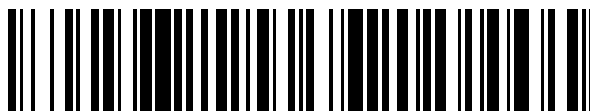


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 702**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/00** (2006.01)

**H01M 16/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2016 PCT/EP2016/001022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016 E 16735820 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3310709**

54 Título: **Procedimiento para la acumulación de energía química y eléctrica a través de ciclos termodinámicamente reversibles**

30 Prioridad:

**17.06.2015 DE 102015007645**

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

**23.04.2020**

73 Titular/es:

**BW-ENERGIESYSTEME GMBH (100.0%)  
Karl-Marx-Damm 85  
15526 Bad Saarow, DE**

72 Inventor/es:

**WOLF, BODO, M.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 755 702 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 para la acumulación de energía química y eléctrica a través de ciclos termodinámicamente reversibles

5 La invención se refiere a un procedimiento para la acumulación de energía química y eléctrica a través de ciclos termodinámicamente reversibles con agua y dióxido de carbono y actuando conjuntamente con metales del grupo principal VIII del sistema periódico de los elementos y sus óxidos, en particular de hierro y níquel y la síntesis de hidrocarburos.

10 El campo de aplicación de la invención es el aprovechamiento de energía renovable volátil en la economía energética para el abastecimiento adaptado a las necesidades con electricidad, calor, hidrógeno, gases de combustión y de síntesis así como combustibles y carburantes gaseosos y líquidos en municipios, en el comercio, en la industria, en la astronáutica así como en la industria siderúrgica para la reducción directa de mineral de hierro.

15 La decisión política de los estados industrializados sobre el inicio del cambio de modelo energético mediante el relevo de los combustibles fósiles y atómicos por energía renovable, en particular en la generación de electricidad, es de importancia histórica. Como resultado de un gran número de estudios, en representación se mencionará en este caso el estudio elaborado por Fichtner para el Estado federado alemán de Baja Sajonia "Erstellung eines Entwicklungskonzeptes Energiespeicher in Niedersachsen" de julio de 2014 /1/, que, como otros también, llega a la conclusión de que las baterías eléctricas solo son adecuadas de manera condicionada económicamente y por motivos de los materiales para la solución de los objetivos pendientes de la acumulación de energía, pero pueden emplearse estaciones de almacenamiento de bombeo, estaciones de almacenamiento de aire comprimido adiabáticas y el almacenamiento de hidrógeno a presiones altas o en estado líquido y representan el estado de la técnica.

20 La carencia decisiva de estos métodos de acumulación de energía es su dependencia de la ubicación, que tiene como consecuencia costes adicionales considerables para la transmisión y transferencia de energía y altera de manera sensible la sincronización existente entre la generación y la distribución de electricidad. El verdadero resultado de los estudios es que el cambio de modelo energético con los procedimientos conocidos de la acumulación de energía no puede diseñarse económicamente debido a una potencia y una capacidad insuficientes y tienen que encontrarse nuevos modos de acumulación de energía, sobre todo en el caso de la acumulación independiente de la ubicación de electricidad. Según la opinión de A. Thess entre otros (Physik Journal 14 (2015) n.º 2) /2/, los acumuladores de electricidad-calor-electricidad isentrópicos (acumuladores SWS) correspondientes a la patente EP 1987299 B1 de 2007 /3/ muestran como ciclos termodinámicos reversibles un nuevo modo de este tipo.

35 De manera correspondiente a este método se propone el almacenamiento de aire comprimido adiabático puramente físico, por ejemplo, por el Fraunhofer Institut Umsicht, en recipientes a presión independientes de la ubicación y bw-energiesysteme GmbH aprovecha con su procedimiento NaCompEx® la Entalpía de unión del par de sustancias agua/sosa cáustica (patente alemana n.º 10 2012 021 909 y patente alemana n.º 10 2013 006 725) /3; 4/ para la acumulación de energía sin presión y con ello más económica a temperatura ambiental, lo que también posibilita una acumulación a largo plazo con gran capacidad.

40 También la transformación reversible propuesta de  $\text{CaO} \leftrightarrow \text{Ca(OH)}_2$  es un ciclo termodinámicamente reversible, que aprovecha la diferencia de las entalpías de formación químicas de estos compuestos para la acumulación y la recuperación de energía. En este caso resulta problemática la estabilidad térmica/mecánica de la cal calcinada y del hidróxido de cal.

45 El almacenamiento de aire a una presión de 64 bar posibilita, en el caso de una acumulación externa simultánea del calor de compresión, que se suministra de nuevo al aire comprimido antes de su expansión, una densidad de acumulación de desde 10 hasta 15 kWh/m<sup>3</sup> de acumulador de presión.

50 En el caso de usar el par de sustancias sosa cáustica/agua, como medios de trabajo en un ciclo reversible de manera correspondiente a /3/ y /4/, pueden conseguirse densidades de acumulación de más de 50 kWh/m<sup>3</sup> de volumen de acumulación. Este claro aumento de la densidad de energía con respecto al estado de la técnica, con al mismo tiempo una clara mejora de los rendimientos energéticos para el almacenamiento de energía, confirman estos modos para mejoras adicionales del estado de la técnica.

55 El documento US 2005/0037245 A1 describe un procedimiento para transformar combustibles hidrocarbonados en hidrógeno y electricidad usando una pila de combustible de óxido sólido y un proceso de vapor-hierro.

60 Por tanto, el propósito de la siguiente invención es la transformación directa o indirecta de energía eléctrica en energía química, su acumulación sencilla y dado el caso aprovechamiento directo y/o la recuperación de energía eléctrica a partir de la misma y con ello la acumulación de energía para la compensación diaria, semana, mensual y de temporada.

65

Por tanto, el objetivo de la invención consiste en proponer un ciclo termodinámicamente reversible, cuyas variaciones de estado químicas y termodinámicas posibiliten una transformación de energía eléctrica en fuentes de energía química, su aprovechamiento para la formación de productos almacenables y su transformación de vuelta en energía eléctrica o el aprovechamiento directo de las fuentes de energía química.

Según la invención, para ello se aprovechan para ello sistemas termodinámicos de metal-carbono-hidrógeno-oxígeno, tal como se emplearon en el periodo de tiempo de 1970/72 para la transformación implementada técnicamente de gas natural rico en nitrógeno en hidrógeno, para lo que B. Wolf con la tesis doctoral "Beitrag zur Verfahrenstechnik des Eisen-Wasserdampf-Prozesses" en la Escuela de minas de Friburgo 1976 /5/ presentó y publicó las bases científicas en relación con la evaluación de este aplicación técnica.

Basándose en esto, se alcanza el objetivo técnico de la invención y se consigue el planteamiento mediante el diseño de un ciclo electroquímico reversible aprovechando el sistema termodinámico de carbono-hidrógeno-oxígeno o sus sistemas marginales de hidrógeno-oxígeno y carbono-oxígeno con los cuerpos de base hierro y níquel,

- combinándose una capa de relleno que contiene hierro y/o níquel cerrada en cuanto a las sustancias a través de un circuito de gas, cuyos porcentajes de gas reaccionan químicamente con los metales y sus óxidos, con una electrolisis de vapor de agua, un almacenamiento de oxígeno y una pila de combustible o una cámara de combustión de un ciclo de trabajo cerrado en cuanto a las sustancias,
- implementándose el circuito de gas a través de un circuito primario, que extrae oxígeno de la capa de relleno, y un circuito secundario, que transfiere oxígeno a la capa de relleno, que atraviesan ambos la capa de relleno en el intervalo de temperatura de desde 500 hasta 1000°C y a presiones de desde 1 hasta 50 bar, de manera independiente entre sí en el tiempo, de manera alternante desde arriba y desde abajo y contienen dióxido de carbono, monóxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno como componentes de gas que reaccionan químicamente con hierro y níquel con una concentración que cambia cíclicamente,
- atravesando el flujo de gas primario una electrolisis gaseosa/de vapor de agua, que, suministrando electricidad, separa oxígeno molecular de la mezcla de gases, que se almacena externamente, y con ello ajusta una calidad de gas, que se mantiene inalterada al atravesar cuerpos moldeados metálicos que contienen hierro y níquel de la capa de relleno, pero reduce wustita a hierro y en la evolución de la corriente adicional magnetita a wustita y óxido de níquel a níquel metálico, se une químicamente al oxígeno de los óxidos formando agua y/o dióxido de carbono y a este respecto absorbe exactamente tanto oxígeno de la capa de relleno como se separó en la electrolisis, antes de que la mezcla de gases del circuito de gas primario se conduzca con una composición, que está en equilibrio termodinámico con la interfase magnetita/hematita, se conduzca de nuevo a través de la electrolisis,
- suministrándose mientras tanto el flujo de gas del circuito de gas secundario con una composición de gas, que corresponde a un gas de equilibrio de la fase de hierro y con ello está caracterizado por una elevada presión parcial de monóxido de hidrógeno y/o de carbono, desde la capa de relleno a una pila de combustible o a la cámara de combustión del ciclo de trabajo cerrado y oxidándose allí con el oxígeno separado mediante electrolisis de la mezcla de gases y almacenado derivando energía eléctrica, antes de que se conduzca como gas de escape a la pila de combustible o a la cámara de combustión, a través de la capa de relleno, reducida por el flujo de gas primario, que contiene hierro y/o níquel con una composición, que corresponde a la interfase magnetita/hematita, oxidándose de nuevo la capa de relleno formando hidrógeno y/o monóxido de carbono, reduciéndose a este respecto a la composición de gas inicial, que corresponde a la fase de hierro, y suministrándose después de nuevo a la pila de combustible o cámara de combustión.

También es según la invención que especialmente con el propósito de la acumulación de energía con gran capacidad y a lo largo de mucho tiempo,

- durante el funcionamiento del circuito de gas primario, es decir la alimentación de electricidad, se varíe el sentido de corriente del gas a través de la capa de relleno y se extraigan de la capa de relleno desde abajo hierro esponjoso y/o carburo de hierro y se almacenen externamente y al mismo tiempo se suministre desde arriba masa de reacción que contiene magnetita, que se extrajo de la capa de relleno durante el funcionamiento del circuito de gas secundario, desde un almacenamiento externo,

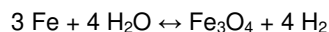
y

- durante el funcionamiento del circuito de gas secundario, es decir durante la extracción de electricidad, de la capa de relleno se suministre desde arriba hierro esponjoso o carburo de hierro y al mismo tiempo se extraiga hacia abajo masa de reacción oxidada, preferiblemente magnetita, de la capa de relleno y se suministre a un almacenamiento externo.

Además es según la invención que

- los circuitos de gas primario y secundario del ciclo termodinámicamente reversible se hagan funcionar de tal manera que el circuito de gas primario trabaje con vapor de agua/hidrógeno y el secundario con dióxido de carbono/monóxido de carbono como gases de circuito, y
- durante el funcionamiento del circuito de gas primario con vapor de agua/hidrógeno se suministre al ciclo primario antes de la electrolisis vapor de agua y se extraiga hidrógeno tras la electrolisis y/o se suministre al ciclo secundario, que oxida de nuevo los productos intermedios generados por el ciclo de gas primario hierro esponjoso o carburo de hierro mediante dióxido de carbono, antes de la capa de relleno dióxido de carbono externo y después de la misma se extraiga monóxido de carbono,
- dos ciclos reversibles trabajen con desfase de tal manera que al mismo tiempo pueden extraerse tanto hidrógeno como monóxido de carbono,
- el hidrógeno extraído y el monóxido de carbono se mezclen para dar gas de síntesis y en una síntesis se transformen en metanol, metano o combustibles y carburantes líquidos, se almacenen y en caso necesario se aprovechen como agentes reductores en el ciclo de gas primario y/o en la pila de combustible o el ciclo de trabajo cerrado internamente como combustible o externamente a nivel de sustancia o de energía.

En un ciclo de reducción/oxidación de magnetita a hierro y a la inversa de hierro a magnetita mediante hidrógeno o vapor de agua se forman de manera correspondiente a



en la electrolisis de vapor de agua 0,533 m<sup>3</sup> de hidrógeno/kg de hierro como gas reductor para el circuito de gas primario o por la capa de relleno durante la oxidación del hierro en el circuito de gas secundario como gas de combustión. Este hidrógeno está disponible para la pila de combustible para la generación de electricidad. Asumiendo de manera fundada que en la capa de relleno del reactor, se encuentran como almacenamiento de energía química 2000 kg de hierro/m<sup>3</sup> de relleno, se obtiene un equivalente de hidrógeno del relleno que contiene hierro de más de 1000 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de volumen de acumulación. Por el desarrollo de la electrolisis de vapor de agua se conoce que la demanda de electricidad específica de la electrolisis puede ascender a 3 kWh/m<sup>3</sup> de hidrógeno, es decir la reducción de 1 m<sup>3</sup> de masa de almacenamiento que contiene hierro requiere proporcionar 3 MWh de energía eléctrica para la electrolisis. La entalpía química del hidrógeno en la mezcla de gases del circuito de gas secundario tiene la misma capacidad de trabajo, de modo que teniendo en cuenta el rendimiento eléctrico de las pilas de combustible a partir del gas pueden producirse perfectamente 2,5 MWh de energía eléctrica/m<sup>3</sup> de capa de relleno.

Con respecto a la extracción de electricidad, el procedimiento según la invención alcanza con respecto al almacenamiento de aire comprimido, independiente de la ubicación, propuesto, en cuanto a la extracción de electricidad por consiguiente una densidad de acumulación hasta 250 veces mayor durante la acumulación de electricidad.

La reducción y oxidación cíclicas de hierro tiene como consecuencia variaciones de la red cristalina, lo que conduce a la formación de polvo y altera el funcionamiento duradero práctico del ciclo. Se conoce /5/ que mediante la peletización o compresión de polvo de hierro o de magnetita/hematita con cemento aluminoso fundido en una relación en masa de 0,70 a 0,85 con respecto a de 0,15 a 0,30 pueden producirse mediante calcinación cuerpos poroso mecánica y térmicamente estables de diferentes dimensiones, que en el estado calcinado son adecuados para el almacenamiento en forma reducida y oxidada.

Según /5/, tales cuerpos moldeados alcanzan un equivalente de hidrógeno de 1000 m<sup>3</sup> de hidrógeno/m<sup>3</sup> de capa de relleno, lo que corresponde a un reactor redox para una capacidad de trabajo eléctrico de 2,5 MWh, de modo que una central de acumulación según la invención con un almacenamiento con 1000 m<sup>3</sup> de hierro esponjoso y con reactores químicos que pueden implementarse prácticamente con un espacio de reacción de 4 x 100 m<sup>3</sup> es comparable con una gran central de acumulación de bombeo de la clase de rendimiento de 1000 MW con una capacidad de trabajo eléctrico de 2,5 GWh.

Mientras que la reducción/oxidación cíclica y la reducción química de masas de hierro a escala industrial están probadas, para la construcción de tales centrales de acumulación tiene que iniciarse de nuevo la transición interrumpida en 1996 en Alemania de la electrolisis de vapor de agua al aprovechamiento industrial y el desarrollo de la técnica de pilas de combustible para las magnitudes de potencia necesarias.

La ventaja del ciclo reversible según la invención consiste en su alta eficiencia específica, que supera la del estado de la técnica en hasta dos potencias decimales y en el uso de óxidos de hierro, dióxido de carbono y agua, no ponen en peligro al ser humano y al medio ambiente y están disponibles de manera barata en grandes cantidades, y en que pueden emplearse los dispositivos para la reducción y oxidación de mineral de hierro así como la electrolisis

acuosa y la pila de combustible del estado de la técnica. Los costes para la construcción y el funcionamiento de los acumuladores según la invención para energía química y eléctrica se encontrará, con respecto al rendimiento, en el orden de magnitud de los almacenamientos de aire comprimido adiabáticos, pero con respecto a la capacidad de trabajo ascienden a menos de la mitad. La invención es adecuada, además de para la alimentación adaptada a las necesidades con energía renovable con el orden de magnitud necesario, también para el relevo de los combustibles fósiles en la siderometalurgia y la producción química.

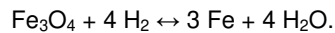
**Ejemplo de realización**

La invención, para su mejor comprensión, no se describirá con el ejemplo de un sistema termodinámico de hierro/níquel-carbono-hidrógeno-oxígeno, sino a modo de ejemplo solo con el ejemplo de los sistemas termodinámicos secundarios de hierro-hidrógeno-oxígeno y hierro-carbono-oxígeno con ayuda de la figura 1 tal como sigue:

Un reactor químico, en el que está dispuesta una capa de relleno de pellets de hierro 4, producidos mediante la peletización de una mezcla sólida de, por ejemplo, el 10% en masa de cemento aluminoso fundido y el 90% en masa de escoria de laminación pulverizada, se conecta con una electrolisis de vapor de agua 1, un recipiente a presión para oxígeno 2 y una pila de combustible de alta temperatura 3 a través de los circuitos de gas cerrados 4.1 y 4.2, que atraviesan la capa de relleno de manera alternante desde arriba y desde abajo.

El flujo de gas 4.1 tiene tras la salida de la electrolisis de vapor de agua 1 un porcentaje de hidrógeno suficientemente alto para la reducción de magnetita a hierro esponjoso, atraviesa la capa de relleno 4 con una temperatura de desde 600 hasta 1000°C desde arriba, absorbe a este respecto el oxígeno de los óxidos de hierro magnetita y wustita, con lo que el hidrógeno se transforma en vapor de agua, y fluye de vuelta por debajo de la capa de relleno 4 como gas reductor residual 1.1 con un alto porcentaje de vapor de agua a la electrolisis de vapor de agua 1, donde el gas reductor residual 1.1 se transforma mediante la energía eléctrica suministrada 1.2 a temperaturas de desde 700 hasta 900°C en gas reductor 1.4 con un alto porcentaje de hidrógeno, al descomponer el vapor de agua en el gas reductor residual 1.1 mediante la energía eléctrica suministrada 1.2 completa o parcialmente en hidrógeno y oxígeno. Mientras que el oxígeno, como es habitual en la electrolisis acuosa y de vapor de agua, se deriva a través de 1.3 de la electrolisis 1 y se almacena en un recipiente a presión 2, el hidrógeno como gas reductor 1.4 atraviesa de nuevo la capa de relleno de pellets de hierro 4 y reduce mediante la nueva transformación de hidrógeno en vapor de agua el óxido de hierro adicional de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a wustita (FeO) y la wustita (FeO) a hierro (Fe).

La interfase entre la magnetita y la hematita se encuentra en el sistema termodinámico de hierro-hidrógeno-oxígeno cerca del agua, de modo que puede conseguirse una transformación casi completa del hidrógeno mediante el oxígeno de la magnetita en agua de manera correspondiente a



En consecuencia, 1 kg de magnetita y 0,386 m<sup>3</sup> de hidrógeno se transforma en 0,310 kg de vapor de agua, que después se disgrega en la electrolisis de vapor de agua mediante energía eléctrica en 0,386 m<sup>3</sup> de hidrógeno y 0,193 m<sup>3</sup> de oxígeno y se generan 0,724 kg de hierro/kg de magnetita. En el caso de una demanda de electricidad de la electrolisis de vapor de agua de 3,0 kWh/m<sup>3</sup> de hidrógeno, la demanda de electricidad para la reducción de 1 kg de magnetita a 0,724 kg de hierro asciende por consiguiente a 1,158 kWh.

En el caso de una proporción de hierro en la capa de relleno 4 de 2000 kg/m<sup>3</sup> de relleno, la demanda de electricidad para la electrolisis de vapor de agua asciende aproximadamente a 3,2 MWh/m<sup>3</sup> de pellets de hierro, es decir un reactor químico para la reducción de magnetita a hierro esponjoso con las dimensiones de 10 x 10 x 10 m puede acumular 3,2 GWh de energía eléctrica y transformarla en química almacenable.

La transformación de vuelta de la energía química del hierro en energía eléctrica tiene lugar a través del circuito de gas 4.2, que atraviesa la capa de relleno desde abajo con gas de escape rico en vapor de agua 3.4 desde una pila de combustible de alta temperatura o una cámara de combustión de un ciclo de trabajo que produce trabajo técnico 3, oxida el hierro de nuevo a magnetita y a este respecto reduce el vapor de agua a hidrógeno 3.1, que se calcina con el oxígeno 3.2 del recipiente a presión 2 en la pila de combustible 3 emitiendo energía eléctrica 3.3 o en una cámara de combustión de un ciclo para dar gas de escape 3.4 emitiendo trabajo técnico y así está disponible para un nuevo circuito.

El flujo másico del circuito de gas 4.1 determina el rendimiento de absorción de electricidad del ciclo reversible según la invención y el del circuito de gas 4.2 su rendimiento durante la extracción de electricidad y la masa neta depositada en el almacenamiento en capas 4 con los pellets el trabajo eléctrico del ciclo a través de un ciclo entre la carga y descarga mediante la reducción y oxidación del hierro de los pellets, o dicho de otro modo, la carga y descarga de la capa de relleno con o de oxígeno.

Si se instala una pila de combustible con una potencia eléctrica de 100 MW, entonces una central de acumulación según la invención con un volumen de capa de relleno de 10 m x 10 m x 10 m puede extraer energía eléctrica durante aproximadamente 30 h con esta potencia.

- 5 La capacidad de trabajo de la central de acumulación puede aumentarse según la invención, al descargar, enfriar y almacenar, en el caso de un elevado suministro de electricidad durante las fases de la reducción de la capa de relleno, hierro esponjoso o carburo de hierro 4.5 desde la capa de relleno 4 hacia abajo, a cambio de la magnetita suministrada desde arriba 4.6. El almacenamiento y el transporte de hierro esponjoso y carburo de hierro es el estado de la técnica en la industria siderúrgica con un transbordo de varios millones de t/a. Además del uso del
- 10 hierro esponjoso y carburo de hierro así obtenidos, en la metalurgia resulta ventajosa su utilización para el aumento del rendimiento de una central de acumulación según la invención, dado que durante su guiado de vuelta 4.6 a través del circuito de gas secundario al ciclo reversible se aumenta la provisión de hidrógeno 3.1 para la generación de electricidad y puede hacerse funcionar el circuito de gas secundario de manera independiente del primario.
- 15 El funcionamiento del circuito de gas primario con agua y del secundario con dióxido de carbono puede aprovecharse según la invención para la producción de hidrógeno 5.1 y monóxido de carbono 5.2 y con ello para dar gas de síntesis 5.3, por ejemplo, para la producción de metanol 5.4 en el reactor de síntesis 5, que puede almacenarse en 6 y usarse de manera adaptada a las necesidades para la generación de electricidad en la pila de combustible 3 o externamente para la industria química, pero también para la producción de carburantes y
- 20 combustibles líquidos.

#### Sumario

- 25 La invención se refiere a un ciclo reversible electroquímico para la acumulación de energía química y eléctrica, con un circuito de gas primario y secundario, que atraviesa cíclicamente una capa de relleno que contiene hierro y/o níquel y la capa de relleno por un lado con una electrolisis acuosa, a través de la que se integra la energía eléctrica en el ciclo, y una pila de combustible, a través de la que se extrae de nuevo la energía química acumulada en forma de energía eléctrica. La absorción y extracción de energía eléctrica con una densidad de energía hasta 250 veces mayor con respecto al estado de la técnica tiene lugar a través de la reducción y oxidación de metales del grupo
- 30 principal VIII del sistema periódico de los elementos.

#### Lista de números de referencia

- 35 1 electrolisis de vapor de agua  
 1.1 suministro de vapor de agua  
 1.2 suministro de energía eléctrica  
 1.3 derivación de oxígeno molecular  
 1.4 gas reductor/hidrógeno
- 40 2 almacenamiento de oxígeno  
 3 pila de combustible/ciclo de trabajo  
 3.1 suministro de hidrógeno  
 3.2 suministro de oxígeno  
 3.3 evacuación de energía eléctrica o de trabajo técnico
- 45 3.4 gas de escape/vapor de agua  
 4 capa de relleno que contiene hierro  
 4.1 circuito de gas primario  
 4.2 circuito de gas secundario  
 4.3 vapor de agua para la electrolisis
- 50 4.4 vapor de agua para la oxidación de la capa de relleno  
 4.5 descarga de hierro esponjoso y carburo o magnetita  
 4.6 suministro de magnetita o hierro esponjoso y carburo  
 5 síntesis de metanol  
 5.1 extracción de hidrógeno
- 55 5.2 extracción de monóxido de carbono  
 5.3 gas de síntesis  
 5.4 metanol  
 5.5 suministro de vapor de agua externo
- 60 6 almacenamiento de metanol

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la acumulación de energía química y eléctrica a través de ciclos termodinámicamente reversibles, atravesando un circuito de gas primario (4.1) y secundario (4.2), ambos compuestos por una mezcla de gases, cuyos componentes principales son vapor de agua y/o dióxido de carbono e hidrógeno y/o monóxido de carbono, consecutivamente y de manera independiente entre sí en el tiempo una capa de relleno (4) de cuerpos moldeados porosos que contienen hierro y/o níquel, caracterizado por que
- 10 • el circuito de gas primario (4.1) formando vapor de agua y/o dióxido de carbono absorbe oxígeno de la capa de relleno (4), reduce los óxidos de metal de la capa de relleno y suministra el oxígeno absorbido por el gas de los óxidos de metal con el gas reductor residual (1.1) a una electrolisis de vapor de agua (1) y se separa allí de la mezcla de gases como oxígeno molecular (1.3) suministrando energía eléctrica (1.2) y formando hidrógeno (1.4) y/o monóxido de carbono y se suministra a un almacenamiento (2),
- 15 • y después desde allí se mezcla a través de (3.2) a la pila de combustible o la cámara de combustión de un ciclo de trabajo cerrado que produce trabajo técnico (3) en el circuito de gas secundario y forma gas de escape formando vapor de agua y/o dióxido de carbono (3.4) y evacuando energía eléctrica (3.3), que atraviesa a través de (3.4) los cuerpos moldeados que contienen metal reducidos de la capa de relleno (4) y los oxida de nuevo formando hidrógeno y/o monóxido de carbono, cierra el circuito de sustancias y con ello el ciclo termodinámicamente reversible y restablece las condiciones de partida para el circuito de gas primario.
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el circuito de gas primario (4.1) se hace funcionar con vapor de agua y el secundario con dióxido de carbono, extrayéndose del circuito primario tras la electrolisis hidrógeno (5.1) y del circuito secundario tras la capa de relleno (4) monóxido de carbono (5.2), se mezclan para dar gas de síntesis (5.3) y se transforman (5.4) mediante síntesis (5) para dar productos tales como metanol, metano u otros combustibles y carburantes gaseosos o líquidos y se almacenan (6) y se suministran las extracciones de gas mediante el suministro de vapor de agua (5.5) de la síntesis u otras fuentes antes de la electrolisis (1) y de dióxido de carbono (5.6) antes de la capa de relleno (4) y se compensan los equilibrios de los circuitos de gas.
- 25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los circuitos de gas se realizan en el intervalo de temperatura de entre 600 y 1000°C y a una presión de gas de desde 1 hasta 50 bar y se conducen de vuelta al ciclo los productos de síntesis completa o parcialmente a través del circuito de gas primario para la reducción de óxidos de metal en la capa de relleno (4) y para el aumento de potencia en la pila de combustible o la cámara de combustión del ciclo de trabajo (3).
- 30 35 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque durante el suministro de electricidad al circuito de gas primario (4.1) se invierte la circulación de gas a través de la capa de relleno y se extraen de la capa de relleno (4) hacia abajo hierro esponjoso y/o carburo de hierro y se compensa la extracción mediante el suministro de magnetita a la capa de relleno desde arriba.
- 40 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante la evacuación de electricidad del circuito de gas secundario (4.2) se extrae magnetita de la capa de relleno hacia abajo y se compensa la extracción mediante el suministro de hierro esponjoso o carburo de hierro desde arriba.
- 45 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los cuerpos moldeados de la capa de relleno que contiene metal (4) forman como pellets una capa de relleno permeable a los gases o están dispuestos en el circuito de gas de manera permeable a los gases de otra forma.
- 50 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los cuerpos moldeados de la capa de relleno que contiene metal (4) se producen a partir de una mezcla de polvo de metal o de óxido de metal y un cemento refractario como aglutinante y cuyo estado resistente al cambio de temperatura se obtiene mediante la sinterización del cemento.

Figura 1

