

WO 2017/001710 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, **Publicada:**
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

Declaraciones según la Regla 4.17:

— *sobre la calidad de inventor (Regla 4.17(iv))*

El objeto de la invención es la integración de un ciclo de carbonatación-calcinación (Calcium Looping) con un lazo cerrado de potencia por donde evoluciona CO₂ o mezclas de CO₂ con otros gases para proporcionar almacenamiento termoquímico para plantas de potencias y procesos industriales con calor disponible a media temperatura (por encima de los 550°C). Esto es de aplicación entre otros a plantas termosolares y procesos industriales. Con el sistema desarrollado se consiguen rendimientos de operación por encima del 46% con una capacidad de almacenamiento con gran desfase entre la carga y descarga de larga duración.

Sistema integrado de calcinación-carbonatación y ciclo de lazo cerrado de CO₂ para almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica

Sector de la técnica

La invención se encuadra en el sector técnico de las tecnologías orientadas al almacenamiento de energía, más concretamente en el relativo al almacenamiento termoquímico de energía y su integración con tecnologías de generación de energía a partir de fuentes de calor de media y alta temperatura.

Estado de la técnica

El almacenamiento de energía es uno de los campos de investigación con mayor potencial de crecimiento a nivel mundial, impulsado entre otros factores por la necesidad de conseguir una mejor integración de tecnologías de generación de carácter renovable, resultando fundamental para el desarrollo de éstas la mejora en la capacidad de desacoplar la producción y la demanda energética.

En este sentido se han investigado en los últimos años un gran número de tecnologías de almacenamiento térmico, siendo los sistemas basados en almacenamiento de calor sensible los más desarrollados a nivel industrial [1]. Estos sistemas usan generalmente como medio de almacenamiento sales fundidas, aceites minerales o materiales cerámicos. Otro sistema de almacenamiento ampliamente estudiado consiste en aprovechar el calor latente de materiales que experimentan cambios de fase, generalmente entre sólido y líquido [2].

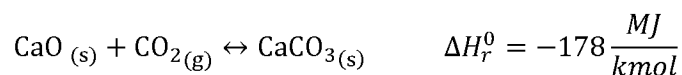
Una tercera posibilidad es el almacenamiento termoquímico, que está adquiriendo recientemente gran protagonismo, consistente en desacoplar producción y demanda mediante compuestos químicos. El calor obtenido de una fuente externa es utilizado para llevar a cabo una reacción endotérmica cuyos productos se almacenarán hasta el momento de demanda de energía, en el que por medio de la reacción inversa (reversible) exotérmica liberan el calor almacenado, quedando disponible para su utilización en sistemas de generación térmica.

La principal ventaja del almacenamiento termoquímico es la mayor densidad energética que habitualmente presentan estos compuestos frente a los componentes usados en el almacenamiento de cambio de fase o mediante calor sensible [1], [2].

La tecnología de almacenamiento químico se encuentra en una etapa inicial de investigación, por lo que su capacidad de desarrollo es enorme, dado el gran potencial de almacenamiento que presenta esta tecnología y el aumento de las plantas que requieren solventar el problema de la producción discontinua y dependiente de factores ambientales externos.

De entre las tecnologías orientadas al almacenamiento de energía a gran escala mediante almacenamiento termoquímico una de las más prometedoras es el ciclo de carbonatación-calcinación, denominado habitualmente como Calcium Looping (CaL) [3], [4].

El Calcium Looping (CaL) es un proceso basado en la reacción reversible entre el óxido de calcio y el dióxido de carbono para dar como producto carbonato cálcico:



El funcionamiento básico del ciclo comienza con la descomposición del CaCO_3 en el reactor de calcinación (calcinador) dando como productos CaO y CO_2 , para lo cual un gran aporte de energía es necesario dada la gran densidad energética que presenta el carbonato cálcico. Una vez obtenidos los productos y recuperada la energía que estos contienen se almacenan hasta su posterior utilización. El tiempo posible de almacenamiento térmico dependerá en gran medida de las condiciones del propio almacenamiento y de la demanda energética, pudiendo llegar a ser de semanas o incluso meses [4]. En plantas de energías renovables, especialmente las basadas en energía termosolar, el tiempo característico de almacenamiento será de horas (durante la noche) o de días (en periodos de baja radiación solar).

Una vez finalizado el periodo de almacenamiento se llevan los componentes por separado hacia el reactor de carbonatación (carbonatador), donde por medio de la reacción inversa se liberará la energía almacenada en forma química.

Para proporcionar el mayor contacto posible sólido-gas se propone la utilización de reactores (carbonatador y calcinador) de lecho fluidizado. Típicamente se realiza un proceso de fluidización rápida, con velocidades de gas del orden de 5-10 m/s. Este hecho presentaría una ventaja de esta tecnología de cara a su incorporación al mercado, dada las contrastadas eficiencia y durabilidad de este tipo de reactores.

Una de las principales características del proceso de calcinación-carbonatación en condiciones de captura postcombustión de CO₂ es la rápida pérdida de reactividad de las partículas de CaO que se observa transcurridos un determinado número de ciclos [5]–[7], debido a cambios en su porosidad y estructura cristalina, lo que provoca que la reacción no sea completamente reversible. Este hecho representa la principal desventaja del sistema y para paliar el problema se realiza el aporte de CaCO₃ fresco al sistema [6], [8]. Además, para reducir la pérdida de actividad del CaO se están investigando una serie de mejoras como un sistema de recarbonatación intermedio [9]–[11], el pre-tratamiento térmico del sorbente [9], [12], [13], la operación con sorbentes sintéticos, [14]–[16], o la inyección al sistema de vapor de agua en el carbonatador y en el calcinador [17]–[19]. No obstante, debe resaltarse que bajo condiciones de almacenamiento térmico, que potencialmente conllevarían la carbonatación con gas de alta concentración de CO₂ a altas temperaturas y calcinación en ausencia de CO₂ a no demasiado elevadas temperaturas, la reactividad del CaO presentaría una gran estabilidad [12].

Hasta ahora, una de las razones que ha estado frenando la implantación del Calcium Looping para captura de CO₂ es la gran cantidad de calor que hay que proporcionar en el calcinador [20], [21], lo que provoca un importante penalización energética dados los ciclos termodinámicos que actualmente se están desarrollando.

La presente invención contempla el desarrollo de un sistema de almacenamiento termoquímico basado en el Calcium Looping junto con un ciclo cerrado por el que evoluciona CO₂ o mezclas de gases de CO₂, para generación eléctrica. El conjunto consigue unas prestaciones en el almacenamiento de energía significativas, en cuanto a los rendimientos alcanzados-valores superiores al 46% según sea la configuración implementada, según se describe más adelante, así como en cuanto al uso de materiales ampliamente disponibles y baratos y la posibilidad de almacenar energía durante prolongados períodos. El sistema propuesto optimiza las capacidades de aprovechamiento energético de ambos sistemas integrados tanto por la configuración de los elementos que lo componen como la combinación de parámetros de operación que permite asociados a ambos sistemas. En el lazo de CO₂ asociado al lazo de potencia puede evolucionar CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros de gases, entre los que se encuentran Nitrógeno, Helio, aire, vapor de agua, de manera no excluyente de otros gases o combinaciones no mencionados.

La aplicación de este sistema integrado de generación aplicado a **plantas termosolares de torre consigue eficiencias globales del conjunto, definidas como la relación entre la energía**

entrante al sistema y la obtenida en bornas del alternador superiores al 46 %, permitiendo capacidades de almacenamiento de larga duración donde los procesos de almacenamiento y descarga pueden estar desacoplados por largos períodos de tiempo.

La invención presentada en esta patente se puede aplicar como sistema de almacenamiento de energía en cualquier aplicación con calor disponible a media temperatura en la entrada del calcinador, sirviendo entre otras aplicaciones, y de manera no excluyente de otras no mencionadas, para plantas termosolares, sistemas de recuperación de energía o procesos industriales.

La tecnología de Calcium Looping (CaL) está siendo ampliamente estudiada, fundamentalmente para su aplicación como sistema de captura de CO₂. Así, el ciclo básico consiste en capturar el CO₂ de la corriente de gases de salida de una planta térmica utilizando como sorbente CaO para producir CaCO₃. Una vez extraído el CO₂ y recuperado el calor, la corriente gaseosa es vertida a la atmósfera. Se trata también en esta aplicación de una tecnología prometedora, obteniéndose en plantas a escala piloto-del orden de MW- rendimientos de captura cercanos al 90% [22].

En menor medida que en el caso de la aplicación para captura de CO₂, algunos trabajos están siendo publicados utilizando el Calcium Looping para el almacenamiento termoquímico [4]. De entre las patentes relacionadas con "Calcium Looping" se encuentran las desarrolladas por la universidad de Ohio [23], [24] así como las asociadas a equipos y sistemas presentadas por WORMSER ENERGY SOLUTIONS INC [25], [26] o las propuestas por Abanades et al. [27]. Sin embargo ninguna de ellas cubre el objeto de la presente invención.

La invención que se presenta integra ciclos cerrados de CO₂ o mezclas de gases con CO₂ para generación de energía eléctrica en combinación con -almacenamiento de energía termoquímico a partir de Calcium Looping (CaL). El elevado rendimiento obtenido mediante el sistema integrado, el uso de materiales naturales, no tóxicos, abundantes y de bajo coste, y la capacidad de almacenamiento y generación posterior con períodos prolongados de desfase entre ambos hace de esta invención un avance relevante de la técnica con características únicas en su aplicación.

REFERENCIAS

- [1] K. E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, "A review on long-term sorption solar energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009.
- [2] P. Pardo, a. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, and P. Cognet, "A review on high temperature thermochemical heat energy storage," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 591–610, 2014.
- [3] A. Abedin and M. Rosen, "A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems.," *Open Renew. Energy J.*, pp. 42–46, 2011.
- [4] S. E. B. Edwards and V. Materić, "Calcium Looping in solar power generation plants," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 2494–2503, 2012.
- [5] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, "A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, 1999.
- [6] J. C. Abanades, "The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃," *Chem. Eng. J.*, vol. 90, no. 3, pp. 303–306, 2002.
- [7] J. C. Abanades and D. Alvarez, "Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 308–315, 2003.
- [8] N. Rodríguez, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Average activity of CaO particles in a Calcium Looping system," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 2, pp. 388–394, 2010.
- [9] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, and L. a. Perez-Maqueda, "High and stable CO₂ capture capacity of natural limestone at Ca-looping conditions by heat pretreatment and recarbonation synergy," *Fuel*, vol. 123, pp. 79–85, 2014.
- [10] B. Arias, G. S. Grasa, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Post-combustion Calcium Looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, p. 7353, 2012.
- [11] M. E. Diego, B. Arias, G. Grasa, and J. C. Abanades, "Design of a novel fluidized bed reactor to enhance sorbent performance in CO₂ capture systems using CaO," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 24, pp. 10059–10071, 2014.
- [12] P. E. Sanchez-Jimenez, J. M. Valverde, and L. a. Perez-Maqueda, "Multicyclic conversion of limestone at Ca-looping conditions: The role of solid-state diffusion controlled carbonation," *Fuel*, vol. 127, pp. 131–140, 2014.
- [13] V. Manovic and E. J. Anthony, "Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4170–4174, 2008.
- [14] J. M. Valverde, "Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 3, 2013.

- [15] Z. Zhou, P. Xu, M. Xie, Z. Cheng, and W. Yuan, "Modeling of the carbonation kinetics of a synthetic CaO-based sorbent," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 95, pp. 283–290, 2013.
- [16] Y. Li, L. Shi, C. Liu, Z. He, and S. Wu, "Studies on CO₂ uptake by CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbent in Calcium Looping cycles," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015.
- [17] S. Champagne, D. Y. Lu, A. MacChi, R. T. Symonds, and E. J. Anthony, "Influence of steam injection during calcination on the reactivity of CaO-based sorbent for carbon capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 6, pp. 2241–2246, 2013.
- [18] R. T. Symonds, D. Y. Lu, V. Manovic, and E. J. Anthony, "Pilot-scale study of CO₂ capture by CaO-based sorbents in the presence of steam and SO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 21, pp. 7177–7184, 2012.
- [19] V. Manovic and E. J. Anthony, "Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 19, pp. 9105–9110, 2010.
- [20] N. Rodriguez, M. Alonso, G. Grasa, and J. C. Abanades, "Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO," *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 148–154, 2008.
- [21] A. Martínez, Y. Lara, P. Lisbona, and L. M. Romeo, "Energy penalty reduction in the Calcium Looping cycle," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 7, pp. 74–81, 2012.
- [22] B. Arias, M. E. Diego, J. C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martínez, J. Alvarez, and a. Sánchez-Biezma, "Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth Calcium Looping pilot," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 18, pp. 237–245, 2013.
- [23] S. Ramkumar and L. S. Fan, "Calcium Looping process for high purity hydrogen production integrated with capture of carbon dioxide, sulfur and halides," 2014.
- [24] S. Ramkumar, M. V Iyer, and L. S. Fan, "High purity, high pressure hydrogen production with in-situ CO₂ and sulfur capture in a single stage reactor," 2014.
- [25] A. Wormser, "Systems, devices and methods for Calcium Looping," 2012. EP 2478074 A1
- [26] A. Wormser, "Systems, devices and methods for Calcium Looping," 2012.
- [27] G. J. C. ABANADES, R. B. ARIAS, and C. Y. ÁLVAREZ, "System and method for energy storage using circulating fluidized bed combustors." Google Patents, 2014. EP 2762781 A1

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de acumulación de energía termoquímica aplicable a sistemas con calor disponible a media/alta temperatura basado en la utilización conjunta de un sistema de almacenamiento termoquímico según el ciclo de Calcium Looping y un lazo de potencia para generación eléctrica en ciclo cerrado donde evoluciona CO₂ o mezclas de gases con CO₂. Según la configuración de la integración y condiciones de operación de ambas tecnologías el rendimiento neto global alcanza valores superiores al 46%. Este rendimiento está definido como la relación entre la energía obtenida en el ciclo completo (menos los consumos de la planta) y el aporte de energía en el calcinador.

En el lazo de CO₂ asociado al lazo de potencia puede evolucionar CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros de gases, entre los que se encuentran Nitrógeno, Helio, aire, vapor de agua, de manera no excluyente de otros gases o combinaciones de los mismos no mencionados.

El sistema de almacenamiento de energía propuesto está formado por dos subsistemas, uno asociado al ciclo de calcinación/carbonatación (Calcium Looping) y otro a un ciclo cerrado de CO₂, disponiendo de una serie de intercambiadores de calor que enlazan ambos subsistemas, de manera que se maximiza la recuperación de calor así como el ajuste de los parámetros de operación y las prestaciones obtenidas de la operación conjunta de ambos sistemas en el modo de generación de energía. Ambos sistemas confluyen entre dos reactores de lecho fluidizado, donde se produce la carbonatación y la calcinación del sorbente en dos etapas temporalmente diferenciadas de almacenamiento y de generación.

En el calcinador se produce la reacción endotérmica de formación de CaO y CO₂ a partir del CaCO₃ con aporte externo de calor. La energía procedente de la fuente térmica a media temperatura (superior a 550°C) es aprovechada para que se lleve a cabo la reacción endotérmica y se almacenan ambos productos (CaO y CO₂) para su posterior utilización en la producción de energía eléctrica en la fase de descarga el ciclo de potencia acoplado. Dada la característica de los productos, el sistema puede desacoplar durante largos períodos de tiempo el almacenamiento y la generación. En la fase de generación CO₂ y CaO reaccionan mediante reacción exotérmica.

Esta invención plantea en el lado del carbonatador la integración de un ciclo en lazo cerrado de potencia por el que evoluciona CO₂ o mezclas de CO₂ y gases. El calor generado en la reacción de carbonatación es transmitido al CaCO₃ formado y a la corriente de CO₂, o mezcla de CO₂ con otros gases, que no participa en la reacción de carbonatación. La cantidad de CO₂ que no reacciona varía en función de la pérdida de actividad del CaO en función del número de ciclos

de carbonatación a que es sometido. Como resultado la corriente de gases, bien de CO₂ puro o bien de CO₂ con otros gases, a alta presión y temperatura evoluciona por el ciclo cerrado del lazo de potencia para la producción de potencia eléctrica. El mismo presenta dos posibles variantes:

- a) integración directa con los gases evolucionando por una turbina térmica.
- b) integración indirecta con los gases evolucionando por el ciclo cerrado y generando intercambio de calor con un sistema de potencia mediante motores de combustión externa: turbina de gas con CO₂ o con aire caliente, turbina de vapor, motores Stirling, sistemas híbridos, ciclos combinados, procesos industriales en general. Esta enumeración no excluye otras posibles integraciones indirectas del sistema.

El lazo de CO₂/gases se cierra derivando los mismos hacia un sistema de almacenamiento de los mismos (independiente desde el punto de vista funcional del almacenamiento para Calcium Looping). En el caso de la configuración directa necesitará una compresión para cerrar el ciclo tras la expansión en turbina.

La integración del lazo de potencia propuesto en el carbonatador del ciclo de Calcium Looping permite un proceso de recuperación de energía que maximiza la relación entre la energía obtenida en el ciclo de potencia y la recuperación de energía entre el ciclo de potencia y el Calcium Looping a través de un conjunto de intercambiadores de calor y divisiones de los flujos. Esta integración permite optimizar la operación y parámetros requeridos tanto en las corrientes entrantes de CaO y CO₂ y procesos existentes en el carbonatador como en la operación de generación eléctrica.

En la invención propuesta el CO₂ que no reacciona en la carbonatación evoluciona en un ciclo cerrado para la producción de potencia y para calentar otras corrientes del sistema integrado en función de la demanda térmica y/o eléctrica de la planta, gracias a la gestión optimizada de los flujos que evolucionan por los diferentes sistemas de intercambiadores y la cantidad de flujo que evoluciona por el lazo de potencia regulada mediante los sistemas de almacenamiento propios del lazo de potencia.

En función de las condiciones de generación requeridas se ajustan los parámetros de operación del conjunto de generación de calor en el carbonatador y en el sistema de generación de potencia optimizando la operación del conjunto.

Para controlar la energía transportada en el lazo de potencia saliente del carbonatador, y por tanto la potencia generada, se controla el gasto másico que evoluciona por el lazo de potencia.

La generación térmica se controla actuando sobre los valores de los gastos másicos y temperaturas de los flujos así como la presión en carbonatador. Por el lazo de potencia puede evolucionar bien CO₂ puro o bien mezclas de CO₂ con otros fluidos como: N₂, He, Aire, Vapor, entre otros, y de manera no excluyente de los no mencionados. La configuración del sistema y sus parámetros óptimos varían en función de la aplicación del concepto presentado y los niveles de potencia requeridos.

En las figuras 1, 2 y 3 se presentan tres esquemas de integración directa del conjunto Calcium Looping con lazo de potencia integrado en el carbonatador. En las figuras 4, 5 y 6 se presentan tres esquemas de integración indirecta del conjunto Calcium Looping con lazo de potencia integrado en el carbonatador. En las configuraciones propuestas, en el lazo de potencia el gasto másico de CO₂ (o CO₂/ mezcla de gases) evoluciona desde la salida del carbonatador hacia la turbina de gas donde expande generando electricidad. En la figura 1 se muestra una integración directa con recuperación de calor en HXF para calentar la corriente de CaO con la corriente de salida de la turbina del lazo de potencia y con HXE para recuperar calor de la corriente de CaCO₃ que sale del carbonatador. En la configuración mostrada en la figura 2 se añade a la configuración mostrada en la figura 1 un tren de intercambio de calor adicional HXG y la corriente de gases del lazo de potencia se divide, evolucionando diferentes fracciones de gasto másico para calentar las corrientes asociadas al Calcium Looping en función de los gastos que evolucionan y los niveles de temperatura requerido bajo diferentes condiciones de operación de CaO (en el intercambiador HXF) y CO₂ (intercambiador HXG). A su vez, el calor disponible para estas corrientes y las fracciones derivadas hacia cada intercambiador son dependientes del gasto total que evoluciona por la turbina y el grado de expansión alcanzado en la misma. Ambos parámetros son controlados mediante el control de la presión en el carbonatador, de la presión de entrega del flujo del lazo de potencia desde el sistema de almacenamiento/regulación y el control del gasto másico circulante en el lazo de potencia mediante el aporte o extracción de gasto desde el sistema de almacenamiento. Todos estos parámetros se ajustan en función de los requerimientos de operación en el modo de generación.

Las dos corrientes que han evolucionado hacia los intercambiadores HXF y HXG se vuelven a juntar para evolucionar cerrando el lazo de potencia. El sistema de almacenamiento/regulación del lazo de potencia permite almacenar en la fase de carga y regular el gasto circulante por el lazo de potencia en la fase de descarga, inyectando o

extrayendo gas para lo que dispone de sistema de compresión para su llenado y de expansión para la inyección de gas en el sistema. Con el objeto de reducir el consumo energético de este proceso de compresión para el llenado se incorpora opcionalmente un sistema de enfriamiento.

El flujo proveniente del lazo de potencia se une al flujo de CO₂ proveniente del sistema de almacenamiento de energía del Calcium Looping. Este CO₂ almacenado del sistema de Calcium Looping se expande en un grupo turbocompresor que genera una energía eléctrica adicional a la obtenida en la turbina principal. En la configuración propuesta en la figura 3 se añade un sistema de intercambio añadido al presentado en la configuración propuesta en la figura 2. La corriente de CO₂ proveniente del almacenamiento del Calcium Looping y la corriente proveniente del lazo de potencia se unen y evolucionan por un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor a baja temperatura para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador. En el intercambiador HXE, el calor a alta temperatura de la corriente de CaCO₃ es recuperado en la fase final de precalentamiento del flujo de CO₂ entrante en el carbonatador. Este conjunto de intercambiadores asegura el alcance de las temperaturas requeridas con un elevado nivel de recuperación de calor. Además, en las tres configuraciones, un conjunto de intercambiadores de calor (HXE) recupera calor para el CO₂ que evoluciona hacia el carbonatador desde la corriente de CaCO₃ saliente de éste. La configuración del lazo de potencia y la disposición del sistema de recuperación de calor entre corrientes que presenta la invención optimiza el proceso de recuperación de calor entre corrientes y maximiza el rendimiento del conjunto en la fase de generación.

En la fase de almacenamiento de energía, con un tratamiento aparte, se plantea una disposición de intercambio de calor entre la corriente de CaCO₃ y de CO₂ generada en el calcinador con una división del flujo de CaCO₃ en dos corrientes hacia un conjunto de intercambiadores en paralelo donde se enfría la corriente de CO₂ y se calienta parte del flujo de CaCO₃ (HXB), y otro intercambiador donde parte del CaCO₃ es calentado por el flujo de CaO saliente del calcinador (HXA).

El CO₂ enfriado es sometido a un proceso adicional de compresión refrigerada en varias etapas para su almacenamiento y posterior uso en la fase de descarga.

Un aspecto es el sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica de la presente invención, donde el lazo de potencia en ciclo cerrado de CO₂ o mezcla de CO₂ con otros gases está integrado en el carbonatador.

Otro aspecto es el sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica de la presente invención, donde la carbonatación se realiza a presión de CO₂ entre 1 y 12 bares.

Otro aspecto es el sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica de la presente invención, donde la calcinación se realiza a una temperatura entre 675 y 950°C y la carbonatación se realiza a una temperatura entre 850 y 950°C.

Las ventajas que presenta esta nueva integración de ciclos son:

- Sistema de almacenamiento de energía de gran capacidad y escalable que permite ir desde 1 MW hasta 1000 MW.
- Presenta elevados valores de rendimiento en la recuperación de energía, definido como la relación entre potencia en bornas de alternador y energía aportada, hasta el 48% según condiciones de operación. Los valores obtenidos son comparables a los existentes en plantas de potencia actuales sin sistema de almacenamiento.
- Posibilidad de uso en aplicaciones con calor disponible a temperaturas superiores a 550°C
- Posee especial interés (aunque no exclusivo) para aplicaciones termosolares, sistemas de recuperación de energía e integración en sistemas industriales.
- Se emplean materiales abundantes en la naturaleza, de muy bajo costo, no tóxicos, y no degradables. Además, se usan tecnologías maduras ya disponibles. Todo ello resulta en un sistema que requiere una inversión relativamente baja comparado con otras tecnologías de almacenamiento de energía, especialmente a escala por encima de los 50 MW.
- Permite el almacenamiento de energía con largos períodos de desfase entre el almacenamiento y la generación.
- Comparte desarrollo tecnológico con sistemas de captura de CO₂.

Ejemplo de realización de la invención

Como ejemplo de aplicación de la invención se muestra el caso para una planta termosolar y una capacidad de almacenamiento de energía de 100 MW. Se presentan resultados del sistema integrado con el lazo de potencia en integración directa para las tres alternativas de

integración planteadas, figura 1, figura 2 figura 3, en función de dos parámetros clave en la fase de generación presión en el carbonatador y la actividad residual media del CaO en la carbonatación, es decir, la fracción de sorbente que reacciona con el CO₂ en el carbonatador.

Para el ejemplo que se presenta los parámetros que se han tomado son:

Potencia neta absorbida en el calcinador	100	MW
Temperatura en el carbonatador	875	°C
Reactividad media del CaO en el carbonatador	0.30	-
Pérdidas de calor en el carbonatador	10	%
Temperatura ambiente	20	°C
Minima diferencia de temperatura de intercambio sólidos-sólidos	20	°C
Minima diferencia de temperatura de intercambio gas-gas	15	°C
Minima diferencia de temperatura de intercambio gas-solidos	10	°C
Consumo de energía asociada al transporte de sólidos	5	MJ/tonne/100 m
Distancia equivalente de transporte estimada	200	m
Eficiencia isentrópica en turbina	0.89	-
Presión de almacenamiento de CO ₂	75	bar

El análisis del efecto de diferentes configuraciones es presentado en las figura 7 y 8.

El flujo másico de CO₂ en el ciclo cerrado aumenta cuando el ratio de presión PR tiende a 1:

$$PR = \frac{P_{carb}}{P_{out,turbine}}$$

En lo que se refiere a la eficiencia del ciclo, esta depende del balance entre la potencia producida en la turbina de gas y el consumo de potencia resultante en el sistema (montado en un eje) compuesto por turbina y el compresor de CO₂. Esto es así porque la potencia necesaria para la compresión del CO₂ antes del almacenamiento en el lado del calcinador no influye sobre el balance en la zona el carbonatador, manteniendo por tanto constante a lo largo de los análisis paramétricos efectuados.

Como se ha descrito en el estado de la técnica, la eficiencia de captura de CO₂ mediante Calcium Looping está fuertemente condicionada por el valor de actividad del CaO en la reacción de carbonatación la cual varía en función del número de ciclos a que es sometido. En la figura 7 se muestra un estudio del comportamiento del ciclo propuesto centrado en el análisis de este parámetro. Como se puede apreciar, cuanto mayor es la actividad de CaO (carbonatación más eficiente) mejor rendimiento del ciclo, menor es el costo y tamaño de los tanques de almacenamiento y de los intercambiadores de calor. En la figura 8 se muestran las regiones de isorrendimiento para la configuración de la figura 3, con integración directa, en función de la presión en carbonatador y salida de turbina para unas condiciones concretas del ciclo y flujos circulantes. Se aprecia una región óptima de operación en función de estos parámetros con unos valores de rendimiento relevantes.

Los trabajos experimentales previamente publicados sobre la medida mediante termogravimetría de conversión multi-cíclica de CaO derivado de piedra caliza han sido

desarrollados bajo condiciones especiales para el proceso de captura de CO₂ (Perejon A et al. The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior. Appl Energy 2015;162:787–807. doi:10.1016/j.apenergy.2015.10.121). Estas condiciones para la captura de CO₂ consisten en calcinación bajo altas temperaturas y presión parcial de CO₂ alta y carbonatación bajo presión parcial de CO₂ baja, obteniendo una disminución del rendimiento de captura de CO₂ con el número de ciclos (figura 9). Después de un número elevado de ciclos, la conversión de CaO se aproxima de forma asintótica a 0.07.

Sin embargo, las condiciones en las que los ciclos de calcinación-carbonatación se integran con un lazo de potencia en ciclo cerrado de CO₂ comprenden carbonatación bajo presión parcial de CO₂ alta, a alta temperatura. Además, es deseable que la calcinación se realice a la mínima temperatura posible con el objeto de usar receptores solares basados en aleaciones metálicas disponibles en el mercado. En tales condiciones, en la presente invención se ha medido el comportamiento multicíclico de la caliza natural mediante termogravimetría (B. Sarrion, J. M. Valverde, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, P. E. Sanchez-Jimenez. On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for cheap, efficient and non-toxic Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power. Energy Technology. doi. 10.1002/ente.201600068; artículo en prensa (no publicado)). En concreto, las condiciones han sido: carbonatación a 850°C en atmósfera de CO₂ puro y calcinación a 700°C en atmósfera de He puro. La figura 9 muestra los resultados obtenidos bajos estas condiciones en función del número de ciclos N. En estas condiciones, se obtienen actividades residuales superiores a 0,5 tal y como se muestra en la figura 9. En dicha figura, estos resultados se comparan con los resultados obtenidos para ciclos realizados bajo condiciones de captura de CO₂, que se realizaron en las siguientes condiciones: carbonatación a 650°C en atmósfera 15% CO₂/85% aire volumen/volumen y calcinación a 950°C en atmósfera 70% CO₂/30% aire volumen/volumen.

Estos resultados muestran que la combinación del ciclo de calcinación-carbonatación en el que se calcina CaCO₃ con un lazo de potencia en ciclo cerrado de CO₂ presenta un efecto sinérgico con el comportamiento de la caliza natural bajo estas condiciones que no ha sido descrito previamente.

Descripción de las figuras

Figura 1.- Configuración general propuesta (1). Integración directa.

En la figura se muestra el esquema general del sistema integrado con integración directa. En el mismo la turbina de generación se encuentra integrada en el propio lazo de potencia. Se indican los distintos elementos de intercambio de calor y trabajo, así como depósitos de acumulación de sólidos y gases, propuestos.

Figura 2.- Configuración 2. Integración directa

En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema general del sistema con integración directa en el que se añade un tren de intercambio de calor adicional HXG.

Figura 3.- Configuración 3. Integración directa

En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema de la configuración 2, añadiendo un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador.

Figura 4.- Configuración general 4. Integración indirecta.

En la figura se muestra el esquema general del sistema integrado con integración indirecta, con lo que el calor de la corriente de gases (CO₂ o mezcla) se puede utilizar para diversos usos según la demanda. Se indican los distintos elementos de intercambio de calor y trabajo, así como depósitos de acumulación de sólidos y gases, propuestos.

Figura 5.- Configuración 5. Integración indirecta

En la figura se muestra una nueva configuración sobre el esquema de la configuración 5 con integración indirecta en el que se añade un tren de intercambio de calor adicional HXG.

Figura 6.- Configuración 6. Integración indirecta

En la figura se muestra una nueva configuración con integración indirecta sobre el esquema de la configuración 5, añadiendo un tren de intercambiadores en paralelo (HXG y HXI) que optimiza el proceso de recuperación de calor para la corriente de CO₂ entrante en el carbonatador.

Figura 7.- Rendimiento según actividad del sorbente, configuración y relación de presiones.

En la figura se muestra el rendimiento obtenido utilizando diferentes configuraciones en función del grado de actividad del sorbente en la carbonatación en el punto de óptimo (por cada configuración) de relación de presiones entre carbonatador y salida de turbina.

Figura 8.- Rendimiento del ciclo en función de la relación de presiones.

Gráfico de contorno del rendimiento del ciclo en función del ratio de presión y de la presión de salida de la turbina. Se aprecia como a bajas presiones de salida en la turbina se obtienen mejores valores de eficiencia.

Figura 9.- Conversión de CaO derivado de piedra caliza obtenida por análisis termogravimétrico (adaptada de B. Sarrion, J. M. Valverde, A. Perejon, L. A. Perez-Maqueda, P. E. Sanchez-Jimenez. On the multicycle activity of natural limestone/dolomite for cheap, efficient and non-toxic Thermochemical Energy Storage of Concentrated Solar Power. Energy Technology. doi. 10.1002/ente.201600068; artículo en prensa (no publicado)). Los cuadrados representan los resultados de ciclos de calcinación-carbonatación con condiciones de operación óptimas para el almacenamiento de energía solar concentrada de acuerdo la presente solicitud: carbonatación a 850°C en atmósfera de CO₂ puro y calcinación a 700°C en atmósfera de He puro. La figura muestra los resultados obtenidos bajo estas condiciones en función del

número de ciclos N. Los triángulos representen los resultados de ciclos de calcinación-carbonatación en condiciones para captura de CO₂: carbonatación a 650°C en atmósfera 15% CO₂/85% aire (volumen/volumen) y calcinación a 950°C en atmósfera 70% CO₂/30% aire (volumen/volumen).

Reivindicaciones

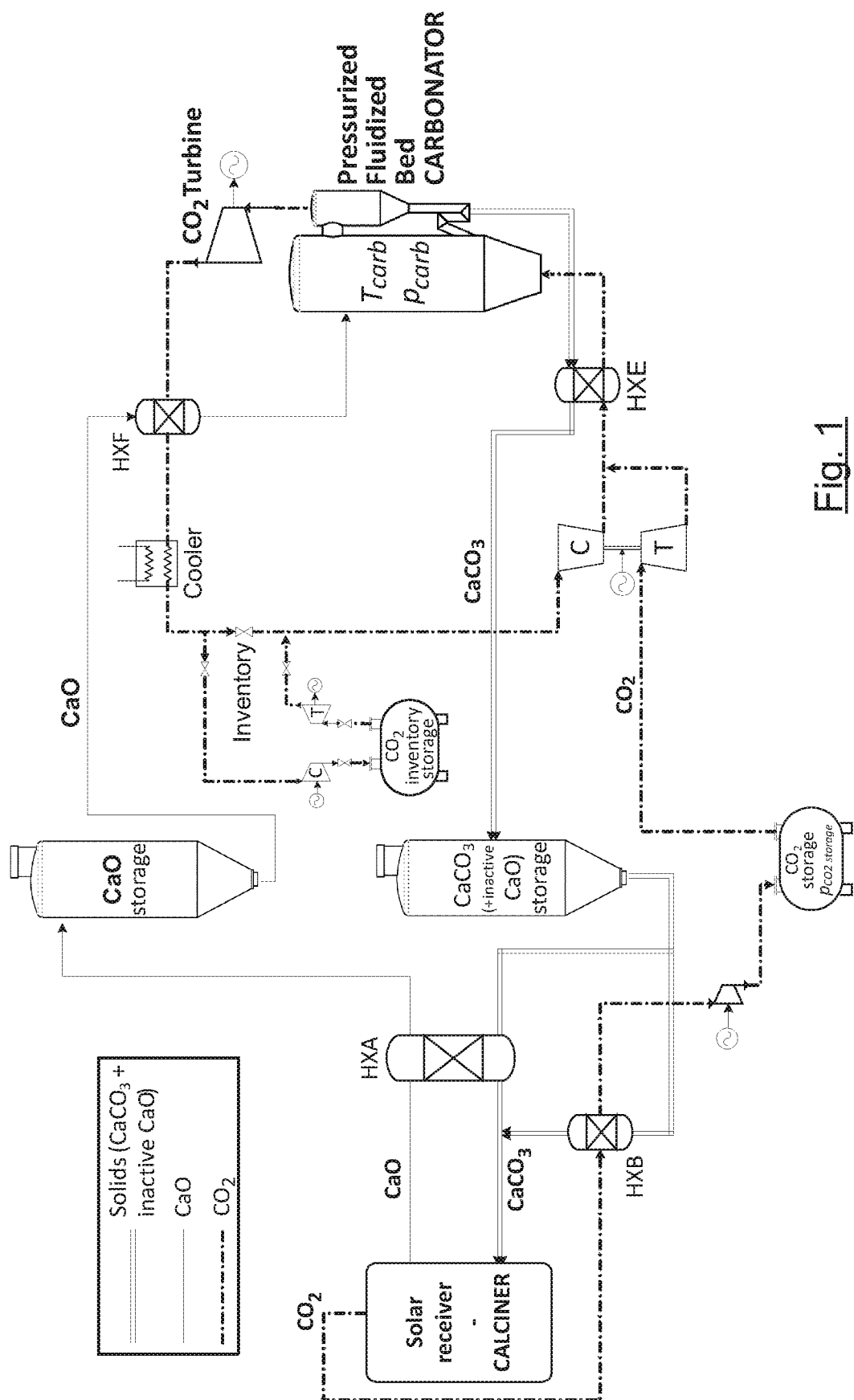
- 1.- Sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica caracterizado porque un ciclo de calcinación–carbonatación en el que se produce calcinación de CaCO_3 se integra, directa o indirectamente, con un lazo de potencia en ciclo cerrado de CO_2 o mezcla de CO_2 con otros gases.
- 2.- Sistema integrado según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración directa, el flujo de gases del lazo de potencia evoluciona directamente por una turbina térmica principal para generación eléctrica.
- 3.- Sistema según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración indirecta, el flujo de gases del lazo secundario evoluciona por una serie de intercambiadores para proporcionar calor a un sistema externo de generación eléctrica o a un proceso industrial.
- 4.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el CO_2 se encuentra en exceso en el carbonatador.
- 5.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fase de carbonatación el sistema de recuperación del calor comprende intercambiadores en serie y paralelo y by-pass de flujos
- 6.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la calcinación, cuando se genera CO_2 y CaO , el sistema de recuperación de calor entre las corrientes de CaCO_3 comprende intercambiadores en paralelo y divisiones del flujo.
- 7.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fase de almacenamiento de energía, durante la fase de calcinación en la que se descompone el CaCO_3 en CO_2 y CaO , se emplea compresión refrigerada en varias etapas.
- 8.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el lazo de potencia en ciclo cerrado de CO_2 o mezcla de CO_2 con otros gases está integrado en el carbonatador.

Reivindicaciones

- 1.- Sistema integrado de almacenamiento de energía termoquímica y generación de energía eléctrica caracterizado porque un ciclo de calcinación–carbonatación en el que se produce calcinación de CaCO_3 se integra, directa o indirectamente, con un lazo de potencia en ciclo cerrado de CO_2 o mezcla de CO_2 con otros gases.
- 2.- Sistema integrado según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración directa, el flujo de gases del lazo de potencia evoluciona directamente por una turbina térmica principal para generación eléctrica.
- 3.- Sistema según reivindicación anterior, caracterizado porque en la integración indirecta, el flujo de gases del lazo secundario evoluciona por una serie de intercambiadores para proporcionar calor a un sistema externo de generación eléctrica o a un proceso industrial.
- 4.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el CO_2 se encuentra en exceso en el carbonatador.
- 5.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fase de carbonatación el sistema de recuperación del calor comprende intercambiadores en serie y paralelo y by-pass de flujos
- 6.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la calcinación, cuando se genera CO_2 y CaO , el sistema de recuperación de calor entre las corrientes de CaCO_3 comprende intercambiadores en paralelo y divisiones del flujo.
- 7.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la fase de almacenamiento de energía, durante la fase de calcinación en la que se descompone el CaCO_3 en CO_2 y CaO , se emplea compresión refrigerada en varias etapas.
- 8.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el lazo de potencia en ciclo cerrado de CO_2 o mezcla de CO_2 con otros gases está integrado en el carbonatador.

9.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carbonatación se realiza a presión de CO₂ entre 1 y 12 bares.

10.- Sistema integrado según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la calcinación se realiza a una temperatura entre 675 y 950°C y la carbonatación se realiza a una temperatura entre 850 y 950°C.



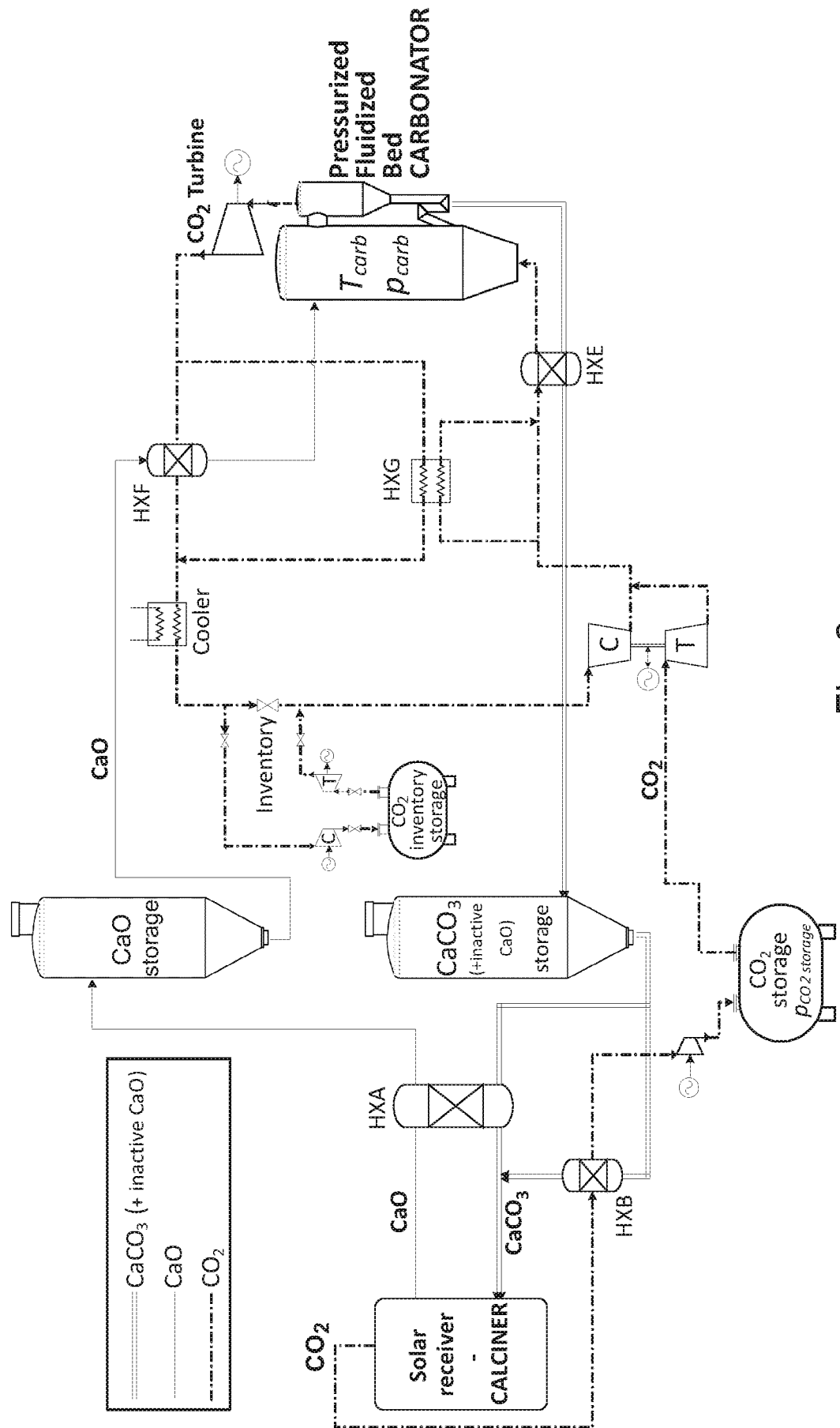


Fig. 2

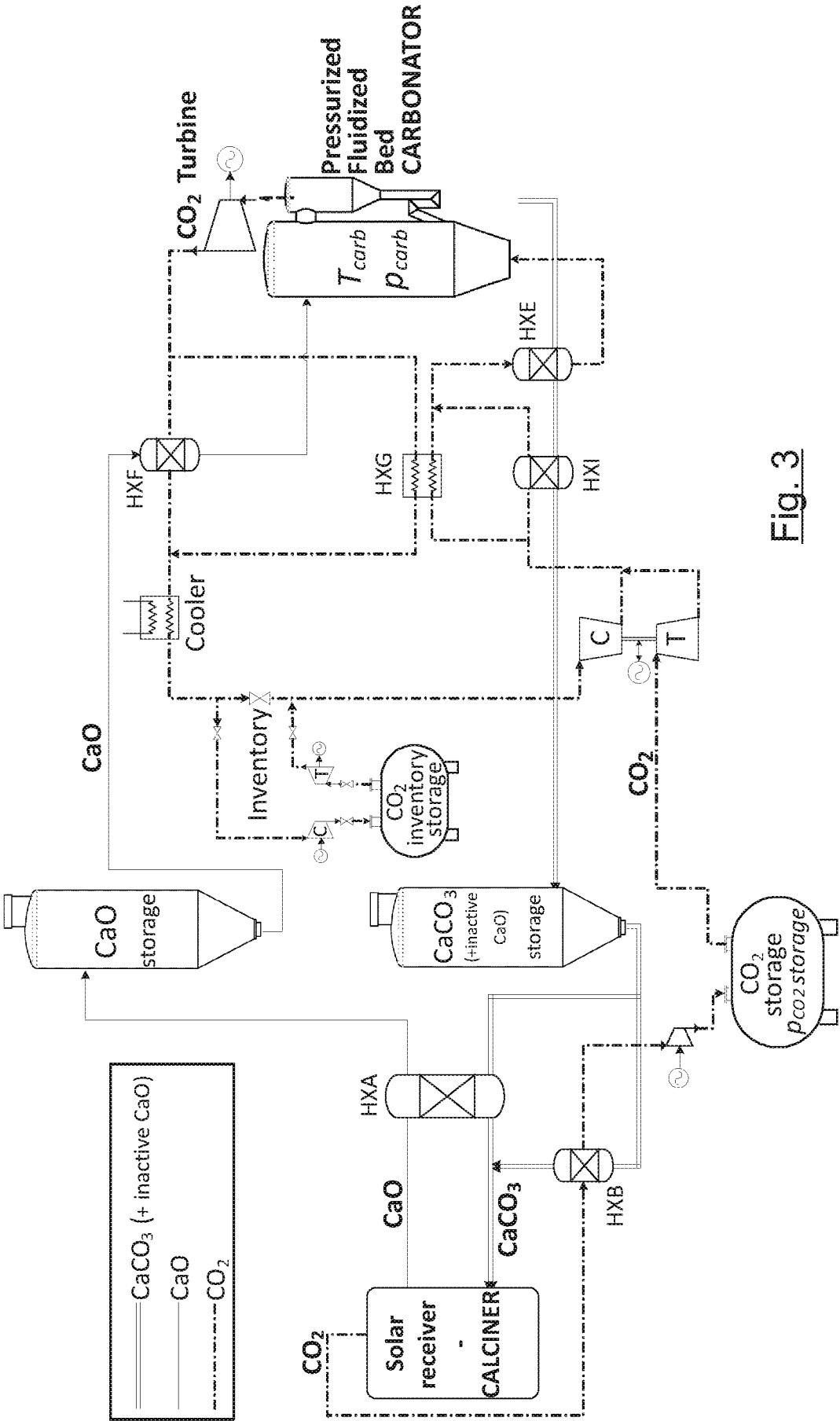


Fig. 3

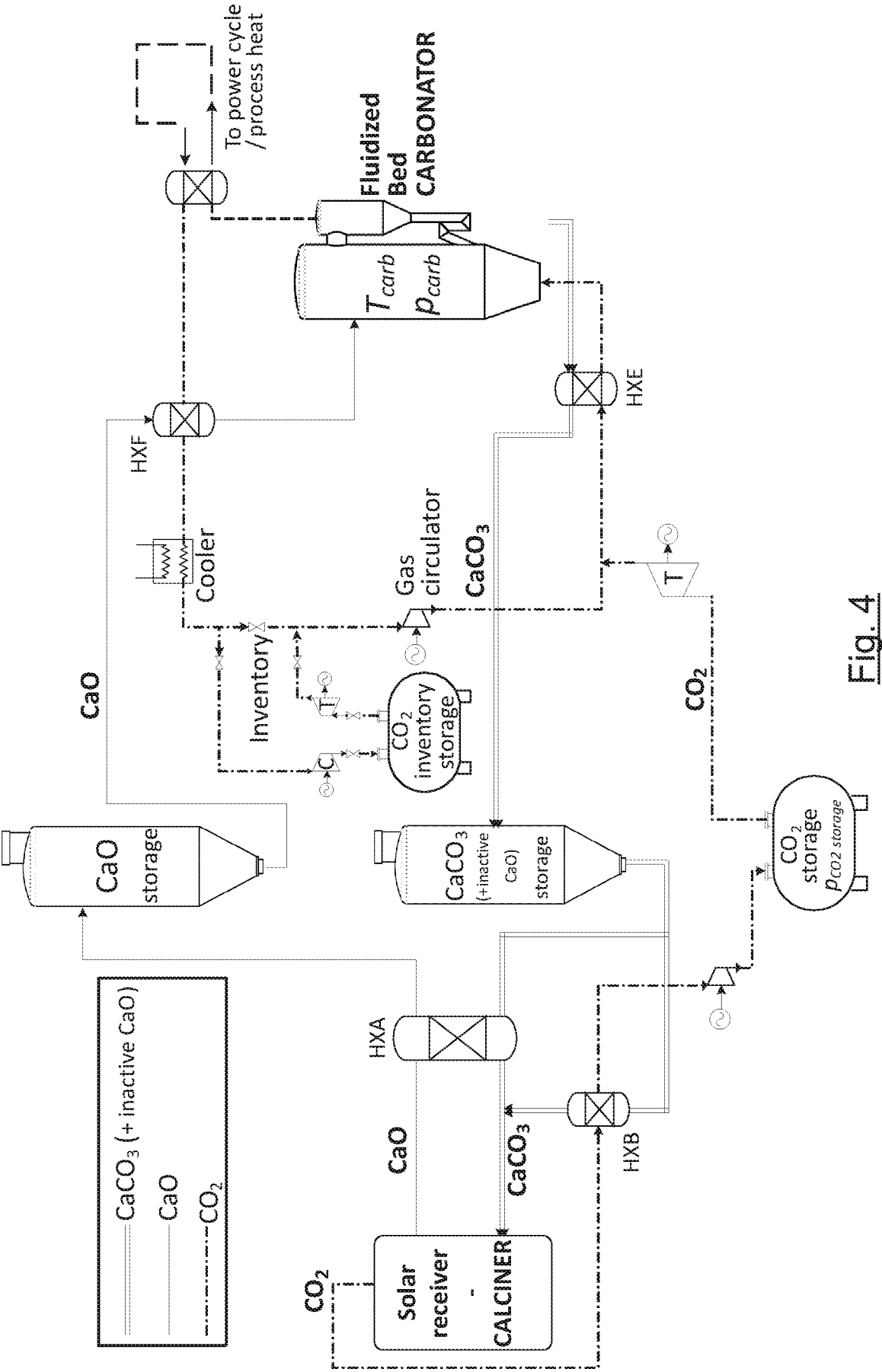


Fig. 4

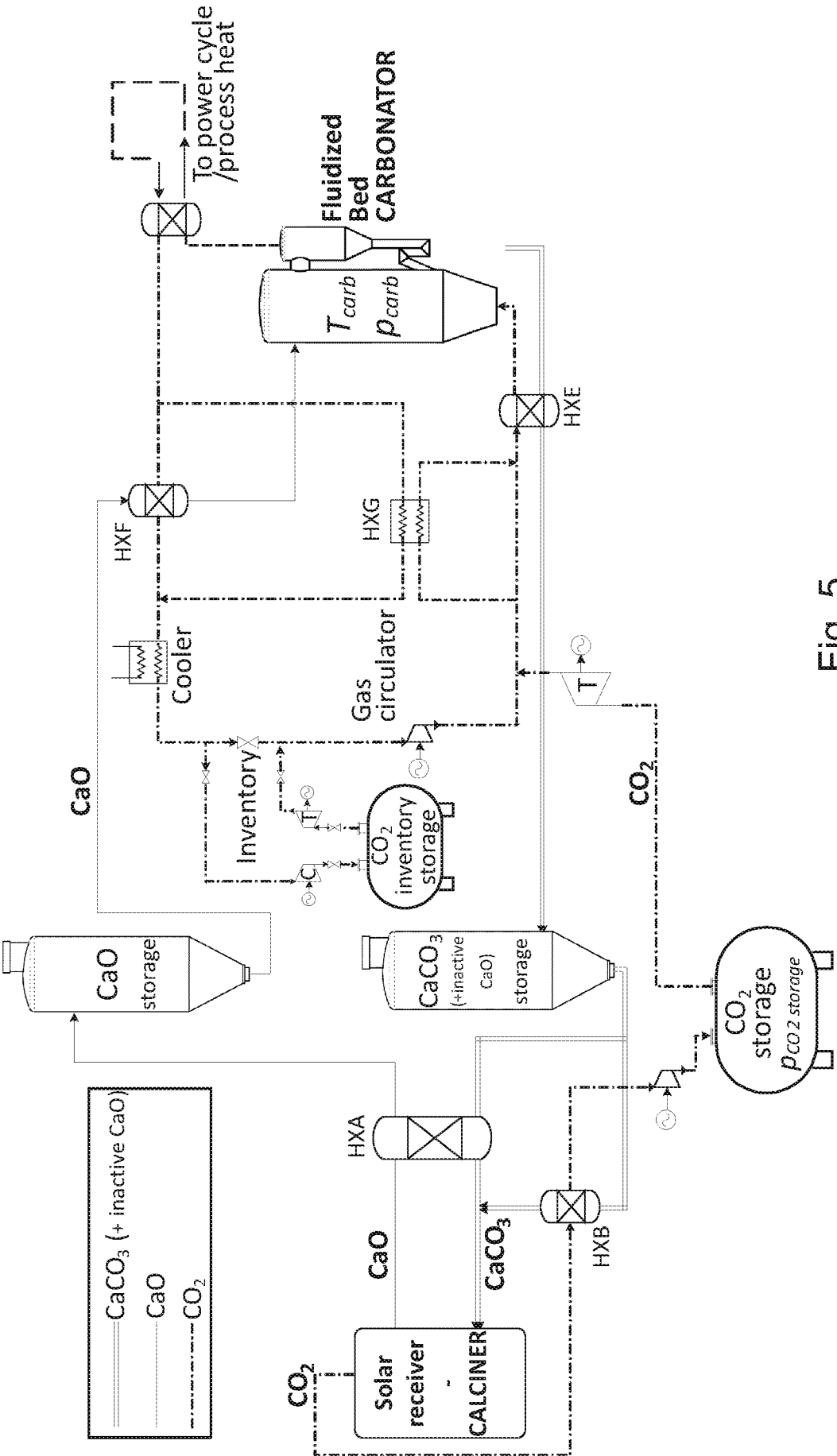


Fig. 5

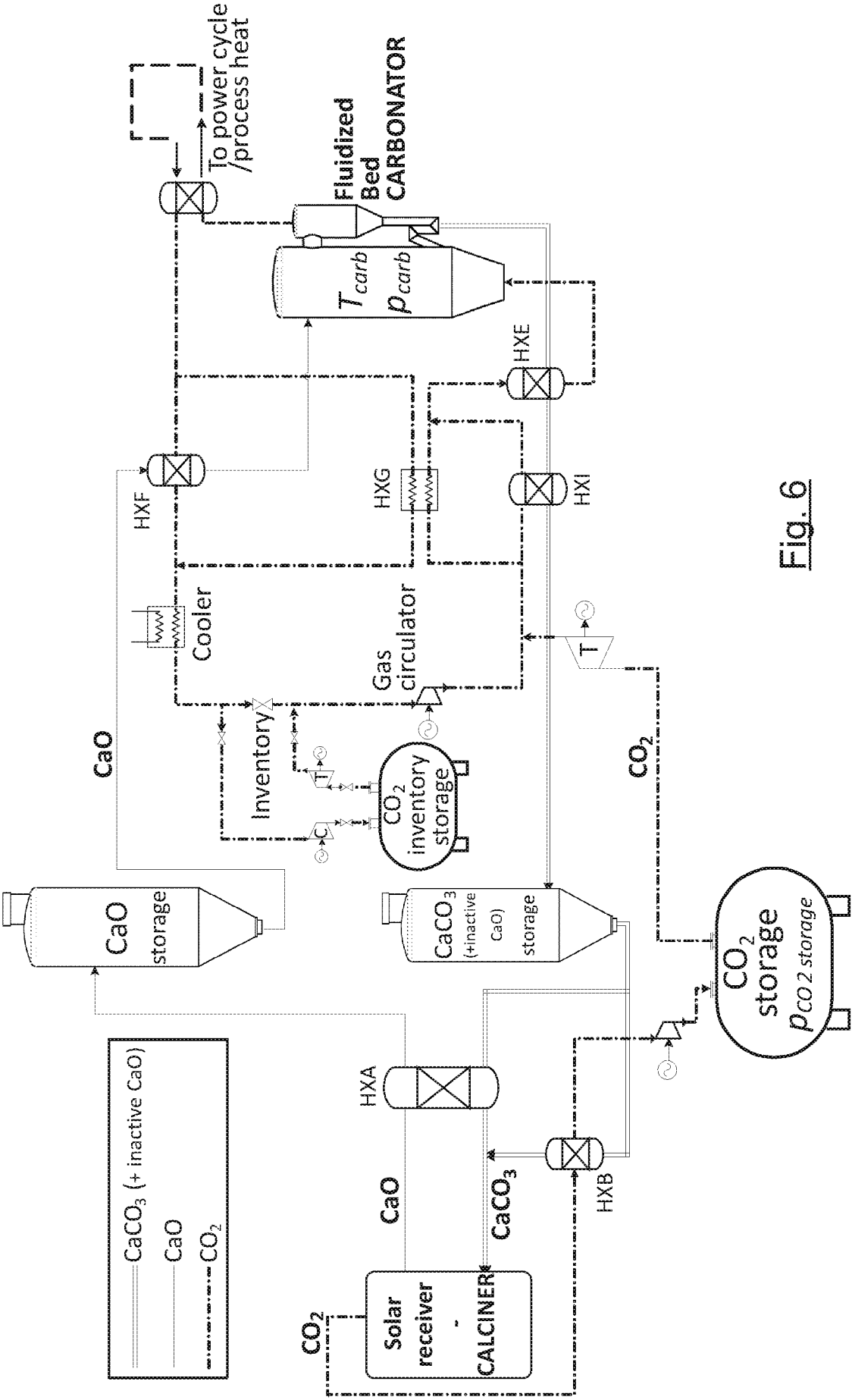


Fig. 6

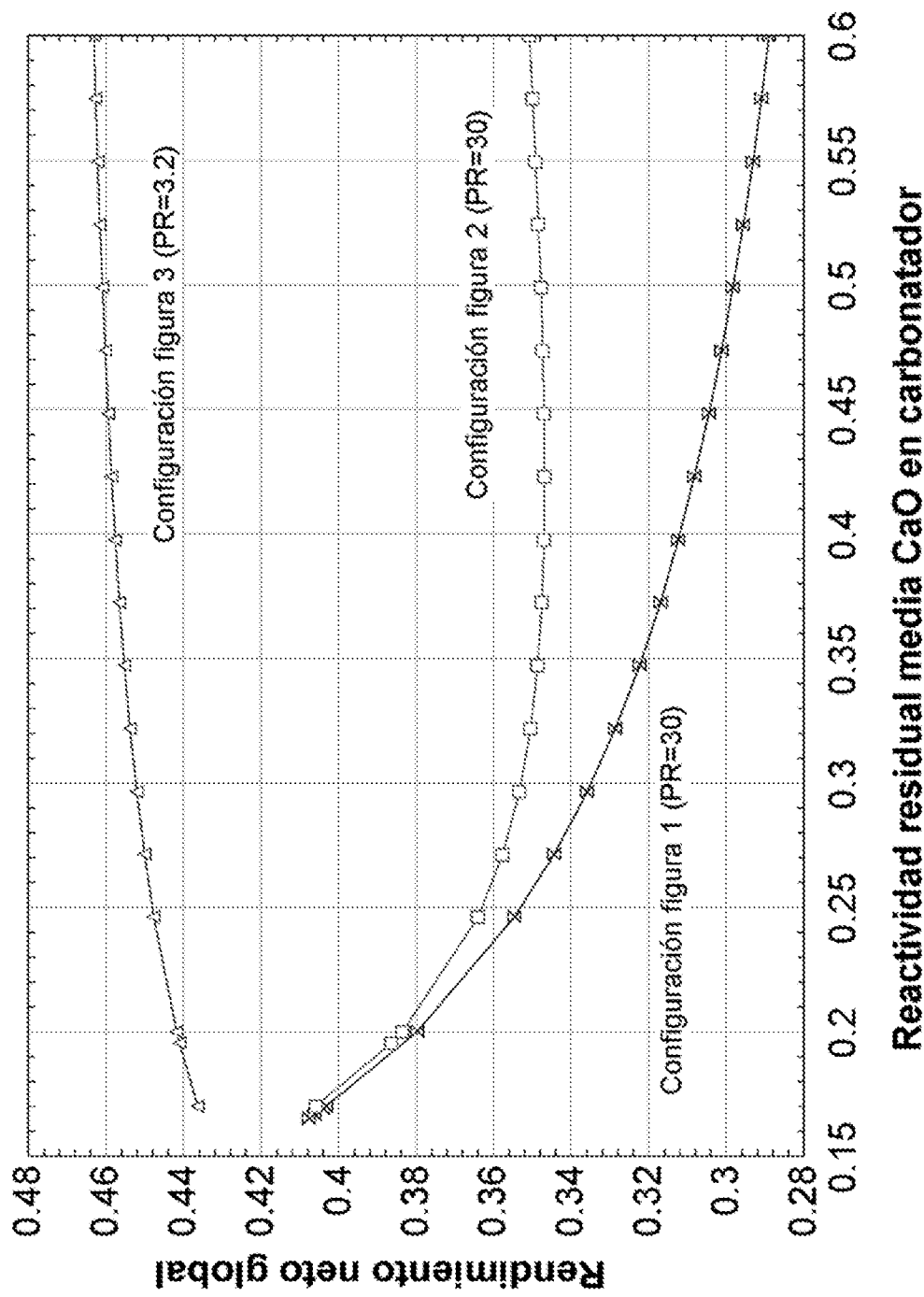


Fig. 7

8 / 9

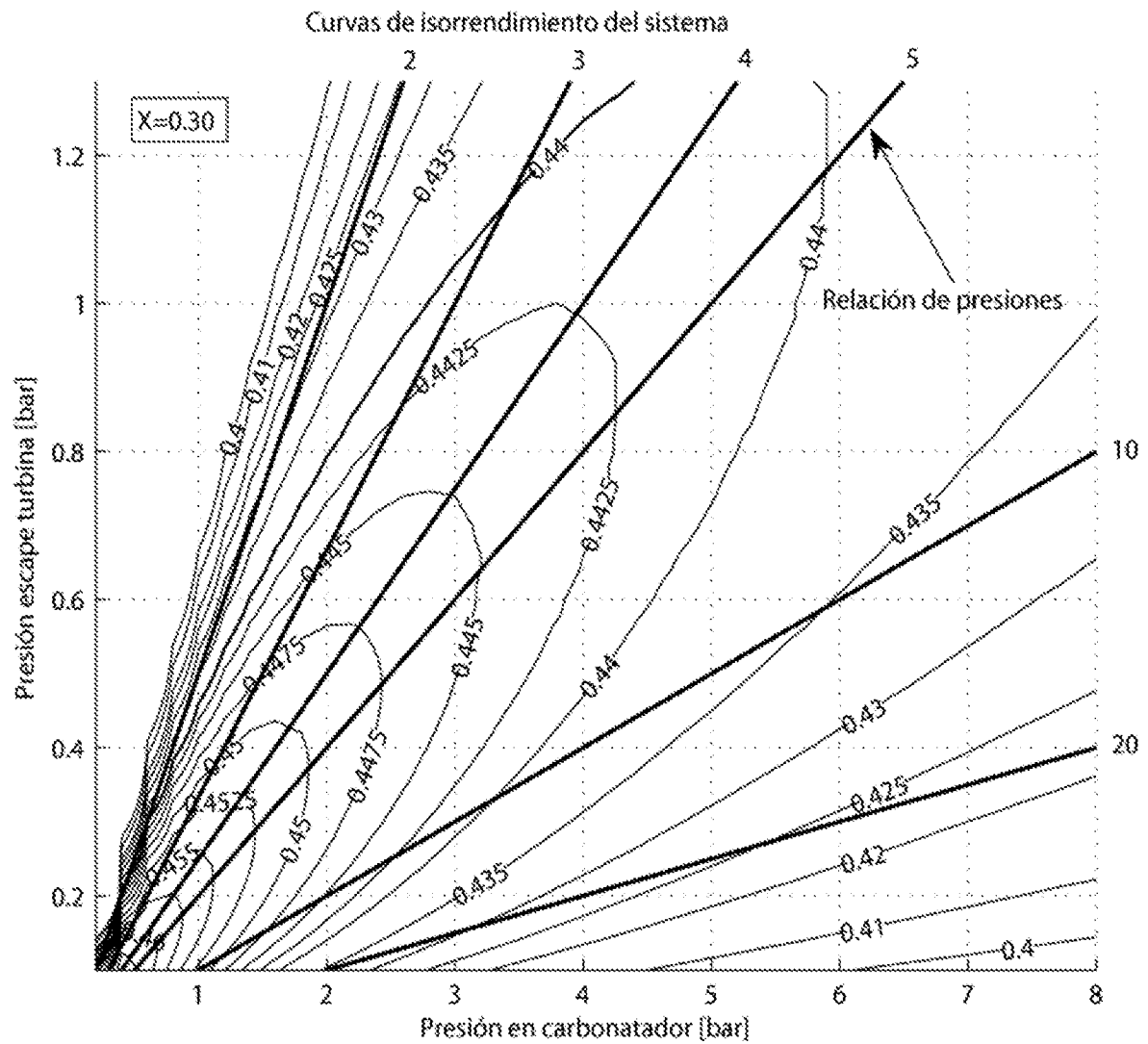


Fig. 8

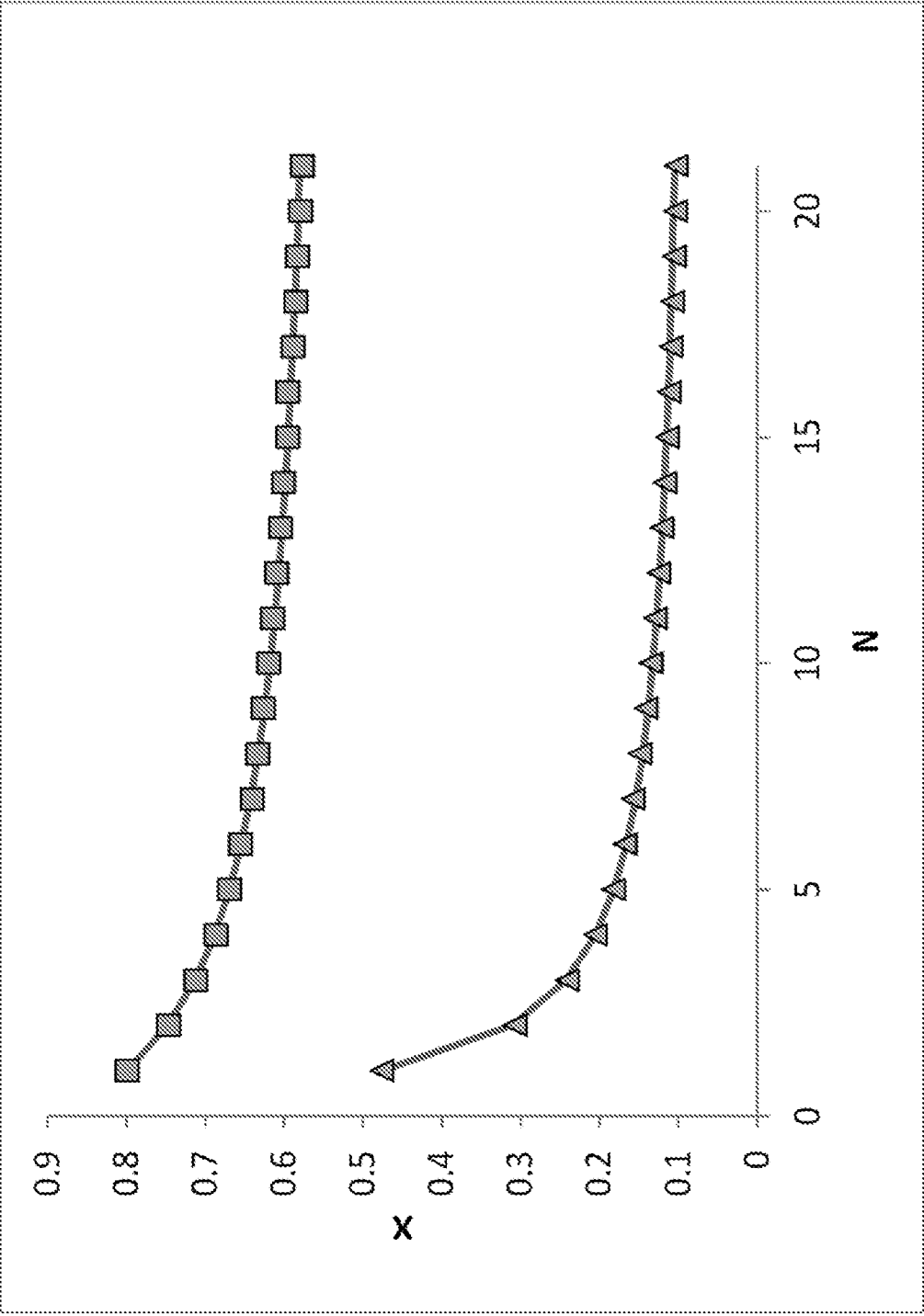


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**See extra sheet**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F02C, C01B, C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	21.6.2012, EDWARDS, S. et al "Calcium looping in solar power generation plants" Solar Energy, 2012, vol. 86, no 9, p. 2494-2503; fig. 2, punto 1.1 and 2; pág. 2501, segunda column	1-10
A	September 2012, MATTHEWS, L. et al "Thermodynamic analysis of solar thermochemical CO ₂ capture via carbonation/calcination cycle with heat recovery" Energy, 2012, vol. 45, no 1, p. 900-907; punto 1; fig. 1	1-10
A	EP 2762781 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 06/08/2014, paragraphs [1, 14, 24, 32, 34]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22/07/2016Date of mailing of the international search report
(28/07/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04Authorized officer
I. González Balseyro

Telephone No. 91 3496881

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2016/070265

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP2762781 A1	06.08.2014	ES2555034T T3	28.12.2015
-----	-----	WO2014118184 A1	07.08.2014
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070265

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F02C1/00 (2006.01)

C01B31/20 (2006.01)

C01F11/04 (2006.01)

C01F11/18 (2006.01)

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES
PCT

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Artículo 18 y Reglas 43 y 44 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario W 2016/4331	PARA CONTINUAR LA TRAMITACIÓN	ver Formulario PCT/ISA/220 y, en su caso, el punto 5 de esta hoja.
Solicitud internacional N° PCT/ES2016/070265	Fecha de presentación internacional (<i>día/mes/año</i>) 15 ABRIL 2016 (15.04.2016)	Fecha de prioridad (la más antigua) (<i>día/mes/año</i>) 29 JUNIO 2015 (29.06.2015)
Solicitante UNIVERSIDAD DE SEVILLA.		

El presente informe de búsqueda de tipo internacional, elaborado por esta Administración encargada de la búsqueda internacional, se transmite al solicitante, conforme al Artículo 18. Se remite una copia del mismo a la Oficina Internacional.

Este informe de búsqueda de tipo internacional comprende un total de 4 hojas.

☒ Se adjunta una copia de cada uno de los documentos del estado de la técnica citados en el informe.

1. Base del informe

a. En lo que se refiere al **idioma**, la búsqueda de tipo internacional se ha realizado sobre la base de :

☒ la solicitud en el idioma en el que se presentó

☐ una traducción de la solicitud al _____, que es el idioma de la traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (Reglas 12.3.a) y 23.1.b))

b. ☐ Este informe de búsqueda internacional se ha realizado teniendo en cuenta la rectificación de un error evidente autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Regla 43.6*bis*.a)).

c. ☐ En lo que se refiere a **las secuencias de nucleótidos y/o de aminoácidos** divulgadas en la solicitud internacional, véase Recuadro I.

2. ☐ **Se estima que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda** (ver Recuadro II).

3. ☐ **Falta unidad de invención** (ver Recuadro III).

4. Con respecto al **título**,

☒ el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante.

☐ el texto ha sido establecido por esta Administración con la siguiente redacción:

5. Con respecto al **resumen**,

☒ el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante.

☐ el texto (reproducido en el Recuadro IV) ha sido establecido por esta Administración de conformidad con la Regla 38.2.

El solicitante puede presentar observaciones a esta Administración en el plazo de un mes a contar desde la fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional.

6. Con respecto a los **dibujos**,

a. la figura de los **dibujos** a publicar junto con el resumen es la **Figura N° 1**

☐ propuesta por el solicitante.

☐ propuesta por esta Administración, por no haber propuesto el solicitante ninguna figura.

☒ propuesta por esta Administración, por caracterizar mejor, esta figura, la invención.

b. ☐ no debe publicarse ninguna figura.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2016/070265

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
F02C, C01B, C01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	21.6.2012, EDWARDS, S. et al "Calcium looping in solar power generation plants" Solar Energy, 2012, vol. 86, no 9, p. 2494-2503; fig. 2, punto 1.1 y 2; pág. 2501, segunda columna	1-10
A	septiembre 2012, MATTHEWS, L. et al "Thermodynamic analysis of solar thermochemical CO ₂ capture via carbonation/calcination cycle with heat recovery" Energy, 2012, vol. 45, no 1, p. 900-907; punto 1; fig. 1	1-10
A	EP 2762781 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 06/08/2014, párrafos [1, 14, 24, 32, 34]	1-10

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
22/07/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
28 de julio de 2016 (28/07/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. González Balseyro
Nº de teléfono 91 3496881

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070265

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP2762781 A1	06.08.2014	ES2555034T T3 WO2014118184 A1	28.12.2015 07.08.2014
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

F02C1/00 (2006.01)

C01B31/20 (2006.01)

C01F11/04 (2006.01)

C01F11/18 (2006.01)