

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 510**

21 Número de solicitud: 201600314

51 Int. Cl.:

F24J 2/34 (2006.01)

C01F 11/04 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.10.2017

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

24.10.2017

Fecha de concesión:

30.08.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

06.09.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (60.0%)
Secretariado de Transferencia del conocimiento y
emprendimiento, Paseo de las Delicias s/n
(Pabellón de Brasil)
41013 Sevilla (Sevilla) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (40.0%)**

72 Inventor/es:

**VALVERDE MILLÁN, José Manuel ;
MIRANDA PIZARRO, Juan;
PEREJÓN PAZO, Antonio;
PÉREZ MAQUEDA, Luis Allan y
SÁNCHEZ JIMÉNEZ, Pedro Enrique**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada a partir de escoria de acería**

57 Resumen:

La presente invención propone el empleo de escoria de acería pretratada para el almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP) mediante la integración de esta tecnología con el proceso "Calcium Looping" (CaL). La escoria de acería es un material de bajo coste, abundante y no-tóxico. El CaO derivado del tratamiento de la escoria con ácido acético presenta un valor alto y estable de su conversión en CaCO₃ a lo largo de sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación llevados a cabo en condiciones de máxima eficiencia para la integración CSP-CaL. La invención tiene aplicación en el sector energético, y en concreto, en el área de energías renovables. También es relevante en el sector metalúrgico pues revaloriza la escoria de acería para su empleo en el almacenamiento de energía.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 637 510 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada a partir de escoria de acería.

Sector y objeto de la invención

5 La invención técnica se encuadra dentro del área de Tecnología Energética y Medioambiental. El sector de actividad en el que se aplica la invención es el sector energético. El área en que tiene uso es el de Energías Renovables y, más en concreto, posee relevancia en el desarrollo de la energía solar concentrada (CSP) con almacenamiento. También es aplicable al sector de la industria Metalúrgica dado que se propone el uso de escoria de acería producido en esta
10 industria como material de desecho en abundantes cantidades.

El objeto de la presente invención es un procedimiento termoquímico de almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP) a partir de escoria de acería mediante la integración de esta tecnología con el proceso "Calcium Looping" (CaL). La escoria de acería es un material de bajo coste, abundante y no-toxico. El CaO derivado del tratamiento de la escoria
15 con ácido acético presenta un valor alto y estable de su conversión en CaCO_3 a lo largo de sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación llevados a cabo en condiciones de máxima eficiencia para la integración CSP-CaL.

Estado de la técnica

La expansión comercial de tecnologías de energías renovables a gran escala es una necesidad de reconocida urgencia con el objeto de limitar el aumento del valor medio de la temperatura global a $2,0^\circ\text{C}$ (en 2100) por encima de su valor preindustrial, tal y como se ha acordado recientemente en la 21 Conferencia sobre Cambio Climático COP21 Sin embargo, las principales energías renovables (solar y eólica) no llegaron a alcanzar índices de penetrabilidad en la red eléctrica con plena autonomía de combustibles fósiles considerables si no se consigue desarrollar tecnologías de almacenamiento de energía. Un gran reto actual es pues encontrar tecnologías de almacenamiento de energía eficientes, de bajo coste, y respetuosas con el medio ambiente que permitan superar la inherente intermitencia en la generación de electricidad a partir de estas fuentes renovables. Entre las plantas comerciales de generación de electricidad a partir de fuentes de energía renovable, las plantas de energía solar concentrada CSP (por sus siglas en inglés: "Concentrated Solar Power") con tecnología de torre central con almacenamiento presentan un gran potencial para su expansión comercial a escala global. En dicha tecnología, un conjunto de espejos (heliostatos) son distribuidos sobre el terreno y convenientemente orientados con el fin de reflejar la radiación solar en un mismo blanco receptor situado en la parte superior de una torre donde la temperatura potencialmente alcanzable puede llegar al entorno de los 1000°C . Desde el punto de vista de almacenamiento de energía a gran escala, una gran ventaja de la tecnología CSP es que permite almacenar directamente este calor en un material como forma primaria de energía para su uso en la generación de electricidad durante las 24 h y de acuerdo con la demanda.

En la plantas CSP comerciales de última generación con almacenamiento, el calor es transferido en el receptor solar a un fluido compuesto por una mezcla de sales de nitrato, principalmente nitrato de sodio NaNO_3 y nitrato de potasio KNO_3 en una proporción 60/40 con alta capacidad calorífica (sal solar). La sal solar es transportada a un tanque de sales calientes donde se almacena el calor en forma sensible (con una densidad en torno a $0,8 \text{ GJ/m}^3$) [1]. En función de la demanda, la sal es conducida a un sistema donde se genera vapor a alta temperatura mediante intercambiadores de calor. Tras la transferencia de calor al bloque de generación de potencia eléctrica, la sal es almacenada en un tanque de sales frías desde donde es de nuevo recirculada a la torre. El almacenamiento de calor en sales fundidas permite una autonomía de generación eléctrica de hasta 15 horas en ausencia de radiación solar y su coste inicial se estima en torno $5,2 \text{ €/Kwh}$ [2], lo que hace de esta tecnología una opción

relativamente económica en comparación con otras tecnologías (por ejemplo, el almacenamiento de energía en baterías de Litio tiene actualmente un coste inicial de alrededor de 200 €/Kwh). No obstante, el empleo de sales fundidas impone una importante limitación a la eficiencia de conversión termoeléctrica ya que la máxima temperatura alcanzable se encuentra limitada por la degradación de estas sales en torno a 600°C. Otro importante inconveniente del uso de sales fundidas es que estas poseen puntos de congelación a temperaturas relativamente altas (entre 120°C y 220°C) con el consiguiente riesgo de congelación y grandes pérdidas de calor durante horas nocturnas en zonas desérticas y/o de elevada altitud donde la instalación de CSP es más apropiada debido a su elevado grado de insolación. Un inconveniente añadido es la dificultad para transportar estos fluidos empleando sistemas de conducción y válvulas estándar, pues generalmente, las sales fundidas son muy corrosivas. Las válvulas, tuberías, instrumentos, juntas y sistemas de seguimiento han de poseer alta resistencia química lo cual supone un elevado coste adicional para la tecnología CSP.

Recientemente, se ha propuesto la valorización de escoria de acería para el almacenamiento de calor sensible en CSP [2]. En 2010, la producción de escoria en la UE fue de 21,8 millones de toneladas [3]. Alrededor del 76% de ésta se utiliza en aplicaciones tales como la construcción de carreteras, la producción de cemento, y la ingeniería hidráulica. El resto se deposita en vertederos. De acuerdo con las previsiones de crecimiento de la tecnología CSP [2] [4], la cantidad de escoria depositada en vertederos podría ser suficiente para ser usada como material de almacenamiento térmico en las plantas CSP previstas para su construcción hasta 2050. La escoria de acería presenta una capacidad calorífica similar a la de la sal solar y posee ventajas como su mayor conductividad térmica (1.4 W/m-K para la escoria frente a 0,52 W/m-K para sales solares) y el notablemente menor coste de almacenamiento (1,1 €/Kwh para la escoria frente a 5,2 €/Kwh para la sal solar). Así pues, se considera que la valorización de la escoria de acería para aplicaciones de almacenamiento de calor sensible en CSP presenta un enorme potencial.

Otro método para el almacenamiento de calor en CSP, investigado en la actualidad a escala de laboratorio, consiste en el almacenamiento termoquímico de energía (TCES por sus siglas en inglés: "Thermochemical Energy Storage") [5, 6]. Básicamente, esta técnica consiste en utilizar las altas temperaturas alcanzables en el receptor para conducir una reacción química endotérmica. Los productos de la reacción son almacenados por separado y, cuando la demanda lo hace necesario, son usados para llevar a cabo la reacción exotérmica inversa que libera el calor usado previamente para provocar la reacción endotérmica. Las principales ventajas de la tecnología TCES en comparación con la tecnología de almacenamiento de calor en forma sensible, como se hace con las sales fundidas, son una densidad considerablemente más alta de energía almacenada y la posibilidad de almacenar la energía sin pérdidas y, por tanto, de manera permanente. Por otra parte, además del calor almacenado como entalpía de la reacción química, también es posible recuperar el calor almacenado de forma sensible en los productos de reacción.

Con el fin de integrar un proceso de almacenamiento termoquímico en CSP de forma eficiente y rentable, la selección de la reacción reversible apropiada es una cuestión de crucial importancia y que debe estar de acuerdo con el rango de temperaturas de operación. En este sentido, uno de los procesos más prometedores para la integración de la tecnología TCES en CSP con tecnología de torre central es el "Calcium Looping" (CaL), basado en la reacción de carbonatación/calcinación de CaO [7] (ecuación (1)):



El proceso CaL ha adquirido una gran relevancia recientemente como método de captura del CO₂ emitido por centrales termoeléctricas de combustibles fósiles debido a su potencial eficiencia y bajo coste. La captura de CO₂ se realiza mediante la carbonatación de CaO (CaO +

CO₂ -> CaCO₃) en un reactor a alta temperatura (alrededor de 650°C) donde un lecho de partículas de CaO es fluidizado por el gas de poscombustión con una concentración de CO₂ en torno al 15% en volumen. Las partículas de CaO carbonatadas son transportadas a un segundo reactor (calcinador) donde son sometidas, bajo una atmosfera con alta presión parcial de CO₂, a temperaturas en torno a 950°C para ser descarbonatadas en tiempos cortos. De este modo, el CO₂ puede ser extraído del calcinador a alta concentración para ser comprimido y almacenado. Las partículas de CaO regeneradas tras la calcinación son de nuevo transportadas al carbonatador para su utilización en un nuevo ciclo. La eficiencia de esta tecnología se encuentra inevitablemente determinada por las condiciones del proceso CaL específicas para la captura de CO₂ como son la baja concentración de CO₂ en los gases de poscombustión, cortos tiempos de residencia en los reactores debido a velocidades altas del gas, presencia de SO₂ y cenizas, y altas temperaturas de calcinación bajo una elevada concentración de CO₂. Estas condiciones adversas, sobre todo en la etapa de calcinación, dan lugar a una pérdida irreversible de reactividad del sorbente (CaO) regenerado tras la calcinación, de manera que su conversión en CaCO₃ durante tiempos cortos decae drásticamente durante los primeros ciclos hasta tomar valores por debajo del 10% [8]. Ello hace necesario la continua purga del sorbente poco activo que debe ser reemplazado periódicamente por CaCO₃ fresco con la consiguiente penalización energética.

En lo que se refiere al objeto de la presente invención, es decir, el uso del proceso CaL para almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada CSP, cabe destacar que, atendiendo a la entalpía de la reacción ($\Delta H_r^\ominus = 178 \text{ kJ/mol}$) y la densidad del material, la densidad de almacenamiento de energía del sistema CaO/CaCO₃ es de alrededor de 3,2 GJ/m³, siendo mucho mayor que la densidad de energía almacenable como calor sensible en sales solares que se utilizan actualmente en plantas CSP (~0.8 GJ/m³) [1] Además, las conductividad térmica de la caliza (~2 W/m-K) es bastante mayor que la de las sales solares (0,52 W/m-K) [2] (9), lo que constituye una gran ventaja en cuanto a la facilidad de transferencia de calor al material. Recientemente, ha sido propuesto un esquema de integración de las tecnologías CSP y CaL que permite alcanzar altos valores de eficiencia termoeléctrica global con un ciclo cerrado de CO₂ para la carbonatación y generación de potencia mediante un ciclo de Brayton [10, 11]. De acuerdo con este esquema, las condiciones de máximo rendimiento implican que la carbonatación de CaO fuese llevada a cabo a alta temperatura (por encima de 850°C) y alta presión parcial de CO₂. El excedente de CO₂ efluente del carbonatador a alta temperatura y alta presión sería conducido a la turbina para la generación de electricidad con una eficiencia ostensiblemente superior a la alcanzada actualmente mediante el uso de sales fundidas. Es importante resaltar no obstante que el rendimiento decae rápidamente si la conversión del CaO en el carbonatador (razón entre la masa de CaO carbonatada y la masa inicial) cae por debajo del 20% [10, 11].

En el esquema de integración CSP-CaL recientemente propuesto [10, 11], el proceso CaL comenzaría con la calcinación en un lecho fluidizado (calcinador) de las partículas de CaCO₃, usando como fuente de calor la energía solar concentrada. Una vez que el calor sensible de las corrientes efluentes del calcinador (de CO₂ y de CaO, con una capacidad calorífica similar a la de las sales fundidas) es recuperado, estos productos son almacenados por separado. Las condiciones y tiempo de almacenamiento son flexibles y pueden ser acomodados a la demanda de energía. Cuando la demanda lo hace necesario, las corrientes de CaO y CO₂ son conducidas al carbonatador, donde se recupera el calor a través de la entalpía de la reacción de carbonatación.

Un aspecto importante para almacenar una mayor cantidad de energía durante las horas de sol es que la calcinación tenga lugar de manera rápida y a la menor temperatura posible. Puesto que el concepto de integración CSP-CaL implica el empleo de CO₂ en un ciclo cerrado, la calcinación en CO₂ puro obligaría al empleo de temperaturas muy altas (en torno a 950°C) teniendo en cuenta el equilibrio y cinética de la reacción. Una posible alternativa es que la calcinación sea llevada a cabo bajo atmosferas de gases puros fácilmente separables del CO₂

generado en la calcinación como se propone en la presente invención. Ello permitiría calcinar a temperaturas reducidas y así usar receptores metálicos actualmente disponibles salvando la necesidad de usar materiales con alta resistencia térmica pero mucho más costosos como pudieran ser receptores basados en materiales cerámicos [12].

- 5 A pesar del precio extremadamente bajo de la caliza natural (en torno a 10 €/tonelada), de su abundancia, amplia distribución geográfica, no toxicidad, y de su contenido cercano al 100% de CaCO_3 , existe el inconveniente potencial presentado por la desactivación progresiva que típicamente sufre el CaO derivado de la caliza natural con el número de ciclos de carbonatación/calcinación [13]. En consecuencia, un área principal de investigación se centra en la búsqueda de sorbentes sintéticos basados en CaO que por lo general implican el uso de aditivos o soportes térmicamente estables y que ayudan a promocionar la conversión del CaO en tiempos cortos [14]. Por otro lado, también se investiga en el empleo de otros sistemas termoquímicos cuyo rango de temperaturas de operación se ajuste a las temperaturas alcanzables en CSP [13], [15]. No obstante, el uso en la práctica de estos materiales incrementaría notablemente el coste de la tecnología cuya expansión comercial a corto plazo se vería obstaculizada.

En la presente invención se propone el empleo de escoria de acería, rica en Ca, para el almacenamiento de energía termoquímica en plantas CSP mediante el proceso CaL. Cuando la escoria es sometida a un tratamiento previo sencillo con ácido acético se obtiene acetato de calcio como precursor de CaO . El uso de escoria de acería pretratada con ácido acético ha sido ya sugerido de cara al empleo de este material para la captura de CO_2 [16], si bien, su comportamiento a lo largo de ciclos de carbonatación/calcinación en condiciones realistas para la captura de CO_2 no mejora en forma apreciable el comportamiento de la caliza natural (como se muestra en el ejemplo de realización de la presente invención). No obstante, el CaO derivado de la escoria de acería tratada presenta un valor alto y estable de su conversión a lo largo de ciclos de carbonatación/calcinación en condiciones de máxima eficiencia para la integración CSP-CaL. De este modo, a las ventajas que manifiesta la escoria de acería para el almacenamiento de calor en forma sensible recientemente puestas de manifiesto [2] se une la posibilidad de incorporar almacenamiento de energía en forma termoquímica con los beneficios que éste conlleva

Listado de referencias:

1. Janz, G.J., *et al.*, Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Components Salt Systems. 1979.
2. Ortega-Fernández, I., *et al.*, Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material, Energy, 2015, 89: p. 601-609.
3. Directive. W.F., Position Paper on the Status of Ferrous Slag, Regulation, 2012.
4. Philibert, C., Technology roadmap: concentrating solar power. 2010: OECD/IEA.
5. Paksoy, H.O., Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption. 2007.
6. Mahlia, T.M I., *et al.*, A review of available methods and development on energy storage; Technology update, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 33. p. 532-545.
7. Sakellariou, KG., *et al.*, Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants. Solar Energy, 2015, 122: p. 215-230.
8. Valverde, J.M., P.E. Sanchez-Jimenez, and L.A Perez-Maqueda, Role of precalcination and regeneration conditions on postcombustion CO_2 capture in the Ca-looping technology, Applied Energy, 2014. 136. p. 347-356.

9. Robertson, E. C., Thermal properties of rocks, in Open-File Report. 1988.
10. Chacartegui, R., *et al.*, Sistema de almacenamiento de energía termoquímica a partir fuente térmica a media temperatura basado en la integración de ciclo calcinación-carbonatación (Calcium Looping) y ciclo cerrado de potencia de CO₂, Oficina Española de Patentes, Editor., University of Seville: Spain. P201500493.
11. Chacartegui, R., *et al.*, Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO₂ power cycle, *Applied Energy*, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.04.053.
12. Avila-Marin, A.L., Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology. A review. *Solar Energy*, 2011, 85(5): p. 891-910.
13. Rhodes, N.R., et al., Solar Thermochemical Energy Storage Through Carbonation Cycles of SrCO₃/SrO Supported on SrZrO₃. *ChemSusChem*, 2015, 8: p 3793-3798.
14. Álvarez Criado, Y., M. Alonso, and J.C. Abanades, Composite Material for Thermochemical Energy Storage Using CaO/Ca(OH)₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. 54(38): p. 9314-9327.
15. Carrillo, A.J., *et al.*, Improving the Thermochemical Energy Storage Performance of the Mn₂O₃ / Mn₃O₄ Redox Couple by the Incorporation of Iron. *ChemSusChem*, 2015, 8(11): p. 1947-1954.
16. Tian, S., *et al.*, Synthesis of Highly Efficient CaO-Based, Self-Stabilizing CO₂ Sorbents via Structure-Reforming of Steel Slag *Environmental Science & Technology*, 2015. 49(12) p. 7464-7472.
17. Berger, E.E., Effect of Steam on the Decomposition of Limestone 1,1. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1927 19(5): p. 594-596.
18. Sceats, M.G. and C.J. Horley, System and method for the calcination of minerals. 2014, US Patent 8,807,993.
19. Taketomo E. and M. Fujiura, Porous materials for concentration and separation of hydrogen or helium, and process therewith for the separation of the gas. 1984. Google Patents.
20. Donat, F., *et al.*, Influence of High-Temperature Steam on the Reactivity of CaO Sorbent for CO₂ Capture, *Environmental Science & Technology*, 2012. 46(2): p. 1262-1269.
21. Arias, B., et al., Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth calcium looping pilot, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013. 18: p. 237-245.

Descripción de la invención

Breve descripción

En esta invención se propone un procedimiento basado en ciclos de calcinación/carbonatación para el almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP) en el que se usa escoria de acería como precursor de CaO. La conversión de CaO derivado de escoria de acería (pretratada con ácido) en CaCO₃ en tiempos cortos de residencia durante la carbonatación es muy elevada y se mantiene estable a lo largo de múltiples ciclos de carbonatación/calcinación. Este comportamiento ha sido observado bajo condiciones que dan lugar a una mayor eficiencia de generación termoeléctrica en centrales CSP con almacenamiento termoquímico mediante calcinación/carbonatación de CaCO₃. Estas se corresponden con una temperatura elevada de carbonatación en una atmosfera de alta presión parcial de CO₂. En tales condiciones, la carbonatación tiene lugar de manera casi completa en

5 tiempos cortos de residencia. Por otra parte, el CaCO_3 derivado de la escoria de acería presenta una calcinación extremadamente rápida en atmosferas de gases con alta conductividad térmica como el vapor de agua sobrecalentado o el helio a temperaturas inferiores a 700°C . De este modo, sería posible en la practica el empleo de reactores de lecho fluidizado circulante en los que la transferencia de masa y calor es elevada en tiempos de residencia cortos, así como el empleo de receptores solares metálicos de coste moderado. Es previsible que la aplicación del método propuesto en la presente invención para el almacenamiento termoquímico de energía incrementa el rendimiento global de plantas CSP con tecnología de torre con respecto al método actualmente usado para almacenamiento de energía forma sensible mediante el empleo de sales fundidas. El método propuesto reduciría el coste de la electricidad generada e incrementaría la flexibilidad del suministro para ajustarse a la demanda. Una ventaja adicional de la presente invención es la revalorización de la escoria de acería que es generada por la industria metalúrgica en enormes cantidades como material de desecho.

15 Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada que comprende ciclos de calcinación/carbonatación de CaCO_3/CaO mediante radiación solar concentrada, caracterizado porque el CaCO_3 empleado es derivado de escoria de acería

En un modo preferente de realización, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

20 a) tratamiento de la escoria de acería con un reactivo ácido durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 minutos y 48 horas a una temperatura comprendida entre 25 y 100°C

b) separación sólido - líquido aplicado al producto resultante del tratamiento de la escoria de acería con el reactivo ácido,

25 c) calentamiento de la fase líquida obtenida en la etapa anterior durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 24 horas a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C hasta obtener un sólido granular

d) sometimiento de la escoria de acería pretratada en las etapas anteriores a al menos un ciclo de calcinación/carbonatación

30 La escoria de acería presenta un % en peso de Ca comprendido entre 35% y 45%, y el reactivo ácido empleado para el tratamiento de la escoria de acería se selecciona entre ácido acético, cítrico, oxálico, malónico y láctico.

En un modo de realización especialmente preferente, el reactivo ácido es ácido acético a una concentración comprendida entre 10% vol y 70% vol en agua y se añade a la escoria de acería en una proporción comprendida entre 25 ml y 200 ml de disolución por gramo de escoria.

35 La etapa de carbonatación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 800 y 900°C , preferentemente 850°C , en presencia de CO_2 /aire en proporción de CO_2 comprendida entre 80% y 100% a una presión comprendida entre 1 bar y 10 bar y durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 s y 5 min.

40 La etapa de calcinación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 650 y 750°C , preferentemente 675°C , en atmosfera de He o vapor de agua sobrecalentado, a presión comprendida entre 0.1 bar y 1 bar y durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 s y 5 min.

Las reacciones de calcinación/carbonatación se pueden llevar a cabo en un reactor sólido-gas, preferentemente en reactores de lecho fluidizado circulante.

45

Descripción detallada

En la presente invención se propone el empleo de escoria de acería sometida a un tratamiento previo con ácido acético para el almacenamiento termoquímico de energía en plantas de energía solar concentrada (CSP) con tecnología de torre mediante la integración del proceso Calcium looping (CaL). El tratamiento propuesto da lugar a la formación de acetato de calcio, cuya calcinación produce CaO que es usado en ciclos de carbonatación/calcinación para el almacenamiento termoquímico de energía. Las impurezas presentes en la escoria de acería (óxidos metálicos y silicatos principalmente) proporcionan estabilidad térmica durante estos ciclos. Como consecuencia, este CaO presenta un valor alto y estable de su reactividad para ser carbonatado en tiempos cortos de residencia a lo largo de ciclos de carbonatación/calcinación llevados a cabo en condiciones de máxima eficiencia para la integración del proceso CaL en plantas CSP basada en un ciclo de cerrado de CO₂ para la carbonatación y generación de energía eléctrica. Estas implican carbonatación a alta temperatura bajo alta presión parcial de CO₂, y calcinación en tiempos cortos a temperatura moderada bajo una atmosfera de gas fácilmente separable del CO₂ generado en la calcinación como pueden ser helio o vapor de agua sobrecalentado.

El proceso "Calcium Looping" (CaL), basado en la reacción reversible de carbonatación/calcinación de CaO ha sido propuesto como una opción eficaz, de bajo coste, y respetuosa con el medio ambiente para el almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada (CSP) [7]. La caliza natural es un material barato, ampliamente disponible y no tóxico que puede ser usado como precursor natural de CaO para llevar a cabo este proceso. No obstante, el CaO derivado de la caliza natural sufre típicamente una progresiva reducción de su reactividad para ser carbonatado en tiempos cortos conforme el número de ciclos de carbonatación/calcinación aumenta [8], lo que previsiblemente reduciría la eficiencia de la integración CSP-CaL.

De acuerdo con un esquema de integración del proceso CaL en la tecnología CSP basado en la utilización de un ciclo de CO₂ cerrado para la carbonatación y generación de energía eléctrica [10, 11], es posible obtener valores altos del rendimiento global de planta en ciertas condiciones de operación del proceso CaL. Tales condiciones implican la realización de la carbonatación a altas temperaturas (por encima de 850°C) bajo atmosfera de CO₂ a alta presión parcial. Por otra parte, un aspecto importante para poder almacenar la mayor cantidad de energía posible durante las horas de sol es que la calcinación tenga lugar a la mayor velocidad posible y a temperaturas no excesivamente elevadas. Desde el punto de vista técnico-económico, la posibilidad de calcinar a temperaturas moderadas y en tiempos cortos constituiría una gran ventaja pues permitiría el empleo de receptores volumétricos basados en metales de coste no elevado y capaces de calentar el gas de trabajo a temperaturas por debajo de 800°C [12].

La escoria de acería posee mayor conductividad térmica que la sal solar y una capacidad calorífica similar, lo que unido a su bajo coste y no toxicidad hacen de este material una alternativa prometedora para el almacenamiento térmico de energía en plantas CSP en forma de calor sensible [2]. En la presente invención, se propone añadir al almacenamiento de energía como calor sensible el almacenamiento termoquímico basado en el proceso CaL usando escoria de acería pretratada con ácido acético. De acuerdo con este tratamiento, la escoria de acería es tratada con ácido acético (un ejemplo de tratamiento sería hacer reaccionar la escoria directamente con una disolución de acético en agua, con una posible relación de 1 g de escoria por cada 50 ml de solución al 25%). Este tratamiento da lugar a un sólido granular compuesto por la sal de calcio del ácido acético (acetato de calcio) más el resto de impurezas (óxidos metálicos y silicatos principalmente) presentes en la escoria. Tras una primera calcinación, el acetato de calcio se descompone en CaO que puede ser sometido a ciclos de carbonatación/calcinación para el almacenamiento termoquímico de energía mediante el proceso CaL.

Puesto que es deseable que en el proceso CaL la calcinación ocurra lo mas rápidamente y a la menor temperatura posibles, en la presente invención se propone el uso en la integración CSP-CaL de gases de alta conductividad térmica, como por ejemplo el helio o el vapor de agua sobrecalentado, para llevar a cabo la calcinación. Es conocido que la calcinación de la caliza ocurre a mayor velocidad en atmósferas de estos gases [17]. La calcinación en vapor de agua sobrecalentado permite alcanzar una velocidad de calcinación elevada en equipos actualmente comerciales [18]. La calcinación en He ocurre a un ritmo similar a la calcinación en vapor de agua sobrecalentado [17]. Teniendo en cuenta la entalpía de reacción (1800 kJ/kg), un ritmo de calcinación alcanzable de 2 kg/s permitiría un almacenamiento de hasta 40 MWh durante 12 horas de radiación directa, al que habría que añadir el almacenamiento térmico en forma de calor sensible. Además, el uso de helio o vapor de agua sobrecalentado permite una fácil separación de sus mezclas con el CO₂ que resultan como resultado de la calcinación. Las mezclas CO₂/H₂O son separables mediante el uso de condensadores de vapor [18] y las mezclas He/CO₂ mediante membranas [19]. Esto hace posible, por una parte, la extracción de CO₂ puro para llevar a cabo la carbonatación y, por otra, reciclar el helio o vapor de agua sobrecalentado puro para usarlo de nuevo durante la siguiente calcinación. En el caso de vapor de agua sobrecalentado, el CaO resultante de la calcinación posee además una mayor reactividad [20].

Tal y como se demuestra en el ejemplo de realización de la presente invención, el CaO derivado de la escoria de acería pretratada presenta una conversión elevada a lo largo de ciclos sucesivos de carbonatación/calcinación en condiciones de máxima eficiencia para la integración CSP-CaL y en tiempos cortos de residencia. Esto último permite en la práctica el uso de reactores sólido-gas en lecho fluidizado circulante (CFB) que facilitan una transferencia óptima de masa y calor para la reacción sólido-gas. El uso de reactores CFB para llevar a cabo el proceso CaL ha sido ya probado de manera satisfactoria a escala piloto en la aplicación de este proceso para la captura de CO₂ [21].

Descripción del contenido de las figuras

Figura 1: Difractograma de Rayos X obtenido para la escoria de acería utilizada en el ejemplo de la invención tras ser tratada con ácido acético. Se indican los picos de reflexión de acetato de calcio hidratado Ca(CH₃COO)₂ · H₂O.

Figura 2: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM HITACHI S5200) de escoria de acería tras ser tratada con ácido acético. Se ilustra la estructura fibrilar típica del acetato de calcio.

Figura 3: Valor de la conversión del CaO derivado de la escoria de acería pretratada medido al final de cada etapa de carbonatación y en función del número de ciclos de carbonatación/calcinación. Se comparan los resultados obtenidos en condiciones de almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada CSP (calcinación a 675°C en atmósfera de He durante 5 min y carbonatación a 850°C en CO₂ durante 5 min) y en condiciones de captura de CO₂ (calcinación a 900°C en 70% CO₂/30% aire vol/vol durante 5 min y carbonatación a 650°C en 15% CO₂/85% aire vol/vol durante 5 min).

Modo de realización de la invención

En el desarrollo del ejemplo de realización de la presente invención, se ha utilizado escoria de acería de horno de arco eléctrico (suministrada por Acerinox) la cual ha sido tratada con ácido acético (CH₃-COOH con 99.9% pureza) adquirido en VWR Chemicals (CAS: 64-19-7). De acuerdo con los resultados de un análisis de fluorescencia de rayos X, el elemento más abundante en la escoria de acería empleada es Ca (con un 37% en peso), seguido del silicio (13%), manganeso (5%), cromo (4%) y magnesio (2%), y en menor medida aluminio, hierro y titanio. La escoria de acería se mezcló directamente en una disolución de CH₃-COOH (25% en peso) en H₂O, con relación de 1 g de escoria por 50 ml de solución durante 2 horas a

temperatura ambiente con agitación magnética. Como resultado, se obtuvo una fase líquida que se filtró al vacío, tras lo cual fue calentada a 120°C durante 2 h para obtener finalmente un sólido granular. Como se observa en el difractograma de rayos X representado en la Fig. 1, la fase principal obtenida mediante el tratamiento con ácido acético es acetato de calcio (sal de calcio del ácido acético) hidratado $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. En la Fig. 2 se ilustra una micrografía SEM de la muestra de escoria de acería tratada con ácido acético donde se distinguen con claridad las microestructuras fibrilares típicas del acetato de calcio. Se aprecia así mismo la existencia de impurezas debidas a silicatos y óxidos metálicos presentes en la muestra.

La escoria de acería pretratada ha sido sometida a ciclos de carbonatación/calcinación mediante el empleo de un equipo de análisis termogravimétrico Q50001R (TA Instruments) dotado con una balanza con precisión de $<0,1 \mu\text{g}$. El instrumento es capaz de realizar calentamientos y enfriamientos controlados a muy alta velocidad (300°C/min) y mantener isoterms estables gracias a su funcionamiento basado en lámparas halógenas de infrarrojo. Este detalle es fundamental para obtener resultados en condiciones realistas de operación en planta. Los experimentos realizados en el ejemplo de realización de la presente invención han consistido en 20 ciclos de carbonatación/calcinación. La muestra se introduce en la balanza termogravimétrica, comenzando con una elevación rápida (300°C/min) de la temperatura hasta 675°C en atmósfera de Helio. Este gas ha sido elegido por su elevada conductividad térmica, lo que permite acelerar la reacción de calcinación a una temperatura reducida en comparación con otros gases como el aire. Dicha característica es deseable para la aplicación del proceso en plantas CSP pues permitiría el empleo de receptores solares actualmente en el mercado. Como ventaja añadida es un gas fácilmente separable del CO_2 , lo cual permitiría en la práctica por un lado, la extracción del CO_2 tras la calcinación para su compresión y almacenamiento hasta su empleo en la etapa de carbonatación, y por otro, el reciclado del helio para su uso en una nueva calcinación. Otra posible opción hubiese sido el empleo de vapor de agua sobrecalentado para la calcinación, también fácilmente separable del CO_2 y con un alto poder catalítico sobre la reacción de calcinación.

Tras ser sometida la muestra a la etapa de calcinación, se continua con una etapa de carbonatación, en la que la temperatura es incrementada hasta 850°C (a una velocidad de 300°C/min), cambiando la atmósfera a CO_2 puro de acuerdo con las condiciones de máxima eficiencia de generación eléctrica mediante el empleo de los gases efluentes del carbonatador en un ciclo de Brayton. Una vez concluida la etapa de carbonatación, la muestra es de nuevo calcinada para la realización de un nuevo ciclo. La duración de ambas etapas es de 5 minutos y se realizan un total de 20 ciclos. La masa empleada de escoria pretratada fue de 5,5 mg, lo que favorece una óptima transferencia de masa y calor durante las reacciones sólido-gas que tienen lugar a lo largo del experimento.

Efectos no deseados debidos a la resistencia a la difusión del gas a través de la muestra habrían sido relevantes en estos análisis si se hubiese operado con muestras de masa mayor de $\sim 40 \text{ mg}$ [15]. El tamaño de partícula (volumen medio ponderado), que se ha medido por difracción láser de muestras dispersadas en 2-propanol con un instrumento Malvern Mastersizer 2000 (según la norma ISO 14887 para materiales basados en Ca), es menor de 300 micras, lo que permite evitar también efectos de resistencia a la difusión intra-particular que habrían sido importantes con partículas de mayor tamaño.

Los fenómenos de transferencia de calor se minimizan así mismo en el horno utilizado mediante la colocación de la muestra dentro de un tubo de SiC que es calentado por cuatro lámparas halógenas de infrarrojo dispuestas simétricamente. El sistema de enfriamiento de agua que está situado alrededor del horno proporciona una alta eficiencia para disipar el calor y permite realizar calentamientos y enfriamientos muy rápidos y controlados con precisión. La temperatura se registra en un termopar que se encuentra situado debajo de la muestra. El calentamiento del gas que entra en la balanza se consigue utilizando un bajo caudal (50 ml/min), no siendo de este modo relevante la velocidad de entrada del gas para la velocidad de

5 reacción. De esta manera, y junto con el uso de tiempos cortos de residencia, las reacciones de calcinación y carbonatación que se llevan a cabo en el ejemplo de realización de la invención tienen lugar en condiciones de máxima eficiencia de transferencia de masa y calor, y las transiciones entre ambas etapas tienen lugar de manera rápida tal y como es esperable en la práctica mediante el empleo de reactores de lecho fluidizado circulante (CFB).

10 El comportamiento del material cuando es sometido a ciclos de carbonatación/calcinación en condiciones de máxima eficiencia para el almacenamiento termoquímico CSP ha sido comparado con el comportamiento que presenta cuando es sometido a condiciones de captura de CO₂. Con este fin, se llevaron también a cabo ciclos en condiciones para la captura de CO₂. Estas comprenden una etapa de carbonatación a 650°C durante 5 min bajo un atmosfera de 15% CO₂/85%aire (vol/vol), que simula el gas de poscombustión, y una etapa de calcinación durante 5 minutos a 900°C bajo una atmosfera de alta concentración en CO₂ (70% CO₂/30% aire).

15 Los resultados obtenidos para la conversión del CaO (X) derivado de la escoria de acería pretratada en cada etapa de carbonatación y en función del número de ciclo (N) de carbonatación/calcinación se representan en la Figura 3. Como puede observarse, el valor de la conversión es alto y se mantiene estable a lo largo de los ciclos en condiciones de máxima eficiencia para la integración CSP-CaL. Por el contrario, en condiciones del proceso CaL para su empleo en la captura de CO₂, el valor de la conversión, si bien es estable, es muy reducido.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada que comprende ciclos de calcinación/carbonatación de CaCO_3/CaO mediante radiación solar concentrada, **caracterizado** porque el CaCO_3 empleado es derivado de escoria de acería.
- 5 2. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- a) tratamiento de la escoria de acería con un reactivo ácido durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 minutos y 48 horas a una temperatura comprendida entre 25 y 100°C,
- 10 b) separación sólido - líquido aplicado al producto resultante del tratamiento de la escoria de acería con el reactivo ácido,
- c) calentamiento de la fase líquida obtenida en la etapa anterior durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 24 horas a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C hasta obtener un sólido granular,
- 15 d) sometimiento de la escoria de acería pretratada en las etapas anteriores a al menos un ciclo de calcinación/carbonatación.
3. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la escoria de acería presenta un % en peso de Ca comprendido entre 35% y 45%.
- 20 4. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, **caracterizado** porque el reactivo ácido empleado para el tratamiento de la escoria de acería se selecciona entre ácido acético, cítrico, oxálico, malónico y láctico.
- 25 5. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el reactivo ácido es ácido acético a una concentración comprendida entre 10% vol y 70% vol en agua y que se añade a la escoria de acería en una proporción comprendida entre 25 ml y 200 ml de disolución por gramo de escoria.
- 30 6. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la carbonatación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 800 y 900°C en presencia de CO_2 /aire en proporción de CO_2 comprendida entre 80% y 100% a una presión comprendida entre 1 bar y 10 bar y durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 s y 5 min.
- 35 7. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la carbonatación tiene lugar a una temperatura de 850°C.
- 40 8. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la calcinación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 650 y 750°C en atmósfera de He o vapor de agua sobrecalentado, a presión comprendida entre 0.1 bar y 1 bar y durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 s y 5 min.
9. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según la reivindicación 8, **caracterizada** porque la calcinación tiene lugar a una temperatura de 675°C.

10. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque los ciclos de calcinación/carbonatación se llevan a cabo en un reactor sólido - gas.

5 11. Procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque los ciclos de calcinación/carbonatación se llevan a cabo en reactores de lecho fluidizado circulante.

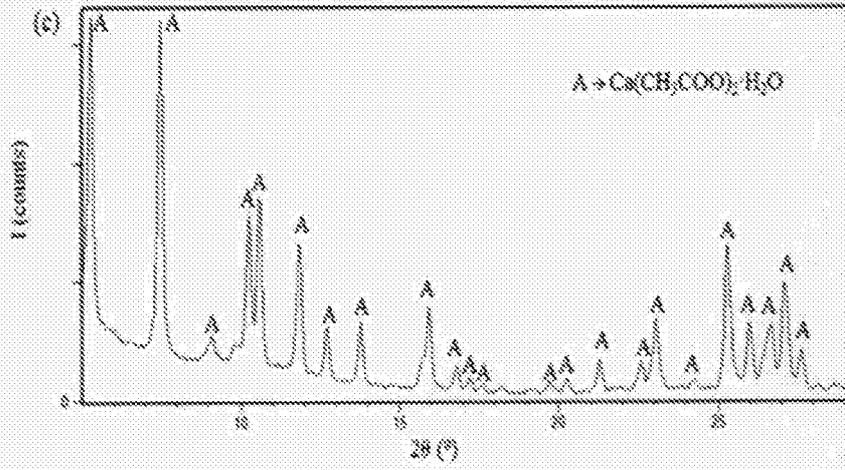


Figura 1

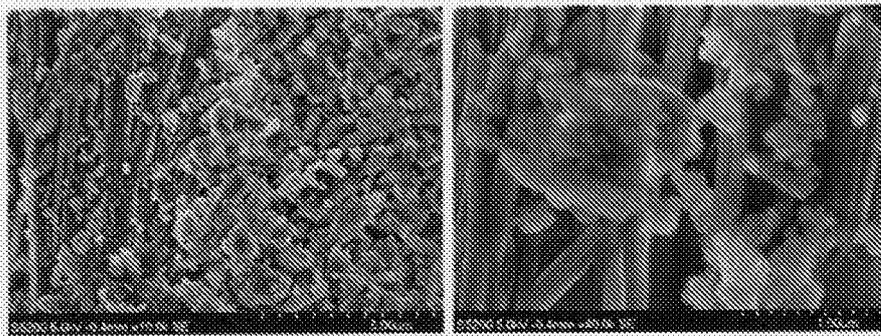


Figura 2

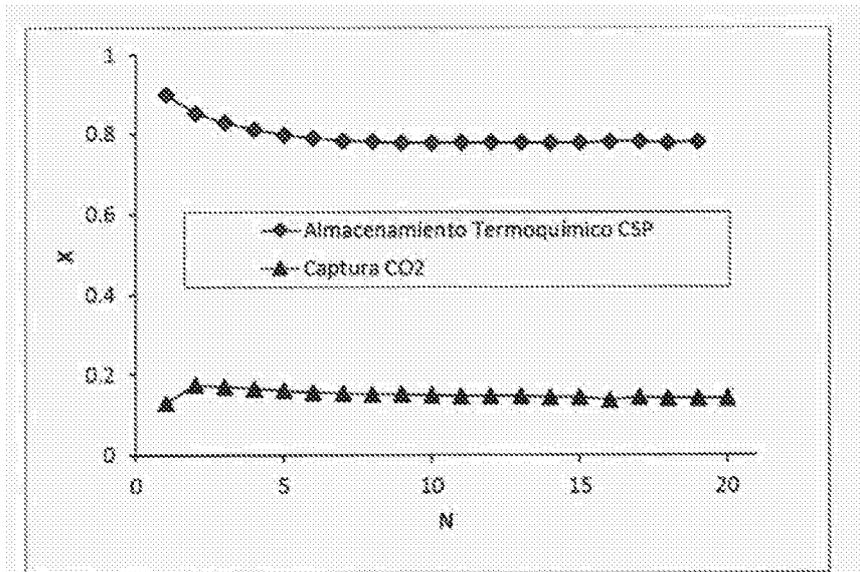


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201600314

②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.04.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GIL. CHARACTERIZATION OF A BY-PRODUCT FROM STEEL INDUSTRY APPLIED TO THERMAL ENERGY STORAGE IN CONCENTRATED SOLAR POWER. Mayo 2014, Páginas 1-9 Recuperado de Internet <URL: https://www.researchgate.net/publication/262764649_Characterization_of_a_by-product_from_steel_industry_applied_to_thermal_energy_storage_in_Concentrated_Solar_Power >. Conclusiones, página 6 Conclusiones, página 6	1,10-11
X	GUTIEEREZ et al. ADVANCES IN THE VALORIZATION OF WASTE AND BY-PRODUCT MATERIALS AS THERMAL ENERGY STORAGE (TES) MATERIALS. 22/01/2016, Vol. 59, Páginas 763-783 Recuperado de Internet <URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115014549 via 3Dihub>. página 774 página 774	1
A	CN 204006730U U (CHENGDU AONENGPU TECHNOLOGY CO LTD) 10/12/2014, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE; reivindicaciones 7-8	1-11
A	TIAN et al. CO2ABATEMENT FROM THE IRON AND STEEL INDUSTRY USING A COMBINED CA-FE CHEMICAL LOOPS. 9/03/2016, Vol. 170, Páginas 345-352. página 347 página 347	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
11.10.2017

Examinador
A. Rua Agüete

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

F24J2/34 (2006.01)

C01F11/04 (2006.01)

C01F11/18 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C01F, F24J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, TXTE, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.10.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-9	SI
	Reivindicaciones 1,10-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-9	SI
	Reivindicaciones 1,10-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GIL. CHARACTERIZATION OF A BY-PRODUCT FROM STEEL INDUSTRY APPLIED TO THERMAL ENERGY STORAGE IN CONCENTRATED SOLAR POWER. Eurotherm Seminar #99, Advances in Thermal Energy Storage, Páginas 1-9 Recuperado de Internet <URL: https://www.researchgate.net/publication/262764649_Characterization_of_a_by-product_from_steel_industry_applied_to_thermal_energy_storage_in_Concentrated_Solar_Power >	Mayo 2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D1 considerado como el más cercano en el estado de la técnica divulga un procedimiento termoquímico de almacenamiento de energía solar concentrada que comprende ciclos de calcinación/carbonatación de CaCO_3/CaO mediante radiación solar concentrada caracterizado porque el CaCO_3 empleado es derivado de escoria de acería. (Ver resumen). La etapa de calcinación/carbonatación se lleva a cabo de un reactor de lecho fluido circulante. (Ver apartado 4.6).

Por lo tanto las reivindicaciones 1, 10 y 11 de la solicitud carecen de novedad. (Art. 6 LP LP11/86).

Por otro lado, no se encuentra revelado un procedimiento termoquímico basado en ciclos de calcinación/carbonatación para el almacenamiento termoquímico de energía solar concentrada, en el que se usa, como precursor de CaO , escoria de acería pretratada según las etapas recogidas en la reivindicación 2 de la solicitud, obteniéndose un porcentaje de conversión del CaCO_3 en tiempos cortos de residencia durante la carbonatación muy elevado y estable.

Por lo tanto, las reivindicaciones 2 a 9 de la solicitud se consideran que son nuevas y poseen actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP11/86).