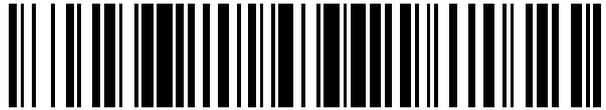


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 946**

21 Número de solicitud: 201730332

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C25B 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

15.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.09.2018

71 Solicitantes:

FRAGA FERNÁNDEZ, Antonio (100.0%)
Tordoia, Castenda, Bouzamerelle 2
15684 A CORUÑA ES

72 Inventor/es:

FRAGA FERNÁNDEZ, Antonio

74 Agente/Representante:

DOPICO GARCÍA, Alberto

54 Título: **ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

57 Resumen:

Sistema de almacenamiento de energía basado en el almacenamiento de un metal alcalino y su hidruro para su posterior reacción con agua para crear hidrógeno y aprovecharlo como combustible para generar electricidad y calor.

El sistema de almacenamiento está constituido principalmente por dos depósitos, uno con agua y otro, un reactor, en el que se almacena sodio, hidruro de sodio e hidróxido de sodio que mediante electrólisis obtenemos sodio en estado líquido, hidrógeno y oxígeno y mediante recirculación de hidrógeno obtendremos hidruro de sodio.

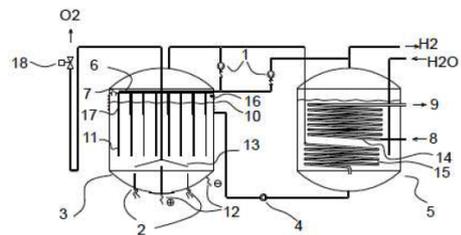


Figura 2

ES 2 681 946 A2

DESCRIPCIÓN

Almacenamiento de energía

5 Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en el sector del almacenamiento de energía y más concretamente en el almacenamiento de energías renovables para su posterior utilización cuando sea necesaria mediante la producción de hidrógeno a partir de la molécula de agua, en estado líquido o gaseoso, y un metal alcalino.

Antecedentes de la invención

Las energías renovables son una fuente de energía limpia e inagotable, pero poseen el inconveniente de su intermitencia. Esta energía depende de la naturaleza y no de la demanda humana, por lo que se puede dar el caso de disponer de dicha energía cuando no se necesite y que cuando realmente se desee no esté disponible, lo que implica que si se quiere utilizar este tipo de energías es imprescindible almacenarla.

El almacenamiento de energía está siendo objeto de numerosos esfuerzos. La energía térmica se puede almacenar en grandes almacenes subterráneos geotérmicos para su utilización posterior, pero el almacenamiento requiere de una gran obra civil y es sumamente costoso. La energía eléctrica se puede almacenar en baterías, condensadores, volantes de inercia, pero es muy difícil de almacenar a gran escala, para lo que actualmente se usan principalmente centrales eléctricas reversibles de bombeo, aire comprimido y pila combustible. La producción de hidrógeno por electrólisis del agua es un proceso sencillo, pero requiere gran cantidad de energía, de tal forma que si se desea utilizar energías renovables implica el almacenamiento del hidrógeno.

El hidrógeno como vector energético es muy interesante, pero su almacenamiento tiene múltiples dificultades energéticas y de seguridad, tanto en estado criogénico, comprimido o en compuestos binarios.

El hidrógeno comprimido requiere de tanques a presión y energía para la compresión del hidrógeno que supone pérdidas en el almacenamiento.

El hidrogeno en estado criogénico y forma líquida requiere temperaturas muy bajas, por debajo de - 250° C, con un alto aporte energético para enfriarlo a dichas temperaturas, lo cual también supone pérdida de energía en el almacenamiento, y unos depósitos con muy buen aislante térmico, que encarece el depósito y no evita ciertas pérdidas. A esto habría que
5 sumarle la poca densidad por volumen del hidrógeno líquido, ya que hay más hidrógeno en un litro de gasolina que en un litro de hidrógeno puro.

Los compuestos binarios, como los hidruros metálicos, tienen unas buenas características de almacenamiento, son bastante seguros y compactos, pero requieren una red industrial de
10 recarga y distribución de botellas o depósitos, y el porcentaje de hidrógeno en el compuesto no llega al 10 % en peso.

Debido a la dificultad en el almacenamiento del hidrógeno, es más práctico producir éste en el momento necesario, evitando así sus problemas de almacenamiento para lo que se puede
15 recurrir a metales para su producción.

La producción de hidrógeno con metales es ampliamente conocida como por ejemplo en la PCT WO 2011148022 A1 en la que se genera hidrógeno a partir de aluminio e hidróxido de sodio, o en la WO 2013009158 A1, pero necesitan como combustible el aluminio y el reciclado
20 de productos de reacción.

La producción de hidrogeno mediante la reacción de metales alcalinos con agua también es sobradamente conocida y se utiliza a nivel de laboratorio, pero no es utilizada a nivel industrial.

25 La energía térmica estacional es sumamente costosa y el almacenamiento de hidrógeno necesita mejorar su tecnología, seguridad y costes para que sea una opción satisfactoria y viable económicamente, por lo que este tipo de soluciones no se han impuesto para un almacenamiento de energía estacional en grandes cantidades.

30 **Descripción de la invención**

Debido a la necesidad de energía de la sociedad actual se ve necesario encontrar una fuente de energía inagotable y respetuosa con el medio ambiente. Esto se puede conseguir con las energías renovables, pero a causa de su intermitencia es necesario almacenarlas.

Por lo tanto, la presente invención tiene el cometido de presentar un sistema con una gran capacidad de almacenamiento de energía eléctrica y que puede devolver, en forma de energía térmica o en la combinación de energía térmica y eléctrica, cuando se necesite ambas conjuntamente, lo que ocurre durante el invierno en la mayoría de las viviendas.

5

El sistema de almacenamiento está basado en almacenar un metal alcalino y su hidruro en lugar del hidrógeno, que es más difícil de almacenar, pudiendo ser producido dicho hidrógeno cuando sea necesario dividiendo la molécula de agua mediante la mezcla con el metal alcalino y su hidruro almacenado. Como metal alcalino se ha elegido el sodio por motivos económicos, por ser más abundante y por la baja temperatura de fusión del hidróxido de sodio para su electrólisis en estado líquido, aunque se podría usar otro metal reactivo con el agua.

10

El sistema de almacenamiento está constituido principalmente por un reactor y un depósito de agua. En el reactor se almacena sodio, hidruro de sodio e hidróxido de sodio fundido del que mediante electrólisis obtenemos sodio en estado líquido, hidrógeno y oxígeno. El sodio queda flotando en el hidróxido de sodio, el oxígeno se libera a la atmosfera y el hidrógeno se puede utilizar durante este proceso de electrólisis para generar calor quemándolo o generar más electricidad y calor para contribuir al proceso mediante una pila de combustible, aunque esto supone una disminución del rendimiento del sistema, por lo que este hidrógeno producido se empleará prioritariamente para generar hidruro de sodio. Este hidruro se formará al pasar una corriente de gas hidrógeno por el sodio fundido, que se mantendrá una temperatura de 318 a 330° C.

15

20

El depósito de hidróxido, hidruro y sodio comprenderá unas resistencias eléctricas en la parte inferior para licuar el hidróxido, a la temperatura antes indicada de entre 318 a 330° C. También puede llevar quemadores de hidrógeno en la parte inferior del exterior del depósito para ayudar a conseguir esa temperatura, aunque para ello preferiblemente se usará la energía eléctrica excedente disponible antes de comenzar con el proceso de electrólisis. Con esto también se consigue almacenar energía térmica.

25

30

El reactor de almacenamiento del hidróxido de sodio fundido constará en la parte inferior de al menos un ánodo de níquel y un cátodo de acero, que puede ser todo el recipiente, a los que se les aplicará una tensión de al menos 4.5 voltios con los excedentes de energía para la electrólisis del hidróxido de sodio fundido.

35

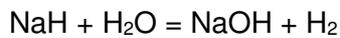
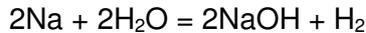
La reacción en el cátodo es: $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}$

Y la reacción en el ánodo es: $2\text{OH}^- = 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

5 Esta agua formada se electroliza aún más y produce oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo. Todo el oxígeno es recogido en una campana y expulsado al exterior por un conducto o tubería. El hidrógeno se almacenará en la parte superior del depósito, protegiendo al sodio de la oxidación y además se aspirará de esta parte superior y se recirculará en el sodio fundido, mediante un compresor o soplante conectado a una red de tuberías que se sumergen
10 en el sodio fundido para formar el hidruro de sodio.

Este sodio e hidruro de sodio es el material almacenado donde se aloja parte del hidrógeno para utilizar durante periodos de tiempo allá donde no existan energías renovables. El hidrógeno a utilizar en estos periodos también provendrá del agua que se introducirá en el
15 depósito para reaccionar con el sodio o hidruro dando lugar a hidrógeno e hidróxido de sodio.

Estas reacciones serán:



20 Estas reacciones son muy exotérmicas con lo que también se desprende gran cantidad de calor que se puede utilizar para calefacción y agua caliente sanitaria. El hidrógeno obtenido también se puede utilizar en quemadores de hidrógeno para producir más calor o emplearlo como combustible en una pila de hidrógeno con lo que se tendrá electricidad y calor. Si las
25 necesidades de calor son muy grandes incluso esta electricidad producida se puede emplear en una bomba de calor para producir más calor añadido al desprendido por la pila de combustible y el calor de la reacción del sodio y el hidruro con el agua.

Tanto si se usan quemadores de hidrógeno o si solo se desea calor o pilas de combustible
30 para obtener calor y electricidad. Los productos de esta combustión son agua o vapor de agua al que debería extraérsele el máximo calor posible para condensarlo en estado líquido y conducirlo al depósito de agua para su reutilización, recuperando de esta forma el calor de condensación del agua y disponiendo además de un agua sin impurezas. Si esto no se hace, habría que aportar agua como combustible al reactor para producir la reacción antes
35 mencionada con un aporte de agua lo más pura posible.

El reactor de almacenamiento del sodio, hidróxido e hidruro deberá estar aislado térmicamente y ser de construcción metálica, preferiblemente de acero por ser un material económico y compatible con los materiales a almacenar.

- 5 Para la reacción del agua con el sodio e hidruro, el reactor contará en la parte superior con un chapa metálica que separa la zona de almacenamiento de hidrógeno en la parte superior y la zona donde se inyecta el agua o vapor de agua para la reacción con el sodio o el hidruro de sodio. Esta chapa tendrá en la parte inferior compartimentos en forma de laberinto para obligar a que el vapor de agua circule más tiempo por encima del sodio o hidruro, aumentando el tiempo de contacto y reacción, facilitando la reacción y consiguiendo al final del laberinto solo hidrógeno para pasar a la parte superior de la chapa metálica divisoria. Este laberinto en la parte inferior también puede servir de soporte para las tuberías de hidrógeno en recirculación.
- 10
- 15 Para una reacción menos vigorosa y localizada es recomendable introducir vapor de agua en el depósito, para lo cual se tendrá un generador de vapor de agua en la parte superior del exterior del reactor con el objeto de que el agua a introducir se convierta en vapor antes de entrar dentro del reactor. En este caso se dispondrá de una pequeña bomba de agua en el depósito de agua para tal efecto, evaporándose el agua con el calor desprendido del propio reactor a la tubería de acceso del agua, construyendo dicha tubería en sentido ascendente por el exterior del reactor, y como mínimo con una superficie suficiente que asegure un intercambio de calor suficiente para que la totalidad del agua inyectada por la bomba se evapore antes de entrar al reactor.
- 20
- 25 La bomba de agua podría sustituirse por una electroválvula si el depósito de agua va a una cota superior del reactor, aunque no es deseable porque limitaría la ubicación de los depósitos y un fallo en el cierre de dicha válvula conllevaría una alimentación indeseada de agua con sobreproducción de hidrogeno y calor, con todo lo que ello conlleva.
- 30 La extracción del calor del reactor se hará preferiblemente mediante la recirculación de hidrógeno entre el reactor y el depósito de agua aspirando este hidrógeno de la parte alta del depósito y conduciéndolo al depósito de agua donde, mediante un primer intercambiador de calor, y cuyo fluido caloportador es el hidrógeno, desprende el calor al agua del depósito, y en el que se dispondrá también de un segundo intercambiador de calor sumergido en el agua

para extraer dicho calor a un sistema de calefacción. Este depósito de agua hará de depósito de inercia para el circuito de calefacción y agua caliente sanitaria.

5 Aunque el sistema anterior sería el más aconsejado, se podría recurrir a un sistema de recirculación de aire alrededor del reactor, dentro de la envolvente aislante, que puede usarse para un circuito de calefacción por conductos de aire, o si se desea inyectar dicho calor a un sistema de calefacción con agua, que son los mayormente utilizados en viviendas, puede usarse una batería de agua de dicho sistema de calefacción de la vivienda y un ventilador que recircule el aire alrededor del depósito atravesando dicha batería de agua.

10

También podría recurrirse a un circuito intermedio de aceite térmico con válvula mezcladora o un sistema drain back similar al usado en paneles solares térmicos.

15

El compresor o soplante de recirculación de hidrógeno también se puede usar para presurizar el hidrógeno de alimentación a la pila de combustible según la presión de alimentación necesaria de la pila, usar un compresor independiente para alimentar a la pila de combustible o usar la propia presión generada en el depósito.

20

El hidrógeno que sale del depósito de agua para su consumo debería enfriarse usando el calor para calefacción mediante los sistemas anteriormente descritos, a la vez que se filtra en el depósito de alimentación de agua.

25

Para filtrar y enfriar dicho hidrógeno se puede usar el depósito de agua, quedando éstas en este depósito de agua y volviendo al reactor al reutilizar nuevamente dicha agua periódicamente.

30

Para evitar dicho arrastre de impurezas con el hidrógeno se utiliza la parte superior del reactor como un pequeño almacén de hidrógeno donde su velocidad es muy lenta y en el que se decantarían las posibles impurezas, pudiendo recurrir a mallas metálicas para favorecer dicha decantación.

35

Al tener distintas densidades tanto el hidróxido, el hidruro y el sodio, de más pesado a más ligero respectivamente y como el hidruro es soluble en sodio fundido por encima de los 200° C, con lo que se quedará el hidróxido de sodio en el fondo y el hidruro de sodio disuelto en el sodio fundido en la parte superior.

Con este sistema de almacenamiento de energía eléctrica se puede obtener energía térmica o la combinación de energía térmica y eléctrica cuando se necesiten ambas conjuntamente, lo que se da durante el invierno en la mayoría de las viviendas, pero su mayor potencial es que se puede almacenar a largo plazo durante todas las estaciones del año, por lo que se
5 podrá aprovechar la energía solar del verano para su consumo en invierno, algo que con la tecnología actual sería inviable para una batería.

Todo esto no excluye que se tenga una batería para acumular la producción diaria o semanal de renovables, solo cuando la batería esté completamente cargada entraría el sistema de
10 almacenamiento estacional para almacenar energía. Esto ocurrirá en periodos de mucha radiación solar como el verano y en el que sobraría la producción de energía que se podrá recuperar en invierno, asegurando las necesidades de electricidad, calefacción y agua caliente sanitaria cuando la energía disponible sea inferior a la consumida por la vivienda. La vivienda funcionaría como si dispusiera de un depósito de combustible que se vacía en
15 invierno y se llena en verano, aunque lo que realmente se hace es producir sodio e hidruro de sodio en épocas de excedentes de energías renovables y generar hidrógeno cuando las renovables no cubran el consumo de energía. Aunque se ha citado solamente la energía solar, ya que es la más extendida y utilizada en las viviendas, lo mismo pasaría con la eólica o con cualquier otro tipo de energía renovable con la ventaja que seguramente el aporte de dichas
20 energías no sea tan estacional y no se tenga que almacenar tanta energía, ya que su producción se acercará más a su consumo y se producirá más paralelamente al mismo, dado que también se posee mucha energía eólica en invierno que coincidirá con el mayor consumo energético de la vivienda. Con este tipo de sistema de almacenamiento se consigue una vivienda totalmente autónoma sin necesidad de conectarse a la red eléctrica y pudiendo
25 prescindir de la misma.

Aunque con este tipo de almacenamiento se puede ir más allá y disponer de una vivienda autónoma no solo referida al suministro de electricidad, sino también al de calefacción, agua caliente sanitaria y próximamente con el uso generalizado del coche eléctrico, también puede
30 suministrar la energía para los desplazamientos habituales, con lo que supone la totalidad de la energía consumida por una vivienda sin tener que recurrir a combustibles fósiles.

Cabe citar también como importante ventaja que el sodio, hidróxido de sodio e hidruro de sodio después de una carga inicial de uno de ellos, no hay que reponerlos ya que lo único que
35 ocurre es su transformación en los procesos de almacenamiento y consumo de energía.

Tampoco es necesario el consumo de agua para la producción de hidrógeno, ya que durante el proceso de generación de electricidad o calor se obtendrá como subproducto dicha agua que se podrá reciclar también en el proceso.

5 Aunque el diseño presentado está orientado a almacenamiento estacional de energía para viviendas, donde la energía consumida es principalmente térmica y eléctrica, también se puede extrapolar a otras aplicaciones de diferente magnitud con un tipo de necesidades similares.

10 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1: muestra una vista de una perspectiva del sistema de almacenamiento de energía estacional.

15 Figura 2: muestra un esquema del sistema de almacenamiento de energía estacional.

Realización preferente

Una posible forma de realización viene representada en las figuras 1 y 2.

20

Tal y como se puede apreciar en estas figuras la invención consta de un reactor (3) en el que se almacenan los metales alcalinos y un depósito (5) donde se almacena agua.

El reactor (3) consta de una red de tuberías sumergidas (11) en el metal alcalino para transportar hidrógeno y conseguir que este reaccione con el sodio para formar hidruro de sodio cuando se está almacenando energía. Una chapa separadora (6) con un laberinto (17) en la parte inferior de dicha chapa, para conseguir el mayor tiempo de reacción entre el vapor de agua y los metales alcalinos para dar hidrógeno, y salir este hidrógeno por uno o más orificios (7) de la chapa separadora hacia la parte superior del reactor para ser usado como combustible después de filtrarlo y enfriarlo en el depósito de agua. El vapor de agua accede al reactor (3) a través de la salida (16) de un generador de vapor (10) por el exterior del reactor que transforma el agua en vapor de agua. El agua proviene del depósito (5) por medio de la bomba de agua (4). El hidrogeno en la parte superior de la chapa separadora (6) sale del reactor (3) por la parte superior hacia un compresor de hidrógeno (1) que lo recircula hacia la red de tuberías (11) cuando se está almacenando energía. Cuando se necesita extraer

30

35

energía del sistema, el hidrógeno sale hacia el depósito (5) para desprender calor en el primer intercambiador (15) y mezclándose finalmente con el agua para filtrarse y desprender posibles impurezas, ascendiendo a la parte superior del depósito (5), actuando éste como pequeño reservorio de hidrógeno, al igual que la parte superior del reactor (3) y saliendo por la tubería de salida de hidrógeno para su utilización.

En la parte inferior del reactor (3) están situadas varias resistencias (2) por si fuese necesario un aporte de calor para mantener el depósito sobre los 320° C. Así mismo constará también de dos electrodos (12), uno positivo y otro negativo, para el proceso de electrólisis del hidróxido de sodio. En la figura 2 solo se representa un ánodo ya que el cátodo está representado por todo el depósito como electrodo negativo, aunque podrían ser dos electrodos separados eléctricamente del depósito. En el ánodo se formará oxígeno que se extrae al exterior por una campana (13) situada encima de dicho ánodo, conectada a una conducción al exterior y con una electroválvula de cierre (18). Esta campana y la conducción al exterior del oxígeno deberán ser de acero inoxidable o un material no corrosible y que soporte la temperatura del depósito.

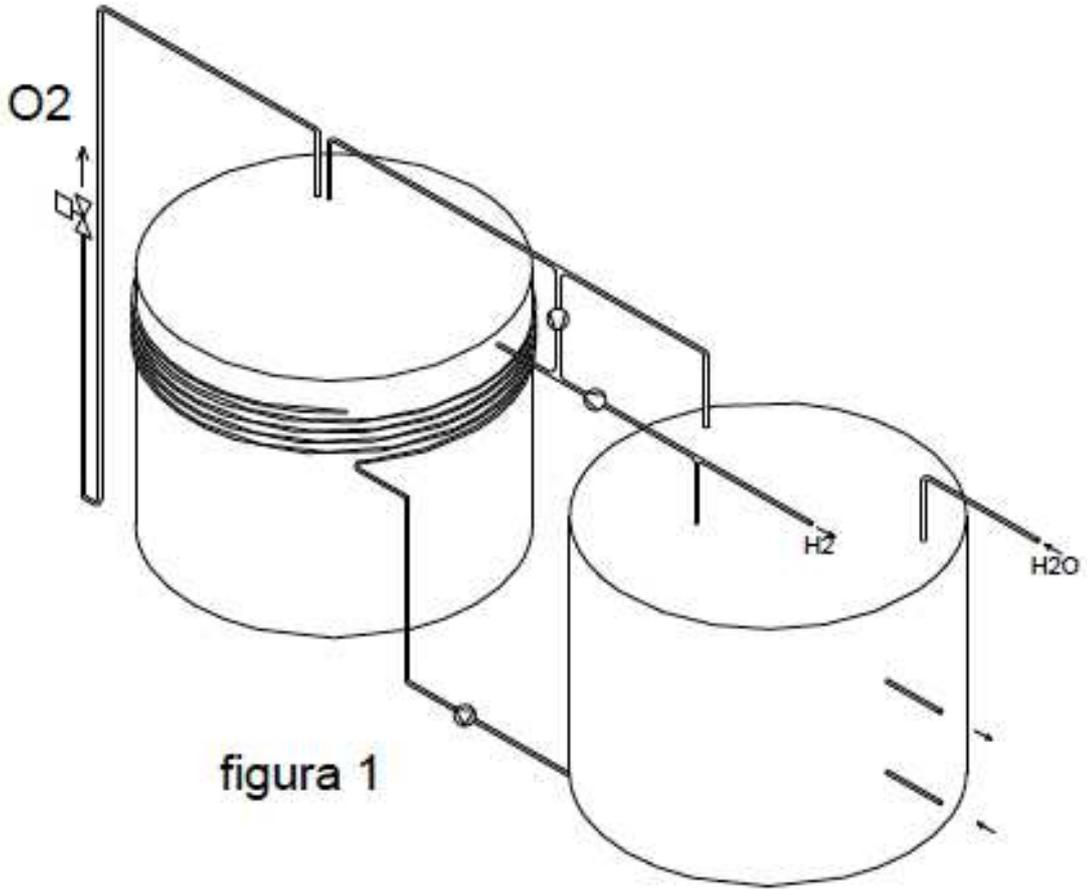
El depósito (5) consta de una entrada de agua y una salida de agua para el reactor (3) a la vez que una salida del combustible hidrógeno y dos intercambiadores de calor, uno superior (14) para extraer el calor hacia un sistema de calefacción y agua caliente sanitaria con unas tomas de entrada y salida al exterior (8) y (9), y un intercambiador inferior (15) para que el hidrógeno deposite el calor del depósito de metal alcalino al depósito de agua de una manera más gradual que si inyectamos el hidrógeno directamente al agua, lo cual implicaría la formación de vapor de agua en el depósito. Este último intercambiador puede ser más pequeño, ya que el hidrógeno pasa finalmente por el agua del depósito de inercia con agua, para acabar de enfriarse y filtrarse de partículas que pudiesen ser arrastradas del primer depósito. Además, el salto térmico en este intercambiador es más grande que en el intercambiador de calefacción con lo que su superficie puede ser menor.

Para un mayor aprovechamiento térmico, la salida de hidrógeno filtrado del depósito de agua, con su correspondiente compresor para aprovechamiento en uno o más dispositivos ajenos, se puede conectar al reactor recirculando el hidrógeno como fluido portador y para homogeneizar el reactor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema para el almacenamiento de energía estacional **caracterizado** porque comprende:
- Un reactor aislado térmicamente y destinado a contener y almacenar sodio, hidruro de sodio e hidróxido de sodio y a generar hidrógeno mediante la reacción entre vapor de agua, sodio e hidruro de sodio, que dispone:
 - en su porción inferior de:
 - 10 ▪ una o más resistencias eléctricas,
 - al menos un ánodo de níquel y al menos un cátodo de acero destinados a producir la electrolisis del hidróxido de sodio,
 - una campana conectada neumáticamente con el exterior y destinada a recoger el oxígeno producido en la electrolisis del hidróxido de sodio y
 - 15 expulsarlo al exterior;
 - en su porción superior, que está destinada a almacenar el hidrógeno producido en la referida electrólisis del hidróxido de sodio, de una chapa de acero aproximadamente horizontal que separa dicha porción superior del resto del reactor. Esta chapa dispone en su parte inferior de compartimentos en forma
 - 20 de laberinto, destinados a incrementar el tiempo de contacto entre el vapor de agua, el sodio y el hidruro de sodio, y de uno o más orificios para la salida del hidrógeno hacía la parte superior del reactor;
 - una o más tuberías, que conectan neumáticamente la porción superior con la porción inferior del reactor, y que están destinadas a inyectar hidrógeno en el
 - 25 sodio fundido para obtener hidruro de sodio, mediante uno o más compresores intercalados en dichas tuberías;
 - Un depósito de agua conectado hidráulicamente con la red de suministro y con el reactor que dispone:
 - 30 ▪ en su interior, un primer intercambiador de calor destinado a calentar el agua almacenada en su interior y cuyo fluido caloportador es hidrógeno procedente del reactor. La salida del dicho primer intercambiador inyecta el hidrógeno en el agua del referido depósito para su filtrado, y un segundo intercambiador de calor para el calentamiento de agua caliente sanitaria o para calefacción;

- en su porción superior, una salida de hidrógeno filtrado, con su correspondiente compresor para aprovechamiento en uno o más dispositivos ajenos o recircularlo en el referido reactor, y una salida de hidrógeno filtrado, con su correspondiente compresor para su inyección en el sodio fundido contenido el reactor;
- 5
- un generador de vapor de agua intercalado en la conexión hidráulica entre los mencionados depósito y reactor. Dicho generador comprende una tubería dispuesta en la superficie exterior del reactor y una bomba de impulsión de agua.
- 10
2. Sistema para el almacenamiento de energía estacional, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el reactor dispone en su porción inferior de uno o más quemadores de hidrógeno.
- 15
3. Sistema para el almacenamiento de energía estacional, según reivindicación 2, **caracterizado** porque una o más tuberías y sus correspondientes compresores conectan neumáticamente la porción superior del reactor con los quemadores de hidrógeno.



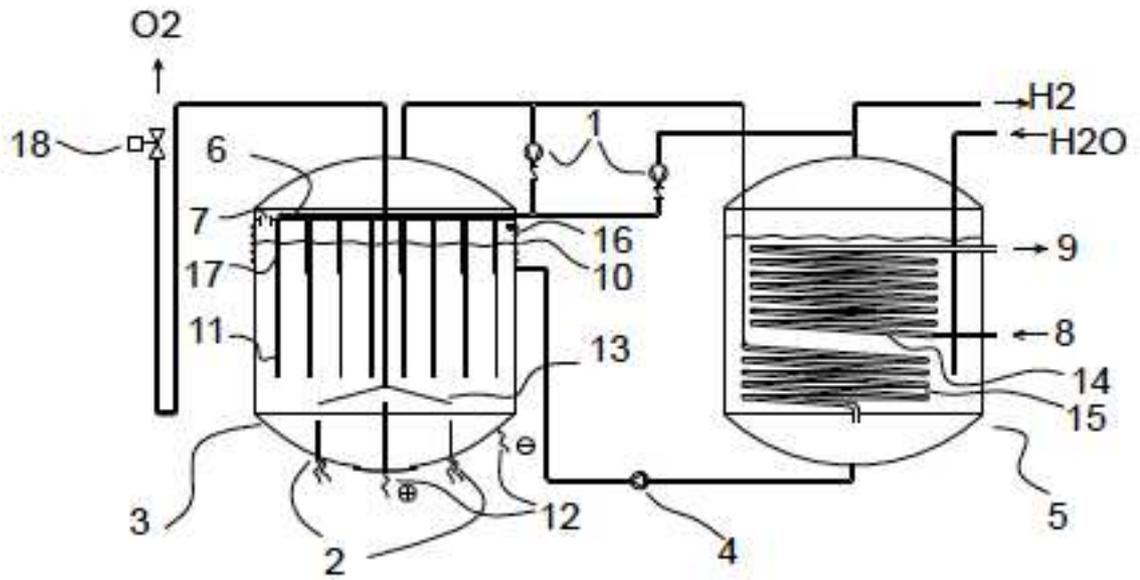


Figura 2