

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 885 023**

51 Int. Cl.:

C09K 5/16 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2018** **PCT/AT2018/060046**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2018** **WO18148775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2018** **E 18712427 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021** **EP 3583186**

54 Título: **Proceso para almacenar energía termoquímica**

30 Prioridad:

16.02.2017 AT 582017

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

13.12.2021

73 Titular/es:

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (50.0%)
Karlsplatz 13
1040 Wien, AT y
AKADEMIE DER BILDENDEN KUENSTE WIEN
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, DANNY;
KNOLL, CHRISTIAN;
WEINBERGER, PETER;
WERNER, ANDREAS y
HARASEK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 885 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

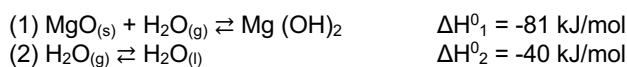
DESCRIPCIÓN

Proceso para almacenar energía termoquímica

5 La presente invención se refiere a un proceso para almacenar energía termoquímica (TCES) mediante la realización de reacciones químicas endotérmicas para almacenar energía térmica en forma de energía química mediante el uso de óxido de magnesio como medio para almacenar calor.

Técnica anterior

10 El uso del óxido de magnesio, MgO, como un medio para almacenar calor termoquímico o como la denominada bomba de calor química se conoce desde hace mucho tiempo. Por ejemplo, en "Thermal analysis of a magnesium oxide/water chemical heat pump for cogeneration", Appl. Therm. Eng. 21, 1067-1081 (2001), Kato y otros describen como almacenar energía térmica en forma de energía química y el uso alternativo de entalpías de reacción liberadas en la hidratación de óxido del magnesio a hidróxido de magnesio o la condensación del vapor de agua a agua líquida de acuerdo con la reacción de equilibrio más abajo:



20 Si, por ejemplo, se usa el calor del desecho industrial para producir agua caliente, el exceso de calor puede almacenarse mediante el uso del sistema anterior, por ejemplo, en momentos en que hay poca demanda de agua caliente, porque el calor residual desplaza el equilibrio de la ecuación de reacción (1) arriba a la izquierda y se forman MgO y vapor de agua, con lo cual el vapor de agua se condensa, parte de la cantidad de calor aplicada se recupera inmediatamente y la entalpía diferencial se almacena en forma de MgO sólido.

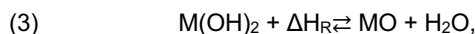
25 Sin embargo, una desventaja de este proceso es que prácticamente no es posible una conversión completa en la reacción de rehidratación de MgO a Mg(OH)₂. En algunos casos, solo se obtienen conversiones en el intervalo de 40–60 %, como se muestra mediante los ejemplos comparativos más abajo. Además, las conversiones se reducen drásticamente a medida que aumenta el número de ciclos de deshidratación y rehidratación, como los presentes inventores pudieron confirmar en sus experimentos (ver la Figura 1, la cual se discute con más detalle más abajo), lo cual es atribuible a cambios en la morfología de las partículas y la estructura cristalina en la transición de un compuesto químico a otro.

30 La inmovilización del óxido de magnesio sobre sustratos sólidos tales como zeolita, como se describe en el documento WO 2011/098228 A2, por ejemplo, no resuelve suficientemente este problema y trae las desventajas adicionales de un mayor peso y requisitos de espacio del medio para almacenar calor.

35 Al tener esto en cuenta, el problema abordado mediante la invención es el de desarrollar un proceso mejorado para almacenar energía termoquímica mediante el uso del óxido de magnesio como medio para almacenarla.

Descripción de la invención

40 La presente invención resuelve este problema al proporcionar un proceso para almacenar energía termoquímica mediante la combustión de hidróxidos de metales alcalinotérreos M para formar los óxidos correspondientes, mientras se almacena la entalpía de la reacción ΔH_R y se libera la energía por medio de la rehidratación en un momento posterior, de acuerdo con el equilibrio químico más abajo:



50 caracterizado porque un hidróxido de magnesio dopado con calcio en forma de hidróxido de calcio y magnesio $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ se usa como dicho hidróxido metálico alcalinotérreo que se convierte en un óxido de magnesio dopado con hidróxido de calcio de la fórmula $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ca}_x(\text{OH})_{2x}\text{O}_{1-x}$ mediante combustión de acuerdo con la reacción de equilibrio más abajo:



en donde la fracción molar de calcio x está en el intervalo de $0,01 < x \leq 0,3$.

60 Específicamente, los inventores encontraron sorprendentemente que, mediante el uso de hidróxido de calcio y magnesio $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ con una proporción de calcio superior a 1 % en moles y no más de 30 % en moles en lugar de hidróxido de magnesio libre de calcio como medio para almacenar de calor, puede obtenerse una mejora significativa en la conversión de la reacción de rehidratación y una disminución considerablemente menor en la conversión debido a ciclos repetidos de reacciones de deshidratación y rehidratación.

Sin desear especificar una teoría en particular, los inventores suponen que la presencia de un mayor volumen de iones calcio en posiciones individuales de iones magnesio en los cristallitos de MgO cúbicos que consiste de iones Mg^{2+} y O^2 conduce a la distorsión de la red cristalina y resulta en un acceso mejorado de iones hidróxido a los iones Mg^{2+} durante la rehidratación, y favorece tanto la absorción de moléculas de H_2O como la disociación del agua en iones H^+ y OH^- . Para comparar: El radio de iones de Mg^{2+} es 0,65 Å, y el radio de iones de Ca^{2+} es 0,97 Å, es decir, casi exactamente una vez y media mayor. Esto también ha sido confirmado mediante cálculos de química cuántica en los cuales se simuló un aumento gradual en el diámetro de los iones de magnesio en el cristal de MgO.

De acuerdo con los resultados de los inventores descritos en las modalidades más abajo, se requiere una proporción de Ca de más de 1 % en moles para hacer que este efecto sea medible. Si la proporción de calcio no se combustiona durante la deshidratación, sino que permanece como hidróxido de calcio, como resultado de lo cual los iones de Ca^{2+} dopado permanecen coordinados con iones OH^- en los cristallitos de MgO, el efecto se incrementa aún más por medio de influencias electrónicas. La razón por la que el efecto de la presente invención apenas puede observarse con una proporción de calcio del 30 % en moles, y no puede observarse en absoluto con una proporción de calcio del 40 % en moles, puede ser que, con proporciones de calcio de aproximadamente el 30 % en moles, el $Ca(OH)_2$ eventualmente se separa parcialmente, lo cual forma una segunda fase sólida, de manera que obviamente no pueden producirse hidróxidos de calcio y magnesio mezclados con una proporción de Ca x de 0,4 o más.

Con el objetivo de evitar confusiones, conviene recalcar de nuevo que los hidróxidos de calcio y magnesio usados de acuerdo con la presente invención no son mezclas físicas de $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$, sino compuestos de la fórmula $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$. Sería imposible lograr los efectos antes mencionados con mezclas físicas, lo cual se confirma mediante los resultados obtenidos con 30 y 40 % en moles de calcio.

En modalidades preferidas, la fracción molar de calcio x en hidróxido de calcio y magnesio $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$ está por lo tanto en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,2$, y con mayor preferencia en el intervalo de $0,075 \leq x \leq 0,175$, lo cual significa que el grado de dopaje de calcio está preferentemente en el intervalo de 5 a 20 % en moles, y con mayor preferencia en el intervalo de 7,5 a 17,5 % en moles. La proporción de calcio es particularmente preferente de aproximadamente 10 % en moles, porque con esto se obtienen los mejores resultados, como se verá claramente a partir de las modalidades más abajo.

El hidróxido de calcio y magnesio se combustiona preferentemente a una temperatura $T < 450^\circ C$ de acuerdo con la presente invención, porque a temperaturas más altas el hidróxido de calcio también se deshidrata y puede resultar en una sinterización notable del óxido de magnesio, lo que reduce significativamente la superficie específica del óxido de magnesio y, por tanto, hace que la rehidratación sea considerablemente más difícil o incluso imposible. Dicha combustión se realiza aún con mayor preferencia a un intervalo de temperatura T que varía de $350^\circ C$ a $400^\circ C$, ya que a temperaturas por debajo de $350^\circ C$ la deshidratación es lenta y no es económica. La temperatura de combustión es en particular de aproximadamente $375^\circ C$, lo cual es un compromiso entre una reacción de deshidratación suficientemente rápida y el consumo de energía y evita por completo la sinterización del óxido de magnesio, lo cual a menudo comienza a aproximadamente $400^\circ C$.

Si el hidróxido de calcio y magnesio para combustionar no se introduce en un horno que se ha precalentado a la temperatura de combustión deseada, como es preferente de acuerdo con la presente invención, sino que se calienta a partir de la temperatura ambiente a una temperatura preferida T por debajo de $400^\circ C$, la velocidad de calentamiento no debe superar los 5 K/min para evitar el sobrecalentamiento (por ejemplo, local) de la sal.

De acuerdo con la presente invención, la combustión a la temperatura antes mencionada se lleva a cabo preferentemente durante un período de tiempo de varias horas, con mayor preferencia al menos 2 horas, particularmente preferente aproximadamente 4 horas, con el objetivo de permitir la conversión más completa posible.

Aunque la rehidratación del óxido de magnesio dopado con hidróxido de calcio de la fórmula $Mg_{(1-x)}Ca_x(OH)_{2x}O_{1-x}$ también puede realizarse con agua líquida, esto no es preferente de acuerdo con la presente invención porque hace que los poros en la superficie del material para almacenar calor se cierren, lo cual reduce drásticamente la conversión por unidad de tiempo. Por lo tanto, la rehidratación se lleva a cabo preferentemente por medio de la reacción con aire saturado con vapor de agua o con vapor de agua, solo o en combinación con un gas portador, y de manera particularmente preferente con vapor de agua sustancialmente puro, ya que (como máximo) altas proporciones de vapor de agua en el gas de reacción aumenta la velocidad de reacción. Debe entenderse que vapor de agua sustancialmente puro significa vapor de agua que puede contener una proporción baja de no más del 5 % en vol. de gas extraño, por ejemplo, uno o más gases portadores tales como nitrógeno, helio u otros gases nobles. Los gases portadores a menudo se añaden para mejorar la fluidez a través de líneas o reactores. La proporción de gases extraños en el vapor de agua sustancialmente puro de acuerdo con la presente invención es preferentemente no más del 3 % en vol., en particular no más del 1 % en vol.

Breve descripción de las figuras

La presente invención se describirá con más detalle más abajo mediante el uso de ejemplos no limitativos y con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales

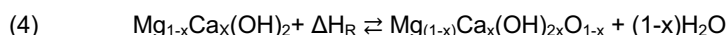
La Figura 1 muestra las conversiones de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disponible comercialmente en una pluralidad de ciclos de deshidratación y rehidratación.

La Figura 2 muestra las conversiones de hidróxidos de magnesio de la fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ dopado con cantidades variables de Ca después de un ciclo de deshidratación y rehidratación.

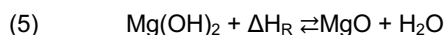
La Figura 3 muestra las conversiones de dos hidróxidos de magnesio dopados con Ca de acuerdo con la presente invención en una pluralidad de ciclos de deshidratación y rehidratación.

Ejemplos

En el curso de sus experimentos, los inventores produjeron hidróxidos de magnesio dopados con calcio y compararon su comportamiento durante uno o más ciclos de deshidratación y rehidratación de acuerdo con la ecuación (4)



tanto con el hidróxido de magnesio sin dopar recién preparado como con el disponible comercialmente, en ciclos de acuerdo con la ecuación (5):



Sigma Aldrich proporcionó el hidróxido de magnesio disponible comercialmente y se usó sin alteración.

Ejemplo de síntesis 1

Producción de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Se añadió un equivalente estequiométrico de NaOH a una solución saturada de cloruro de magnesio hidratado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada libre de CO_2 mientras se agita. El sedimento formado espontáneamente que consiste de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C hasta peso constante.

Ejemplo de síntesis 2

Producción de hidróxidos de calcio y magnesio de la fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$

Hidróxidos de magnesio dopados con calcio de la fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ se produjeron y secaron de una manera similar al ejemplo anterior de síntesis 1 mediante precipitación a partir de soluciones mixtas de cloruro de magnesio y las cantidades molares correspondientes de cloruro de calcio, las cuales corresponden a valores para x de entre 0,01 y 0,40, en agua destilada libre de CO_2 mediante la adición de NaOH. De esta forma, se obtuvieron doce hidróxidos de calcio y magnesio diferentes con una proporción de calcio de 1 %, 2,5 %, 5 %, 6,25 %, 7,5 %, 10 %, 12,5 %, 15 %, 17,5 %, 20 %, 30 % y 40 %, cada uno en % en moles.

Ejemplos comparativos 1 a 3-ciclos con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sin dopar

Con el objetivo de determinar la reactividad, el hidróxido de magnesio se combustión y se rehidrató en cada caso, con las conversiones monitoreadas y registradas in situ mediante difracción de rayos X. Con este propósito, las reacciones de deshidratación y rehidratación se sometieron a uno o más ciclos de deshidratación y rehidratación en una cámara de reacción XRD con calentamiento controlado por ordenador. Ya que las pruebas anteriores de los inventores (ver Müller y otros, "In-situ rehydration of MgO obtained by low temperature calcination", ChemSusChem 2017; artículo en preparación) a temperaturas entre 350 °C y 450 °C mostraron que la conversión apenas podría observarse a 350 °C durante varias horas, mientras que por encima de 400 °C y especialmente a 450 °C hubo sinterización del óxido de magnesio, y que la deshidratación puede completarse a 375 °C con un control de reacción adecuado, aquí la combustión para formar un óxido se llevó a cabo a una temperatura de 375 °C durante 4 horas.

La rehidratación se llevó a cabo con vapor de agua sobre la base de observaciones anteriores que mostraron que la reacción con agua líquida cierra los poros de la superficie del óxido de magnesio.

Ejemplo comparativo 1

Con este propósito, primero se llevaron a cabo pruebas con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comercial, el cual se combustión primero a 375 °C y luego se puso en contacto con aire húmedo o helio húmedo como gas portador a una temperatura de muestra de 50 °C. El gas portador se saturó con vapor de agua a más de 80 % de humedad relativa mediante el uso de un humidificador. Sin embargo, en ambos casos, solo pudo observarse conversiones mínimas a hidróxido, incluso después de 3 horas.

Ejemplo comparativo 2

Luego, se produjo vapor de agua en un generador de vapor y se mezcló con una pequeña proporción de helio como gas portador, el cual se usó para una mejor fluidez a través del aparato de prueba, en una relación de 1,24 L/min de vapor por 0,4 L/min de helio, introducido en la cámara de reacción y se convierte con el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comercial, combustionado de una manera similar al ejemplo comparativo 1, a una temperatura de muestra de 50 °C. Este ciclo de deshidratación y rehidratación se repitió varias veces. La Figura 1 muestra las conversiones de las reacciones de rehidratación de cada uno de un total de 6 ciclos durante un tiempo de reacción de 130 minutos registrado mediante XRD.

Puede verse a partir del gráfico que la conversión de la rehidratación en el primer ciclo fue solo aproximadamente de 40 % y disminuyó aún más con la deshidratación y la rehidratación renovadas. En el sexto ciclo, solo se obtuvo alrededor de 5 % de conversión.

Ejemplo comparativo 3

De manera similar al ejemplo comparativo 2, en lugar del hidróxido de magnesio comercial, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ producido en el ejemplo de síntesis 1 se sometió a un ciclo de deshidratación y rehidratación, lo que permitió detectar una conversión de aproximadamente el 55 %. Este resultado se representa en la Figura 2 como "0 % Ca".

Ejemplos 1 a 10, ejemplos comparativos 4 y 5 – ciclos con $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ sin dopar

De manera similar al ejemplo comparativo 3, los doce hidróxidos de magnesio dopados con Ca de la fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$ producidos en el ejemplo de síntesis 2 se sometieron a un ciclo de deshidratación y rehidratación, cuyos resultados se muestran en la Figura 2 de la misma forma que los del ejemplo comparativo 3.

Puede verse claramente en la Figura 2 que, en comparación con la conversión de aproximadamente el 55 % obtenida en el ejemplo comparativo 3 con 0 % en moles de calcio, la del ejemplo comparativo 4 con 1 % en moles de dopaje con Ca fue incluso menor, específicamente alrededor de 50 %. La mejora, específicamente, hasta aproximadamente el 65 %, solo pudo observarse con una proporción de Ca de 2,5 % en moles (ejemplo 1). Las conversiones luego aumentaron continuamente a medida que aumentaba el dopaje de calcio, específicamente a aproximadamente 70 % a 5 % en moles de calcio (ejemplo 2), a justo más abajo de 75 % a 6,25 % en moles (ejemplo 3), a justo más abajo de 85 % a 7,5 % en moles (ejemplo 4), y hasta casi 100 % a 10 % en moles (ejemplo 5). Sin embargo, con proporciones aún más altas de calcio, las conversiones disminuyeron nuevamente, específicamente a valores continuamente decrecientes entre 85 % y 80 % a 12,5, 15 y 17 % en moles de calcio (ejemplos 6, 7 y 8), los cuales correspondían aproximadamente a la conversión a 7,5 % en moles en el ejemplo 4, y luego a alrededor de 70 % tanto a 20 % en moles (ejemplo 9) como a 30 % en moles de calcio (ejemplo 10), que correspondía aproximadamente a la conversión de 5 % en moles en el ejemplo 2, y finalmente a solo 50 % a 40 % en moles de calcio (ejemplo comparativo 5). La separación parcial de los cristallitos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes mencionada puede atribuirse a proporciones de Ca de aproximadamente 30 % en moles. La mejora de la conversión de los ejemplos de acuerdo con la invención con proporciones de Ca en el intervalo de 2,5 a 30 % en moles es, sin embargo significativa, y es particularmente sorprendente la conversión casi cuantitativa al 10 % en moles de calcio.

Ejemplos 11 y 12 – ciclos repetidos de $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_2$

Debido a los resultados anteriores, se llevaron a cabo más experimentos con las sales de los ejemplos 4 y 5, los cuales funcionaron muy bien. Los hidróxidos mixtos con proporciones de calcio de 7,5 al 10 % en moles se sometieron a varios ciclos de deshidratación y rehidratación en cada caso y se registraron las conversiones obtenidas. Los resultados se muestran en la Figura 3.

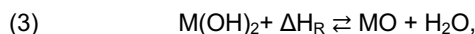
En los primeros ciclos, los resultados obtenidos en los dos ejemplos anteriores se confirmaron sustancialmente, ya que el hidróxido de calcio y magnesio con una proporción de Ca de 7,5 % en moles resultó nuevamente en una conversión de más de 80 % (ejemplo 11), y en casi el 100 % de conversión con 10 % en moles de calcio (ejemplo 12).

También está claro en la Figura 3, sin embargo, que el deterioro de la conversión a medida que aumenta el número de ciclos fue significativamente menor que el observado con hidróxido de magnesio sin dopar disponible comercialmente. Mientras que el 6^{to} ciclo resultó en alrededor de un 35 por ciento menos de conversión que el primer ciclo (5 % en lugar de 40 %), la reducción en la conversión en el ejemplo 11 fue solo aproximadamente del 15 por ciento, y solo el 10 por ciento en el ejemplo 12 (aunque en este caso solo se midieron 5 ciclos).

Los ejemplos anteriores de la presente invención muestran por tanto que el uso de acuerdo con la invención de hidróxido de magnesio dopado con calcio como medio para almacenar calor es significativamente superior en comparación con la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para almacenar energía termoquímica mediante la combustión de hidróxidos de metales alcalinotérreos M en los óxidos correspondientes mientras se almacena la entalpía de reacción ΔH_R y liberar la energía por medio de la rehidratación en un momento posterior, de acuerdo con el equilibrio químico más abajo:



caracterizado porque un hidróxido de magnesio dopado con calcio en forma de hidróxido de calcio y magnesio $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$ se usa como dicho hidróxido metálico alcalinotérreo que se convierte en un óxido de magnesio dopado con hidróxido de calcio de la fórmula $Mg_{(1-x)}Ca_x(OH)_{2x}O_{1-x}$ mediante combustión de acuerdo con la reacción de equilibrio más abajo:



en donde la fracción molar de calcio, x, está en el intervalo de $0,01 < x \leq 0,3$.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción molar de calcio, x, en dicho hidróxido de calcio y magnesio $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$ está en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,2$.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la fracción molar de calcio, x, en dicho hidróxido de calcio y magnesio $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$ está en el intervalo de $0,075 \leq x \leq 0,175$.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la fracción molar de calcio, x, en dicho hidróxido de calcio y magnesio $Mg_{1-x}Ca_x(OH)_2$ es aproximadamente 0,1.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicha combustión del hidróxido de calcio y magnesio se realiza a una temperatura $T < 450^\circ C$.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** dicha combustión se realiza a un intervalo de temperatura T que varía de $350^\circ C$ a $400^\circ C$.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicha combustión se realiza a una temperatura T de aproximadamente $375^\circ C$.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicha combustión se realiza durante un período de tiempo de aproximadamente 4 horas.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dicha rehidratación del óxido de magnesio dopado con hidróxido de calcio de la fórmula $Mg_{(1-x)}Ca_x(OH)_{2x}O_{1-x}$ se lleva a cabo mediante su reacción con aire saturado con vapor de agua o con vapor de agua sustancialmente puro.

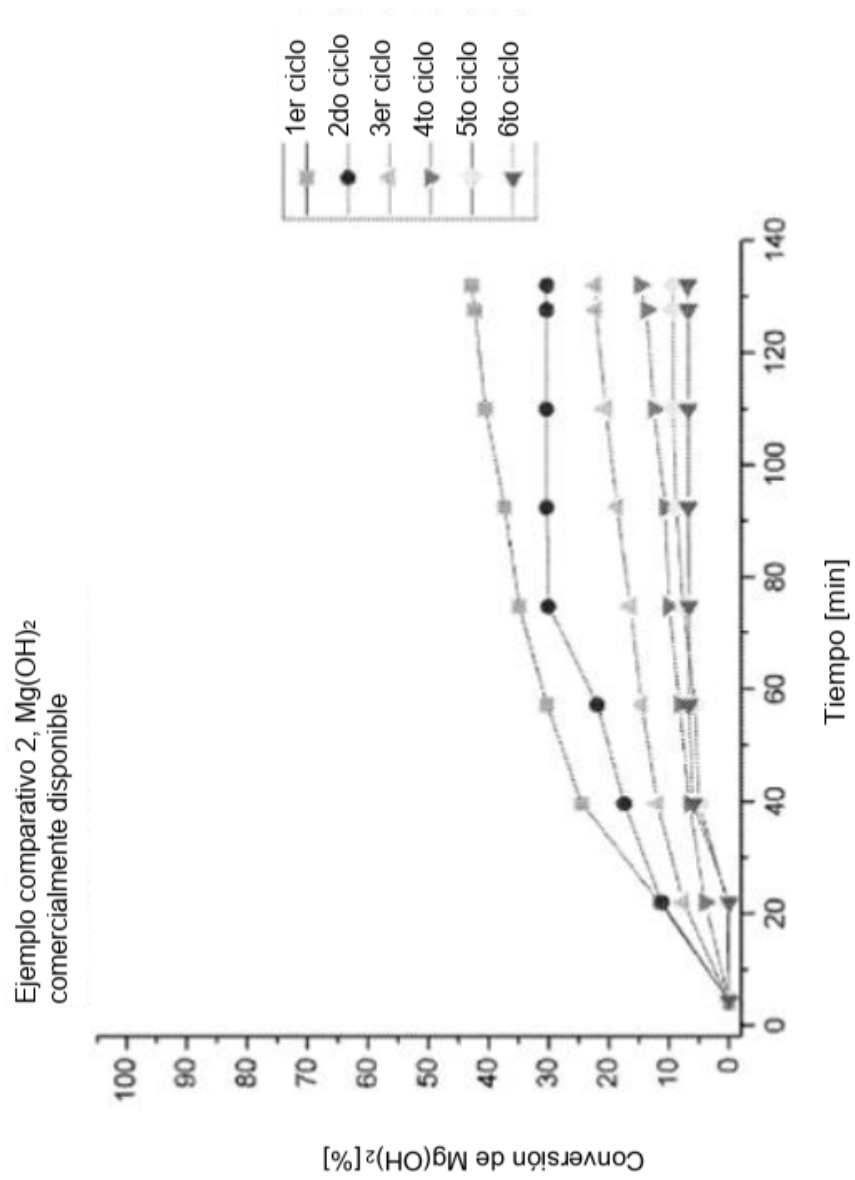


Figura 1

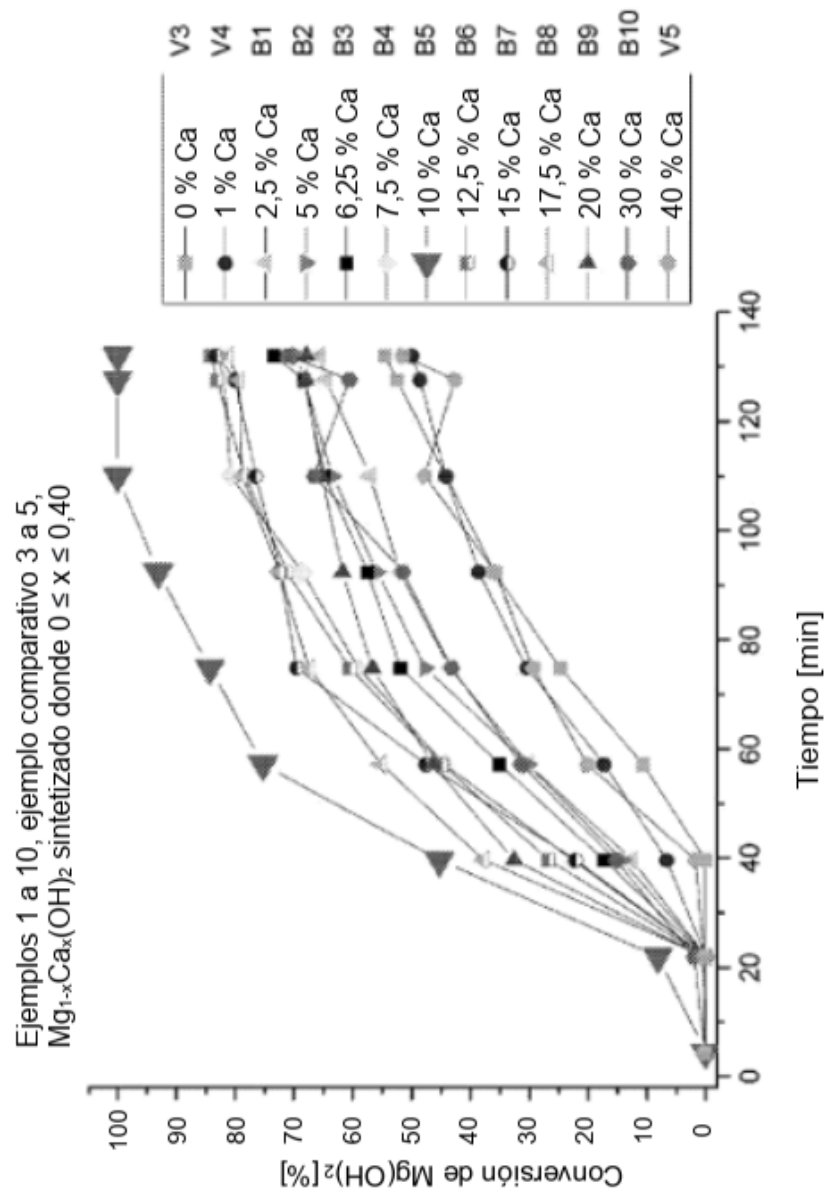


Figura 2

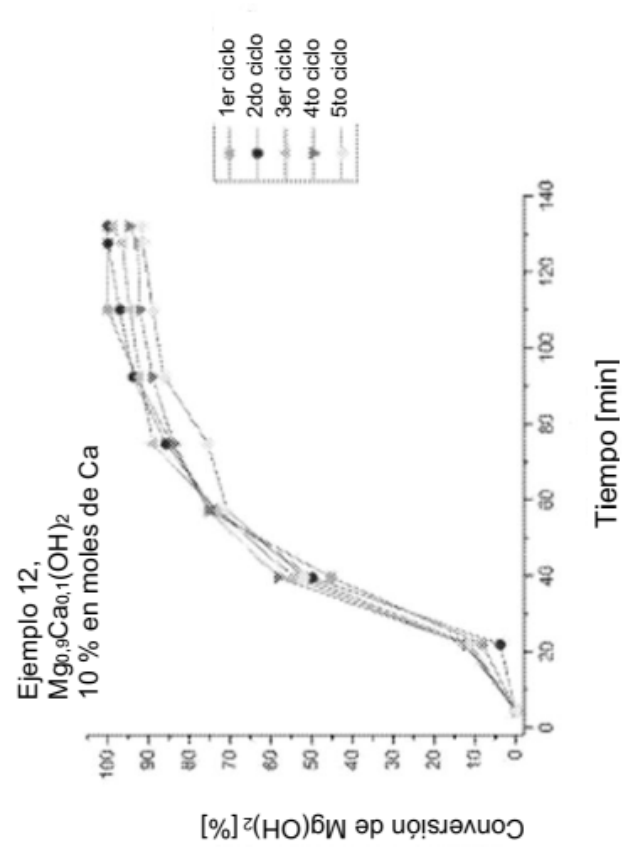


Figura 3b

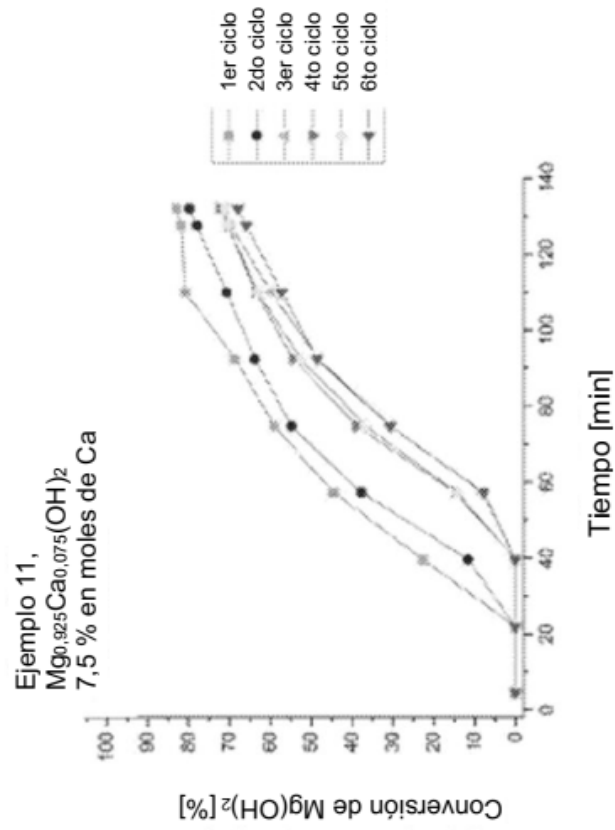


Figura 3a

Figura 3