

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 208**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/02** (2006.01)

**H01M 2/10** (2006.01)

**H01M 2/26** (2006.01)

**H01M 10/39** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

**H01M 10/058** (2010.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 10/0562** (2010.01)

**H01M 10/654** (2014.01)

**H01M 10/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 14168671 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2768043**

54 Título: **Dispositivo técnico mejorado para el almacenamiento a escala industrial de energía eléctrica**

30 Prioridad:

**22.06.2010 EP 10166807**

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

**09.07.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ÜBLER, CHRISTOPH;  
BENDER, DIETMAR;  
HUBER, GÜNTHER;  
FISCHER, ANDREAS;  
SCHUBE, BERND;  
ATHERTON, GLYN;  
STACKPOOL, FRANCIS y  
DUSTMANN, CORD-HEINRICH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 675 208 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

Dispositivo técnico mejorado para el almacenamiento a escala industrial de energía eléctrica

5 La invención está definida por el objeto de las reivindicaciones 1 y 9 y hace referencia a un dispositivo técnico mejorado para el almacenamiento a escala industrial de energía y por un procedimiento para el almacenamiento y para el transporte de energía eléctrica mediante este dispositivo.

10 La producción de energía eléctrica está ligada a la producción de CO<sub>2</sub> en el caso de centrales fósiles y de este modo tiene una notable influencia en el efecto invernadero. La producción de energía sobre la base de portadores de energía renovables, p.ej. viento, solar, geotermia o fuerza hidráulica evita este inconveniente. Estos portadores de energía renovables, sin embargo, no están disponibles actualmente para cualquier perfil de carga. Además de esto difiere dado el caso el emplazamiento de la producción de energía del lugar de la demanda de energía. Para evitar este inconveniente causado por el sistema se requieren un almacenamiento, una regulación y dado el caso también un transporte de la energía producida.

15 La energía procedente de fuentes renovables como ruedas de paletas e instalaciones solares no se produce continuamente. La demanda y la disponibilidad no están en sintonía. Una red de corriente basada exclusivamente en energías renovables y aún así estable no puede existir dentro de estas condiciones marco. Existe la necesidad de compensar y regular estas fluctuaciones mediante unos sistemas económicos y eficientes energéticamente con un alto grado de eficacia.

20 En muchas regiones poco pobladas de la tierra, p.ej. el Sáhara, Islandia o "en alta mar" existe el potencial, a causa de las condiciones marco geográficas, climáticas o geológicas, de generar de forma muy eficiente una corriente eléctrica a partir del viento, sol o calor geotérmico a través de la fuerza eólica, instalaciones solares o centrales geotérmicas. Sin embargo, actualmente se carece de procedimientos técnicos para transportar esta energía hasta regiones con un consumo elevado. Los sistemas de conducción tradicionales están limitados a causa de las pérdidas de red y de los costes de ampliación de red. La tecnología del hidrógeno, en la que la energía eléctrica producida en el emplazamiento se transforma en hidrógeno y a continuación se convierte en corriente en una celda de combustible, no es atractiva con un grado de eficacia total de aprox. el 20%, ya que el transporte y la licuación del hidrógeno consumen una gran parte de la energía.

30 El almacenamiento de grandes cantidades de energía eléctrica representa un problema resuelto hasta ahora tan solo de forma insatisfactoria, al igual que el transporte de energía eléctrica a través de grandes distancias. Para almacenar energías eléctricas se utilizan hoy en día a una escala industrial centrales de almacenamiento por bombeo, en las que la energía potencial de la diferencia en altura geodésica del agua se usa para transformarla en corriente. Sin embargo, la erección de estas centrales de almacenamiento por bombeo está limitada por condiciones marco paisajísticas y ecológicas. Las centrales de almacenamiento por bombeo, en la que se usa la compresión del aire para almacenar energía, están limitadas a causa de un grado de eficacia relativamente bajo. También otras formas de almacenamientos de energía como supercondensadores o baterías inerciales están dirigidas a otros mercados objetivo (almacenamiento de corta duración). Lo que más se acerca a esta reivindicación son las baterías, las cuales se han materializado técnicamente en diferentes conceptos.

40 Del documento DE-A-2635900 se conoce una batería que contiene al menos un metal alcalino fundido como ánodo y un componente reactivo catódico, el cual puede reaccionar de forma electro-químicamente reversible con el componente reactivo anódico. El componente reactivo catódico se compone de sales polisulfuros fundidas o de una masa bifásica formada por azufre fundido y sales polisulfuros saturadas con azufre fundido. Esta batería presenta asimismo unas capas de bloqueo permeables a los cationes para el transporte másico entre la zona reactiva anódica y la catódica.

45 Del documento DE-A-2610222 se conoce una batería formada por varias celdas de azufre-sodio, en donde cada celda 1) presenta un compartimento catódico con un reactivo catódico líquido 2) a temperatura de funcionamiento a partir de azufre, fósforo o selenio o sales alcalinas de estos elementos, al menos un tubo electrolítico sólido, el reactivo anódico líquido a la temperatura de funcionamiento a partir de un metal alcalino, en particular sodio, así como un depósito anódico 3), que contiene una reserva del reactivo anódico.

Del documento EP-A-116690 se conoce interconectar varias baterías de sodio-azufre como módulos para un sistema de almacenamiento de energía.

50 Todas estas baterías tienen en común que están limitadas como sistemas cerrados en su almacenamiento de energía por la cantidad de reactantes (componentes redox) contenidos en la batería. Esta limitación se ha eliminado mediante la batería de flujo (del inglés flow). La base de este concepto de batería reside en los electrolitos líquidos, compuestos por disolventes y sales metálicas. El volumen de reserva limitado de la batería clásica se aumenta mediante unos segundos depósitos de reserva con los reactivos.

5 Del documento DE-A-2927868 se conoce una batería de flujo para almacenar y liberar energía eléctrica en una celda electroquímica con un compartimento anódico y uno catódico, que están separados entre sí mediante una membrana de intercambio de iones semipermeable, en donde el compartimento anódico se carga con una llamada solución anolítica, un enlace oxidable que permanece fundamentalmente disuelto en la solución anolítica y que puede reducirse de nuevo a partir de su forma oxidada, la solución anolítica oxidada se extrae del compartimento anolítico y almacena la solución anolítica. Al mismo tiempo se carga el compartimento catolítico con una solución catolítica, un enlace reducible que permanece fundamentalmente disuelto en la solución catolítica y que puede oxidarse de nuevo a partir de su forma reducida. La solución anolítica y la catolítica pueden conservarse en dos depósitos correspondientes y circularse con unas bombas de circulación a través del compartimento anódico y catódico. La solución catolítica puede contener por ejemplo cromo con valencia 6 y la solución anolítica cromo con valencia 2.

15 Del documento DE-A-1771148 y del documento US-A-3533848 se conoce un sistema para obtener energía eléctrica mediante la combinación electro-química de sodio y azufre, caracterizado porque presenta un diafragma permeable a los iones de sodio con cámaras adyacentes para sodio y azufre, un depósito para almacenar el sodio por fuera de la celda, unos conductos para transportar el sodio desde el depósito de almacenamiento a las celdas de combustible, un depósito para almacenar el azufre por fuera de las celdas y unos conductos para transportar el azufre desde el depósito de almacenamiento a la celda. Las celdas pueden estar conectadas por ejemplo eléctricamente en serie.

20 Del documento JP-A-2001118598 se conoce la operativa de baterías de sodio-azufre con dos o más cilindros en forma matricial para sodio fundido o azufre fundido.

Del documento JP-A-2002184456 se conoce la operativa de una batería de sodio-azufre con un depósito de almacenamiento externo para azufre, el cual está unido fijamente a la batería.

Las baterías de sodio-azufre, en las que están dispuestos un depósito para sodio y un depósito para azufre uno sobre el otro, se conocen asimismo del documento US 4,510,681 o US 3,915,741.

25 En las baterías de sodio-azufre conocidas y sus modos de realización como batería de flujo se producen la alimentación de la cantidad de energía almacenada en los ductos sodio y azufre y la descarga mediante transformación de sodio y azufre, con la formación de sulfuro de sodio o polisulfuros de sodio en el tiempo y localmente.

30 El objeto de la invención consiste en poner a disposición un dispositivo mejorado y un procedimiento mejorado para una central electro-química sobre la base de componentes redox, en particular álcalis, en especial sodio y por ejemplo azufre.

La invención hace referencia a un dispositivo para almacenar energía eléctrica mediante las sustancias A y S, que forman un par redox y se presentan separadas una de la otra, en donde

- a) el dispositivo contiene las sustancias A y S,
- 35 b) las sustancias A y S están contenidas separadas entre sí respectivamente en unos depósitos BA y BS, que están dispuestos uno sobre el otro,
- c) en donde los depósitos BA y BS están conectados mediante un electrolito sólido E, que es permeable a los cationes,
- 40 d) en donde los depósitos BA y BS están contenidos en un depósito exterior, en donde el dispositivo contiene al menos dos depósitos exteriores que contienen los depósitos BA y BS conectados mediante un electrolito sólido E,

en donde el metal alcalino se presenta como baño de fundición y se mantiene en el interior de al menos un tubo cerámico, cerrado por abajo y formado por el electrolito E, y el interior de cada tubo cerámico se comunica respectivamente a través de un tubo elevador de sustancia con el contenido situado por encima del depósito de metal alcalino, en donde el tubo de salida penetra desde arriba en el metal alcalino en el depósito BA.

Conforme a la invención la sustancia A es un metal alcalino, en particular sodio, y la sustancia S azufre.

Los depósitos BA y BS conectados mediante el electrolito E representan una celda; en una forma de realización preferida esta celda se presenta como un depósito (a partir de ahora celda de depósito).

La invención hace referencia asimismo a un procedimiento para almacenar y entregar, dado el caso para transportar energía eléctrica mediante la utilización de un reactor electro-químico, que está caracterizado porque se utiliza un dispositivo conforme a la invención con un metal alcalino como sustancia A, en particular sodio, y azufre como sustancia S.

- 5 Un procedimiento para transportar y entregar energía electro-química en una central electro-química comprende que, en un emplazamiento de la demanda de energía,
- 1.) se pongan a disposición al menos un depósito de reserva BS con azufre líquido de alta pureza y un depósito de reserva BA con un metal alcalino líquido de alta pureza,
  - 2.) se ponga a disposición al menos una celda de metal alcalino/azufre electro-química, en donde esta celda  
10 comprenda al menos los siguientes componentes:
    - 2.1 un compartimento anódico A para alojar el metal alcalino líquido,
    - 2.2 un compartimento catódico K para alojar el azufre líquido, en donde
    - 2.3 los compartimentos A y K están separados mediante un electrolito sólido E que, a la temperatura de funcionamiento de la celda, es permeable a los cationes formados mediante la oxidación del metal alcalino,
    - 2.4 unos electrodos para la conexión de un circuito de corriente exterior para la corriente eléctrica producida  
15 mediante la transformación del metal alcalino con el azufre,
  - 3.) se conectan el depósito de reserva BA al compartimento anódico A y el depósito de reserva BS al compartimento catódico K, mediante la alimentación de un metal alcalino líquido al compartimento anódico A y de azufre líquido al compartimento catódico K,
  - 4.) se cierra el circuito de corriente exterior mediante la oxidación del metal alcalino, la formación de sulfuros  
20 alcalinos en el compartimento catódico K y el flujo de corriente,
  - 5.) se extraen los sulfuros alcalinos formados en el compartimento catódico y se acumulan en un depósito de reserva BAS,
  - 6.) los sulfuros alcalinos acumulados en el depósito de reserva BAS se transportan hasta una segunda celda  
25 electro-química en un emplazamiento de alta disponibilidad de energía y electrolisis en la celda electro-química mediante la formación de azufre y sodio de alta pureza,
  - 7.) al menos uno de los componentes obtenidos en el paso 6 azufre y metal alcalino se transporta hasta un emplazamiento de demanda de energía y se alimenta a una central electro-química conectada como productor de energía, caracterizada porque se utiliza un dispositivo conforme a la invención.

### 30 Componentes redox

En el modo de realización preferido se utiliza el potencial redox del sodio y del azufre.

A continuación se hace referencia, siempre que no se indique expresamente lo contrario, en particular al sistema de sodio/azufre. Para los restantes sistemas estos modos de realización son válidos análogamente, respectivamente en una forma conocida por el técnico sobre la base de la presente descripción de la invención. Siempre que se indiquen  
35 símbolos de referencia, los mismos se explican en especial y con más detalle en las figuras adjuntas en base a unas formas de realización especiales.

### Electrodo positivo

El electrodo de azufre representa el lado positivo del acumulador de energía. Este polo positivo está formado por una estructura plana de carbono impregnada de polisulfuro de azufre/sodio, en particular por un fieltro o género no  
40 tejido. Los electrodos de carbono están dispuestos concéntricamente alrededor de los tubos electrolíticos cerámicos. Mediante la inserción de una capa separadora porosa abierta no conductora, se impide el contacto directo del electrodo de carbono con el electrolito cerámico. De este modo se evita que se deposite azufre no conductor sin sodio sobre el electrolito cerámico y limite el flujo de corriente. Los electrodos de carbono están conectados de forma eléctricamente conductora y con baja resistencia, a través de un sistema formado por derivaciones de corriente (15),  
45 a la barra colectora de corriente sobre el suelo de la celda de depósito.

En una forma de realización preferida el azufre líquido en el compartimento catódico se alterna con un suplemento conductor. Suplementos conductores preferidos son selenio, tetracianoetileno, grafito y negro de carbono.

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

Electrodo negativo

Como material para el electrodo negativo se utilizan conforme a la invención metales alcalinos, en particular sodio.

Electrolito

10 El electrolito se compone, en una forma de realización preferida, de óxido de aluminio  $\beta$  o de óxido de aluminio  $\beta'$ , el cual se estabiliza de forma preferida, de forma preferida con MgO o  $Li_2O$ .

15 Como electrolito se utilizan en una forma de realización particularmente preferida cerámicas. Como material para las cerámicas se contemplan materiales cerámicos como el NASICON®, cuya composición se expone en el documento EP-A 0 553 400. Una cerámica particularmente preferida es la cerámica, también llamada cerámica. También son apropiados cristales conductores de iones de sodio así como zeolitas y feldspatos. Se prefieren sin embargo óxido de aluminio de sodio-beta", óxido de aluminio de sodio-beta y óxido de aluminio de sodio beta/beta". Las cerámicas conductoras de iones de sodio son tubos cerrados abajo por un lado, abiertos por arriba, de forma preferida de paredes finas (figura 2, (7)). Su número es como mínimo de 1 y como máximo de 200, en una forma de realización preferida 50 – 150. De forma preferida se emplean tubos cerámicos con un diámetro de 20 a 50 mm y una longitud preferible de 0,5 m a 2 m. El grosor de pared es de entre 0,5 mm y 3 mm, de forma preferida entre 1,5 mm y 2 mm. 20 Los tubos cerámicos conductores de sodio están fijados de forma preferida a la tapa de depósito (figura 2, 8) del depósito inferior, de tal manera que penetran desde arriba en el contenido del depósito de azufre. Se operan en una conexión eléctrica en paralelo.

Producción de corriente

25 Para la producción de corriente en el reactor de metal alcalino-azufre se oxida metal alcalino en la cámara anódica en el electrolito E, en donde los cationes de metal alcalino formados se trasladan a través de la pared semipermeable del electrolito E hasta el compartimento catódico y allí se transforman con el azufre en sulfuros alcalinos.

Parámetros del procedimiento

30 La temperatura de funcionamiento de las celdas electro-químicas es de forma preferida de al menos 250 °C y está situada de forma preferida en un rango de 300 – 350 °C.

Disposición de los depósitos BA y BS.

35 En una forma de realización particularmente preferida se trata en el caso de los depósitos BA y BS de unos depósitos, en particular de forma cilíndrica, en particular de 100 a 300 litros. En una forma de realización particularmente preferida estos depósitos se disponen alineados unos sobre los otros, en donde si se utiliza ek par redox sodio/azufre el depósito de sodio está dispuesto alineado sobre el depósito de azufre. Ambos depósitos están a este respecto aislados eléctricamente uno del otro. Mediante la inserción de un electrolito conector, en particular de una cerámica conductora, las mismas están modificadas de tal manera que funcionan como celdas electro-químicas.

40 Los dos depósitos dispuestos alineados uno sobre el otro están instalados en un depósito exterior común (10). Entre las paredes de los dos depósitos interiores y del depósito exterior está aplicado un aislamiento térmico (11), de tal manera que los depósitos interiores pueden mantenerse a la temperatura de funcionamiento de 300 °C  $\pm$  30 °C, con la temperatura ambiente en el depósito exterior.

45 En una forma de realización preferida el dispositivo de almacenamiento de energía conforme a la invención está construido análogamente a un almacén de depósitos. Opcionalmente estos depósitos pueden comunicarse con un almacén de depósitos.

En el sistema sodio-azufre el electrolito E sólido, en particular una cerámica conductora de iones de sodio, separa los reactivos líquidos. Varias celdas aisladas pueden reunirse en unos módulos. Para optimizar la potencia se conectan en paralelo varias unidades de celda separadas mediante el electrolito. Con independencia del modo

constructivo las celdas aisladas, que presentan respectivamente una tensión de celda de aprox. 2 V, se conectan entre sí formando un circuito serie o paralelo. El nivel de tensión así ajustado se obtiene aditivamente de las tensiones de los módulos de celda conectados en serie. La cantidad alimentada de sodio y azufre, dado el caso adicionalmente de depósitos de reserva, se adapta a la producción de corriente. A este respecto la alimentación de producto y la evacuación de educto pueden realizarse continua o discontinuamente. El metal alcalino, el azufre y el polisulfuro de metal alcalino pueden almacenarse dado el caso en depósitos de reserva caldeados separados, en particular en unos depósitos. Sin embargo, básicamente es también posible una mezcla de azufre y polisulfuro de metal alcalino. Conforme a la invención la capacidad de la central no tiene límites. Según esto son posibles sin más bloques de central de > 1 MW, en particular de 1 – 1.000 MW. La tensión de la unidad de central puede alimentarse en la red de corriente después de transformarse en corriente alterna. La optimización del reactor electro-químico aspira a una relación superficie-volumen lo más grande posible de la cerámica conductora de iones de sodio con relación al volumen de los reactivos, de tal manera que incluso en grandes instalaciones es posible un modo constructivo compacto y la densidad de potencia por volumen es lo más alta posible.

En una forma de realización preferida la alimentación y/o la evacuación de la corriente eléctrica hacia y desde los electrodos se realizan a lo largo de una pluralidad de unos puntos repartidos homogéneamente por la superficie de los citados electrodos.

En una forma de realización preferida el metal alcalino líquido es sodio de alta pureza, de forma preferida con un contenido máximo de cationes con valencia 2 inferior a 3 ppm. En otra forma de realización preferida el no metal líquido es azufre. La celda se opera en un procedimiento preferido de tal modo, de forma preferida, que el metal alcalino líquido se circula con ayuda de un gas inerte implantado con sobrepresión.

#### Conexiones eléctricas e aislamiento

En una forma de realización particular se almacenan las sustancias que forman el potencial redox, aisladas eléctricamente entre sí para cada etapa de tensión, de forma descentralizada en el reactor electro-químico.

Debido a que los reactores electro-químicos están en diferentes etapas de tensión eléctricas, el guiado de líneas y el transporte de sustancias deben realizarse de tal manera que se eviten cortocircuitos eléctricos.

Para ello son necesarios unos dispositivos especiales para separar el potencial para el intercambio de sustancias entre los depósitos centrales y los reactores electro-químicos individuales.

#### Densidad de corriente

La densidad de corriente referida a la superficie de la cerámica durante la carga y descarga del acumulador es de entre 100 A/m<sup>2</sup> y 3.000 A/m<sup>2</sup>, de forma preferida de 1.000 A/m<sup>2</sup>. El electrodo de azufre se encuentra en el lado exterior de los tubos cerámicos. En el interior se encuentra el baño de fundición de sodio. El baño de fundición de sodio en el interior del tubo cerámico se comunica a través de un tubo elevador de sustancia (9) con el contenido del depósito de reserva de sodio (4). Desde el depósito de reserva circula en el proceso de descarga el sodio hidrostáticamente hasta la cerámica. Durante la carga la presión generada electro-químicamente presiona el sodio de vuelta hasta el depósito de reserva.

La potencia eléctrica del sistema está determinada por la superficie útil de las cerámicas conductoras de iones de sodio.

La capacidad de la unidad de almacenamiento está determinada por la masa del componente redox presente en cantidades limitadas. Para poder variar la potencia y la capacidad una con independencia de la otra, el dispositivo conforme a la invención está estructurado según el principio de unidades normalizadas. La unidad normalizada hace posible variar el número de tubos cerámicos por cada celda de depósito. En el dispositivo conforme a la invención el número de tubos cerámicos instalados en la celda de depósito puede variar dentro de un rango de 1 : 200, de forma preferida 1 : 10, y de esta manera adaptarse a los requisitos del cliente.

De esta forma el requisito de un ciclo de carga y descarga más largo exige, con una potencia nominal fija, que en total se almacenen más productos químicos redox, es decir que se empleen más depósitos. El número de tubos cerámicos por celda de depósito se reduce en el mismo factor, de tal manera que el número de tubos cerámicos permanece igual para la suma de todas las celdas de depósito. Por ejemplo en la figura 4 se han distribuido, en un caso básico, en total 15 tubos cerámicos entre 3 depósitos. El requisito de un ciclo de potencia 1,66 veces mayor se cumple por medio de que los 15 tubos cerámicos se repartan entre 5 depósitos (variante).

La potencia máxima de un depósito está limitada por el número máximo de tubos cerámicos que pueden alojarse en una celda de depósito. El periodo de carga nominal o descarga nominal de un depósito equipado al máximo dura como mínimo 8 horas, de forma preferida 10 horas y como máximo 20 horas.

Las celdas de depósito fabricadas en serie se instalan en un modo de realización preferido en un contenedor de transporte y allí se conectan eléctricamente en serie. Mediante la colocación de cualquier número de contenedores de transporte puede erigirse una central de almacenamiento electro-química de cualquier potencia. La conexión a la red de corriente se realiza con rectificadores y osciladores, que forman parte del estado de la técnica.

- 5 Por ejemplo se instalan en un contenedor marítimo de 40' 43 celdas de depósito (véase la figura 5). En este ejemplo un contenedor tiene una potencia de descarga de 500 kW con una capacidad de almacenamiento de 7,6 MWh, que pueden descargarse. Para la carga es necesario aplicar para ello 9,5 MWh de trabajo eléctrico. La corriente de carga nominal y descarga nominal es de 6.400 A. Para la carga es necesario poner a disposición una tensión continua de 98 voltios por contenedor a través de un rectificador de red. Para la descarga se alimenta el oscilador con 80 voltios por contenedor.
- 10

#### Dispositivos de seguridad

- Conforme a la invención el electrolito E se presenta como tubo cerámico, a través del cual también se produce la alimentación de sodio. En el caso de una descarga indeseada la corriente de cortocircuito que se produce se usa para activar una protección contra fusión, con lo que se interrumpe tanto la circulación de corriente como el flujo de sodio.
- 15

#### Figuras

A continuación se explican unas formas de realización preferidas en base a las figuras. Aquí los símbolos de referencia utilizados tienen de forma coincidente el siguiente significado:

- 3 Depósito de chapa de acero (superior)
- 4 Depósito de sodio
- 5 Sodio (líquido)
- 6 Contenido del depósito inferior (p.ej. polisulfuro de azufre / sodio)
- 7 Cerámica conductora de iones
- 8 Tapa del depósito
- 8b Chapa de la tapa del depósito (inferior)
- 9 Tubo elevador de sustancia para sodio
- 10 Depósito exterior
- 11 Aislamiento térmico
- 12 Alimentación de corriente (lado negativo)
- 13 Protección contra fusión
- 14 Alimentación de corriente colectiva
- 15 Alimentación de corriente (lado positivo)
- 16 Tubo de intercambio de calor
- 17 Cuerpo de descarga, línea de alimentación de corriente
- 18 Alimentación de corriente colectiva (lado positivo)
- 19 Anillo adaptador de obturación (abajo)
- 20 Anillo aislante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alfa)

21	Junta de vidrio
22	Unión de cerámica-metal (abajo)
23	Unión de cerámica-metal (arriba)
24	Anillo adaptador de obturación (arriba)
25	Costura de soldadura (abajo)
26	Costura de soldadura (arriba)
27	Anillo aislante
A	Entrada de refrigerante
B	Salida de refrigerante

La figura 1 muestra esquemáticamente un depósito de chapa de acero superior (3) para alojar sodio y un depósito (1) dispuesto alineado por debajo para alojar azufre, en donde ambos depósitos están instalados en un depósito exterior (10) común.

- 5 La figura 2 muestra el cuerpo base del depósito inferior (1). Se trata de un depósito de chapa de acero con un revestimiento interior (2) instalado de una chapa de aluminio-magnesio, de forma preferida de la aleación Al-Mg-5083. El contenido del depósito (6) es por ejemplo polisulfato de azufre/sodio o cloruro de sodio/cloruro de metal pesado con el baño de fundición de sal conductora  $\text{NaAlCl}_4$ . El diámetro del depósito es como mínimo de 150 mm, como máximo de 1.500 mm, de forma preferida de 600 mm. La altura del depósito es mínimo de 300 mm, como máximo de 2.500 mm, de forma preferida de 900 mm.

10 El cuerpo base del depósito superior es un depósito de chapa de acero (3) abierto por abajo con un inserto (4) de chapa de acero instalado, cerrado por abajo y abierto por arriba, el depósito de sodio. El depósito de sodio está conformado de tal manera con orificios de suelo e insertos tubulares, que el contenido de sodio (5) puede comunicarse libremente alrededor de los insertos tubulares, sin que pueda fluir sodio a través de las perforaciones sobre el suelo (figura 3). El espacio sobre el nivel de sodio y en el núcleo libre de los insertos tubulares queda relleno de gas inerte (nitrógeno). A través de estos insertos tubulares se guían las alimentaciones de corriente (12) del lado negativo desde arriba hacia abajo hasta el interior del tubo cerámico. El relleno de gas inerte aísla estas líneas de alimentación de corriente eléctricamente contra el depósito metálico de sodio.

15 La alimentación de corriente (12) se usa en una función doble también como conducto tubular para el transporte de sodio entre el interior de la cerámica (7) y el depósito de sodio (4). La alimentación de corriente de cada tubo cerámico aislado está conectada, a través de una protección contra fusión (13) taladrada en hueco, a la alimentación de corriente colectiva del lado negativo (14). Durante la operativa, ambas cámaras del depósito se cubren con gas inerte (nitrógeno o argón). La presión en el lado del sodio se mantiene 100 mm WS más alta que en el lado del azufre. De este modo se impide que, en el caso de unas cerámicas defectuosas, fluyan vapores de azufre hasta el interior de la cámara de sodio.

20 La figura 4 muestra unas posibles formas de distribución del electrolito que se presenta como tubo cerámico por celda de depósito.

25 La figura 5 muestra la posible disposición del dispositivo conforme a la invención en conformación de un contenedor.

30 La figura 6 muestra una conformación particular del electrolito E que se presenta en forma de una cerámica: en el extremo superior abierto de la cerámica (7) se ha soldado un anillo aislante (20) cerámico con vidrio, de tal manera que se obtiene una unión herméticamente estanca. Este anillo aislante eléctricamente aislante, de forma preferida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alfa, está unido de forma herméticamente estanca en su lado inferior a un anillo adaptador de obturación (19), de forma preferida de una aleación de aluminio, mediante una unión de cerámica-metal (22). La unión de cerámica-metal (22) se establece de forma preferida mediante soldadura por difusión, de forma particularmente preferida soldadura por ultrasonidos. El anillo adaptador de obturación (19) se introduce mediante soldadura, por su extremo libre, en la tapa de depósito del depósito inferior.

5 En el lado superior del anillo aislante (20) cerámico está unido de forma herméticamente estanca un segundo anillo adaptador de obturación (24), de forma preferida de una aleación de aluminio, mediante una unión de cerámica-metal (23). Este anillo adaptador de obturación (24) está soldado al cuerpo de descarga que también actúa como alimentación de corriente (17), de tal manera que el interior de la cerámica forma una cámara obturada. Este espacio interior está conectado al depósito de sodio (4) situado por encima a través de un taladro (9) en la alimentación de corriente (12), de la protección contra fusión (13) especial y del tubito de inmersión. El depósito de sodio (4) se asienta sobre muchos anillos aislantes (27), que se centran y apoyan mediante el anillo adaptador de obturación (24) superior.

10 En la figura 7 se muestra una variante de la incorporación de la cerámica, mejorada en cuanto a la fabricación en serie. Aquí el anillo aislante cerámico (20) se ha modificado de tal manera, que las dos uniones de cerámica-metal (22), (23) pueden establecerse desde arriba.

15 En la figura 8 se muestra otra variante de la incorporación de la cerámica, mejorada en cuanto a la fabricación en serie, incorporación y estabilidad mecánica. Aquí el anillo aislante cerámico (20) se ha modificado de tal manera, que las dos uniones de cerámica-metal (22), (23) pueden establecerse desde arriba. Además de esto la tapa del depósito está formada por dos chapas (8), (8b), con lo que la unión de cerámica-metal inferior y la introducción por soldadura (25) del anillo adaptador de obturación inferior (20) se descargan mecánicamente. El montaje se facilita por medio de que la chapa de la tapa del depósito inferior (8b) soporta la incorporación de la cerámica ya antes de la soldadura.

La figura 9 muestra la incorporación de la cerámica y el sistema completo como dibujo de ensamblaje.

20 **Aprovechamiento del calor desarrollado**

25 La pérdida de calor que se produce durante la carga o descarga del acumulador de energía conduciría a un calentamiento de la celda. El dispositivo conforme a la invención contiene por ello unos tubos de intercambio de calor (16), a través de los cuales se evacúa la pérdida de calor mediante un portador de calor como por ejemplo un aceite portador de calor. La temperatura de funcionamiento de 300 °C deja espacio para un aprovechamiento energético adicional, ya sea para caldear, refrigerar o para la operativa de motores.

30 La forma de realización aquí descrita de la integración funcional entre alimentación de corriente (12) y transporte de sodio (9) trata la descarga indeseada del acumulador de energía en el caso de avería de una cerámica aislada. En ese caso se produce en la alimentación de corriente afectada una corriente de cortocircuito, que conduce a la activación de la protección contra fusión (1), con lo que se interrumpen el flujo de corriente y el flujo de sodio. De este modo puede seguir operándose el sistema de almacenamiento incluso después de la avería de unidades funcionales aisladas.

En una forma de realización particularmente preferida está contenido en al menos un depósito BA o BS un cuerpo de descarga, que reduce la masa de los respectivos reactivos en el volumen. Una forma de realización de este tipo puede usarse como dispositivo de seguridad adicional.

35 **Ejemplos**

**Ejemplo 1:**

A) Equipamiento

40 Se ha utilizado el equipamiento mostrado en la figura 2. El depósito de chapa de acero (1) equipado con un revestimiento interior (2) tenía un contenido de 200 litros con  $D = 580$  mm y  $H = 860$  mm. El depósito de sodio (4) dispuesto sobre el depósito de chapa de acero inferior tenía las dimensiones  $D = 580$  mm y  $H = 400$ . En el depósito de chapa de acero inferior (1), (2) han penetrado 121 unidades de tubos cerámicos cerrados por abajo, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beta". Los tubos cerámicos tenían las dimensiones  $D_a = 24$  mm,  $D_i = 20$  mm,  $L = 820$  mm.

45 El sodio, un total de 83 litros, estaba en los tubos y en el depósito de sodio. El azufre con un volumen neto de 145 litros estaba en el cuerpo de depósito inferior y bañaba los tubos. Cada tubo cerámico tenía una alimentación de corriente (12) polarizada negativamente y situada interiormente. Estas alimentaciones de corriente se han protegido contra cortocircuitos con unas protecciones contra fusión y son guiadas arriba sobre una barra colectora común (14). Las alimentaciones de corriente (15) con polarización positiva estaban dispuestas entre los tubos cerámicos y contactaban el género de tejido de grafito, que estaba fijado alrededor de los tubos cerámicos. Cada tubo cerámico formaba una celda elemental electro-química con los dos componentes redox dentro y fuera, el género no tejido de grafito y las alimentaciones de corriente.

50

5 Todas las celdas elementales de una celda de depósito estaban conectadas eléctricamente en paralelo. De este modo estaban al mismo potencial. Las intensidades de corriente de todas las celdas elementales se sumaban a la corriente total de la celda de depósito. Se empleó un rectificador/oscilador tiristor de 4 cuadrantes (15.000 a, 3 voltios), que hizo posible la descarga y carga controladas de la celda de depósito. La conexión eléctrica se llevó a cabo con raíles de aluminio.

La superficie del tubo cerámico en el interior ascendía a 0,0515 m<sup>2</sup>. Con 121 tubos el depósito tenía en total una superficie de electrodo de 6,23 m<sup>2</sup>.

B) Preparación

10 Antes del llenado con sodio líquido y azufre líquido se caldearon los dos depósitos interiores del equipamiento hasta 290 °C. La temperatura se mantuvo a  $\pm 10$ K, por medio de que el circuito del portador de calor en los tubos de intercambio de calor (16) se reguló a la temperatura correspondiente.

C) Carga/Descarga

15 En funcionamiento automático la celda se expuso a 1.000 ciclos de carga / descarga, 10 horas de descarga y 10 horas de carga. A este respecto se descargó respectivamente con 1,16 kW y se cargó con 14,3 kW. La intensidad de corriente fue de  $\pm 6.230$  A.

**Ejemplo 2:**

A) Equipamiento

20 Se han utilizado 43 unidades de las celdas de depósito descritas en el ejemplo 1 en un contenedor de transporte marítimo de 40'. Las celdas de depósito se conectaron eléctricamente en serie a unos raíles de aluminio. De este modo se aumentó la tensión de marcha en vacío a 89,4 voltios. Se empleó un rectificador/oscilador tiristor de 4 cuadrantes (10.000 A, 120 voltios), que hizo posible la descarga y carga controladas de la celda de depósito. La conexión eléctrica se llevó a cabo con raíles de aluminio.

B) Preparación

25 Antes del llenado con sodio líquido y azufre líquido se caldearon las 43 celdas de depósito hasta 290 °C. La temperatura se mantuvo a  $\pm 10$ K, por medio de que el circuito del portador de calor en los tubos de intercambio de calor (16) se reguló a la temperatura correspondiente.

C) Carga/Descarga

30 En funcionamiento automático el compuesto de celdas se expuso a 1.000 ciclos de carga / descarga. A este respecto se cargó respectivamente durante 10 horas y después se descargó durante 10 horas. La potencia de descarga fue de 0,5 MW. Se cargó con 0,613 MW. La intensidad de corriente fue de  $\pm 6.230$  A.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo para almacenar energía eléctrica mediante las sustancias A y S, que forman un par redox y se presentan separadas una de la otra, en donde

- 5 a) el dispositivo contiene las sustancias A y S, en donde la sustancia A es un metal alcalino y la sustancia S es azufre,
- b) las sustancias A y S están contenidas separadas entre sí respectivamente en unos depósitos BA y BS, que están dispuestos uno sobre el otro,
- c) en donde los depósitos BA y BS están conectados mediante un electrolito sólido E, que es permeable a los cationes,
- 10 d) en donde los depósitos BA y BS están contenidos en un depósito exterior,

en donde el metal alcalino se presenta como baño de fundición y se mantiene en el interior de al menos un tubo cerámico, cerrado por abajo y formado por el electrolito E, y el interior de cada tubo cerámico se comunica respectivamente a través de un tubo elevador de sustancia con el contenido situado por encima del depósito de metal alcalino, caracterizado porque el dispositivo contiene al menos dos depósitos exteriores que contienen los depósitos BA y BS conectados mediante un electrolito sólido E, y porque el tubo de salida penetra desde arriba en el metal alcalino en el depósito BA.

2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque los depósitos BA y BS están dispuestos alineados uno sobre el otro como pareja de depósitos.

3. Dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el metal alcalino es sodio.

20 4. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el electrolito E se compone de una cerámica o de cristales conductores de cationes.

5. Dispositivo según la reivindicación 4, caracterizado porque la cerámica es dado el caso óxido de aluminio  $\beta$  u óxido de aluminio  $\beta$ ”,

25 6. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos de los depósitos exteriores están instalados en un contenedor de transporte, en donde los polos eléctricos están conectados en serie.

7. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el depósito BS es un depósito de chapa de acero, que presenta un revestimiento interior de una aleación de aluminio-magnesio,

30 8. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el dispositivo comprende un compartimento anódico A para alojar el metal alcalino líquido y un compartimento catódico K para alojar el azufre líquido, el compartimento anódico A y el compartimento catódico K están separados mediante el electrolito sólido E que, a la temperatura de funcionamiento de la celda, es permeable a los cationes formados mediante la oxidación del metal alcalino, y el dispositivo asimismo comprende unos electrodos para la conexión de un circuito de corriente exterior para la corriente eléctrica producida mediante la transformación del metal alcalino con el azufre, en donde el electrodo de azufre está formado por un compuesto superficial de carbono impregnado de polisulfuro de azufre/sodio y los electrodos de carbono están dispuestos concéntricamente alrededor de los tubos de electrolito cerámicos.

9. Procedimiento para almacenar y entregar, dado el caso para transportar energía eléctrica mediante la utilización de un reactor electro-químico, caracterizado porque se utiliza un dispositivo conforme a una de las reivindicaciones anteriores.

40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza un dispositivo en el que la conexión de los depósitos BA y BS puede realizarse mediante el electrolito sólido E de forma sencilla o múltiple, y su número es variable para hacer posible una adaptación de potencia y capacidad.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque como sustancia A se utiliza un baño de fundición de un metal alcalino y como sustancia S un baño de fundición de azufre.

45 12. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el baño de fundición de sodio se mueve durante la reacción electro-química mediante el gradiente hidrostático o el gradiente de presión generado electro-químicamente.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el procedimiento se realiza a una temperatura de al menos 250 °C.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el depósito BA está conformado de tal manera mediante la utilización de orificios de suelo e insertos tubulares, que el sodio líquido puede comunicarse libremente alrededor de los insertos tubulares, pero dentro de los insertos tubulares queda espacio libre para hacer pasar alimentaciones de corriente y tubos elevadores de sodio.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque en al menos uno de los depósitos BA o BS se reduce la masa de los reactivos mediante la utilización de un cuerpo de descarga.

FIG. 1

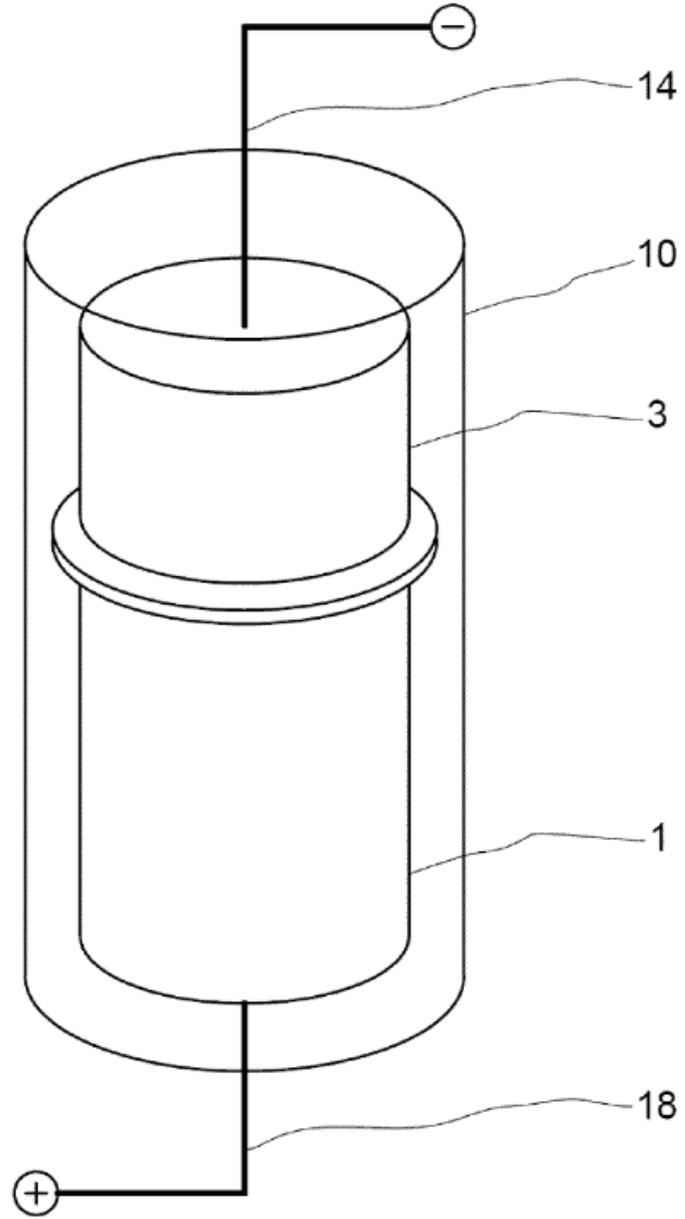




FIG. 3

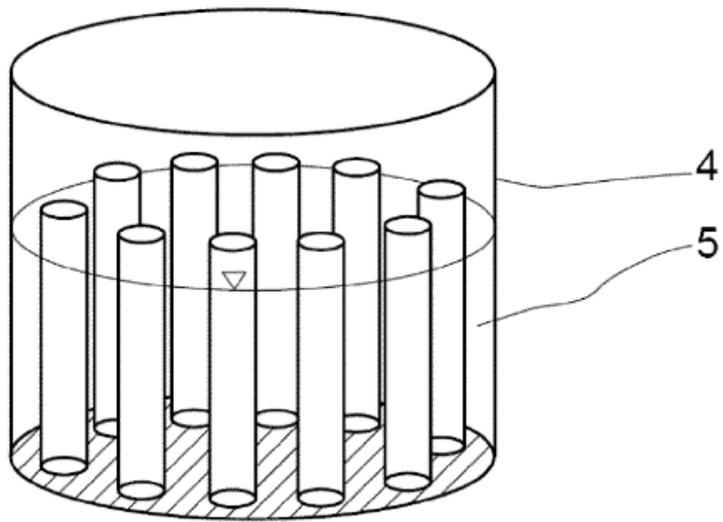


FIG. 4

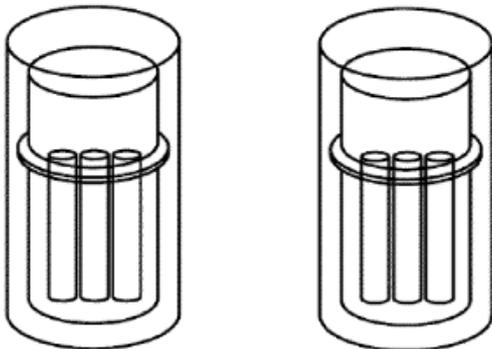
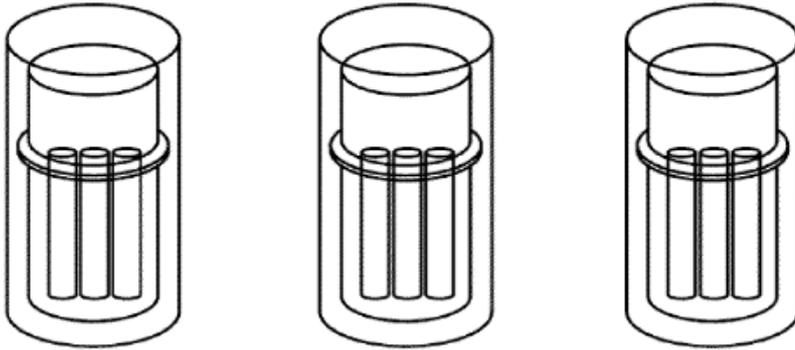
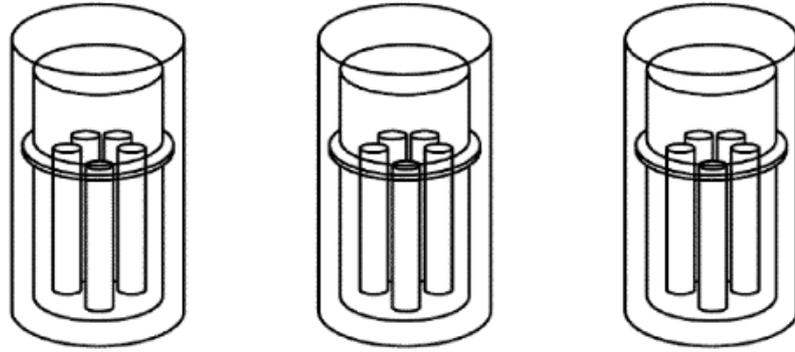


FIG. 5

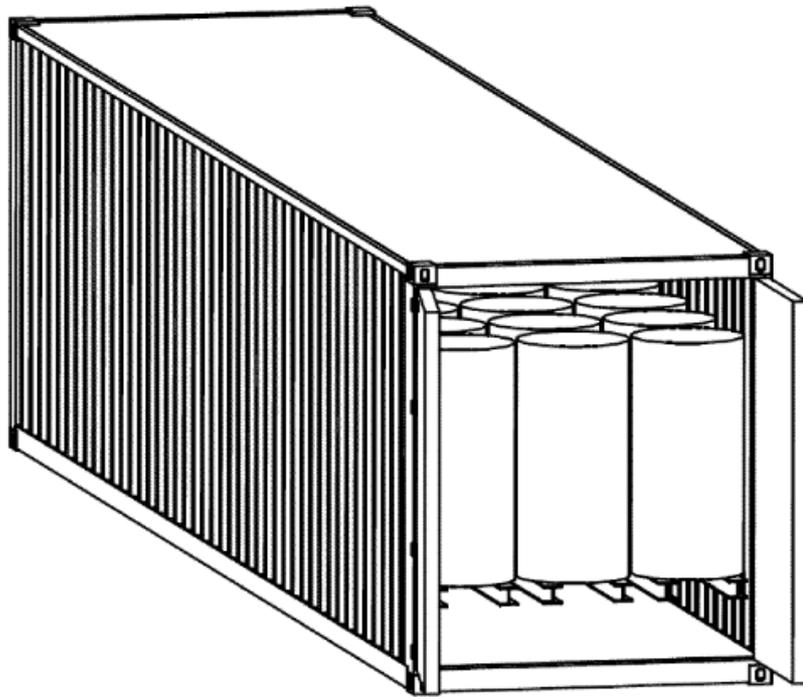


FIG. 6

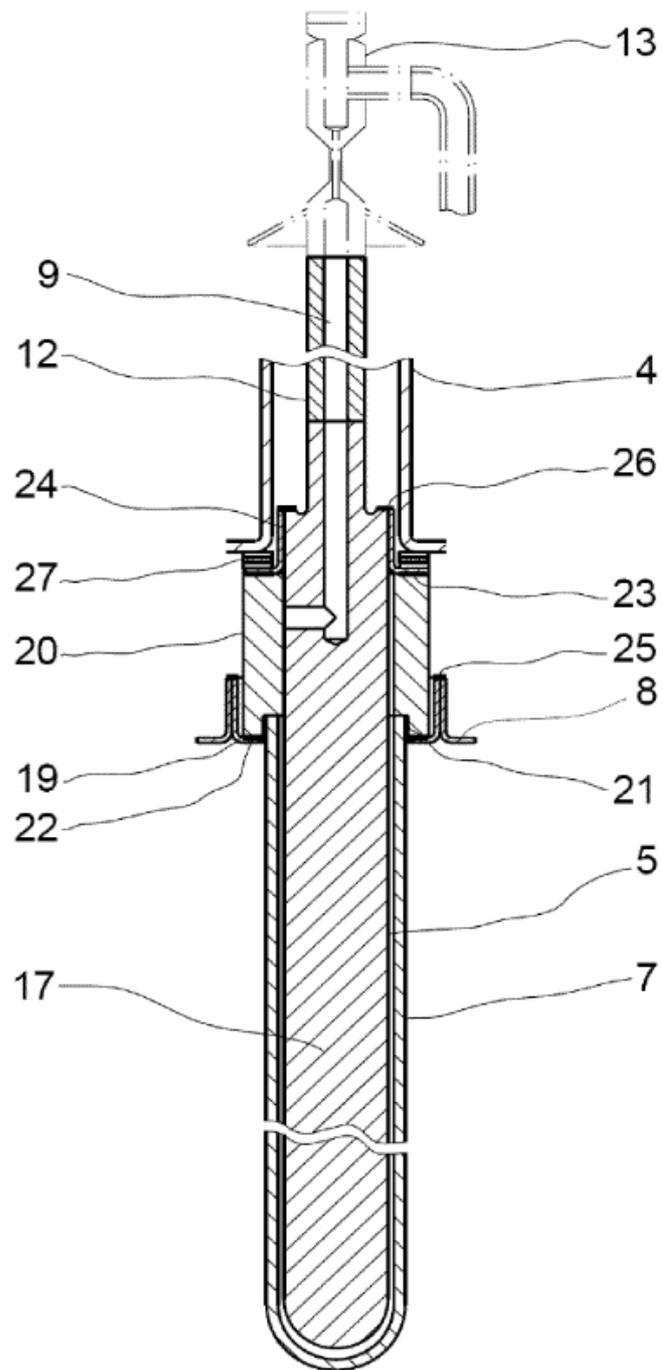


FIG. 7

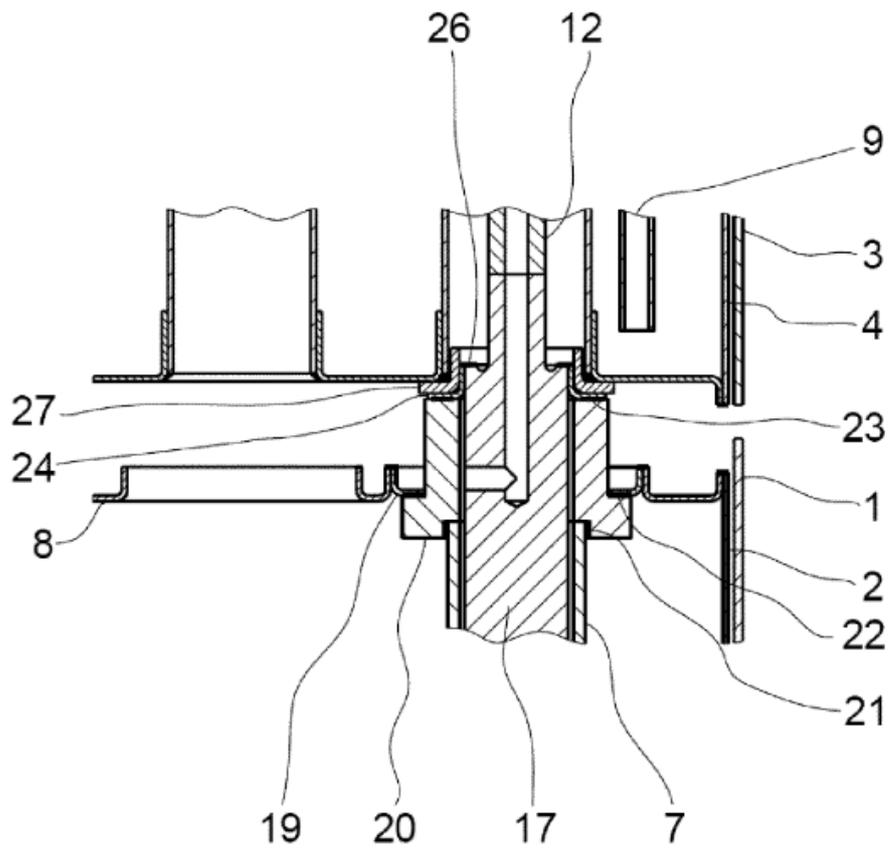


FIG. 8

