

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 750**

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

F01K 25/08 (2006.01)

F22B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2017 PCT/EP2017/070499**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019 WO19029829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2017 E 17754682 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3504289**

54 Título: **Procesos cíclicos con siloxanos supercríticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2020

73 Titular/es:
**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
**VOIT, HARALD;
DÖRRICH, STEFFEN;
PETRI, MARTIN;
SCHAFFER, ERICH y
WEIDNER, RICHARD**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 775 750 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

Procesos cíclicos con siloxanos supercríticos

La invención se refiere a procesos cíclicos con siloxanos supercríticos como fluido portador de calor a alta temperatura (HTF).

5 En centrales térmicas solares la irradiación solar se concentra, p. ej., a través de espejos parabólicos (CSP = siglas inglesas de Energía Solar Concentrada) y es transferida a un fluido portador de calor a alta temperatura (HTF). El HTF irradia en un proceso cíclico el calor introducido a un consumidor de calor antes de que absorba de nuevo calor en el campo solar. El consumidor de calor es, según el estado de la técnica, una central de vapor térmica en la que en un intercambiador de calor o en una conexión a base de varios intercambiadores de calor, el calor procedente del
10 circuito de HTF primario es irradiado a un proceso de Clausius Rankine secundario. En este caso, primeramente, se vaporiza agua a alta presión y se sobrecalienta. El vapor sobrecalentado es despresurizado entonces en una turbina de vapor o en una conexión a base de varias turbinas de vapor y con ello genera trabajo mecánico. A continuación, el vapor despresurizado se condensa y el condensado se comprime con una bomba de agua de alimentación a la presión elevada a la que absorbe entonces de nuevo calor y genera vapor sobrecalentado.

15 Estado de la técnica en centrales térmicas solares es el empleo de fluidos portadores de calor a alta temperatura no comprimibles en estado líquido en todo el intervalo de empleo de temperaturas con irradiación de calor a un proceso de vapor secundario y única transformación de energía térmica en trabajo mecánico en el proceso de fuerza de vapor secundario.

20 El documento DE 198 58 712 A1 describe un procedimiento para la transformación de energía térmica en trabajo mecánico mediante un proceso cíclico, en donde el portador de calor es un polisiloxano que se encuentra en la fase de vapor o una mezcla de sustancias de polisiloxano, el portador de calor que se encuentra en la fase de vapor es un polisiloxano cíclico o una mezcla de sustancias de polisiloxano cíclico, el polisiloxano se utiliza linealmente con predominantemente $n < 5$ y cíclicamente con $n < 6$ en forma pura o como mezcla de sustancias.

25 El documento DE 100 08 123 A1 describe un dispositivo para la transformación de energía sobre la base de procesos cíclicos de ORC térmicos, caracterizado porque la energía necesaria para el proceso cíclico de ORC se proporciona mediante uno o varios colectores solares, en donde en el o en los colectores solares fluye un medio orgánico, preferiblemente hexametildisiloxano, el hexametildisiloxano se somete a un calentamiento y sobrecalentamiento en el proceso cíclico por encima de la temperatura crítica en el intervalo de 240 a $\leq 500^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a 400°C .

30 El documento DE 199 07 512 A1 describe un dispositivo para la transformación de energía sobre la base de procesos cíclicos de ORC térmicos, que comprende una disposición en cascada de al menos dos etapas, el fluido del circuito a alta temperatura es agua y el fluido del circuito a baja temperatura es un medio orgánico o siloxano.

35 El documento DE 10 2007 009 503 B4 describe un procedimiento para la realización en circuito de ORC para procesos de vapor, el cual mediante dos fuentes de calor de diferente temperatura despresuriza el fluido de trabajo de ORC en forma de vapor precalentado y evaporado en al menos dos etapas de trabajo.

Objeto de la invención son procesos cíclicos con siloxanos como fluido portador de calor a alta temperatura (HTF), en los que los siloxanos se transforman, mediante la absorción de calor y sin transferencia de fases, desde el estado del líquido sub-refrigerado al estado del fluido supercrítico de alta densidad y, después, sin transferencia de fases, se evacua energía, preferiblemente en forma de calor o trabajo.

40 Los procesos cíclicos son posibles, dado que los siloxanos son todavía estables a la temperatura en estado del fluido supercrítico. Siloxanos como HTF posibilitan una realización del proceso cíclico del HTF para la absorción de calor desde el estado del líquido sub-refrigerado al estado de fluido supercrítico de elevada densidad. En el estado de fluido supercrítico no existe una presión de vapor sola como función de la temperatura tal como es habitual en el caso de fluidos portadores de calor según el estado de la técnica. El fluido supercrítico sigue las leyes de un gas real. La densidad del HTF es en el intervalo del fluido supercrítico una función de temperatura y presión, es decir, se puede ajustar mediante la presión aplicada.

45 La relación funcional puede describirse por una ecuación de estado (EOS: Siglas inglesas de Ecuación de Estado). En el caso de la elección de la presión ventajosa de acuerdo con la invención, es posible sin limitaciones un uso de siloxanos como HTF hasta el estado supercrítico.

50 El intervalo del líquido sub-refrigerado es el intervalo por encima de la línea de ebullición, tal como se puede reconocer en las Figs. 3.1 a 3.5. Si a la misma temperatura se llega por encima de la línea de ebullición a una

presión elevada, entonces el líquido está sub-refrigerado, ya que entonces debería desplazarse a esta presión hacia la derecha a una temperatura más elevada, con el fin de que hierva el líquido.

5 Fluidos portadores de calor actuales están limitados a un intervalo de empleo de $< 400^{\circ}\text{C}$. Nuevos fluidos portadores de calor ventajosos, por ejemplo, mezclas consistentes en siloxanos lineales y cíclicos y silanos pueden emplearse, en virtud de su excelente estabilidad a la temperatura, también en un intervalo de temperaturas de 400°C a 450°C , preferiblemente hasta 425°C .

10 En virtud de la composición como mezcla con siloxanos con hasta 20 y más átomos de silicio y de las elevadas temperaturas críticas $> 425^{\circ}\text{C}$, ya en el caso de siloxanos con más de 9 átomos de silicio se supuso hasta ahora que mezclas de este tipo poseen también en el intervalo de temperaturas de 400 a 450°C una presión de vapor (línea de ebullición) y que en el caso de una sollicitación de presión por encima de la presión de vapor se comportan aproximadamente como un líquido incompresible.

Por encima de la temperatura crítica, que en el caso de fluidos portadores de calor a base de siloxanos se encuentra preferiblemente entre 400 y 450°C , puede ajustarse sin transferencia de fases una presión arbitraria. Allí no existe una presión de vapor tal como se supuso hasta ahora.

15 El fluido portador de calor es un gas real en el intervalo por encima de la temperatura crítica. Mediante la presión y la temperatura se ajusta la densidad.

20 En los procesos cíclicos, siloxanos pueden ser calentados en centrales solares en tubos receptores en los campos solares a presiones por encima de su presión crítica, exentos de transferencias de fases, desde el estado del líquido sub-refrigerado al estado del fluido supercrítico con elevada densidad en el intervalo de temperaturas de hasta más de 400°C , preferiblemente hasta 425°C . Se suprime una transferencia de fases con una gran variación discontinua de los valores de sustancias desde el estado de un líquido al estado de un gas tal como se manifiesta durante el aumento de la temperatura a presiones por debajo de la presión crítica en el campo bifásico entre la línea de ebullición y de rocío. Esto conduciría en un campo solar en una red de tuberías de varios kilómetros de longitud y una pluralidad de bucles paralelos a inestabilidades no gobernables.

25 En una forma de realización, los siloxanos se enfrían en el estado del fluido supercrítico e irradian con ello calor a un consumidor de calor, p. ej., a un proceso cíclico secundario. Los siloxanos vuelven en este caso desde el estado supercrítico al estado de líquido sub-refrigerado. Preferiblemente, los siloxanos se vuelven a comprimir a la presión de partida.

30 En otra forma de realización, los siloxanos se despresurizan en estado del fluido supercrítico para la generación directa de trabajo mecánico primeramente por debajo de su presión crítica y solo a continuación se enfrían para la irradiación de calor a un consumidor de calor, p. ej., un proceso cíclico secundario, se condensan y, finalmente, se vuelven a comprimir preferiblemente a la presión de partida.

35 Mediante la despresurización directa y la generación de trabajo mecánico adicional directamente en el proceso cíclico portador de calor a alta temperatura, en el caso de una optimización del nivel de presión, el proceso de fuerza de vapor secundario puede realizarse de manera más sencilla y económica, p. ej., mediante la reducción de la etapa de presión.

40 Diseños existentes del bloque de potencia para fluidos portadores de calor convencionales pueden tomarse directamente para siloxanos cuando una despresurización de los siloxanos se lleva a cabo de manera que su temperatura se encuentre después $5-10^{\circ}\text{C}$ por encima de la temperatura del vapor de agua sobrecalentado (p. ej., 385°C) y haya concluido su condensación $5-10^{\circ}\text{C}$ por encima de la temperatura de precalentamiento del agua de alimentación, que se encuentra algo por debajo de la temperatura de vapor de saturación a la presión del vapor de agua (p. ej., 120 bares).

En virtud de su característica de funcionamiento, las turbinas de ORC pueden regular sus oscilaciones de carga de manera más sencilla, rápida y totalmente automática que las turbinas de vapor.

45 Preferiblemente, los siloxanos empleados como HTF se componen de metilpolisiloxanos, tales como Helisol® (Wacker Chemie AG), en particular a base de metilpolisiloxanos lineales, cíclicos o ramificados, o mezclas de los mismos.

50 Particularmente adecuadas son mezclas a base de siloxanos de cadena corta y cadena larga. Mediante mediciones de datos de sustancias y simulaciones pudo demostrarse que, a pesar de que los siloxanos de cadena larga se encuentran, en el intervalo de temperaturas empleable de hasta 450°C , por debajo de su temperatura crítica, la temperatura crítica de la mezcla en el intervalo de partida de temperaturas empleable se ha rebasado ya aproximadamente por encima de 400°C . Los siloxanos de cadena larga y de alto punto de ebullición son disueltos,

por lo tanto, aparentemente por los siloxanos ya presentes de forma supercrítica, de modo que está presente un comportamiento supercrítico global de la mezcla, a pesar de que una parte significativa de los siloxanos en la mezcla se encuentre todavía claramente por debajo de su temperatura crítica.

5 Cuando las mezclas a base de siloxanos de cadena corta y de cadena larga se encuentran en el estado del fluido supercrítico, preferiblemente al menos 10 % en peso, en particular al menos 20 % en peso de los siloxanos está presente en el estado sub-crítico.

Se prefieren como mezclas de siloxanos mezclas a base de metilpolisiloxanos elegidos de compuestos lineales de la fórmula general I



10 y compuestos cíclicos de la fórmula general II



en donde

Me significa radical metilo,
x presenta valores mayores que o iguales a cero, y el valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **x** a lo largo de todos los metilpolisiloxanos lineales se encuentre entre 3 y 20 e
y presenta valores mayores que o iguales a 3, y el valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **y** a lo largo de todos los metilpolisiloxanos cíclicos se encuentre entre 3 y 6.

20 La variable **x** adopta preferiblemente valores entre cero y 100, de manera particularmente preferida entre cero y 70, de manera muy particularmente preferida entre cero y 40. El valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **x** se encuentra por encima de todos los metilpolisiloxanos lineales preferiblemente entre 4 y 15, de manera particularmente preferida entre 5 y 10, en cada caso incluidos los valores límites mencionados.

25 La variable **y** adopta preferiblemente valores entre 3 y 100, de manera particularmente preferida entre 3 y 70 y de manera muy particularmente preferida entre 3 y 40. El valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **y** por encima de todos los metilpolisiloxanos cíclicos se encuentra preferiblemente entre 3,5 y 5,5, de manera particularmente preferida entre 4 y 5, en particular entre 4 y 4,5, en cada caso incluidos los valores límites mencionados.

30 La relación numérica de los grupos extremos de la cadena Me_3Si en los compuestos de la fórmula general I a la suma de las unidades Me_2SiO en los compuestos de las fórmulas generales I y II asciende preferiblemente al menos a 1 : 2 y a lo sumo a 1 : 10. La relación numérica de los grupos extremos de la cadena Me_3Si en la fórmula general I a la suma a base de las unidades de Me_2SiO en las fórmulas generales I y II asciende preferiblemente al menos a 1 : 2,5 y a lo sumo a 1 : 8, en particular preferiblemente al menos a 1 : 3 y a lo sumo a 1 : 6.

35 Preferiblemente, la suma de las porciones de todos los metilpolisiloxanos cíclicos de la fórmula general II asciende al menos a 10 % en masa, de manera particularmente preferida al menos a 12,5 % en masa, en particular al menos a 15 % en masa y a lo sumo a 40 % en masa, de manera particularmente preferida a lo sumo a 35 % en masa y, en particular, a lo sumo a 30 % en masa.

Asimismo, preferidos son metilpolisiloxanos, elegidos de compuestos ramificados de la fórmula general III



40 en la que

w significa valores de números enteros de 4 a 20,
z significa valores de números enteros de 1 a 15 y
Me significa radical metilo.

45 Las unidades $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_w$ se designan como grupos M y $(\text{SiO}_{4/2})_z$ como grupos Q. Preferiblemente, **w** significa valores de números enteros de hasta 15. Preferiblemente, **z** significa números enteros de 1 a 5.

Preferiblemente, **w+z** significa valores de hasta 50, en particular de hasta 20.

Particularmente adecuadas para la realización de los procesos cíclicos son mezclas a base de metilpolisiloxanos, en las que al menos el 95 % en peso, en particular al menos el 98 % en peso de los metilpolisiloxanos presentan los valores **z** = 1 y **w** = 4. Los metilpolisiloxanos con **z** = 1 y **w** = 4 se denominan también QM₄.

- 5 La viscosidad de los HTF a 25°C asciende preferiblemente a 1 hasta 100 mPa*s, de manera particularmente preferida a 1 hasta 10 mPa*s, en cada caso medido con el viscosímetro μ VISK de la razón social RheoSense Inc.

El HTF puede presentarse en una distribución de masas molares monomodal, bimodal o multimodal, al mismo tiempo la distribución de las masas molares puede ser estrecha o amplia.

- 10 Las temperaturas del HTF en el campo solar en el funcionamiento durante el día ascienden preferiblemente hasta 490°C, en particular a 150°C hasta 475°C, de manera particularmente preferida a 250°C hasta 450°C.

La presión en el proceso cíclico de HTF asciende preferiblemente a 1 hasta 50 bares, en particular a 15 hasta 40 bares, de manera particularmente preferida a 16 hasta 35 bares.

Sumario de los dibujos:

- 15 Fig. 1: proceso cíclico portador de calor generalizado según el estado de la técnica.
 Fig. 1a: un proceso cíclico portador de calor primario está acoplado con un proceso cíclico secundario para la obtención de trabajo mecánico (A).
 Fig. 1b: una central CSP es hecha funcionar con fluido portador de calor (HTF), en donde un proceso cíclico portador de calor primario está acoplado con un proceso cíclico secundario para la obtención de trabajo mecánico (A).
- 20 Fig. 2: un fluido portador de calor es calentado por encima de su temperatura crítica y luego es despresurizado como fluido supercrítico a una presión por debajo de su presión crítica para realizar trabajo mecánico antes de que irradie calor a un consumidor de calor.
 Fig. 2a: una central CSP es hecha funcionar con un fluido portador de calor, en donde el fluido portador de calor es calentado por encima de su temperatura crítica y luego es despresurizado como fluido supercrítico a una presión por debajo de su presión crítica para efectuar trabajo mecánico, antes de que irradie calor a un consumidor de calor.
- 25 Fig. 3.1: calentamiento de HELISOL® 5A solo hasta por debajo del punto crítico, irradiación de calor sin realización de trabajo, según el estado de la técnica.
 Fig. 3.2: calentamiento de HELISOL® 5A solo hasta por encima del punto crítico, irradiación de calor sin realización de trabajo.
- 30 Fig. 3.3: calentamiento de HELISOL® 5A hasta por encima del punto crítico, despresurización con realización de trabajo antes de la irradiación de calor.
 Fig. 3.4: calentamiento de QM4 hasta por encima del punto crítico, irradiación de calor sin realización de trabajo.
- 35 Fig. 3.5: calentamiento de QM4 hasta por encima del punto crítico, despresurización con realización de trabajo antes de la irradiación de calor.

En los siguientes Ejemplos, en el supuesto de que no se indique de otro modo, todos los datos de cantidades y porcentajes se refieren al peso, todas las presiones son 0,10 MPa (abs.) y todas las temperaturas son 20°C.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Muestra el estado de la técnica: el fluido portador de calor es calentado por encima de su presión de vapor solo hasta por debajo de su temperatura crítica, es decir, está presente en general en forma de líquido.

- 45 En un proceso cíclico portador de calor generalizado según el estado de la técnica (Fig. 1), por parte de una fuente de calor (WQ) se irradia una cantidad de calor (Q_{zu}) en un intercambiador de calor (WA1) a un fluido portador de calor a alta temperatura (HTF) y se irradia de nuevo (Q_k) en el intercambiador de calor (WA2) a un consumidor de calor (WV). El fluido portador de calor según el estado de la técnica es un líquido a una presión por encima de su presión de vapor y transmite una corriente de calor desde una fuente de calor con una temperatura elevada a un consumidor de calor a baja temperatura, sin realizar trabajo mecánico. La bomba portadora de calor (P1) es necesaria para superar la pérdida de presión en el proceso cíclico portador de calor.

A menudo, un proceso cíclico portador de calor primario está acoplado con un proceso cíclico secundario para la obtención de trabajo mecánico (A) (Fig. 1a). El consumidor de calor (WV) es en este caso el proceso cíclico secundario que es hecho funcionar con un medio de trabajo (AM).

5 El medio de trabajo se vaporiza a presión elevada en el lado secundario del intercambiador de calor (WA2) mediante la absorción del calor procedente del proceso cíclico portador de calor primario, con el fin de generar trabajo mecánico (A) durante la despresurización en la turbina (AMT) a una presión baja. Después, el medio de trabajo se condensa en el condensador (AMK) y se comprime de nuevo a la elevada presión para la vaporización mediante una bomba de agua de alimentación (AMP). La presión a la que se puede despresurizar el medio de trabajo en la turbina (AMT) corresponde a la presión de vapor del medio de trabajo (AM) a la temperatura de condensación en el
10 condensador (AMK) que tiene que ser mayor que la temperatura del disipador de calor (WS) disponible en el emplazamiento, con el fin de poder absorber el calor de condensación (Qk).

En el caso especial de una central térmica solar (CSP), la fuente de calor (WQ) es el sol (Fig. 1b). El calor de irradiación (Qzu) es transferido en el campo solar (S) al fluido portador de calor (HTF). El campo solar (S) es una realización particular de un intercambiador de calor (WA1) y, por norma general, se compone de varios sub-campos (SF) que en cada caso se componen de una pluralidad de bucles paralelos con receptores (R) conectados en serie. Las tuberías de distribución/recolección para los bucles se denominan cabezales ("header") (HD), las tuberías de unión entre los subcampos y las tuberías principales se denominan correderas ("runner") (RU).

En el Ejemplo 1 concreto se hace funcionar una central CSP (Fig. 1b) con el fluido portador de calor (HTF) HELISOL® 5A, en donde el fluido portador de calor es calentado desde 295°C a 395°C, solo hasta por debajo de su temperatura crítica y, con ello, está presente, según el estado de la técnica, en forma de líquido en todo el proceso cíclico portador de calor primario.

HELISOL® 5A es una mezcla a base de metilpolisiloxanos lineales de la fórmula general I y compuestos cíclicos de la fórmula general II.

En el caso de una temperatura de trabajo máxima de hasta 400°C, la presión crítica del HELISOL® 5A oscila entre p_{crit} = 13 y 14 bares, y la temperatura crítica oscila entre T_{crit} = 415 y 430°C.

En el proceso cíclico secundario se vaporiza agua (AM) a 120 bares y se sobrecalienta hasta 385°C (diferencia de temperatura de 10 °C con respecto a la temperatura del portador de calor primario).

La temperatura de condensación asciende a 50°C (la disminución del calor (WS) es el aire del entorno, no hay disponible agua de refrigeración en la ubicación). Para un **proceso cíclico de Carnot ideal** resulta como caso límite un grado de acción térmico teórico, prácticamente no alcanzable $\eta_{th} < 1 - T_{condensación} [K] / T_{vapor} [K] < 50,9\%$.

Con una turbina de vapor con una eficiencia isentrópica de 92% resulta un **grado de acción térmico real del proceso cíclico secundario** (potencia de la turbina – potencia de la bomba)/energía térmica aportada) de **34,8%**.

En la práctica, para la turbina de vapor se necesita una conexión multietapa, al menos de dos etapas compleja con sobrecalentamiento intermedio, dado que en el caso de una despresurización monoetapa, el vapor sería demasiado húmedo (esto es válido también para los siguientes Ejemplos).

Para la provisión del rendimiento de trabajo para la bomba (P1) en el proceso cíclico portador de calor primario se consume 4,7% del calor (Qzu) absorbido en el campo solar, en este caso se tiene en cuenta el grado de acción térmico real del proceso cíclico secundario para la generación de trabajo mecánico.

Para una central CSP con el rendimiento de trabajo efectivo de 50 MW se ha de proporcionar, por consiguiente, en el intercambiador de calor (WA2) una potencia térmica de 150,8 MW, a la que se suman pérdidas de calor.

El proceso cíclico portador de calor primario se representa en la **Fig. 3.1** en un diagrama TP:
Absorción de calor en los bucles receptores solares (1), pérdida de presión en las tuberías colectoras (cabezales y correderas) (2), irradiación de calor en el intercambiador de calor (WA2) al proceso cíclico de la turbina de vapor secundario (3), aumento de presión en la bomba portadora de calor (P1) (4) y pérdida de presión en las tuberías distribuidoras (correderas y cabezales) (5).

Para la transmisión de una potencia térmica de 1 MW se requieren 17,2 t/h de HELISOL® 5A, la diferencia de entalpía asciende a 209 KJ/kg.

Ejemplo 2

El fluido portador de calor es calentado de acuerdo con la invención por encima de su temperatura crítica y está presente entonces como fluido supercrítico, no se realiza trabajo mecánico.

Una central CSP (Fig. 1b) es hecha funcionar con el fluido portador de calor a alta temperatura (HTF) HELISOL® 5A, siendo calentado el fluido portador de calor desde 300°C a 425°C hasta por encima de su temperatura crítica. En el caso de una temperatura de trabajo máxima de 425°C, la presión crítica de HELISOL® 5A oscila entre p_{crit} = 15 y

16 bares y la temperatura crítica oscila entre $T_{crit} = 400$ y 410°C . La modificación del punto crítico es provocada por el ajuste de equilibrio químico en función de la temperatura.

5 El proceso cíclico portador de calor global tiene lugar por encima de la presión crítica. En el caso de la absorción de calor en el campo solar tiene lugar una variación del estado continua del líquido sub-refrigerado hasta el fluido supercrítico de elevada densidad sin una transición notoria de fases.

A pesar de ello, el fluido supercrítico se comporta como un gas real, es decir, absorbe todo el volumen ofrecido, es comprimible y la densidad es una función de la presión y de la temperatura, no existe una “presión de vapor”.

10 En el caso de la irradiación de calor en el intercambiador de calor (WA2) a un consumidor de calor (WV) tiene lugar una modificación del estado del fluido supercrítico de nuevo al fluido sub-refrigerado. En este caso, no se realiza trabajo mecánico, la pérdida de presión debe ser aplicada por la bomba portadora de calor (P1).

El consumidor de calor (WV) es una central de vapor térmica tal como en el Ejemplo 1.

En el caso de la temperatura máxima de 425°C en el circuito HTF primario puede concebirse en el proceso cíclico secundario una temperatura del vapor de 415°C .

15 La temperatura de condensación asciende a 50°C (disminución de calor del aire del entorno, sin agua de refrigeración disponible en la ubicación). Para un **proceso cíclico de Carnot ideal** resulta como valor límite un grado de acción térmico teórico, prácticamente no alcanzable $\eta_{th} < 1 - T_{condensación} [K] / T_{vapor} [K] < 53,0\%$.

20 Con una turbina de vapor con una eficiencia isentrópica de 92% resulta un **grado de acción térmico real del proceso cíclico secundario** (potencia de la turbina – potencia de la bomba)/energía térmica aportada) de **35,2%** (+ 0,4% en comparación con el Ejemplo 1).

Para la provisión del rendimiento de trabajo para la bomba P1 en el proceso cíclico portador de calor primario se consumen ya solo 2,6% del calor absorbido en el campo solar.

Para una central CSP con el rendimiento de trabajo efecto de 50 MW se ha de proporcionar, por consiguiente, una potencia térmica de 145,8 MW (- 3,3% en comparación con el Ejemplo 1), a la que se suman pérdidas de calor.

El proceso cíclico portador de calor primario se representa en la **Fig. 3.2** para un caso concreto en un diagrama TP.

25 Para la transmisión de una potencia térmica de 1 MW, se requieren ya solo 12,9 t/h de HELISOL® 5A, la diferencia de entalpía asciende a 280 KJ/kg.

Ejemplo 3

30 **El fluido portador de calor es calentado de acuerdo con la invención por encima de su temperatura crítica y luego es despresurizado como fluido supercrítico a una presión por debajo de su presión crítica para realizar trabajo mecánico antes de que irradie calor a un consumidor de calor (Fig. 2).**

35 Una central de calor CSP (Fig. 2a, el campo solar está representado simplificado como intercambiador de calor WA1) es hecha funcionar con el fluido portador de calor (HTF) HELISOL® 5A, en donde el fluido portador de calor es calentado, tal como en el Ejemplo 2, en los bucles receptores solares primeramente hasta 425°C por encima de su temperatura crítica (1) en las tuberías colectoras (cabezales y correderas) se reduce la presión en virtud de la pérdida de presión (2). Después, el fluido portador de calor es despresurizado sin transferencia de fases primeramente en una turbina de ORC (T) a una presión por debajo de su presión crítica, véase la Fig. 3.3 (3), realizando el trabajo mecánico (A1). En el recuperador (4,7) tiene lugar un intercambio de calor interno, con el fin de ajustar la temperatura de entrada en el campo solar.

40 La despresurización desde el intervalo supercrítico al intervalo del gas sobrecalentado hasta saturado tiene lugar sin transferencia de fases, ya que solo se ve afectado el campo bifásico. Esto es una ventaja en principio, en comparación con una turbina de vapor, la cual se puede aprovechar ventajosamente para una regulación de la carga automática. En el caso de una turbina de vapor, el sobrecalentamiento siempre se ha de mantener con exactitud, con el fin de que el vapor de agua durante la despresurización no se vuelva demasiado húmedo.

45 Después tiene lugar la irradiación de calor a un proceso cíclico de turbina de vapor secundario (5), condensándose el fluido portador de calor. La presión del fluido portador de calor condensado se aumenta en el ejemplo mediante una bomba de ORC (6) y una bomba de HTF (8).

El aumento de presión puede tener lugar también en una sola etapa.

Después de la pérdida de presión en las tuberías distribuidoras (corredera y cabezal) (9), el fluido portador de calor está presente de nuevo como fluido sub-refrigerado, con el fin de absorber de nuevo calor en los bucles receptores (1).

5 A diferencia del Ejemplo 2, la temperatura de entrada de HTF en la turbina de ORC (T) es 10°C más alta que la temperatura de entrada del medio de trabajo (AM) en la turbina (AMT) en el proceso cíclico secundario.

Para un **proceso cíclico de Carnot ideal** resulta para el Ejemplo 3, por lo tanto, como valor límite un grado de acción térmico teórico, prácticamente no alcanzable $\eta_{th} < 1 - T_{condensación} [K] / T_{vapor} [K] < 53,7\%$, **que se encuentra 0,7% más alto que en el Ejemplo 2.**

El proceso cíclico portador de calor primario se representa en la **Fig. 3.3** en el diagrama TP.

10 La cantidad de HELISOL® 5A para la transmisión de la potencia térmica en el campo solar y la diferencia de entalpía son idénticas al Ejemplo 2.

Para la provisión de la potencia de accionamiento para la bomba P1 en el proceso cíclico portador de calor primario se consume, idénticamente al Ejemplo 2, solo el 2,6% del calor absorbido en el campo solar. Sin embargo, HELISOL® 5A realiza, en el caso de la despresurización de 17,7 a 7 bares, en una turbina de ORC (eficiencia isentrópica de 92%) ya 6,63 kJ/kg de trabajo mecánico (A1) útil.

15

En suma, en el Ejemplo 3 resulta un grado de acción global térmico (potencias de turbina (A1 + A2) – potencias de bombas (AMP + P2)) / potencia térmica aportada en un valor de **35,8%** (+ 0,6% en comparación con el Ejemplo 2).

Debe bombearse la misma cantidad de HELISOL® 5A a través del campo solar, con el fin de absorber 1 MW de potencia térmica.

20 Debido al mejor grado de acción global, para una central CSP con la potencia de trabajo efectiva de 50 MW debe proporcionarse ya solo una potencia térmica de 143,3 MW (- 5,0% en comparación con el Ejemplo 1), a la que se suman pérdidas por calor.

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4 se emplea WACKER QM4 en lugar de WACKER HELISOL® 5A como HTF

25 QM4 es un sistema mono-componente basado en siloxanos que posee su punto crítico en aprox. 350°C y 8 bares. QM4 es el compuesto de la fórmula general III, en la que $z = 1$ y $w = 4$.

Según el estado de la técnica, este fluido portador de calor no podría emplearse en el intervalo de altas temperaturas > 350°C.

30 De acuerdo con la invención, QM4 se puede emplear, sin embargo, al igual que HELISOL® 5A como fluido HTF en el intervalo de temperaturas de hasta 425.

El proceso cíclico portador de calor primario con QM4 sin realización de trabajo se representa en la Fig. 3.4 en el diagrama TP para el mismo caso de aplicación en una central CSP que corresponde al Ejemplo 2 con HELISOL® 5A (para comparación, véase la Fig. 3.3).

35 En comparación con HELISOL® 5A, QM4 como sistema mono-componente en el diagrama TP tiene una curva de presión de vapor que finaliza en el punto crítico, mientras que HELISOL® 5A posee como sistema multi-componente en el diagrama TP un campo bifásico con curva de ebullición y curva de rocío, que se reúnen y terminan ambas en el punto crítico de la mezcla.

En el caso de QM4, el intervalo supercrítico está claramente más acusado que en el caso de HELISOL® 5A.

40 Para la transmisión de una potencia térmica de 1 MW se requieren 13,12 t/h de QM4, la diferencia de entalpía asciende a 274 kJ/kg.

El grado de acción térmico del proceso cíclico secundario es 35,2% y es idéntico al Ejemplo 2.

Para la provisión de la potencia de accionamiento para la bomba P1 en el proceso cíclico portador de calor primario se consumen 3,2% (en lugar de 2,6% en el Ejemplo 2) del calor absorbido en el campo solar.

45 Para una central CSP con la potencia de trabajo efectiva de 50 MW se ha de proporcionar una potencia térmica de 146,7 MW (+0,6% en comparación con el Ejemplo 2), a la que se suman pérdidas por calor.

Ejemplo 5

El proceso cíclico portador de calor primario con QM4 con realización de trabajo se representa en la Fig. 3.5 en el diagrama TP para el mismo caso de aplicación en una central CSP que corresponde al Ejemplo 3 con HELISOL® 5A (véase la Fig. 3.3).

- 5 Todo el proceso cíclico portador de calor primario tiene lugar entonces en torno al punto crítico que se encuentra casi en el centro.

En el Ejemplo 5, la turbina de ORC asume el 6,5% de la potencia de trabajo global efectiva, mientras que en el Ejemplo 3 solo asciende a 4,3% con respecto a la potencia de trabajo global efectiva.

- 10 El grado de acción global térmico en el Ejemplo 5 asciende a 36,3% y, con ello, es 0,5% más alto que en el Ejemplo 3 en HELISOL® 5A.

Para una central CSP con una potencia de trabajo efectiva de 50 MW se ha de proporcionar por lo tanto ya solo una potencia térmica de 142,2 MW procedente del campo solar (-5,8% en comparación con el ejemplo de referencia 1 según el estado de la técnica).

REIVINDICACIONES

1. Procesos cíclicos con siloxanos como fluido portador de calor a alta temperatura (HTF), en los que los siloxanos se transforman, mediante la absorción de calor y sin transferencia de fases, desde el estado del líquido sub-refrigerado al estado del fluido supercrítico de alta densidad y, después, sin transferencia de fases, se evacua energía, preferiblemente en forma de calor o trabajo.
2. Procesos cíclicos según la reivindicación 1, en los que se enfrían los siloxanos en estado de líquido supercrítico y, con ello, irradian calor a un consumidor de calor.
3. Procesos cíclicos según la reivindicación 1, en los que los siloxanos se despresurizan en estado del fluido supercrítico para la generación directa de trabajo mecánico primeramente por debajo de su presión crítica y solo a continuación se enfrían y se condensan para la irradiación de calor a un consumidor de calor.
4. Procesos cíclicos según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en los que los siloxanos empleados como HTF se componen de metilpolisiloxanos.
5. Procesos cíclicos según la reivindicación 4, en los que los siloxanos empleados como HTF son mezclas a base de metilpolisiloxanos elegidos de compuestos lineales de la fórmula general I



y compuestos cíclicos de la fórmula general II



en donde

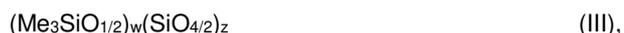
Me significa radical metilo,

x presenta valores mayores que o iguales a cero, y el valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **x** a lo largo de todos los metilpolisiloxanos lineales se encuentre entre 3 y 20

e

y presenta valores mayores que o iguales a 3, y el valor medio aritmético ponderado con las porciones cuantitativas de sustancias de **y** a lo largo de todos los metilpolisiloxanos cíclicos se encuentre entre 3 y 6.

6. Procesos cíclicos según la reivindicación 4, en los que los siloxanos empleados como HTF se eligen de compuestos ramificados de la fórmula general III



en la que

w significa valores de números enteros de 4 a 20,

z significa valores de números enteros de 1 a 15 y

Me significa radical metilo.

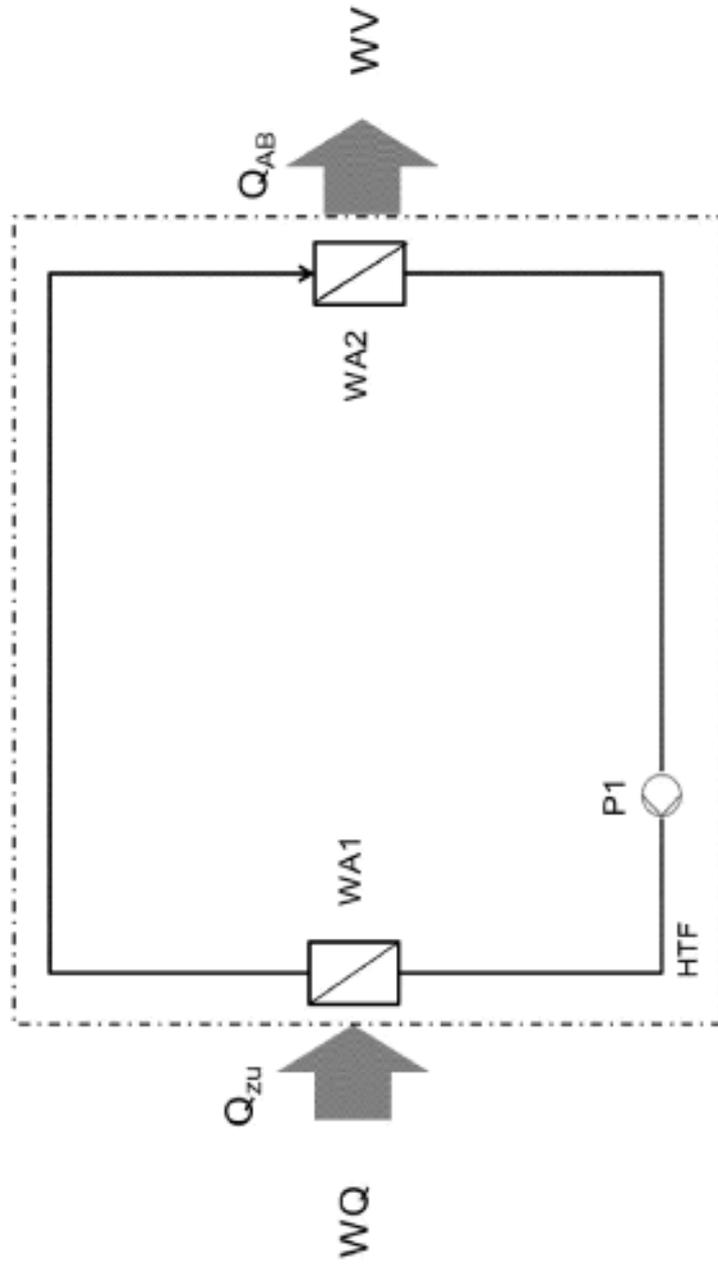


Fig. 1

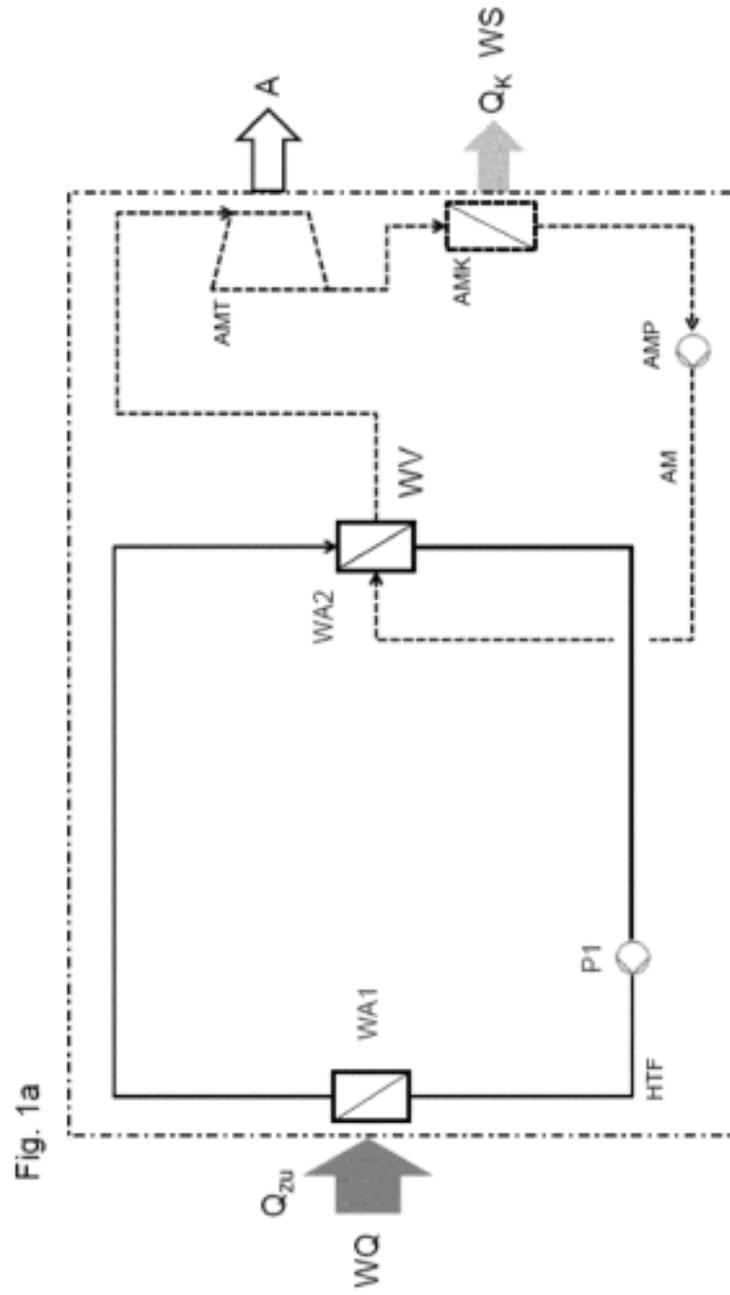


Fig. 1a

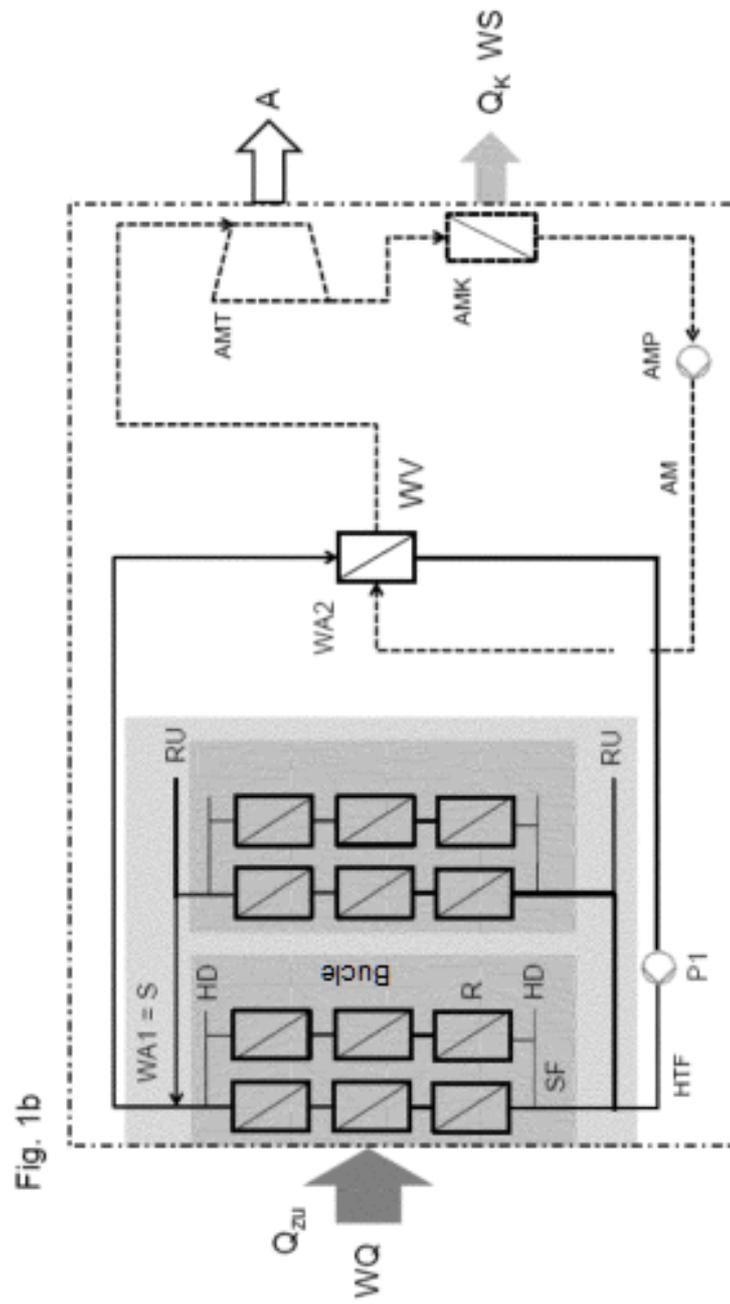


Fig. 1b

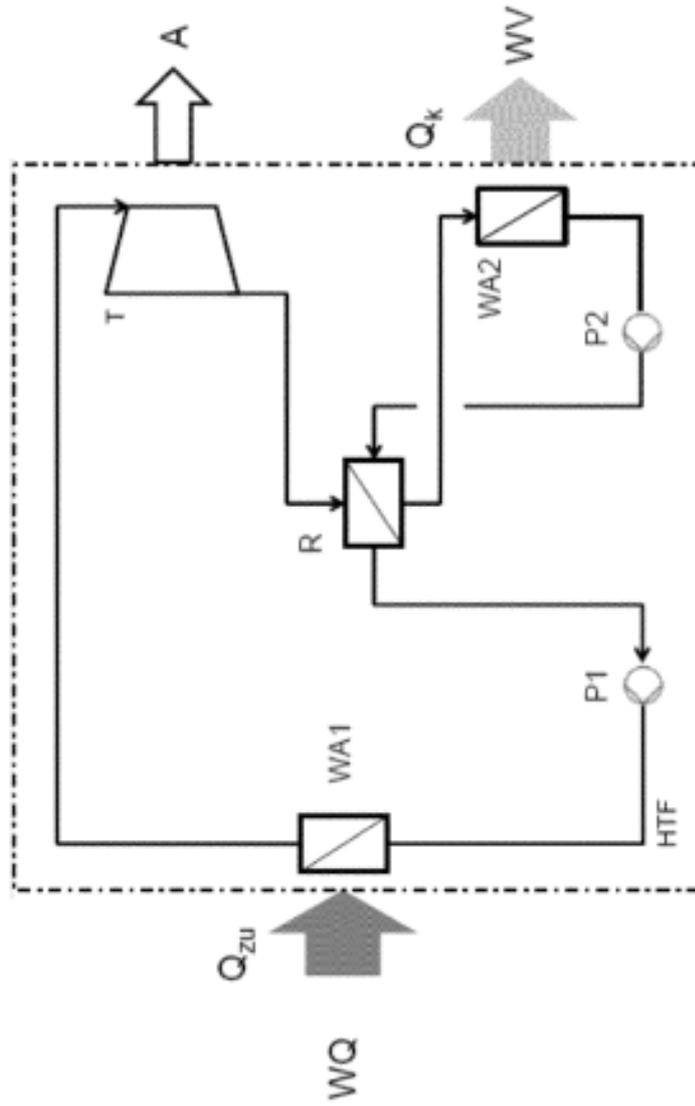


Fig. 2

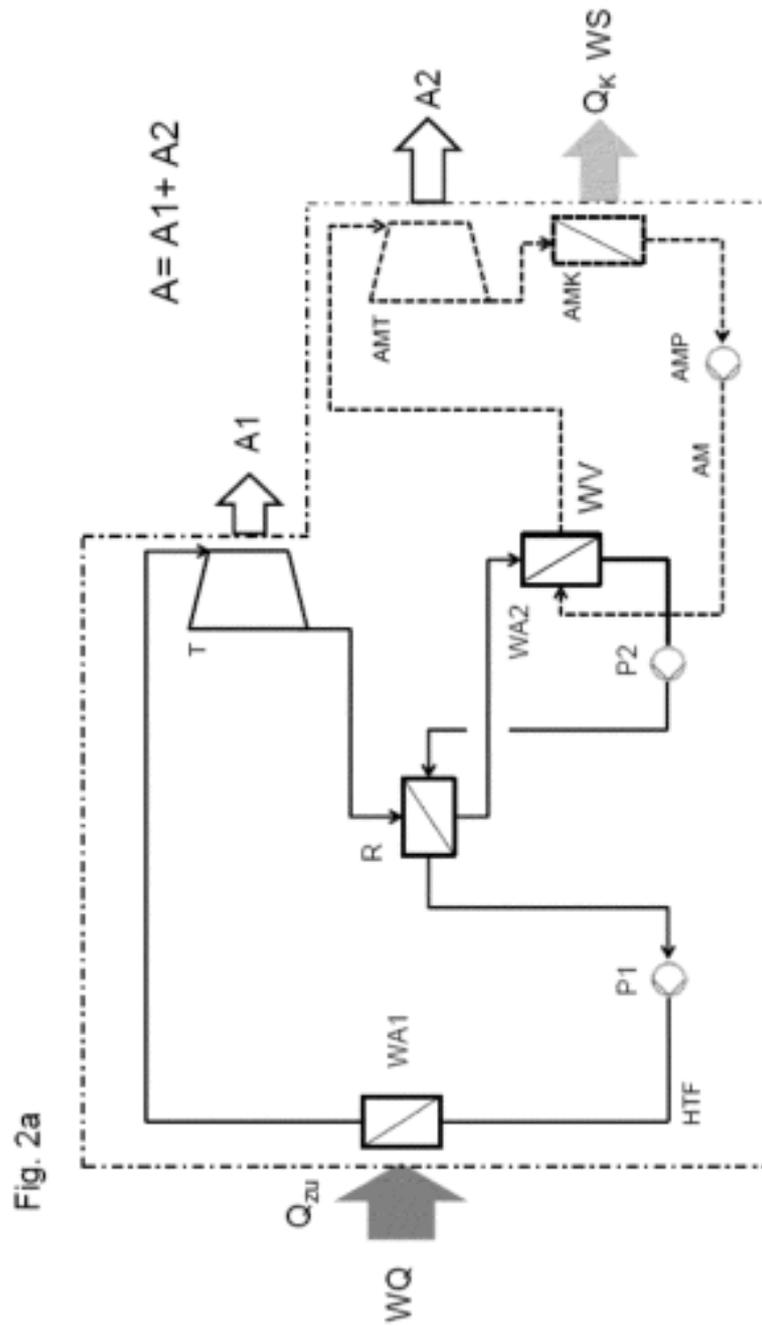


Fig. 2a

Fig. 3.1

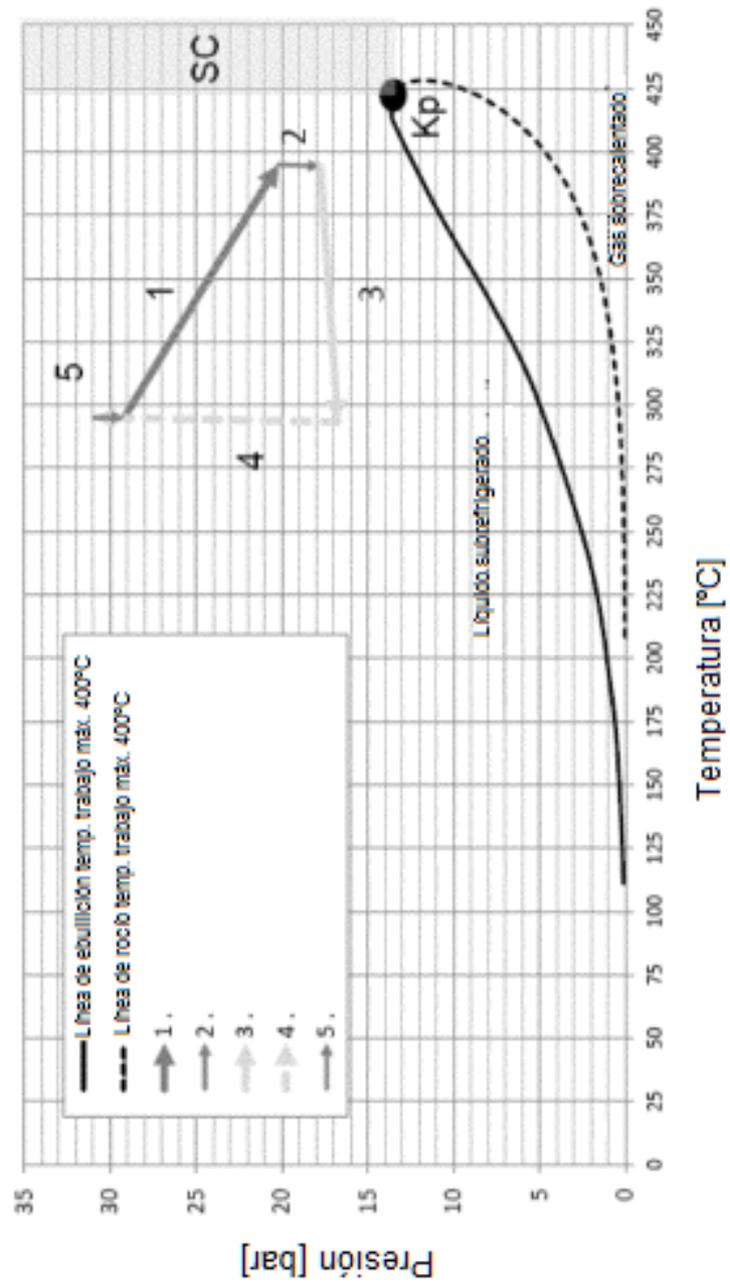


Fig. 3.2

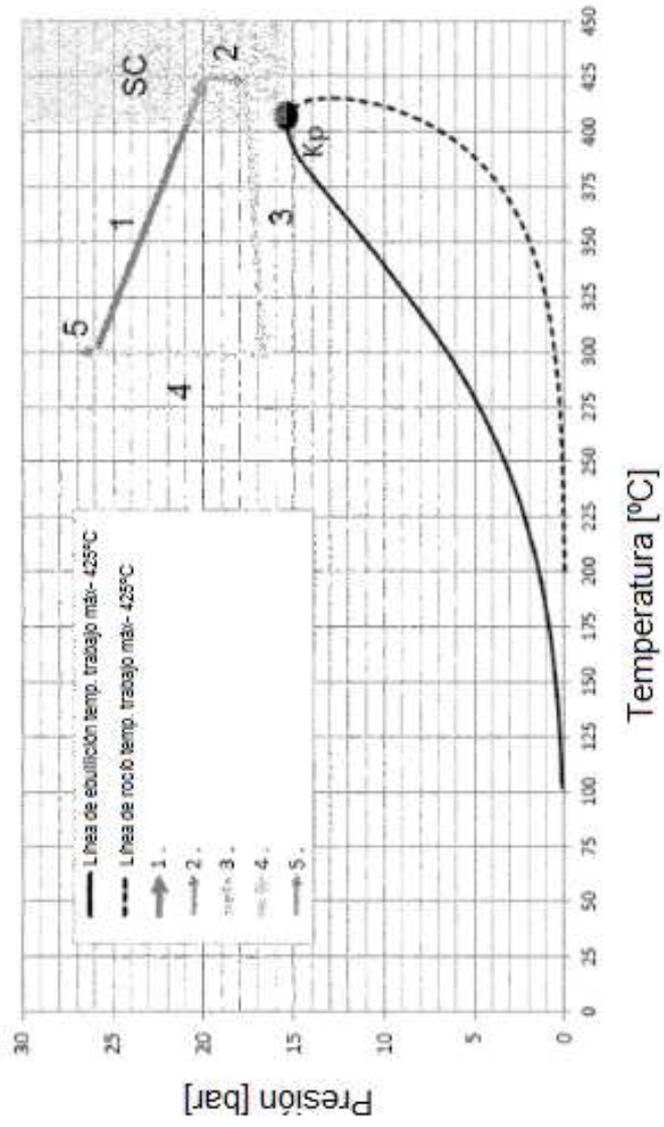


Fig. 3.3

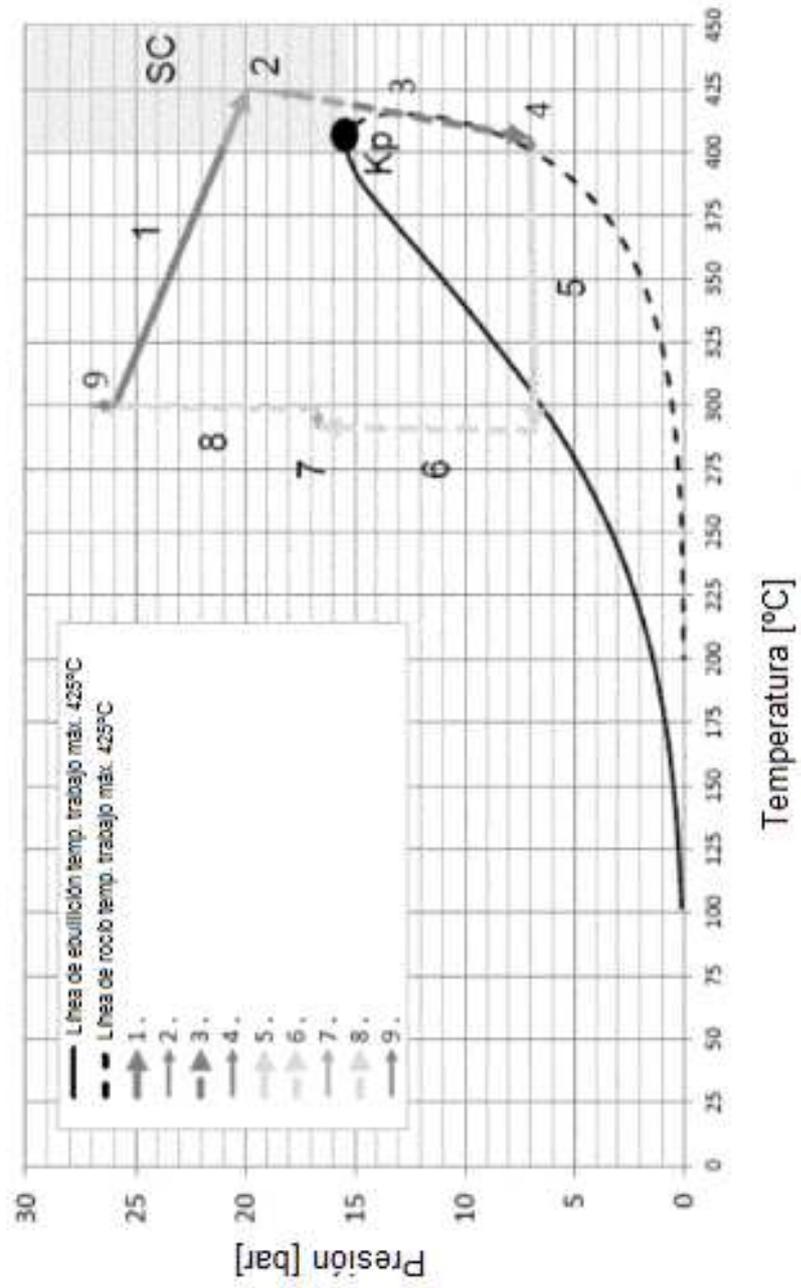


Fig. 3.4

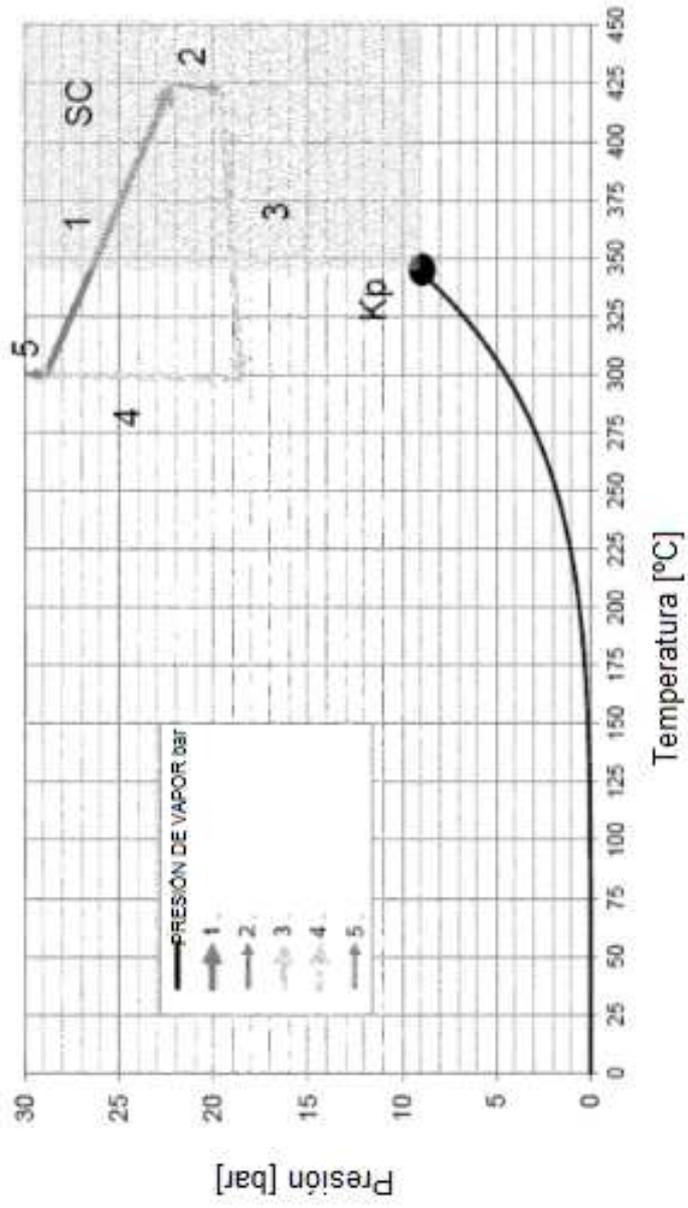


Fig. 3.5

