR1502818 describen métodos de almacenamiento de un gas sobre un reactivo.

Se sabe que para garantizar el almacenamiento de gases que se encuentran habitualmente en fase gaseosa en condiciones normales de temperatura y presión, en particular con el fin de garantizar su transporte, se realiza una compresión de estos últimos para hacerlos pasar a fase líquida, de modo que la cantidad de gas almacenada bajo un mismo volumen se encuentre considerablemente aumentada.

Sin embargo, el almacenamiento en fase líquida de estos gases tiene varios inconvenientes.

Un primer inconveniente es la inestabilidad de la fase líquida almacenada, que obliga al usuario a tomar cierto número de precauciones, particularmente cuando se trata de su transporte.

15 Un segundo inconveniente está relacionado con el hecho de que, por una parte, el volumen del gas licuado aumenta con la temperatura y que, por otra parte, la presión en los depósitos de almacenamiento es elevada y aumenta igualmente con la temperatura, de modo que los depósitos que los contienen deben integrar estos diversos factores, obligando así al diseñador a darles un espesor mucho mayor del que tendrían si tuvieran que contener el gas en su única fase gaseosa.

20 Existen además, en otro campo de la técnica, sistemas de producción de frío por vía termoquímica en los que un reactor se pone en comunicación controlada con un depósito que contiene un gas en fase líquida. Cuando el reactor y el depósito se ponen en comunicación, el gas líquido contenido en el depósito se vaporiza, lo que absorbe una cierta cantidad de calor, de modo que el depósito se enfría, y este gas es absorbido por el producto reactivo, generando así una reacción química exotérmica, de modo que el reactor es la fuente de una liberación de calor. Una vez que se completa la reacción, si el producto contenido en el reactor se recalienta, el gas que ha sido absorbido por el producto reactivo se libera y este gas se condensa en el depósito. Dichos dispositivos se usan en ciertos sistemas de producción de frío, especialmente cuando se desea tener autonomía de funcionamiento respecto a una fuente de suministro eléctrico.

30 En una nueva aplicación se puede realizar la reacción termoquímica utilizada previamente para producir frío, con el fin de asegurar el almacenamiento en fase sólida de un gas inicialmente en fase gaseosa. Para este fin, el reactor de dicho dispositivo se usa como depósito de almacenamiento del gas. En efecto, se ha observado que cuando todo el gas en fase gaseosa ha reaccionado con el producto reactivo, se obtiene como resultado un producto de reacción que forma un compuesto sólido y es este último el que se almacena.

Así, por ejemplo, en el caso de un producto reactivo constituido por cloruro de calcio y un gas constituido por amoníaco, esta reacción termoquímica es la siguiente:



y el producto de reacción obtenido es sólido y está constituido por cloruro de calcio.

40 Sin embargo, para aplicar esta reacción en el campo del almacenamiento de gas, se hace de manera, para que sea rentable, que se almacene la mayor cantidad posible de gas. Ahora bien, se sabe que en la práctica se utiliza un producto reactivo que se mezcla con un producto denominado "aglutinante matricial" que está destinado a realizar dos funciones.

Una primera función del aglutinante matricial es permitir la libre circulación del gas en el interior del producto reactivo. Se sabe en efecto que para que todo el producto reactivo sea capaz de reaccionar con el gas, es imperativo que éste pueda entrar en contacto con la totalidad de su "masa". Para ello, se ha propuesto en las técnicas de producción de frío que utilizan este mismo tipo de reacción termoquímica, utilizar un aglutinante matricial que está constituido preferiblemente por grafito natural expandido y que forma con el producto reactivo una mezcla reactiva, presentándose especialmente en forma de un bloque reactivo, a través del cual el gas se puede desplazar libremente.

Una segunda función del aglutinante matricial es evacuar hacia el exterior el calor producido por la reacción termoquímica con el riesgo de bloquearla antes de que se complete y por tanto deberá poseer una buena conductividad térmica, que es el caso del grafito mencionado anteriormente.

50 Se ha observado que cuando se recurre al tipo de reacción termoquímica utilizado anteriormente en el campo del frío para garantizar un almacenamiento de gas, es importante recurrir a una mezcla reactiva cuya proporción de producto reactivo sea mucho mayor, es decir del orden de 85 a 96% en masa y preferiblemente del orden de 94%.

Se entiende que en estas condiciones el llenado de dicha mezcla reactiva por el gas en fase gaseosa es tanto más difícil cuanto que, con el riesgo de causar deterioros irreversibles al producto reactivo, es necesario evitar que el gas líquido entre en contacto con ella.

5 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permita realizar de manera óptima dicho llenado de la mezcla reactiva con el gas a almacenar de modo que el usuario pueda controlar los dos parámetros esenciales de esta operación, es decir el tiempo de llenado y el hecho de que, en ningún momento durante toda la operación de llenado, el gas licuado pueda penetrar en el depósito de almacenamiento.

10 La presente invención tiene por tanto por objeto un procedimiento de llenado de un depósito con un gas en fase gaseosa con el objetivo de su almacenamiento en fase sólida, conteniendo este depósito de almacenamiento para este fin un producto reactivo, siendo el producto reactivo y el gas tales que, cuando se ponen en contacto uno con otro, se produce una reacción termoquímica que tiene por efecto la absorción del gas por el producto reactivo y la producción de un producto de reacción sólido y, a la inversa, se produce una reacción de desorción del gas absorbido por el producto reactivo bajo el efecto de un calentamiento aplicado a éste cuando ha absorbido el gas, caracterizado porque dicho gas se introduce en el depósito de almacenamiento:

- 15 - bien a una presión de llenado que es igual a la presión de equilibrio del producto reactivo a la temperatura de llenado más α por la diferencia entre la presión de vapor de saturación del gas a la temperatura de llenado y la presión de equilibrio del producto reactivo a esta misma temperatura; estando comprendido el valor de α entre 0,1 y 0,9 y siendo preferiblemente igual a 0,5,
- 20 - bien a una temperatura de llenado que es igual a la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado más β por la diferencia entre la temperatura de equilibrio del producto reactivo a la presión de llenado y la temperatura de vaporización del gas a esta misma presión; estando comprendido el valor de β entre 0,1 y 0,9 y siendo preferiblemente igual a 0,5.

25 En un modo de realización particularmente interesante de la invención, la presión de llenado del gas se obtendrá actuando sobre la temperatura del depósito de almacenamiento y sobre la del recipiente que contiene el gas. Para hacer esto, durante el llenado:

- se mantendrá a temperatura constante el depósito de almacenamiento y el recipiente que contiene el gas,
- para una temperatura de llenado dada, la temperatura de mantenimiento del recipiente que contiene el gas será igual a la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado.

30 Dicho mantenimiento de la temperatura se podrá obtener principalmente por inmersión del depósito de almacenamiento y/o del recipiente que contiene el gas, en un baño termostático a la temperatura deseada. Igualmente se podrá recurrir a un collar con temperatura regulada que rodeará el depósito y/o el recipiente que se desea conservar a la temperatura dada constante.

35 Para permitir una buena circulación del gas en la masa del producto reactivo, se podrá mezclar con este último un "aglutinante matricial" de forma que constituya una mezcla denominada "mezcla reactiva". Este aglutinante matricial podrá estar constituido ventajosamente por grafito natural expandido y se hará de forma que la densidad aparente de la mezcla reactiva compuesta de grafito natural expandido y del producto reactivo esté comprendida entre 40 kg/m³ y 120 kg/m³ y preferiblemente del orden de 50 kg/m³.

40 El gas que se va a almacenar podrá estar constituido por amoníaco y el producto reactivo podrá estar constituido principalmente por sales alcalinas, alcalino-térreas o metálicas, tales como principalmente cloruro de calcio, cloruro de bario o cloruro de manganeso.

Se usará preferiblemente una mezcla reactiva en la que la proporción en masa del producto reactivo estará comprendida entre 50 y 98% y preferiblemente del orden de 94%.

45 A modo de ilustración, se describe una instalación de llenado de un depósito de almacenamiento con un gas en fase gaseosa contenido en un recipiente para su almacenamiento en fase sólida en el depósito de almacenamiento, conteniendo este último para este fin un producto reactivo, siendo el producto reactivo y el gas tales que, cuando están en presencia uno del otro, se produce una reacción termoquímica que tiene por efecto la absorción del gas por el producto reactivo y la producción de un producto de reacción sólido y, a la inversa, se produce una reacción de desorción del gas absorbido por el producto reactivo bajo el efecto de un calentamiento aplicado a éste cuando ha absorbido el gas, caracterizado porque comprende medios que permiten, durante el llenado del depósito de almacenamiento:

- 50 - mantener a temperatura constante el depósito de almacenamiento y el recipiente que contiene el gas,
- para una temperatura de llenado dada, regular la temperatura del recipiente que contiene el gas a un valor igual al de la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado.

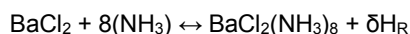
Estos medios de mantenimiento de la temperatura, durante el llenado del depósito de almacenamiento, podrán estar constituidos por baños termostatzados que reciben el depósito de almacenamiento y/o el recipiente que contiene el gas.

5 A continuación, se describirá, como ejemplo no limitativo, una forma de realización de la presente invención, con referencia al dibujo adjunto en el que:

- la figura 1 es un diagrama de presión/temperatura que representa las curvas del cambio de estado del amoníaco y de la descomposición del cloruro de bario utilizadas en una primera realización de la invención;
- la figura 2 es una representación esquemática de una instalación de llenado que puede realizar el procedimiento de llenado de la invención;
- 10 - la figura 3 es un diagrama de presión/temperatura que representa las curvas del cambio de estado del amoníaco y de la descomposición del cloruro de bario utilizadas en una segunda realización de la invención.

En el primer ejemplo de realización de la invención, se desea llenar de gas amoníaco un depósito 1 para almacenarlo en él en fase sólida.

15 Este depósito de almacenamiento 1 contiene un producto reactivo, en este caso cloruro de bario, capaz de reaccionar con el amoníaco y obtener un producto de reacción sólido según la reacción:



20 El producto reactivo se mezcla con un aglutinante matricial que, como se ha mencionado anteriormente, tiene por una parte la función de permitir la libre circulación del gas a almacenar y un buen contacto de éste con la masa del producto reactivo, y por otra parte, evacuar al exterior el calor producido por la reacción. Se designará mezcla reactiva a la mezcla constituida por el producto reactivo y el aglutinante matricial.

Los ensayos realizados por la firma solicitante han conducido a constatar que para almacenar una cantidad de gas que sea óptima en relación con el volumen de almacenamiento, la proporción de producto reactivo en la mezcla reactiva debe ser muy superior a la utilizada en los dispositivos de producción de frío que aprovechan una reacción termoquímica del mismo tipo.

25 Por tanto, en estos últimos, la proporción \underline{I} de producto reactivo es del orden del 75 a 78% en masa, es decir, la mezcla reactiva contiene 75 a 78% de producto reactivo y 25 a 22% de grafito natural expandido.

30 Según la invención, se usa una mezcla reactiva en la que la proporción en masa de producto reactivo está comprendida entre 85 y 96% y preferiblemente del orden de 94%. La densidad aparente de la mezcla reactiva compuesta por grafito natural expandido y sal reactiva estará comprendida entre 40 y 120 kg/m³ y preferiblemente del orden de 50 kg/m³. En dichas condiciones, se sabe que se puede almacenar una cantidad de 500 g de amoníaco en un volumen de un litro de mezcla reactiva.

35 El procedimiento de llenado según la invención permite controlar la velocidad de llenado con el fin, principalmente, de llenar lo más rápidamente posible la mezcla reactiva con el gas a almacenar sin que en ningún momento éste pase a fase líquida, con el riesgo de disolver el producto reactivo y por tanto deteriorar este último de manera irreversible.

En la figura 1 se representa una curva \underline{a} que es representativa del cambio de estado del gas con el que se desea llenar el depósito de almacenamiento 1, es decir el amoníaco, y una curva \underline{b} que es representativa de la descomposición del cloruro de bario que constituye el producto reactivo, en función de la temperatura y la presión.

40 En este modo de realización de la invención, se elige una temperatura de llenado T_r igual a, por ejemplo, 22°C y se toma en consideración el segmento AB comprendido entre el punto \underline{A} que representa la presión de vapor de saturación del gas a esta temperatura y el punto \underline{B} que representa la temperatura de descomposición del producto reactivo, es decir el cloruro de bario, a esta misma temperatura. En este segmento AB se elige un punto \underline{C} , denominado punto de llenado. En función de la elección de este último, se podrá controlar el llenado de manera óptima en función de las necesidades impuestas por la aplicación elegida.

45 Por tanto, cuanto más próximo esté el punto de llenado \underline{C} de la curva \underline{a} , más rápido será el llenado del depósito de almacenamiento, pero más elevado será el riesgo de admitir en él gotas de líquido.

Por tanto, si para una aplicación dada, el tiempo de llenado del depósito de almacenamiento 1 no es primordial, pero por el contrario es esencial que ninguna gota de gas líquido pueda penetrar en él, se elegirá un punto de llenado \underline{C} situado, por ejemplo, en la posición media entre los puntos \underline{A} y \underline{B} , tal como se representa en la figura 1.

En estas condiciones, se observa en este último que para la temperatura de llenado T_r de 22°C y un punto de funcionamiento \underline{C} en el medio entre \underline{A} y \underline{B} , la presión es $6 \cdot 10^5$ Pa, lo que representa la presión de llenado P_r . Para el amoníaco, a esta presión P_r , la temperatura de vaporización es 10°C.

- 5 En estas condiciones, según la presente invención, para llenar con amoníaco el depósito de almacenamiento 1, sin que en ningún momento durante esta operación de llenado el gas líquido penetre en él, se lleva y se mantiene a una temperatura de llenado T_r de 22°C y se lleva y se mantiene el recipiente 2 que contiene el amoníaco a una temperatura T_g de 10°C igual a su temperatura de vaporización a la presión de llenado P_r .

- 10 Para este fin, como se representa en la figura 2, se sumerge, por ejemplo, el depósito de almacenamiento 1 que se desea llenar en una cuba 4 que contiene un baño termostatzado a la temperatura T_r de 22°C y se sumerge el recipiente 2 que contiene amoníaco en otra cuba 6 que contiene un baño termostatzado a la temperatura T_g de 10°C y se pone en comunicación, a través de un conducto 8, con el depósito de almacenamiento 1 y el recipiente 2.

Según la invención, el mantenimiento de la temperatura del depósito de almacenamiento 1 y del recipiente 2 que contiene el amoníaco se puede efectuar con otros medios distintos de los baños termostatzados y, por ejemplo, usando collares de calentamiento o de refrigeración.

- 15 Se pueden definir curvas respectivas para las que todos los puntos de llenado \underline{C} se encuentren en una posición determinada sobre el segmento AB y principalmente en el medio de éste.

En la figura 1 se ha representado una curva \underline{d} en la que todos los puntos de llenado \underline{C} están en la posición media.

- 20 Se ha llevado sobre ella un segundo punto de llenado \underline{C}' que corresponde a otra temperatura de llenado T'_r , 25°C, y se obtiene entonces una presión de llenado P'_r de $8 \cdot 10^5$ Pa, para la que la temperatura de vaporización del amoníaco T'_g es igual a 15°C. En estas condiciones se mantendrá, durante el llenado, el depósito de almacenamiento 1 a una temperatura T'_r de 25°C y el recipiente 2 que contiene el amoníaco a una temperatura T'_g de 15°C.

Tal como se mencionó anteriormente, y en función de las aplicaciones, el punto de llenado \underline{C} se puede desplazar sobre el segmento AB y los límites de este posicionamiento pueden ser tales que AC y BC sean $\geq AB/10$.

- 25 En estas condiciones, siendo P_r la presión de llenado del depósito de almacenamiento 1, siendo P_e la presión de equilibrio del producto reactivo a la temperatura de llenado T_r y siendo P_s la presión de vapor de saturación del gas a la temperatura de llenado T_r :

$$P_r = P_e + \alpha (P_s - P_e) \quad \text{siendo } 0,1 < \alpha < 0,9$$

- 30 En otro modo de realización de la presente invención y tal como se representa en la figura 3, se elige una presión de llenado P_r , por ejemplo de $5 \cdot 10^5$ Pa, y se considera el segmento AB comprendido entre el punto \underline{A} que representa la temperatura de vaporización T_g del gas (4°C) a esta presión y el punto \underline{B} que representa la temperatura de descomposición T_d del producto reactivo (37°C) a esta misma presión. Se selecciona en este segmento AB un punto de llenado \underline{C} . En función de la posición del punto \underline{C} en el segmento AB se podrá controlar el llenado de manera óptima de acuerdo con limitaciones propias de la aplicación seleccionada, así como en el modo de realización precedente. Se tendrá así AC y $BC \geq AB/10$.

- 35 En estas condiciones, siendo T_r la temperatura de llenado del depósito de almacenamiento 1, siendo T_g la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado P_r , siendo T_e la temperatura de equilibrio del producto reactivo a la presión de llenado P_r y siendo T_g la temperatura de vaporización del gas a esta misma presión:

$$T_r = T_g + \beta (T_d - T_g) \quad \text{siendo } 0,1 < \beta < 0,9$$

- 40 Por tanto, si para una aplicación dada, el tiempo de llenado del depósito de almacenamiento 1 no es primordial, pero por el contrario es esencial que ninguna gota de gas líquido pueda penetrar en este último, se elegirá un punto de llenado \underline{C} situado, por ejemplo, en la posición media entre los puntos \underline{A} y \underline{B} . En estas condiciones, para una presión de llenado P_r de $5 \cdot 10^5$ Pa, la temperatura de llenado T_r a la que se mantendrá el depósito de almacenamiento 1 durante la operación de llenado será 20°C y la temperatura T_g a la que se mantendrá el recipiente 2 que contiene el gas será por tanto 4°C.

- 45 Por el contrario, si para otra aplicación el tiempo de llenado es primordial, se elegirá entonces un punto de funcionamiento \underline{C}' más próximo al punto \underline{A} con el riesgo de admitir algunas gotas de gas líquido en el depósito de almacenamiento 1, en detrimento por supuesto de la longevidad del producto reactivo. En estas condiciones, la temperatura T'_r a la que se mantendrá el depósito de almacenamiento 1 durante el llenado será entonces 10°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de llenado de un depósito (1) con un gas en fase gaseosa con el objetivo de su almacenamiento en éste en fase sólida, conteniendo este depósito de almacenamiento (1) para este fin un producto reactivo, siendo el producto reactivo y el gas tales que, cuando se ponen en contacto uno con otro, se produce una reacción termoquímica que tiene por efecto la absorción del gas por el producto reactivo y la producción de un producto de reacción sólido y, a la inversa, se produce una reacción de desorción del gas absorbido por el producto reactivo bajo el efecto de un calentamiento aplicado a éste cuando ha absorbido el gas, caracterizado porque dicho gas se introduce en el depósito de almacenamiento (1):
- bien a una presión de llenado (P_r) que es igual a la presión de equilibrio del producto reactivo a la temperatura de llenado más α por la diferencia entre la presión de vapor de saturación (PS) del gas a la temperatura de llenado (T_r) y la presión de equilibrio del producto reactivo a esta misma temperatura; estando comprendido el valor de α entre 0,1 y 0,9 y siendo preferiblemente igual a 0,5;
 - bien a una temperatura de llenado (T_r) que es igual a la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado (P_r) más β por la diferencia entre la temperatura de equilibrio (T_e) del producto reactivo a la presión de llenado (P_r) y la temperatura de vaporización del gas a esta misma presión; estando comprendido el valor de β entre 0,1 y 0,9 y siendo preferiblemente igual a 0,5.
2. Procedimiento de llenado según la reivindicación 1, caracterizado porque se regula la presión de llenado (P_r), actuando sobre la temperatura (T_r) del depósito de almacenamiento (1) y/o sobre la de un recipiente (2) que contiene el gas.
3. Procedimiento de llenado según la reivindicación 2, caracterizado porque durante el llenado:
- se mantienen a temperatura constante el depósito de almacenamiento (1) y el recipiente (2) que contiene el gas,
 - para una temperatura de llenado (T_r) dada, la temperatura (T_g) de mantenimiento del recipiente (2) que contiene el gas es igual a la temperatura de vaporización del gas a la presión de llenado (P_r).
4. Procedimiento de llenado según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho mantenimiento de la temperatura se obtiene por inmersión del recipiente de almacenamiento (1) y/o el recipiente (2) que contiene el gas en un baño termostatzado.
5. Procedimiento de llenado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mezcla el producto reactivo con un "aglutinante matricial" para constituir una mezcla reactiva.
6. Procedimiento de llenado según la reivindicación 5, caracterizado porque se usa un aglutinante matricial constituido por grafito natural expandido.
7. Procedimiento de llenado según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza una mezcla reactiva compuesta por el producto reactivo y el grafito natural expandido, cuya densidad aparente está comprendida entre 40 kg/m^3 y 120 kg/m^3 y preferiblemente del orden de 50 kg/m^3 .
8. Procedimiento de llenado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas está constituido por amoníaco.
9. Procedimiento de llenado según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque se usa una mezcla reactiva en la que la proporción en masa del producto reactivo está comprendida entre 50 y 98% y es preferiblemente del orden de 94%.
10. Procedimiento de llenado según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se usa un producto reactivo que está constituido principalmente por sales alcalinas, sales alcalino-térreas o sales metálicas.
11. Procedimiento de llenado según la reivindicación 10, caracterizado porque se usa un producto reactivo constituido por sales alcalinas, alcalino-térreas o metálicas y principalmente cloruro de calcio, cloruro de bario o cloruro de manganeso.

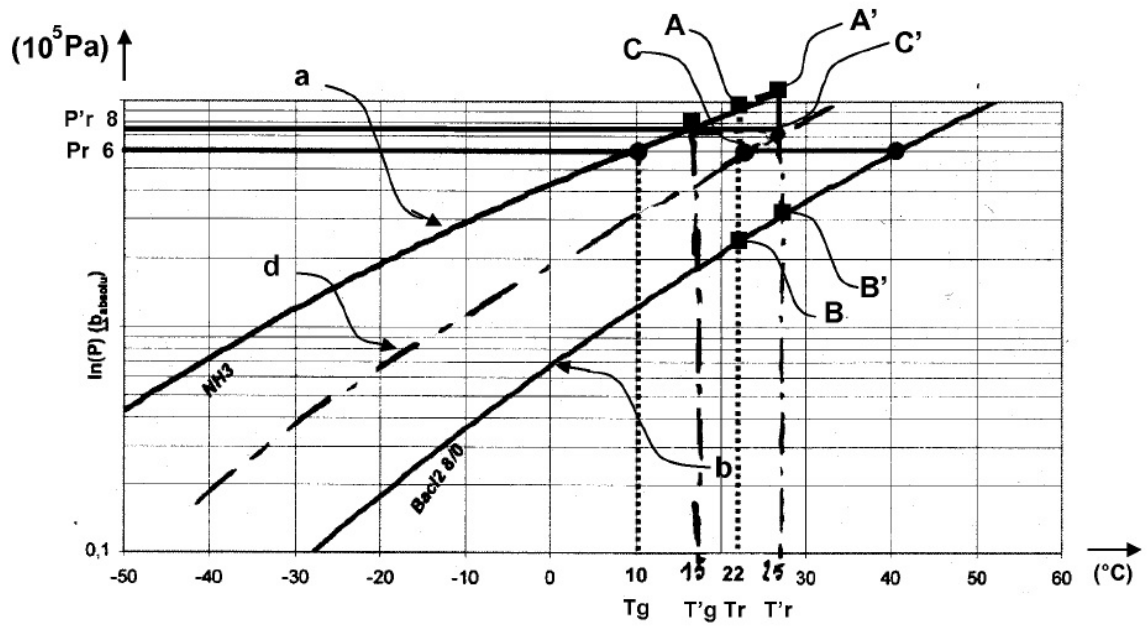


FIG 1

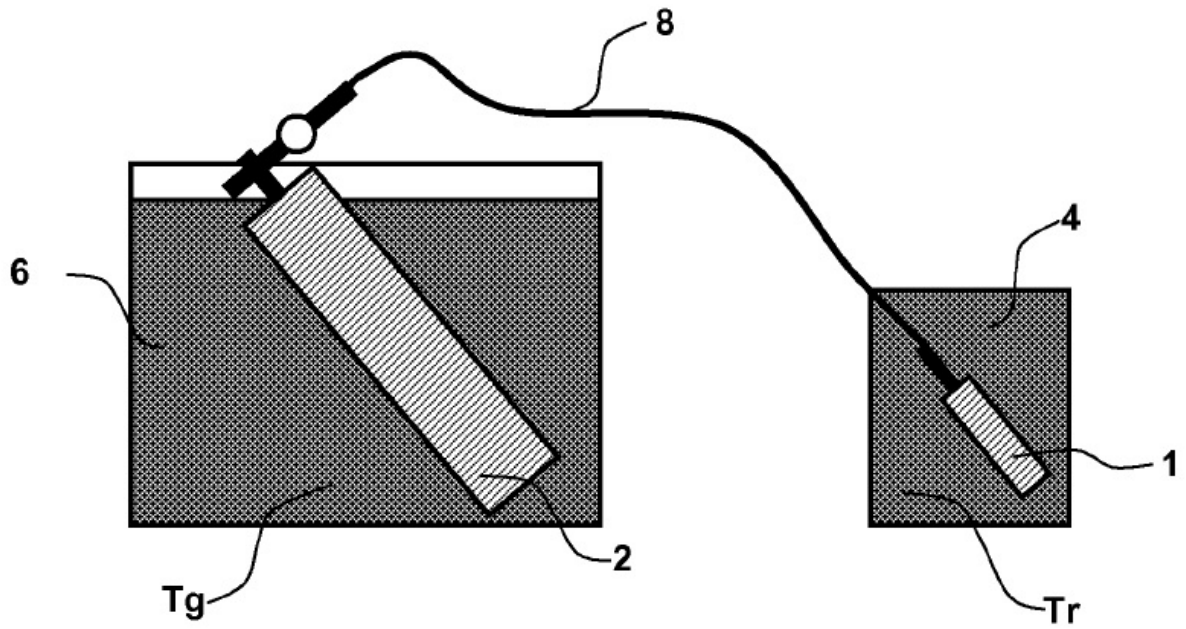


FIG 2

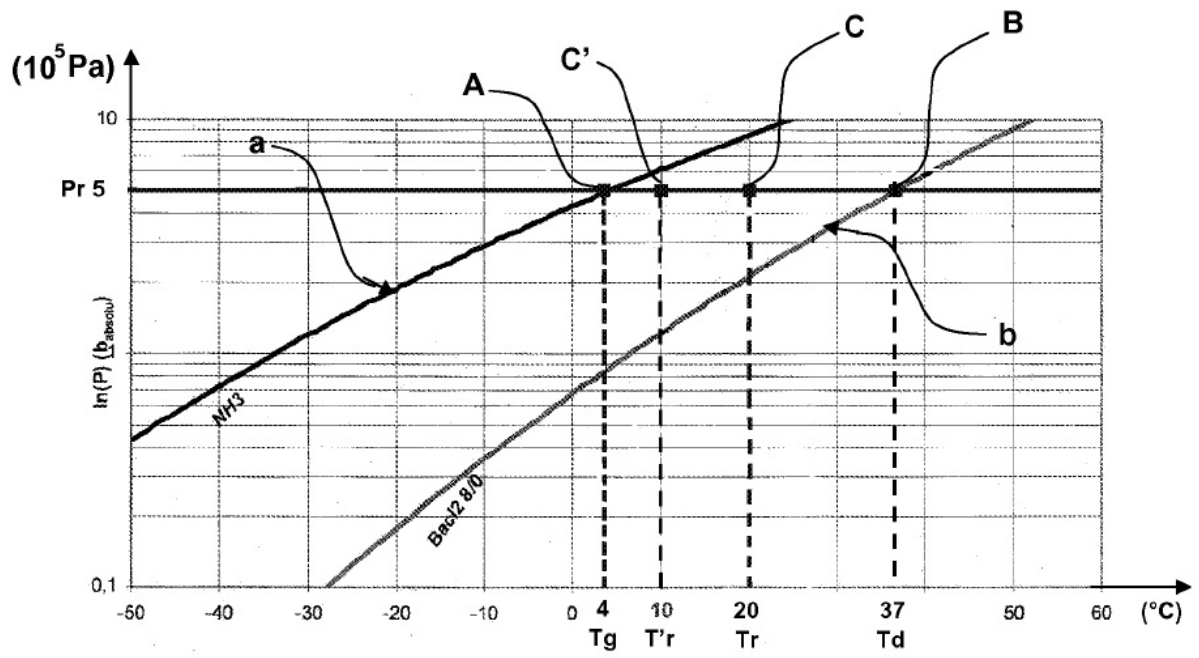


FIG.3