(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 822 087**

(51) Int. CI.:

B01J 8/06 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B22F 9/30 (2006.01)
C01B 3/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2017 PCT/EP2017/075804**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18073049**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2017 E 17780764 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3525925**

(54) Título: **Un sistema de reactor termoquímico para un proceso cíclico de oscilación de la temperatura con recuperación de calor integrada y un método de funcionamiento del mismo**

(30) Prioridad:

17.10.2016 EP 16194074

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2021

(73) Titular/es:

ETH ZURICH (100.0%)
Raemistrasse 101/ETH Transfer
8092 Zurich, CH

(72) Inventor/es:

STEINFELD, ALDO;
FURLER, PHILIPP;
HASELBACHER, ANDREAS y
GEISSBÜHLER, LUKAS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Un sistema de reactor termoquímico para un proceso cíclico de oscilación de la temperatura con recuperación de calor integrada y un método de funcionamiento del mismo

La presente invención se refiere a un sistema de reactor termoquímico de acuerdo con la reivindicación 1 y a un método para hacer funcionar el mismo de acuerdo con la reivindicación 18.

Descripción

Los procesos técnicos que se desarrollan a diferentes niveles de temperatura son muy frecuentes. De este modo, una etapa del proceso tiene lugar a una temperatura más alta y otra etapa del proceso tiene lugar a una temperatura más baja. La mayoría de estos procesos se refieren a reacciones químicas que requieren un material catalítico o reactivo.

Estos procesos también pueden describirse como procesos cíclicos de variación de temperatura como un proceso de múltiples etapas que implica reacciones endotérmicas/exotérmicas reversibles que se desarrollan a diferentes temperaturas.

Esta categoría de procesos comprende procesos de reducción-oxidación en el área de producción de combustibles alternativos (producción de gas de síntesis e hidrocarburos) y separación de oxígeno o también procesos de adsorción-desorción para separar dióxido de carbono y agua del aire y procesos de carbonatación-descarbonatación para separar dióxido de carbono del aire u otros gases. El documento EP-A-2 520 361 desvela un reactor termoquímico usando partículas en una configuración móvil.

Síntesis de gas de síntesis e hidrocarburos a partir de agua y dióxido de carbono

La producción de combustibles alternativos a partir de energías renovables es cada vez más importante. Dos fuentes renovables abundantes y ampliamente disponibles son el agua H_2O y el dióxido de carbono CO_2. Ambos gases se pueden convertir en monóxido de carbono CO e hidrógeno H_2 (también conocido como gas de síntesis) e hidrocarburos, tales como metano CH_4 que, a su vez, se pueden utilizar para la síntesis de otras sustancias químicas valiosas.

El uso de energía solar como fuente de energía para la conversión de H_2O y CO_2 es aplicable y ecológico. Por tanto, en el pasado se han desarrollado procesos termoquímicos solares para la producción de combustibles líquidos a partir de energías renovables, H_2O y CO_2. Esta conversión de energía solar intermitente en combustible químico ofrece almacenamiento a largo plazo y transporte de largo alcance de energía solar.

La ruta termoquímica solar se basa con mayor frecuencia en un ciclo de reducción-oxidación (redox) de dos etapas que utiliza un óxido metálico como intermedio. En la etapa de reducción endotérmica, el óxido metálico se reduce a temperatura T_{red} utilizando radiación solar concentrada como fuente de calor del proceso a alta temperatura:

$$\mathrm{MO_x} \rightarrow \mathrm{MO_{x-\delta}} + \frac{\delta}{2}\mathrm{O_2}$$

donde δ es la no estequiometría de oxígeno. En la etapa de oxidación exotérmica, el óxido metálico se oxida a una temperatura $T_{ox} \leq T_{red}$ con H_2O y CO_2 para producir gas de síntesis, una mezcla de H_2 y CO:

$$Mo_{x-\delta} + \delta H_2O \rightarrow MO_x + \delta H_2$$

$$Mo_{x-\delta} + \delta CO_2 \rightarrow MO_x + \delta CO$$

El gas de síntesis se puede convertir en combustibles líquidos y gaseosos, por ejemplo, diésel, queroseno, gasolina, metanol y metano y otros combustibles de hidrocarburos, usando, por ejemplo, la síntesis de Fischer-Tropsch bien establecida y otros procesos de gas a líquido. Actualmente, la ceria se considera el material redox de referencia para la producción de combustibles termoquímicos solares debido a su estabilidad morfológica y su rápida cinética. Normalmente para la ceria, T_{red} -1500 ºC y T_{ox} - 800 ºC.

El indicador más importante de la viabilidad técnica y económica del proceso es la eficiencia de conversión de energía solar a combustible del ciclo redox de dos etapas, definida como:

$$\eta_{\text{solar}-\text{a combustible}} = \frac{\mathrm{HHV_{H_2}} n_{\mathrm{H_2}} + \mathrm{HHV_{co}} n_{\mathrm{co}}}{Q_{\text{solar}} + Q_{\text{penalizaciones}}}$$

donde HHV es el poder calorífico más alto del gas producto, n es el número de moles producidos, Q_{solar} es la entrada de energía solar y $Q_{penalizaciones}$ es cualquier energía adicional requerida, tal como para trabajos de bombeo como para separación de gases.

Para evaluar las eficiencias potenciales del proceso, se pueden aplicar análisis termodinámicos. Las eficiencias teóricas máximas de la ceria pura en δ = 0,1 para 0 %, 50 % y 100 % de recuperación de calor, son del 20 %, 30 % y 60 %, respectivamente. Es conceptualmente interesante desacoplar las entalpías de reacción del calor reciclable para comprender cuáles son los límites termodinámicos finales del proceso. La comparación de los ciclos de variación de presión pura (isotérmicos) con los ciclos combinados de variación de presión y temperatura mostró que las eficiencias máximas están limitadas considerablemente con el ciclo isotérmico, independientemente del material redox. Esto se debe a las concentraciones de producto-gas termodinámicamente limitadas durante la oxidación.

En experimentos se ha demostrado que los ciclos con variaciones combinadas de presión y temperatura conducen a las eficiencias más altas: la máxima eficiencia demostrada se obtuvo con un reactor solar de 4 kW_{th} a escala de laboratorio que utiliza ceria como material redox y da lugar a una $\eta_{\text{solar a combustible}}$> 5 %. En estos ciclos experimentales solares, T_{red} -1500 ºC y T_{ox} - 800 ºC, y la presión total durante la reducción fue p_{tot} = 1 kPa (10 mbar).

Para que la producción de combustible sea económicamente viable, son necesarias eficiencias más altas. Se identificaron las principales mejoras requeridas para alcanzar mayores eficiencias con el diseño del reactor solar (Marxer et al., Energy & Fuels, Vol. 29, pág. 3241-3250, 2015):

- Recuperación del calor sensible del material redox entre las temperaturas de reducción y oxidación;
- Recuperación del calor sensible transportado por los gases calientes que salen del reactor;
- Reducción de las pérdidas por rerradiación a través de la abertura del reactor;
- Reducción de las pérdidas de calor por conducción a través del aislamiento térmico del reactor.

Las pérdidas por conducción a través del aislamiento generalmente disminuyen al aumentar el tamaño del reactor a medida que disminuye la relación área-volumen y, por lo tanto, son menos importantes para los reactores a escala piloto e industrial. Las pérdidas por rerradiación pueden reducirse en cierta medida mediante relaciones de concentración solar más altas o temperaturas de funcionamiento más bajas, donde el primero depende principalmente del diseño óptico solar y el segundo depende principalmente de las propiedades de reacción del material redox.

Por otro lado, la recuperación de calor sensible es una cuestión de diseño del reactor. Es la mejora más crucial porque la energía necesaria para calentar el material redox desde la T_{red} a la T_{ox} suele ser significativamente mayor que la energía necesaria para la reacción, así como la energía perdida debido a la rerradiación. Como se ha mencionado anteriormente, el aumento de la recuperación de calor sensible del 0 % al 100 % conduce a un aumento de la eficiencia máxima de energía solar a combustible utilizando ceria como material redox del 20 % a casi el 60 % (Scheffe y Steinfeld, Energy & Fuels, vol. 26, pág. 1928-1936, 2012).

Se han propuesto varios conceptos de reactor que incorporan la recuperación de calor sensible del material redox:

1. Se propuso un diseño que consiste en anillos de material redox contrarrotatorio, donde un lado se expone a la radiación solar concentrada y se mantiene a la temperatura de reducción mientras que el otro lado se mantiene a la temperatura de oxidación (Diver et al., Proceedings of ASME 4th International Conference on Energy Sustainability, Vol. 2, pág. 97-104, 2010). Los anillos contrarrotatorios actúan como recuperadores de calor sólido-sólido.
2. Se desarrolló un concepto con dos cilindros concéntricos contrarrotatorios donde el cilindro externo hueco está hecho de ceria y el cilindro interno está hecho de cerámica inerte para proporcionar un mecanismo de recuperación de calor (Lapp et al., Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME, vol. 135, n.º 3, 2013).
3. El abordaje propuesto por (Ermanoski *et al.*, Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme, Vol. 135, no. 3, 2013) se basa en un lecho empaquetado en movimiento continuo de partículas de material redox. Usando un intercambiador de calor sólido-sólido, la energía sensible se intercambia entre las partículas oxidadas y reducidas.
4. El concepto sugerido por (Felinks et al., Applied Thermal Engineering, Vol. 73, pág. 1006-1013, 2014) también se basa en partículas de material redox. En lugar de un intercambiador de calor sólido-sólido, sin embargo, un medio de transferencia de calor en fase sólida que consiste en partículas pequeñas se mezcla con el material redox y se utiliza para recuperar la energía sensible.

<u>Síntesis de gas de síntesis e hidrocarburos a partir de agua y dióxido de carbono utilizando metano como agente reductor</u>

Como alternativa, el ciclo de reducción-oxidación (redox) de dos etapas que utiliza un óxido metálico como intermedio se puede realizar utilizando un agente reductor, tal como CH_4, durante la etapa de reducción a alta temperatura para bajar las temperaturas requeridas para lograr una cierta extensión de la reducción. De este modo, el gas de síntesis con una relación de H_2 a CO de 2 se produce de acuerdo con:

$$MO_x + \delta CH_4 \rightarrow MO_{x-\delta} + \frac{2}{3}\delta H_2 + \frac{1}{3}\delta CO$$

donde δ es la no estequiometría de oxígeno. La reoxidación del óxido metálico reducido procede nuevamente con H_2O y CO_2 para producir gas de síntesis:

$$Mo_{x-\delta} + \delta H_2O \rightarrow MO_x + \delta H_2$$

$$Mo_{x-\delta} + \delta CO_2 \rightarrow MO_x + \delta CO$$

El uso de agentes reductores, tales como metano, durante la reacción de reducción reduce la temperatura de reducción requerida para alcanzar extensiones de reducción similares en comparación con la reducción sin agente reductor. Los productos de la reducción con metano son una mezcla de gas de síntesis de 1/3 de monóxido de carbono y 2/3 de hidrógeno. Posteriormente, el material de reacción reducido se reoxida a su estado inicial con agua y/o dióxido de carbono para producir hidrógeno y/o monóxido de carbono.

Separación de oxígeno del aire y otras mezclas de gases

Los combustibles químicos renovables se pueden sintetizar a través de división electroquímica, fotoquímica y termoquímica de CO_2 y H_2O impulsada por energía solar. El último abordaje utiliza todo el espectro de radiación solar concentrada como calor de proceso a alta temperatura para la producción de CO y H_2 (gas de síntesis) a través de ciclos redox de óxido metálico. Un inconveniente crítico de este abordaje es el gas inerte consumido para reducir la presión parcial de oxígeno (pO_2) para cambiar el equilibrio termodinámico de la etapa de reducción a temperaturas más bajas. Esto, a su vez, requiere la separación del O_2 del gas de escape para reciclar el gas portador inerte y cerrar el ciclo del material.

La separación de oxígeno ha sido un requisito en diversas aplicaciones comerciales, tales como oxicombustión, gasificación autotérmica de materias primas carbonáceas y para la eliminación de O_2 para evitar la pasivación del catalizador por O_2 en las pilas de combustible y al desoxigenar biocombustibles para hacerlos más parecidos a los combustibles derivados del petróleo.

Industrialmente, el O_2 se puede separar del aire mediante adsorción por variación de presión (PSA) con zeolitas y tamices moleculares de carbono, por membranas cerámicas conductoras iónico-electrónicas (MIEC) y por destilación criogénica. Las membranas de PSA y MIEC no pueden producir gas inerte de alta pureza y la separación de O_2 de mezclas de gases a pO_2 baja con membranas se basa en un gas de arrastre con pO_2 aún menor. Estas tecnologías de separación requieren además una entrada de trabajo eléctrico que varía de 100 a 350 kWh por tonelada métrica de O_2, lo que penaliza las eficiencias de conversión de energía solar a combustible. Dado que los ciclos termoquímicos solares sufren inherentemente pérdidas de calor, sería beneficioso utilizar una tecnología de separación de oxígeno impulsada por calor residual.

La separación termoquímica de O_2 en estado sólido (TSSOS) con materiales redox de óxido metálico, tales como Cu_2O/CuO, Mn_3O_4/Mn_2O_3 y CoO/Co_3O_4 usa calor de proceso de calidad baja y no requiere electricidad. La TSSOS tiene el potencial de separar y concentrar O_2 a pO_2 baja a través de variaciones de temperatura.

El material redox de TSSOS de última generación actual, Cu_2O, tiene una capacidad máxima de intercambio de oxígeno (Δδ, es decir, la diferencia en la no estequiometría de oxígeno entre condiciones reductoras y oxidantes) de aproximadamente 200 mmol de O_2 por mol de Cu_2O, intercambió a aproximadamente 10 µmol O_2 min^{-1} g^{-1} de Cu_2O cuando se cicló entre 1.120 y 1.450 K. No obstante, el Cu_2O no se puede emplear con calor de proceso de baja calidad a 600-900 K.

Las perovskitas ofrecen un material alternativo que puede utilizar energía solar térmica de baja calidad a temperaturas más bajas, tal como el calor residual de los procesos de producción de combustible solar. Las perovskitas ofrecen una alta conductividad de oxígeno y una estructura cristalina estable en un amplio rango de no estequiometría de oxígeno.

La capacidad de intercambio de oxígeno caracteriza la compensación entre eficiencias de conversión de alta energía a baja temperatura durante la reducción endotérmica y altas tasas y extensiones del proceso de separación de oxígeno a temperaturas de reducción de óxido altas. Para una perovskita con estequiometría $ABO_{3-\delta}$, donde A y B son cationes metálicos en intersticios coordinados de doce y seis, el ciclo redox de TSSOS se puede representar con:

Oxidación de óxido:

$$ABO_{3-\delta} + \frac{\delta}{2}O_2(g) \rightarrow ABO_3$$

Oxidación reducción:

$$ABO_3 \rightarrow ABO_{3-\delta} + \frac{\delta}{2} O_2(g)$$

Conceptualmente, el O_2 se extrae de una mezcla de gases a pO_2 baja mediante la oxidación de la perovskita a bajas temperaturas. Esto produce como salida de la etapa de oxidación un gas inerte con una pO_2 reducida, mientras que se desprende O_2 concentrado del sólido a una temperatura elevada y la pO_2 aumentada a través de la reducción parcial del óxido metálico. El análisis termogravimétrico y difracción de rayos X a alta temperatura para las referencias de $SrCoO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ y $BaMnO_{3-\delta}$ perovskitas y Ag_2O y Cu_2O muestra un rendimiento superior de $SrCoO_{3-\delta}$, superando con una capacidad de intercambio de oxígeno de 44 mmol de O_2 mol^{-1} $SrCoO_{3-\delta}$ intercambiado a 12,1 µmol de O_2 min^{-1} g^{-1} a 600-900 K el rendimiento del Cu_2O de última generación en estas condiciones.

Adsorción/Desorción de dióxido de carbono y agua del aire y otras mezclas de gases

Entre varias estrategias para mitigar las emisiones antropogénicas de CO_2, La captura de CO_2 directamente del aire ambiente, generalmente conocida como captura directa de aire (CDA), ha atraído recientemente un interés creciente. La ventaja de la CDA es su capacidad para dirigir las emisiones presentes y pasadas desde fuentes distribuidas y móviles, por ejemplo, derivadas del sector transporte. Adicionalmente, los sistemas de CDA no necesitan estar conectados a la fuente de emisión, pero pueden estar logísticamente centralizados y ubicados junto al sitio de almacenamiento/procesamiento de CO_2 o de vastos recursos de energía renovable (por ejemplo, solar). En particular, el CO_2 extraído de la atmósfera se puede procesar en combustibles de hidrocarburos líquidos sintéticos utilizando energía renovable en un ciclo de material cerrado. De este modo, la CDA ofrece de manera única la posibilidad de un futuro energético basado en combustibles líquidos verdaderamente sostenible. Si bien algunos estudios afirman que la CDA puede potencialmente volverse competitivo y otros cuestionan su viabilidad económica, Es evidente que se requiere I + D adicional sobre los fundamentos de la CDA para evaluar de manera fiable su aplicabilidad final a escala industrial.

Si, de manera adicional, el H_2O se co-extrae de aire ambiente, se pueden lograr importantes beneficios logísticos en la producción de combustibles de hidrocarburos líquidos sintéticos utilizando energía solar concentrada. Las plantas de producción de combustible solar estarán ubicadas en regiones desiertas del cinturón solar de la tierra con una vasta irradiación solar directa pero con recursos de agua dulce limitados o nulos. El agua coextraída en un proceso de CDA puede, por tanto, convertirse en un subproducto valioso. Obsérvese que, si el agua de mar es accesible, la extracción de agua dulce mediante desalinización por ósmosis inversa es aproximadamente dos órdenes de magnitud más eficiente desde el punto de vista energético que la extracción de agua del aire mediante adsorción.

Los materiales sólidos funcionalizados con amina se han identificado como absorbentes prometedores para CDA, ya que ofrecen capacidades específicas de CO_2 relativamente altas y tasas de absorción a presiones parciales de CO_2 extremadamente bajas, tal como en el caso del aire ambiente. La gran mayoría de estudios previos sobre estos materiales se centraron en maximizar su capacidad de adsorción de CO_2, mientras que la regeneración del sorbente generalmente se lograba purgando con un gas inerte, lo que daba, de nuevo, CO_2 altamente diluido. La desorción de CO_2 concentrado de alta pureza es, evidentemente, crucial para las aplicaciones aguas abajo, sin embargo, esta cuestión permaneció mayoritariamente ignorada. Algunos estudios aplicaron procesos de extracción con vapor, variación de humedad o variación de temperatura al vacío (TVS) para obtener CO_2 concentrado del aire.

Otra ventaja intrigante de los sorbentes sólidos funcionalizados con amina es su tolerancia a la humedad del aire. A diferencia de los sorbentes físicos, tales como las zeolitas, se observó un aumento de la capacidad de adsorción de CO_2 en condiciones húmedas en comparación con condiciones secas. Sin embargo, cantidades sustanciales de agua se adsorben conjuntamente de los gases húmedos. La formación de carbamatos y ácido carbámico se postuló como el principal mecanismo subyacente de adsorción de CO_2 en la sílice modificada con amina en condiciones secas y húmedas. Se concluyeron mecanismos similares para la celulosa modificada con amina. La adsorción adicional de H_2O se produce, presumiblemente, a través de adsorción física.

A diferencia de los gases de combustión, el contenido de agua molar del aire es, normalmente, de uno a dos órdenes de magnitud más alto que su contenido de CO_2. Por tanto, la adsorción de agua por gramo de material sorbente puede exceder sustancialmente la adsorción de CO_2. Esto, a su vez, implica importantes requisitos de calor para la desorción de agua durante la regeneración del sorbente. El calor de desorción de agua requerido será, normalmente, del mismo orden de magnitud que el calor de evaporación del agua coadsorbida. Aunque varios conceptos de CDA propuestos se basan en materiales funcionalizados con amina, su coadsorción de agua durante la captura de CO_2 apenas se ha cuantificado. Se mostraron datos sobre la adsorción de H_2O en un sorbente a base de amina para la regeneración del aire de naves espaciales sin concentración de CO_2. Se midieron las isotermas de adsorción de agua en gel de sílice mesoporoso de poro expandido injertado con amina, pero solo para la adsorción de un solo componente. La coadsorción de CO_2 y H_2O en sílice funcionalizada con amina se analizó en experimentos de avance en columna, pero no se extrajo CO_2 concentrado.

Los requisitos energéticos específicos del proceso de TVS basados en las capacidades de H_2O y CO_2 medidas se estiman en 12,5 kJ/mol_{CO2} de trabajo (de bombeo) mecánico y entre 493 y 640 kJ/mol_{CO2} de calor por debajo de 100 ºC, dependiendo de la humedad relativa del aire. Para una capacidad de CO_2 objetivo de 2 mmol/g, el requisito

de calor se reduciría a entre 272 y 530 kJ/mol$_{CO2}$, dependiendo fuertemente de la cantidad de agua coadsorbida.

Captura de CO_2 del aire a través de un ciclo termoquímico de carbonatación-descarbonatación

La mayoría de las tecnologías de captura de CO_2 se ocupan de la descarbonización de combustibles fósiles antes de la combustión o de la separación del CO_2 de los gases de combustibles de combustión. La captura de CO_2 del aire ambiente podría ser necesaria para lograr la estabilización de la concentración global de CO_2 en la atmósfera en vista del aumento de las emisiones derivadas del transporte y otras fuentes distribuidas.

La captura de CO_2 del aire, frente a la captura de una corriente de gas de combustión, es termodinámicamente desfavorable debido al mayor cambio de energía libre de Gibbs necesario para separar un gas mucho más diluido. Sin embargo, en este caso, la planta de captura podría ubicarse estratégicamente junto a una fuente de energía renovable y al sitio de almacenamiento final, tal como desiertos habitados con alta irradiación solar y vastos depósitos de almacenamiento geológico. Existen ventajas logísticas y medioambientales para capturar CO_2 del aire, teniendo lugar lejos de ciudades pobladas y sin generar CO_2 adicional para su captura y transporte.

De especial interés son los ciclos termoquímicos de carbonatación-calcinación basados en CaO, representado por la reacción neta reversible:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 \quad \Delta H°_{298K} = -178 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta reacción se ha estudiado extensamente para separar el CO_2 de los gases de combustión y actualmente se está considerando para separar el CO_2 del aire utilizando energía solar.

Como se ha mencionado anteriormente, todos estos procesos tienen en común que requieren una variación de temperatura que implica reacciones endotérmicas/exotérmicas reversibles que se desarrollan a diferentes temperaturas.

Por tanto, es deseable proporcionar un sistema de reactor para tales procesos de variación de temperatura que pueda funcionar a diferentes temperaturas. En particular, sería deseable proporcionar un concepto para procesos cíclicos de variación de temperatura en los que la energía térmica liberada en una etapa del proceso se pueda almacenar y reciclar en el ciclo termoquímico para procesos que requieran energía térmica.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un sistema de reactor de este tipo con zonas de reacción que funcionen a diferentes temperaturas de manera que se incremente el rendimiento y la eficacia global del proceso.

Este objetivo se consigue mediante un sistema de reactor termoquímico de acuerdo con la reivindicación 1 y un método de funcionamiento del mismo de acuerdo con la reivindicación 18.

En consecuencia, se proporciona un sistema de reactor termoquímico para un proceso cíclico de variación de temperatura con recuperación de calor integrada que comprende

- al menos dos módulos, en el que cada módulo comprende al menos una zona de reacción química (ZRQ) y al menos una unidad de almacenamiento de energía térmica (AET),
- en el que los al menos dos módulos están conectados operativamente para al menos un fluido de transferencia de calor (FTC) para transportar calor entre los dos módulos,
- en el que cada zona de reacción química (ZRQ) comprende al menos un material de reacción que sufre de manera reversible una reacción endotérmica a temperatura T_{endo} y una reacción exotérmica a temperatura T_{exo}, en el que T_{endo} y T_{exo} difieren entre sí,
- en el que el al menos un material de reacción se proporciona en al menos una encapsulación dentro de cada una de las zonas de reacción química (ZRQ) de modo que se evita el contacto del material de reacción y el al menos un fluido de transferencia de calor.

También es posible describir la encapsulación (o revestimiento) como una cámara de reacción separada para el material de reacción. La disposición del material de reacción en una cámara de encapsulación o reacción permite una separación del material de reacción del fluido de transferencia de calor que transporta el calor dentro y fuera del material de reacción en la zona de reacción respectiva tiene varias ventajas:

- El FTC no necesita estar inerte con el material de reacción, tal como un material redox, y puede ser, por ejemplo, aire.
- El FTC no se contamina durante el ciclo de temperatura (por ejemplo, ciclo redox) con O_2 y el O_2 puede separarse como subproducto.
- Los almacenamientos térmicos y las zonas de reacción pueden funcionar a diferentes presiones y atmósferas de

gas. Por ejemplo, las unidades de almacenamiento térmico se pueden operar a P> $P_{ambiente}$ (sobrepresión) para disminuir el trabajo de bombeo, mientras que la zona de reacción se puede operar a P <$P_{ambiente}$ (vacío) para mejorar la reacción química.

- Los productos del ciclo termoquímico de 2 etapas se pueden extraer fácilmente ya que se producen dentro de la encapsulación en un volumen relativamente pequeño (en comparación con el volumen de almacenamiento).

Si el material de reacción no está encapsulado y, por lo tanto, no se separa del FTC, el FTC debe ser inerte y no puede contener O_2 ya que esto prohibiría las reacciones químicas. En este caso, se tienen que usar FTC inertes, tales como Ar o N_2, que están contaminados por el O_2 producido durante el ciclo termoquímico y, por lo tanto, deben limpiarse mediante un proceso separado para reutilizarse nuevamente. Esto induce penalizaciones tanto energéticas como económicas.

En una realización del presente sistema de reactor, el al menos un material de reacción en cada zona de reacción química es al menos un óxido metálico que experimenta reducción a la temperatura de reducción T_{red} y oxidación a la temperatura de oxidación T_{ox}, en el que la T_{red} y la T_{ox} difieren entre sí. En particular, $T_{red} > T_{ox}$.

Se puede utilizar un óxido metálico en

a) la reducción-oxidación de un material de reacción para la conversión de agua y dióxido de carbono en gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono;
b) la reducción-oxidación de un material de reacción para la conversión de agua y dióxido de carbono en hidrocarburos, en particular CH_4;
c) la reducción de un material de reacción con la ayuda de un agente reductor, tal como metano, para obtener el material de reacción reducido y el gas de síntesis. Posteriormente, el material de reacción reducido se oxida con agua y/o dióxido de carbono para formar el material de reacción inicial e hidrógeno y/o monóxido de carbono, y/o
d) la reducción-oxidación de un material de reacción para la separación de oxígeno del aire o de cualquier otra mezcla de gases.

El óxido metálico utilizado en a), b) y c) puede comprender CeO_2, CeO_2 dopado con al menos un metal de transición y/o al menos un óxido de metal de tierras raras o al menos una perovskita.

Los dopantes considerados para ciclos basados en ceria incluyen cationes +2 (Ca, Sr, Li), +3 (Sm, Gd, Y, Cr, Pr, La, Sc) y +4 (Zr, Hf). Al cambiar las propiedades termodinámicas y cinéticas de la ceria dopando su estructura de fluorita con óxidos de metales de transición y de metales de tierras raras, las temperaturas de reducción y oxidación pueden verse influenciadas, de modo que el material se puede reducir a una T_{red} más baja. Por lo general, esto va de la mano con una T_{ox} más baja que se requiere para oxidar completamente el material a su estado inicial.

Las perovskitas de la forma genérica ABO_3 son un material redox alternativo adicional. Similar al dopado de CeO_2, las perovskitas como $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x=0,3-0,4) muestran diferentes propiedades termodinámicas y cinéticas en comparación con la ceria pura y, por lo tanto, permiten operar a T_{red} y T_{ox} más bajas.

Los óxidos metálicos en d) pueden comprender Cu_2O/CuO, Mn_3O_4/Mn_2O_3 y CoO/Co_3O_4 o perovskitas como $SrCoO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ y $BaMnO_{3-\delta}$.

En otra realización del presente sistema de reactor, el al menos un material de reacción en cada zona de reacción química es al menos un material que experimenta adsorción a la temperatura de adsorción T_{adsorb} y desorción a la temperatura de desorción T_{desorb} de al menos un compuesto, en particular al menos un gas, en el que la T_{adsorb} y la T_{desorb} difieren entre sí.

Esto es aplicable, por ejemplo, en el caso de adsorción-desorción por un material de reacción para la separación de dióxido de carbono y/o agua del aire o de cualquier otra mezcla de gases que contenga cualquiera de estos compuestos. En este caso, el material de reacción puede ser un material funcionalizado con amina sólida, por ejemplo, suspensión de N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano y celulosa fibrilada.

En una realización adicional del presente sistema de reactor, el al menos un material de reacción en cada zona de reacción química es al menos un material que experimenta una reacción de carbonatación a la temperatura T_{carb} y una descarbonatación a la temperatura $T_{descarb}$ con CO_2, en el que la T_{carb} y la $T_{descarb}$ difieren entre sí.

Esto es aplicable, por ejemplo, en el caso de la carbonatación/descarbonatación de un material de reacción para la separación de CO_2 del aire ambiente o de cualquier otra mezcla de gases. En este caso, el material de reacción puede ser un óxido alcalino o un óxido alcalinotérreo, en particular, CaO que se convierte en $CaCO_3$ durante la carbonatación.

En una realización preferida del presente sistema de reactor, cada una de las dos zonas de reacción química es adyacente a la correspondiente unidad de almacenamiento de energía térmica; es decir, la primera zona de reacción química es adyacente a la primera unidad de almacenamiento de energía térmica y la segunda zona de reacción química es adyacente a la segunda unidad de almacenamiento de energía térmica. En este contexto, "adyacente"

significa en contacto directo entre sí, por ejemplo, la zona de reacción química está dispuesta encima de la unidad de almacenamiento térmico.

Por tanto, se prefiere en particular que cada una de las dos zonas de reacción química esté dispuesta encima de las correspondientes unidades de almacenamiento térmico orientadas verticalmente. Dicha disposición vertical de la unidad de almacenamiento térmico permite aprovechar la estratificación y asegurar un lecho de partículas bien distribuido radialmente. Por tanto, se proporciona un sistema de reactor de almacenamiento dual que consiste en dos unidades de almacenamiento térmico orientadas verticalmente, tales como lechos empaquetados de material inerte, encima de los cuales se coloca la zona de reacción química que comprende el material de reacción encapsulado.

En otra realización preferida del presente sistema de reactor, la al menos una encapsulación que contiene el material de reacción está dispuesta perpendicularmente, en paralelo o en cualquier otro ángulo a la dirección de flujo del fluido de transferencia de calor a través de la zona de reacción química.

En una variante del presente sistema de reactor, el material de reacción se proporciona en al menos dos encapsulaciones, preferentemente tres, cuatro o más en cada una de las zonas de reacción química.

En otra realización adicional, la al menos una encapsulación se proporciona en forma de al menos un tubo o una cámara.

Los tubos o cámaras permiten, preferentemente, una disposición paralela y/o perpendicular del material encapsulado entre sí.

En caso de que el material de reacción se proporcione en tubos, los tubos pueden disponerse paralelos entre sí en una sola capa o en múltiples capas. Las múltiples capas se pueden apilar adicionalmente paralelas o perpendiculares entre sí. También es posible que las capas de tubo estén desplazadas entre sí y estén dispuestas en cualquier ángulo adecuado entre 1 y 90°; es decir, las capas de tubo se pueden rotar alrededor de cualquier ángulo adecuado, tal como 90°.

En caso de que el material de reacción se proporcione en una cámara, tal cámara puede insertarse en un revestimiento. La cámara se puede formar como una ranura grabada en un bloque de material. Puede haber varias de tales ranuras dispuestas paralelas entre sí en el bloque de material. Las cámaras o ranuras están dispuestas, preferentemente, perpendiculares o en cualquier ángulo adecuado entre 1 y 90° con respecto a la dirección de flujo del FTC. En una realización preferida particular, el material de reacción puede encapsularse en pilas similares a pilas de celdas de combustible. De este modo, el fluido de transferencia de calor fluye a través de canales dedicados mientras que el material de reacción está contenido en cámaras separadas.

Aún en una realización más preferida del presente sistema de reactor, la al menos una encapsulación se proporciona como un tubo con al menos una entrada de gas (por ejemplo para introducir CO_2 y H_2O en el material redox que tiene temperatura T_{ox}) y al menos una salida de gas (por ejemplo, para el transporte de gas de síntesis obtenido después de la oxidación del material redox que tiene la temperatura T_{ox}).

El revestimiento o encapsulado puede estar hecho de cualquier material conductor térmico, en particular óxido de aluminio o carburo de silicio o aleaciones de alta temperatura.

En general, el material de revestimiento o encapsulación debe tener las siguientes propiedades:

- Debe ser inerte tanto con el material de almacenamiento como con el material de reacción, tal como material redox;
- Debe soportar las temperaturas requeridas ($T_{máx} \geq T_{red}$);
- Debe ofrecer una buena transferencia de calor del FTC al material de reacción, por tanto, debe tener una alta conductividad térmica; y
- Debe suprimir la difusión de O_2 del FTC al material de reacción, tal como material redox.

Se puede utilizar óxido de aluminio, Al_2O_3, por ejemplo, en el caso de que se utilice CeO_2 y CeO_2 dopado relacionado o perovskitas como material redox. Una alternativa potencial podría ser el carburo de silicio SiC. En caso de que el reactor funcione a $T_{máx}$ <1200 ºC, por ejemplo, utilizando un nuevo material redox de perovskita (que permite el funcionamiento a esta temperatura) o mediante el uso de agentes reductores, tales como CH_4 (g), H_2(g) o C(s), que estimulan la reducción del material redox, entonces, también se pueden utilizar aleaciones de alta temperatura, tal como Inconel, como material de encapsulación.

En aún una variante adicional preferida del presente sistema de reactor, se usan al menos dos, preferentemente al menos tres materiales de reacción con diferentes temperaturas de reducción/oxidación o diferentes temperaturas de adsorción/desorción, en el que los diferentes materiales de reacción están dispuestos en serie a lo largo de la dirección de flujo del FTC. Los materiales de reacción (por ejemplo, material redox) pueden disponerse de manera tal que $T_{red/ox_Material\ 1} > T_{red/ox\ Material\ 2} > T_{red/ox\ Material\ 3}$. Dicha disposición también puede describirse como un reactor redox en cascada.

En este caso, cada uno de los materiales de reacción puede disponerse en un tubo o pila de modo que se cree un gradiente de temperatura entre los materiales de reacción, en el que los tubos y las pilas se disponen, preferentemente, perpendiculares a la dirección del flujo del FTC.

Los materiales de reacción se encapsulan en tubos o pilas para evitar el contacto directo del fluido de transferencia de calor y los materiales de reacción. De este modo, los diferentes materiales de reacción están dispuestos a lo largo de la altura de la zona de reacción, tal que las diferentes propiedades termodinámicas y cinéticas de los materiales individuales, por ejemplo, comportamiento de reducción y oxidación, se ajusta mejor a la distribución de temperatura dentro de la zona de reacción química. Por ejemplo, en la parte superior de la zona de reacción química donde se alcanzan las temperaturas más altas, se selecciona un material con propiedades termodinámicas y cinéticas adecuadas para estas temperaturas, por ejemplo, CeO_2. A niveles más bajos de la zona de reacción, donde las temperaturas son más bajas que en la parte superior, se seleccionan materiales de reacción con propiedades termodinámicas y cinéticas diferentes a las de la parte superior que operan favorablemente a estas temperaturas más bajas, por ejemplo, CeO_2 dopado o perovskitas.

También es posible que los diferentes materiales de reacción estén encapsulados en paralelo a la dirección del flujo del FTC. En este caso, los diferentes materiales de reacción pueden colocarse en capas dentro de la misma encapsulación de modo que, nuevamente, el material con las propiedades termodinámicas y cinéticas más apropiadas a la temperatura más alta se coloca en la región más caliente mientras que el que tiene las propiedades termodinámicas y cinéticas más apropiadas a temperaturas más bajas se coloca en la región de la zona de reacción donde se obtienen las temperaturas más bajas.

En cualquier caso, la entrada de reactivos está en la ZRQ que contiene el material de reacción con la termodinámica y cinética de reacción menos favorables para la oxidación con H_2O y/o CO_2 y que el gas producto de una ZRQ es el gas reactivo de una ZRQ que contiene el material de reacción con las siguientes propiedades termodinámicas y cinéticas favorables para la oxidación con H_2O y/o CO_2.

Las unidades de almacenamiento de energía térmica pueden almacenar energía térmica en forma de calor sensible (ACS) y/o calor latente (ACL) y/o calor de reacción de procesos termoquímicos reversibles (ACT).

Los sistemas ACS logran almacenamiento elevando la temperatura de un material de almacenamiento, normalmente un sólido o líquido. El almacenamiento de calor sensible en dicho material depende fuertemente de su capacidad calorífica, que determina la densidad de energía y la capacidad de difusión térmica. Los materiales para ACS sólidos potenciales son, por ejemplo, roca, hormigón, cerámica, arena o metales. El material de SHA líquido usado con mayor preferencia comprende aceites sintéticos y sales fundidas.

En un sistema ACL, el calor adicional se almacena como la entalpía de transición de fase del material de almacenamiento. Por tanto, estos sistemas utilizan materiales que cambian de fase a altas temperaturas, tal como en el caso de transiciones sólido-líquido o líquido-gas.

El sistema ACT utiliza el calor de una fuente de calor, tal como el campo solar, para impulsar reacciones químicas reversibles. De esta manera en el presente documento, la reacción en la dirección de avance es la reacción endotérmica (absorbe el calor) mientras que la reacción inversa es exotérmica (libera calor). La cantidad de calor almacenado en una reacción química depende del calor de reacción y del grado de conversión. Por tanto, en un ACT, el calor se distribuye mediante reacciones químicas reversibles: Se almacena como la entalpía de la reacción endotérmica y se recupera como calor sensible a través de la recombinación exotérmica de los reactivos.

En el presente caso, las unidades de almacenamiento de energía térmica pueden comprender ladrillos de cerámica, pastillas de ZrO_2, esferas de sílice o alúmina como material de almacenamiento de calor. Dichos materiales de almacenamiento de calor utilizados en la AET de termoclina permiten almacenar y liberar calor a medida que el material redox se lleva a T_{red} y T_{ox}. El material de almacenamiento en la parte superior del AET tiene que soportar temperaturas tan altas como T_{red}, por ejemplo, 1.500 ºC cuando se usa cera como material redox. Dichas altas temperaturas son comunes en regeneradores usados en la industrial del acero, donde se utilizan ladrillos de cerámica para precalentar el aire hasta 1.300-1.600 ºC. Las pastillas de ZrO_2 se probaron entre 25 y 980 ºC. La sílice y la alúmina también son resistentes a temperaturas muy altas. Para reducir el coste de los almacenamientos, se pueden utilizar diferentes materiales de almacenamiento a lo largo de la dirección axial, dependiendo del historial de temperatura y las tensiones térmicas y mecánicas máximas en una posición axial determinada.

Se propone un lecho empaquetado de esferas de alúmina como unidad de almacenamiento térmico preferida. La alúmina tiene una alta densidad de almacenamiento y es compatible con las temperaturas elevadas. Existe una compensación por el tamaño de las partículas utilizadas en los almacenamientos. Las partículas pequeñas aumentan las tasas de transferencia de calor por convección y, por lo tanto, la estratificación térmica, sin embargo, también aumentan la disminución de presión. Un abordaje de optimización es utilizar tamaños de partícula más grandes para el material de almacenamiento que está expuesto a temperaturas más altas donde la disminución de presión es mayor, mientras que el material que está expuesto a temperaturas más bajas puede tener tamaños de partícula más pequeños

para aumentar la transferencia de calor.

El presente sistema de reactor está además acoplado o conectado al menos a una fuente externa de energía térmica (ESE) para calentar el fluido de transferencia de calor en una sección de calentamiento que está conectada operativamente a las zonas de reacción química y la unidad de almacenamiento de energía térmica. La fuente externa de energía térmica puede obtener calor de proceso de un receptor solar y/o elementos de calentamiento eléctricos y/o antorchas de plasma y/o combustión de combustibles. Sin embargo, se prefiere el uso de energía solar para calentar el fluido de transferencia de calor.

El fluido de transferencia de calor (FTC) utilizado para transportar calor desde la sección de calentamiento a través de las zonas de reacción química y la unidad de almacenamiento térmico puede ser aire, dióxido de carbono, helio, argón, nitrógeno, vapor, sal fundida, metales fundidos/líquidos, vidrio fundido, aceites sintéticos.

Adicionalmente, el FTC de la sección de calentamiento puede ser diferente del FTC en el AET y acoplado por un intercambiador de calor. En este caso, los posibles FTC para la sección de calentamiento comprenden además del FTC antes mencionado también partículas sólidas de carburo de silicio, alúmina, sílice, circonio y otras cerámicas.

Como se ha mencionado anteriormente, el presente sistema de reactor está construido de tal manera que permite operar el material de reacción en las zonas de reacción química a diferentes temperaturas.

Por tanto, se proporciona un método para operar el sistema de reactor, en el que una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura T_{endo} de la reacción endotérmica y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura T_{exo} de la reacción exotérmica del material de reacción, en el que el calor requerido para las zonas de reacción química es proporcionado por un fluido de transferencia de calor.

El fluido de transferencia de calor transporta el calor del proceso requerido desde un módulo que comprende la primera zona de reacción química y la primera unidad de almacenamiento térmico al otro segundo módulo que comprende la segunda zona de reacción química y la segunda unidad de almacenamiento térmico. El fluido de transferencia de calor fluye así a través del primer módulo y, posteriormente, a través del segundo módulo. La dirección del flujo cambiará si las reacciones en la zona endotérmica y la zona exotérmica alcanzan un nivel predeterminado, como se explicará con más detalle más adelante. Por tanto, el presente método puede realizarse como un proceso cíclico; el FTC se bombea hacia adelante y hacia atrás entre ambos módulos.

En una realización del presente método, una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de reducción T_{red} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de oxidación T_{ox} de un óxido metálico utilizado como material de reacción. Los posibles óxidos metálicos se han descrito anteriormente.

Como se ha descrito anteriormente, el óxido metálico como material de reacción se puede utilizar para convertir agua y dióxido de carbono en gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono.

Sin embargo, el óxido metálico como material de reacción también se puede usar para convertir agua y dióxido de carbono en hidrocarburos, en particular CH_4.

El óxido metálico como material de reacción también se puede usar para convertir metano u otros hidrocarburos gaseosos en hidrógeno y monóxido de carbono.

Además, es posible utilizar el óxido metálico como material de reacción para la separación de oxígeno del aire o de cualquier otra mezcla de gases.

En otra realización del presente método, una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de adsorción T_{adsorb} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de desorción T_{desorc} del material de reacción.

En este caso, el material de reacción adsorbente/desorbente puede usarse para la separación de dióxido de carbono y/o agua del aire o de cualquier otra mezcla de gases que contiene cualquiera de estos compuestos. Los materiales adecuados se han enumerado anteriormente.

En otra realización más del presente método, una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de carbonatación T_{carb} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de descarbonatación $T_{descarb}$ del material de reacción.

En este caso, el material de reacción que experimenta carbonatación/descarbonatación puede usarse para la separación de CO_2 del aire ambiente o de cualquier otra mezcla de gases. Un material preferido es CaO.

El fluido de transferencia de calor proporciona el calor de proceso necesario para las zonas de reacción química. Esto se realiza bombeando el fluido de transferencia de calor que se calienta en la sección de calentamiento por una fuente

externa de energía térmica a través de la respectiva zona de reacción química.

El principal desafío de las soluciones AET de termoclina de calor sensible (tal como el lecho empaquetado de rocas) es la degradación de la termoclina, provocando un descenso de la temperatura de salida durante la descarga, un aumento de la temperatura de salida durante la carga, factores de utilización de almacenamiento limitados y eficiencias de bloque de energía potencialmente reducidas. Las razones típicas de la degradación de la termoclina son: (1) tasas de transferencia de calor limitadas entre el FTC y el material de almacenamiento, (2) conducción de calor axial y radiación a lo largo del almacenamiento, (3) intercambio de calor con recipiente de almacenamiento/aislamiento y (4) mezcla del FTC con diferentes temperaturas debido a los flujos verticales en la entrada y salida y los flujos de derivación en la pared. El efecto de estos mecanismos se puede reducir eligiendo, por ejemplo, relaciones de altura-diámetro del AET más altas, partículas de relleno de almacenamiento más pequeñas o tasas de flujo de masa más bajas. Sin embargo, estos parámetros de diseño están sujetos a desventajas, tal como un mayor trabajo de bombeo o tasas de calor insuficientes y, por lo tanto, su influencia sobre la inclinación de la termoclina es limitada. Una solución para dirigir el descenso de la temperatura durante la descarga es el uso de materiales de cambio de fase en la parte superior del almacenamiento para estabilizar la temperatura de salida durante la descarga.

Un abordaje alternativo es aumentar y mantener activamente la inclinación de la termoclina dentro del tanque, lo que se conoce como control de termoclina. En el pasado se propusieron varios conceptos de control de termoclinas, tales como:

a) Lavar periódicamente la AET para sacar la termoclina del almacenamiento: El inconveniente es que la energía extraída durante el lavado es a baja temperatura y podría perderse a menos que la planta tenga un sistema que pueda utilizar este FTC de temperatura más baja.

b) El uso de una barrera flotante para separar fluido frío y caliente: Tiene el potencial de reducir fuertemente la degradación térmica en un AET. Sin embargo, esto solo se puede aplicar a sistemas donde el FTC es también el material de almacenamiento y no es compatible con el uso de material de relleno.

c) Adición de material de cambio de fase (MCF) para disminuir el descenso de temperatura durante la descarga y aumentar los factores de utilización del almacenamiento: Aunque los MCF suelen ser significativamente más caros que el material de relleno de almacenamiento sensible de bajo coste, son posibles las reducciones de costes.

d) Sifón para restablecimiento de la termoclina: Este método consiste en un puerto adicional (distribuidor) dentro del AET que se utiliza para extraer la termoclina mientras se inyectan FTC caliente y frío en la parte superior e inferior, respectivamente. Sin embargo, la energía extraída durante el proceso de sifón se encuentra a una temperatura intermedia y podría no ser posible para el proceso a esta temperatura.

e) Extraer, renovar y retornar el fluido en ciertas posiciones de la termoclina: Los puertos adicionales dentro del AET se utilizan para extraer FTC a temperaturas intermedias, se debe renovar con energía térmica y devolverlo en la parte superior (lado caliente) al AET. En una planta de energía solar concentrada esto es particularmente interesante, ya que este método se puede aplicar durante períodos de baja insolación solar.

f) Deslizar el flujo para desacoplar los efectos de descenso de presión de los efectos de la transferencia de calor: El lecho empaquetado se divide en múltiples segmentos con un puerto entre todos los segmentos adyacentes. La entrada y la salida siempre están conectadas a puertos de manera que el FTC fluye a través de dos segmentos de AET. Una vez que el primer segmento está completamente saturado, los puertos de entrada y salida se cambian a los segmentos consecutivos.

Sin embargo, los abordajes tienen varios inconvenientes, como se acaba de describir.

Estos inconvenientes pueden superarse inyectando el fluido de transferencia de calor por delante de la termoclina. Por tanto, en una realización del presente método, la temperatura y el perfil de temperatura (o termoclina) de las zonas de reacción química se controlan (o mantienen) adicionalmente extrayendo, calentando e inyectando el fluido de transferencia de calor calentado en diferentes posiciones a lo largo de las zonas de reacción química y/o las unidades de almacenamiento de energía térmica.

El perfil de temperatura puede controlarse extrayendo o inyectando el fluido de transferencia de calor en múltiples puertos dispuestos a lo largo de al menos uno o cada uno de los módulos del sistema de reactor. Varios puertos adicionales se colocan dentro del AET. A continuación, la termoclina se inclina inyectando fluido por delante del frente de la termoclina según ciertos criterios, como se establece a continuación.

Además se prefiere, si la termoclina (o perfil de temperatura) dentro de al menos un módulo o en ambos módulos se inclina inyectando FTC en una posición intermedia de la termoclina, cortar una cierta porción de la termoclina. En este caso, los criterios para cambiar el puerto de inyección del FTC pueden determinarse según la comparación de la energía almacenada real entre dos puertos y una energía objetivo/de referencia.

En otra variante, el perfil de temperatura puede controlarse extrayendo el FTC en un puerto de un módulo e inyectándolo de nuevo en otro puerto de un módulo.

En una realización de este método aplicado durante la fase de carga, el puerto de entrada se cambia antes de que la totalidad de la región de la termoclina ha pasado el puerto respectivo. Esto conduce a un corte de la termoclina, atrapando una parte de la termoclina dentro del tanque de almacenamiento mientras continúa la carga entre el nuevo puerto de entrada y el puerto de salida con una termoclina más pronunciada. Durante la siguiente descarga, la parte atrapada de la termoclina se aplana debido a los efectos de la dispersión (conducción axial, transferencia de calor por convección limitada) y luego se expulsa del tanque. La estrategia de inyección análoga se puede realizar durante la carga.

Encontrar un criterio viable para la conmutación de puertos es un desafío. El objetivo es que los puertos de inyección estén conmutados de modo que cuando se invierta el flujo, la temperatura de salida se mantiene en un determinado intervalo de temperatura ΔT. No existe una relación simple entre la parte de la termoclina atrapada y la variación de la temperatura de salida que se producirá por su causa durante la siguiente fase de carga/descarga. La variación de la temperatura de salida mencionada depende de la distancia de la sección atrapada a la salida de la siguiente fase y de los múltiples efectos de transferencia de calor.

Un posible criterio de cambio del puerto de inyección se basa en la energía almacenada en la sección del tanque entre el puerto de entrada activo (x_i) y la ubicación del siguiente puerto que se supone que se usará para la inyección (x_i + 1). Tan pronto como esta energía alcance una determinada energía de referencia, el puerto de inyección se conmuta. Si esta energía de referencia se define como energía de la sección a una temperatura δT por debajo/por encima de la temperatura de carga/descarga, los criterios se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} h(T(x))dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} h(T_h - \delta T_h)dx \qquad \text{(a)}$$

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} h(T(x))dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} h(T_c - \delta T_c)dx \qquad \text{(b)}$$

Las ecuaciones (a) y (b) corresponden a los criterios de cambio del puerto de inyección para la fase de carga y descarga, respectivamente. Se encontró que la elección de δT daba buenos resultados si se establece en el mismo valor que ΔT:

$$\delta T_h = \Delta T_h \qquad \text{(c)}$$

$$\delta T_c = \Delta T_c \qquad \text{(d)}$$

También es posible controlar adicionalmente la temperatura (perfil de temperatura o termoclina) de las zonas de reacción química lavando la unidad de almacenamiento de energía térmica para transportar el calor almacenado a la zona de reacción química respectiva.

Otro abordaje para controlar adicionalmente la temperatura (perfil de temperatura o termoclina) de las zonas de reacción química es una combinación de almacenamiento de calor sensible (ACS), almacenamiento de calor latente (ACL) y/o almacenamiento de calor termoquímico (ACT).

Debido a las características de construcción del presente sistema de reactor (en particular debido a la encapsulación del material redox) también es posible que la atmósfera y la presión de la zona de reacción química y las unidades de almacenamiento de energía térmica se controlen por separado.

De acuerdo con el presente método, una de las dos zonas de reacción química se opera a la temperatura endotérmica del material de reacción, por ejemplo, temperatura de reducción del material redox. En el curso de la reducción (endotérmica) del material redox, se libera oxígeno que debe ser eliminado o extraído.

Por tanto, en una realización del presente método, una de las dos zonas de reacción química operadas a la temperatura de reducción T_{red} del material redox se lava con un gas inerte y/o se opera a presiones de vacío, de manera que el oxígeno desprendido del material redox se elimine de la zona de reacción química. Esta etapa de reacción se puede realizar a presión ambiente o en condiciones de vacío.

Por tanto, en una realización del presente método, una de las dos zonas de reacción química operadas a la temperatura de reducción T_{red} del material redox se lava con un gas inerte y el oxígeno liberado por el material redox se lava de la zona de reacción química con el gas inerte.

De acuerdo con el presente método, la otra de las dos zonas de reacción química se opera a la temperatura exotérmica del material de reacción, tal como a la temperatura de oxidación de un material redox. Durante el curso de la oxidación (exotérmica), por ejemplo, el CO_2/H_2O alimentado al material redox se reduce a CO/H_2 mientras que el material redox reducido se oxida a su estado original. Esta etapa de reacción se puede realizar a presión ambiente o sobrepresión.

Por tanto, en el caso de un proceso de gas de síntesis, se alimentan dióxido de carbono y agua (a través de una entrada) a una de las dos zonas de reacción química operadas a la temperatura de oxidación T_{ox} del material redox, en el que el dióxido de carbono y el agua se convierten en monóxido de carbono e hidrógeno que posteriormente se descargan de la zona de reacción química (a través de una salida).

En otra realización más del presente método, la dirección del flujo del fluido de transferencia de calor que transporta el calor desde la sección de calentamiento a las zonas de reacción química y las unidades de almacenamiento térmico se conmuta si el material redox en una de las dos zonas de reacción química operaba a la temperatura de reducción T_{red} del material redox se reduce a una cierta extensión de reducción δ, para ceria normalmente en el intervalo de δ = 0,01-0,1 y/o si el material redox en la otra zona de reacción química opera a la temperatura de oxidación T_{ox} del material redox se oxida de nuevo hasta un determinado grado de reducción.

A continuación, la invención se explica con más detalle con referencia a las figuras mediante un ejemplo. Muestra:

Figura 1 un esquema de una primera realización del presente sistema de reactor termoquímico;

Figura 2a un esquema de una variante de una encapsulación del material de reacción perpendicular a la dirección del flujo del FTC;

Figura 2b un esquema de variantes adicionales de una encapsulación del material de reacción;

Figura 2c un esquema de aún más variantes de una encapsulación del material de reacción;

Figura 2d un esquema de una primera variante de un encapsulado del material en reacción paralelo a la dirección del flujo del FTC;

Figura 2e un esquema de una variante de encapsulación para material redox en proceso de gas de síntesis;

Figura 3a un esquema de una primera variante de encapsulación en cascada;

Figura 3b un esquema de una segunda variante de encapsulación en cascada;

Figura 3c un esquema de una variante de encapsulación en cascada para material redox en el proceso de gas de síntesis;

Figura 4a un perfil de temperatura ideal en un sistema de reactor de acuerdo con la Figura 1;

Figura 4b un perfil de temperatura degradada en un sistema de reactor de acuerdo con la Figura 1;

Figura 5a movimiento del perfil de temperatura para llevar el tanque izquierdo a temperaturas de reducción;

Figura 5b movimiento adicional del perfil de temperatura sin renovar el aire comprimido en el receptor de CSP;

Figura 5c control de termoclina para obtener una meseta de temperatura de oxidación uniforme en la zona redox derecha;

Figura 5d empuje hacia atrás de la termoclina sin renovar;

Figura 6a perfil de temperatura durante el proceso de carga; y

Figura 6b perfil de temperatura durante el proceso de descarga.

En la Figura 1 se muestra una primera realización del presente sistema de reactor en forma de un sistema de reactor de almacenamiento dual. El sistema de reactor de almacenamiento dual consiste en dos unidades de almacenamiento de energía térmica orientadas verticalmente (AET de termoclina), tal como lechos empaquetados de material inerte. Una zona de reacción química (ZRQ) que comprende material redox encapsulado se coloca encima de la AET de la termoclina, respectivamente. Los lechos empaquetados sirven como unidades de almacenamiento de energía térmica (AET) en las que se establecen gradientes de temperatura axiales (termoclinas).

Los dos ZRQ/AET combinados están conectados operativamente entre sí mediante un fluido de transferencia de calor (FTC) que transporta el calor a través del sistema entre ambas unidades ZRQ/AET. Se proporciona una sección de calentamiento para calentar el FTC entre los dos ZRQ/AET de manera que el FTC calentado en dicha sección de calentamiento pueda fluir a la CRQ/AET, respectivamente.

Bombeando el FTC hacia adelante y hacia atrás entre las dos ZRQ/AET, las termoclinas en ZRQ/AET se desplazan a

lo largo de la dirección axial y, por lo tanto, los materiales redox se exponen alternativamente a T_{red} y T_{ox}. De este modo se recupera el calor sensible entre las etapas de reducción y oxidación.

La dirección de flujo del FTC que transporta el calor para la sección de calentamiento a las zonas de reacción química y las unidades de almacenamiento térmico se conmuta si el material redox en una de las dos zonas de reacción química operadas a la temperatura de reducción T_{red} del material redox se reduce hasta cierto punto y/o si el material redox en la otra zona de reacción química operaba a la temperatura de oxidación T_{ox} del material redox se oxida de nuevo hasta cierto punto.

El calor de proceso obtenido por radiación solar concentrada se añade al FTC entre las zonas de reacción para proporcionar la entalpía de reducción y para compensar las pérdidas térmicas y la degradación de la termoclina.

Las figuras 2a-2e ilustran ciertas variantes de la encapsulación del material de reacción.

En la Figura 2a, el material de reacción está encapsulado en tubos que están dispuestos perpendiculares a la dirección del flujo del fluido de transferencia de calor dentro de la zona de reacción química. De este modo, son posibles diversas disposiciones diferentes de las encapsulaciones. La figura 2b ilustra algunos ejemplos de posibles disposiciones; (a) capas de tubos paralelos (haces) con apilamiento paralelo de las capas, (b) capas de tubos paralelos con apilamiento perpendicular de las capas, (c) capas de tubos paralelos con apilamiento de las capas en un determinado ángulo (0-90 grados).

El material reactivo también se puede encapsular en pilas similares a pilas de pilas de combustible. De este modo, el fluido de transferencia de calor fluye a través de canales dedicados mientras que el material reactivo está contenido en cámaras separadas. Tales disposiciones se muestran en la Figura 2c. El material reactivo (por ejemplo, CeO_2) está dispuesto en ranuras o profundiza dentro de un bloque de material de encapsulación inerte (por ejemplo, Al_2O_3). El FTC fluye a través de canales en el material de encapsulación inerte, por lo que las ranuras que contienen el material reactivo y los canales FTC están dispuestas perpendiculares entre sí.

Puede haber más de un bloque o pila de material de encapsulación inerte, por ejemplo dos o tres bloques. En este caso, los bloques o pilas pueden estar dispuestos paralelos o perpendiculares entre sí.

El material de reacción también se puede encapsular en tubos o pilas que se disponen en paralelo a la dirección de flujo del FTC (véase la Figura 2d). En este caso, la encapsulación se extiende a través de toda la longitud del AET, pero solo contiene el material de reacción dentro de la zona de reacción. La parte restante del tubo o pila puede estar vacía o llena con material inerte. De nuevo, se podrían usar los haces o pilas de tubo.

En la Figura 2e se muestra una variante de encapsulación para material redox en el proceso de gas de síntesis. En este caso, el material redox se encapsula en tubos de Al_2O_3. En cada zona del reactor químico, tres tubos llenos del material redox están dispuestos paralelos entre sí. Los tubos se colocan dentro de cada zona de reacción química perpendicular a la dirección del flujo del FTC.

De esta manera, se evita el contacto directo entre el FTC y el material redox, lo que permite el uso de cualquier FTC adecuado. Adicionalmente, el AET y la ZRQ se pueden operar a diferentes presiones y atmósferas de gas. Por ejemplo, las unidades de AET se pueden operar a $p > p_{ambiente}$ (sobrepresión) para disminuir el trabajo de bombeo, mientras que la ZRQ se puede operar a $p < p_{ambiente}$ (vacío) durante la reducción térmica y/o $p > p_{ambiente}$ durante la oxidación para mejorar la reacción química.

Cada tubo tiene una entrada de gas y una salida de gas en los extremos opuestos que permiten un flujo de gas a través del tubo y un tiempo de contacto suficiente de los reactivos (tal como CO_2, H_2O) con el material redox.

Como se representa en la Figura 2e, la zona de reacción química izquierda funciona a la temperatura de reducción T_{red} del material redox. Durante el curso de la reducción (endotérmica) del material redox se libera oxígeno que se expulsa mediante lavado introduciendo un gas inerte en la encapsulación o se extrae aplicando un vacío en la salida.

La zona de reacción química derecha funciona a la temperatura de oxidación T_{ox} del material redox. Se introduce CO_2/H_2O en el material redox que tiene la T_{ox} y se convierte en CO/H_2 que posteriormente se descarga de Forma continua del material redox en el tubo. Al mismo tiempo, el material redox reducido se oxida a su estado original o a un estado de oxidación definido en el curso de la oxidación (exotérmica).

Las figuras 3a-c ilustran variantes de una disposición en cascada del material de reacción. En este caso, en lugar de utilizar un solo material de reacción, se utilizan múltiples materiales de reacción que se reducen y oxidan a diferentes temperaturas para crear un reactor de almacenamiento dual en cascada.

En la figura 3a, los materiales de reacción se encapsulan en tubos o pilas para evitar el contacto directo del fluido de transferencia de calor y los materiales de reacción. En este caso, los diferentes materiales de reacción están dispuestos a lo largo de la altura de la zona de reacción, tal que las diferentes propiedades termodinámicas y cinéticas

de los materiales individuales, por ejemplo, comportamiento de reducción y oxidación, se ajusta mejor a la distribución de temperatura dentro de la zona de reacción química. Por ejemplo, en la parte superior de la zona de reacción química donde se alcanzan las temperaturas más altas, se selecciona un material con propiedades termodinámicas y cinéticas adecuadas para estas temperaturas, por ejemplo, CeO_2. A niveles más bajos de la zona de reacción, donde las temperaturas son más bajas que en la parte superior, se seleccionan materiales de reacción con propiedades termodinámicas y cinéticas diferentes a las de la parte superior que operan favorablemente a estas temperaturas más bajas, por ejemplo, CeO_2 dopado o perovskitas.

La figura 3a muestra esquemáticamente la disposición de tres materiales reactivos diferentes para el caso de haces de tubos paralelos dispuestos perpendicularmente a la dirección de flujo del fluido de transferencia de calor. Se pueden lograr arreglos similares mediante pilas.

Si la encapsulación es paralela a la dirección del flujo del fluido de transferencia de calor, los diferentes materiales de reacción pueden colocarse en capas dentro de la misma encapsulación de modo que, nuevamente, el material con las propiedades termodinámicas y cinéticas más apropiadas a la temperatura más alta se coloca en la región más caliente mientras que el que tiene las propiedades termodinámicas y cinéticas más apropiadas a temperaturas más bajas se coloca en la región de la zona de reacción donde se obtienen las temperaturas más bajas. La figura 3b muestra esquemáticamente la disposición de tres materiales de reacción diferentes.

La figura 3c muestra una disposición en cascada adecuada de este tipo para la producción de gas de síntesis. En este caso, el Material Redox 1 tiene las propiedades termodinámicas y cinéticas más apropiadas a las temperaturas más altas en comparación con los otros materiales redox de modo que; $T_{red/ox_Material\ 1} > T_{red/ox\ Material\ 2} > T_{red/ox\ Material\ 3}$. Los materiales y las correspondientes temperaturas óptimas de funcionamiento para esta disposición podrían ser, además, de muchas posibilidades.

En la realización de la Figura 3, una primera capa comprende CeO_2 puro; T_{red} = 1.500 ºC, T_{ox} = 900 ºC (material 1), la segunda capa inferior comprende 5 % en moles de Zr4+ ceria dopada; T_{red} = 1.400 ºC, T_{ox} = 700 ºC (material 2) y la tercera capa más baja comprende perovskita de lantano-estroncio-manganeso $La_{1-x}Sr_xMnO$ con x = 0,3; T_{red} = 1.300 ºC, T_{ox} = 500 ºC (material 3).

Las figuras 4a, b ilustran los perfiles de temperatura ideal y real en un reactor de almacenamiento dual, respectivamente.

La producción de gas de síntesis con el reactor de almacenamiento dual se maximiza si el material redox siempre está expuesto a la temperatura de reducción o de oxidación. Esto implica que cerca de la zona de reacción, el perfil de temperatura idealmente debería ser una discontinuidad que separa dos mesetas a las temperaturas de reducción y oxidación. Adicionalmente, se desea una tercera meseta a baja temperatura porque esto reduce el coste de la bomba que mueve el FTC hacia adelante y hacia atrás. Para minimizar la altura y, por lo tanto, el coste de material de los lechos empaquetados, idealmente, esta tercera meseta debería estar separada de la meseta a la temperatura de oxidación por una segunda discontinuidad. Por tanto, el perfil de temperatura ideal completo, la denominada termoclina, en el reactor de almacenamiento dual es como se muestra en la Figura 4a.

Sin embargo, el perfil de temperatura ideal no se puede realizar en la práctica porque varios mecanismos físicos hacen que las discontinuidades se degraden, es decir, se difuminan (véase la Figura 4b). Estos mecanismos incluyen: tasas limitadas de transferencia de calor entre el FTC y el material de almacenamiento, conducción de calor axial y radiación a lo largo del almacenamiento, intercambio de calor con el recipiente de almacenamiento y el aislamiento, mezcla del FTC a diferentes temperaturas debido a los flujos verticales en la entrada y salida y los flujos de derivación en la pared del recipiente.

A medida que la termoclina se degrada cada vez más, la producción de gas de síntesis disminuirá y existe el peligro de que se supere la temperatura máxima de funcionamiento de la bomba, requiriendo el apagado del reactor de almacenamiento dual.

Las acciones tomadas para prevenir la degradación de la termoclina se denominan normalmente "control de termoclina". En el reactor de almacenamiento dual, el control de la termoclina se logra parcialmente mediante la sección de calentamiento porque el FTC calentado fluye hacia un lecho empaquetado a una temperatura constante igual a la temperatura de reducción.

Para mantener a meseta en la temperatura de oxidación, sin embargo, es necesario el control de la termoclina. Esto se puede realizar de varias maneras: lavando el AET para sacar la termoclina del almacenamiento, combinación de diferentes geometrías/materiales, por ejemplo, almacenamiento combinado de calor sensible/latente, extraer, renovar y devolver el FTC en ciertas posiciones de la termoclina, sifonar el FTC fuera del AET en la ubicación de la termoclina y deslizar el flujo (entrada y salida moviéndose con la posición de termoclina).

Ejemplo 1

Descripción de la configuración del reactor de almacenamiento dual

El reactor de almacenamiento dual consiste en dos tanques conectados que contienen cada uno una sección o módulo con un AET de termoclina y una zona con material redox (como se muestra en la Figura 1).

En las zonas de reacción, se apilan los haces de tubos de alúmina, que contiene ceria en su interior como material de reacción (Figura 2). El AET de la termoclina consiste en lechos empaquetados de esferas de alúmina. El FTC es aire comprimido (por ejemplo, a 2 MPa (20 bares)). El bombeo del FTC generalmente se realiza en el lado frío. La radiación/energía solar concentrada se utiliza para calentar el FTC en un receptor (sección de calentamiento).

Para apoyar la reducción de ceria, los tubos se lavan con gas inerte mientras también se hace vacío (lado izquierdo de la Figura 2).

$$CeO_2 \rightarrow CeO_{2-\delta} + \frac{\delta}{2} O_2$$

Durante la oxidación de la ceria, se inyectan CO_2 y H_2O en los tubos para producir gas de síntesis (lado derecho de la figura 2).

$$CeO_{2-\delta} + \delta H_2O \rightarrow CeO_2 + \delta H_2$$

$$CeO_{2-\delta} + \delta CO_2 \rightarrow CeO_2 + \delta CO$$

Etapas de operación

A continuación, se tratan por separado las etapas individuales de la operación. Dado que los dos tanques son idénticos, por brevedad, solo se trata un medio ciclo. La segunda mitad del ciclo será idéntica a la primera mitad, solo que todas las acciones de operación se intercambian entre el tanque izquierdo y el derecho.

Al principio, la ceria del tanque izquierdo está en estado oxidado y la ceria del tanque derecho está en estado reducido. Se realizan las etapas siguientes para llevar la ceria del tanque izquierdo en el estado reducido y la ceria del tanque derecho en el estado oxidado (y produciendo gas de síntesis).

Primera etapa (Figura 5a, Figura 2e lado izquierdo)

El aire comprimido se bombea desde la parte inferior del tanque derecho a través del tanque derecho y, después, se renueva mediante un receptor de radiación solar concentrada a la temperatura de reducción deseada (T_{red} = 1.500 ºC). El caudal de la masa del FTC se puede ajustar para obtener la temperatura de reducción deseada, dependiendo de la irradiación normal directa momentánea (IND) y la temperatura de entrada al receptor. El aire comprimido renovado entra luego en el tanque izquierdo y lo deja en la parte inferior como aire comprimido frío (Figura 5a). De esta manera, la meseta de alta temperatura del tanque derecho se mueve desde el tanque derecho al tanque izquierdo.

El flujo simultáneo (perpendicular) dentro de los tubos que contienen ceria: Dentro de los tubos del tanque derecho, no hay flujo. En los tubos del tanque izquierdo, se inyecta un pequeño flujo de gas inerte y la presión total se reduce (por ejemplo, a 10 Pa) generando un vacío, véase la Figura 2e, lado izquierdo.

Segunda etapa (Figura 5b)

Una vez que se reduce la ceria del tanque izquierdo, el material redox del tanque derecho generalmente no está todavía a temperaturas de oxidación sino a temperaturas algo más altas debido a la inclinación limitada de la termoclina (véase la Figura 5a). Para enfriar aún más y evitar la propagación de la meseta de alta temperatura (en ~ T_{red}), el aire comprimido caliente que sale del tanque derecho se puede dirigir al tanque izquierdo sin renovar con energía solar, dando como resultado los perfiles de temperatura mostrados esquemáticamente en la Figura 5b. De esta manera, todavía se recupera el calor pero no se produce la propagación de la termoclina.

Dentro de los tubos de la derecha no hay flujo de nuevo, mientras que en el tanque de la izquierda todavía se genera vacío para aumentar el grado de reducción (Figura 2e, lado izquierdo).

Tercera etapa (Figura 5c)

Debido a la degradación de la termoclina, las mesetas de temperatura se degradan con el tiempo. Para restablecer las mesetas, se necesita control de la termoclina. Para obtener una temperatura de oxidación uniforme en la zona redox del tanque derecho, se extrae aire comprimido en la parte superior e inferior de la zona de reacción derecha y su mezcla se inyecta en el medio de la zona de reacción derecha (Figura 5c).

Cuarta etapa (Figura 2e, lado derecho)

Se inyectan CO_2 y H_2O en los tubos de la sección redox derecha para oxidar la ceria y producir gas de síntesis (Figura 2e, lado derecho).

Quinta etapa (Figura 5d)

Después de la oxidación de la zona redox derecha, el aire comprimido se bombea desde la parte inferior del tanque izquierdo a través del tanque derecho y, a continuación, sin renovarlo con energía solar, entra en el tanque derecho y lo deja en el fondo como aire comprimido frío (Figura 5d). De esta manera, todavía se recupera el calor pero no se produce la propagación de la termoclina.

Al final de la quinta etapa, la distribución de temperatura es la misma que al principio de la etapa uno, solo con las distribuciones intercambiadas entre el tanque izquierdo y el derecho. Por lo tanto, la siguiente mitad del ciclo será el mismo procedimiento, solo con todas las acciones intercambiadas entre los dos tanques.

Ejemplo 2: Perfil de temperatura (control de la termoclina)

De acuerdo con una realización del presente método, el FTC se inyecta antes que la termoclina.

Varios puertos adicionales se colocan dentro del AET. A continuación, la termoclina se inclina inyectando líquido por delante del frente de la termoclina según ciertos criterios.

Un ejemplo de este método aplicado durante la fase de carga se puede ver en la Figura 6a. En este caso, el puerto de entrada se conmuta antes de que toda la región de termoclina haya pasado por el puerto respectivo. Esto conduce a un corte de la termoclina, atrapando una parte de la termoclina dentro del tanque de almacenamiento mientras continúa la carga entre el nuevo puerto de entrada y el puerto de salida con una termoclina más pronunciada.

Durante la siguiente descarga, la parte atrapada de la termoclina se aplana debido a los efectos de la dispersión (conducción axial, transferencia de calor por convección limitada) y luego se expulsa del tanque(Figura 6b). La estrategia de inyección análoga se puede realizar durante la carga.

Es también posible, que se puedan usar más estrategias de control de TC para este ejemplo, tales como:

- Expulsión de la termoclina a temperaturas medio-altas: Debido al calor de oxidación que se produce durante la oxidación, puede haber exceso de calor en ~ T_{ox}. Este calor debe extraerse para evitar un aumento continuo de temperatura en los dos tanques, haciendo que la reoxidación sea cada vez más difícil. Esto se puede hacer, por ejemplo, extrayendo parte de la termoclina al final de la segunda etapa inyectando aire comprimido en la parte inferior del tanque izquierdo y extrayendo aire comprimido en la parte superior alrededor de la T_{ox}. Este calor podría usarse, por ejemplo, para hacer funcionar una turbina para la producción de electricidad.
- En lugar de realizar la etapa dos, se podría extraer fluido (aproximadamente) del centro del tanque derecho e insertarlo en el tanque izquierdo para llevar el tanque izquierdo a temperaturas de oxidación. Esto evitaría el movimiento de todo el perfil de temperatura. Después de la oxidación del tanque izquierdo, la misma cantidad de fluido se devolvería desde la parte superior del tanque izquierdo al centro del tanque derecho.
- En lugar de mezclar fluidos en la zona de reacción (etapa tres), la mezcla para obtener una meseta a T_{ox} podría realizarse en la AET de la termoclina (por ejemplo, al comienzo de la etapa uno). Esto tendría la ventaja, de que los distribuidores de flujo dentro de los tanques no tendrían que estar hechos de cerámica sino que podrían estar hechos de acero.
- Existen diferentes posibilidades de mezcla/extracción/inyección para aumentar la inclinación de los gradientes de temperatura, tal como sifonado.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de reactor termoquímico para un proceso cíclico de oscilación de la temperatura con recuperación de calor integrada, que comprende

- al menos dos módulos, en donde cada módulo comprende al menos una zona de reacción química (ZRQ) y al menos una unidad de almacenamiento de energía térmica (AET),
- en donde los al menos dos módulos están conectados operativamente para al menos un fluido de transferencia de calor (FTC) para transportar calor entre los dos módulos,
- en donde cada zona de reacción química (ZRQ) comprende al menos un material de reacción que sufre de manera reversible una reacción endotérmica a temperatura T_{endo} y una reacción exotérmica a temperatura T_{exo}, siendo T_{endo} y T_{exo} diferentes entre sí,
- en donde el al menos un material de reacción se proporciona en al menos una encapsulación dentro de cada una de las zonas de reacción química (ZRQ) de modo que se evita el contacto del material de reacción y el al menos un fluido de transferencia de calor.

2. Sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la al menos una encapsulación que contiene el material de reacción está dispuesta perpendicular, paralela o en cualquier otro ángulo a la dirección de flujo del FTC a través de la al menos una zona de reacción química.

3. Sistema de reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una encapsulación se proporciona en forma de al menos un tubo, un haz de tubos o una cámara.

4. Sistema de reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de reacción se proporciona en al menos dos encapsulaciones, preferentemente tres, cuatro o más.

5. Sistema de reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se usan al menos dos, preferentemente al menos tres, materiales de reacción con diferentes temperaturas de reducción/oxidación o diferentes temperaturas de adsorción/desorción o diferentes temperaturas de carbonatación/descarbonatación, en donde los diferentes materiales de reacción están dispuestos en serie a lo largo de la dirección de flujo del FTC.

6. Sistema de reactor de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** cada uno de los diferentes materiales de reacción está dispuesto en un tubo o pila de modo que se crea un gradiente de temperatura entre los diferentes materiales de reacción.

7. Sistema de reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el fluido de transferencia de calor (FTC) es aire, dióxido de carbono, helio, vapor, sal fundida, metales fundidos, vidrio fundido, nitrógeno, argón, aceites sintéticos.

8. Método de funcionamiento del sistema de reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura T_{endo} de la reacción endotérmica y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura T_{exo} de la reacción exotérmica del material de reacción, en donde el calor requerido para las zonas de reacción química es proporcionado por un fluido de transferencia de calor.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de reducción T_{red} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de oxidación T_{ox} de un óxido metálico utilizado como material de reacción, o **por que** una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de carbonatación T_{carb} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de descarbonatación $T_{descarb}$ del material de reacción.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el óxido metálico como material de reacción se usa para convertir agua y dióxido de carbono en gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono o para convertir metano, agua y dióxido de carbono en gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono, o **por que** el óxido metálico como material de reacción se usa para convertir agua y dióxido de carbono en hidrocarburos, en particular CH_4 o **por que** el óxido metálico como material de reacción se usa para la separación de oxígeno del aire o de cualquier otra mezcla de gases.

11. Método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** una de las dos zonas de reacción química funciona a la temperatura de adsorción T_{adsorb} y la otra zona de reacción química funciona a la temperatura de desorción T_{desor} del material de reacción.

12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el material de reacción adsorbente/desorbente se usa para la separación de dióxido de carbono y/o agua del aire o de cualquier otra mezcla de gases que contenga cualquiera de estos compuestos.

13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** la temperatura y el perfil de temperatura (termoclina) de las zonas de reacción química se controla y mantiene adicionalmente mediante extracción, calentamiento e inyección del fluido de transferencia de calor calentado en diferentes posiciones a lo largo de las zonas de reacción química y/o las unidades de almacenamiento de energía térmica.

14. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado por que** la temperatura y el perfil temperatura de las zonas de reacción química se controla y mantiene adicionalmente extrayendo el FTC de cualquier posición de la unidad de AET para transportar el calor almacenado a la zona de reacción química respectiva.

15. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado por que** el perfil de temperatura dentro de al menos un módulo se inclina inyectando el FTC en una posición intermedia del perfil de temperatura cortando una parte determinada del perfil de temperatura y/o **por que** el perfil de temperatura se controla extrayendo el FTC en un puerto de un módulo e inyectándolo de nuevo en otro puerto de un módulo.

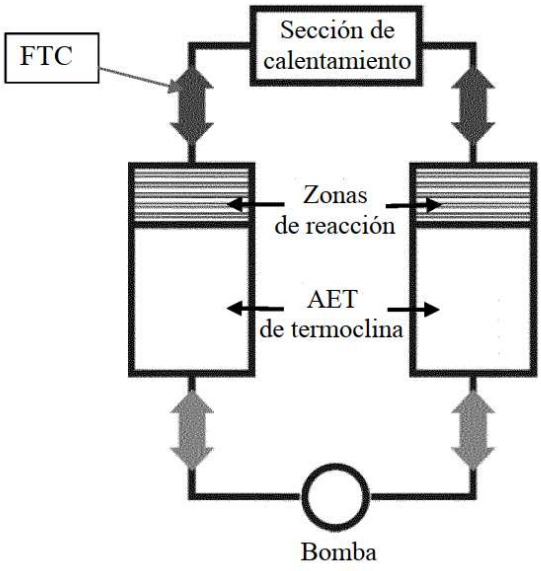

FTC
Sección de calentamiento
Zonas de reacción
AET de termoclina
Bomba

Fig. 1

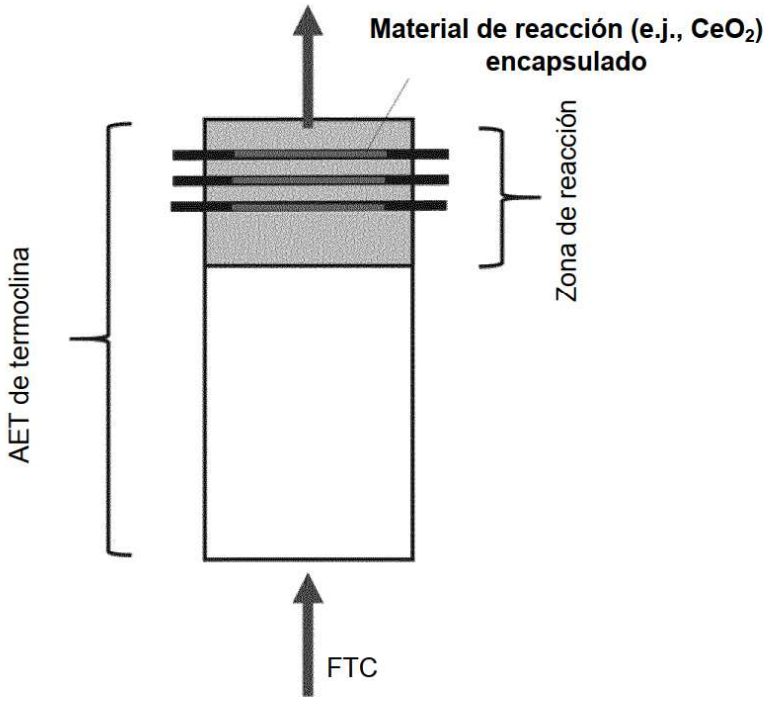
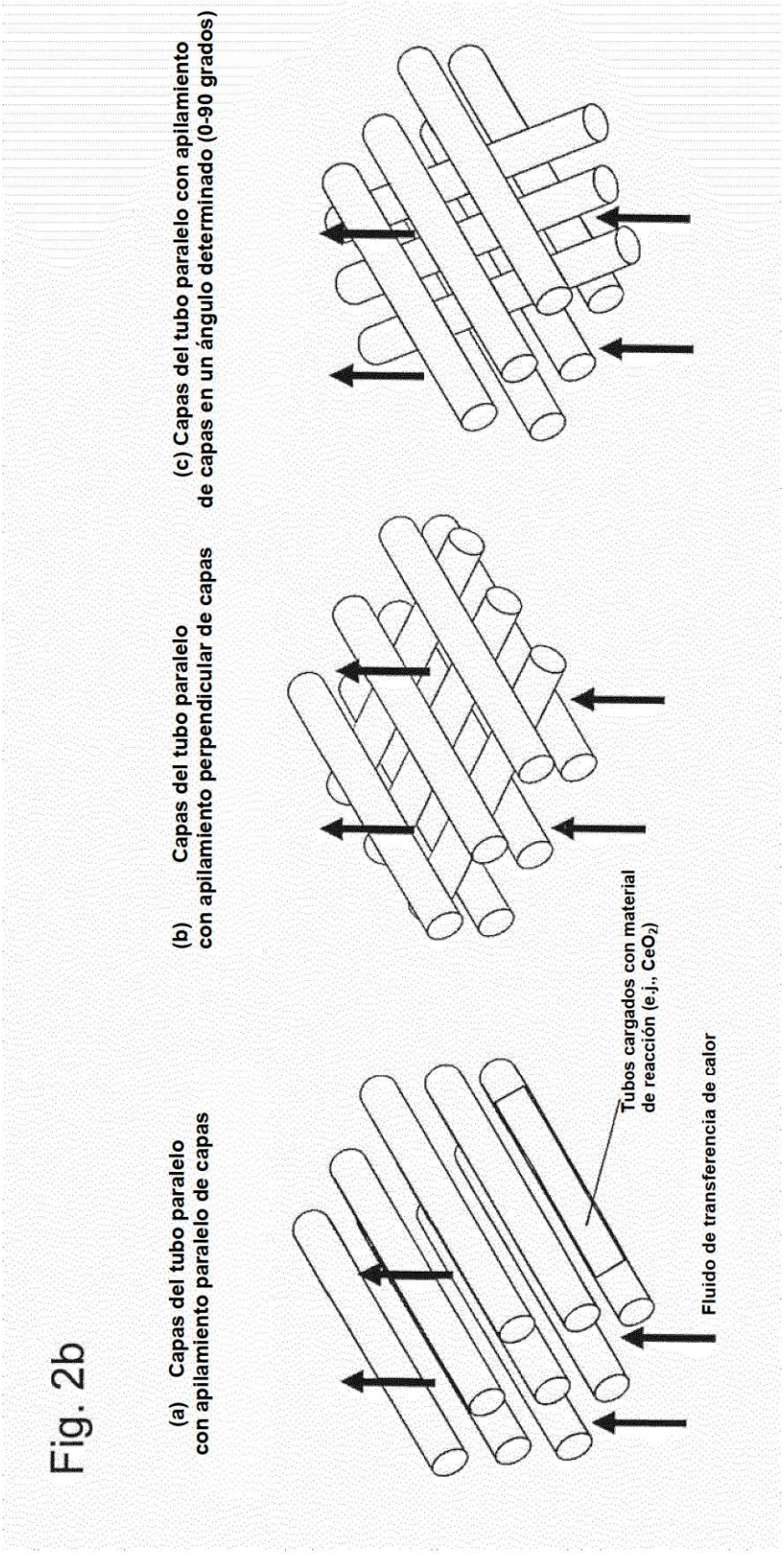

Material de reacción (e.j., CeO_2) encapsulado
Zona de reacción
AET de termoclina
FTC

Fig. 2

Fig. 2b


(a) Capas del tubo paralelo con apilamiento paralelo de capas
(b) Capas del tubo paralelo con apilamiento perpendicular de capas
(c) Capas del tubo paralelo con apilamiento de capas en un ángulo determinado (0-90 grados)
Tubos cargados con material de reacción (e.j., CeO_2)
Fluido de transferencia de calor

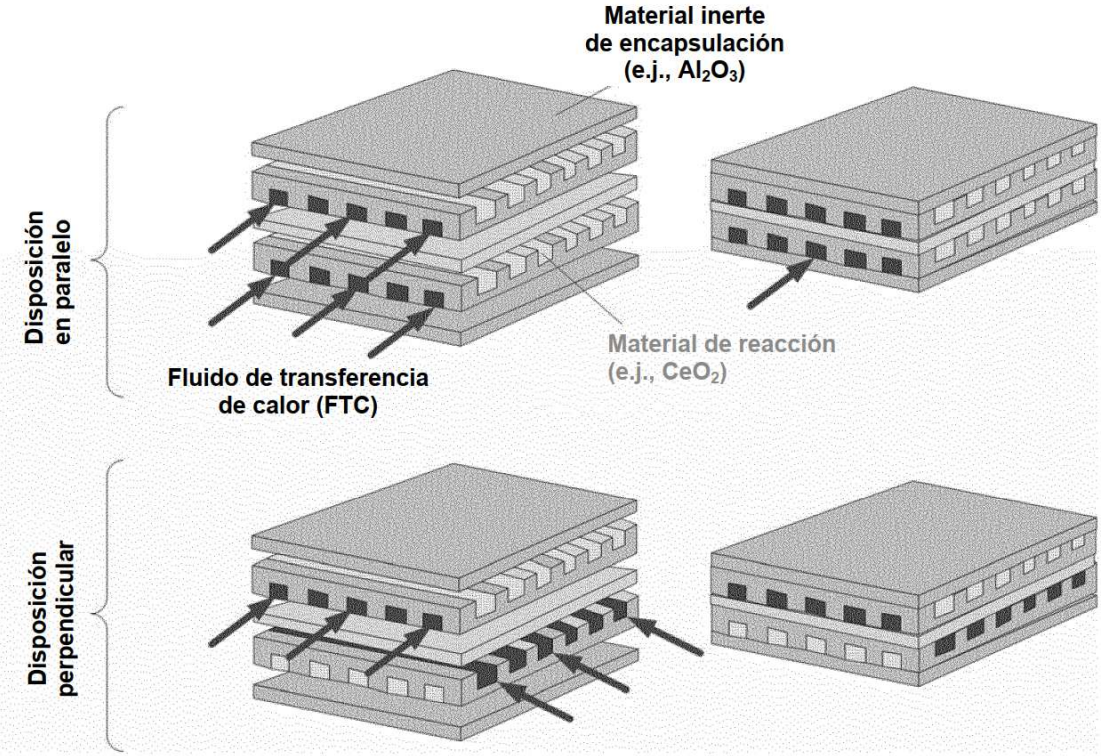

Material inerte
de encapsulación
(e.j., Al_2O_3)
Disposición
en paralelo
Material de reacción
(e.j., CeO_2)
Fluido de transferencia
de calor (FTC)
Disposición
perpendicular

Fig. 2c

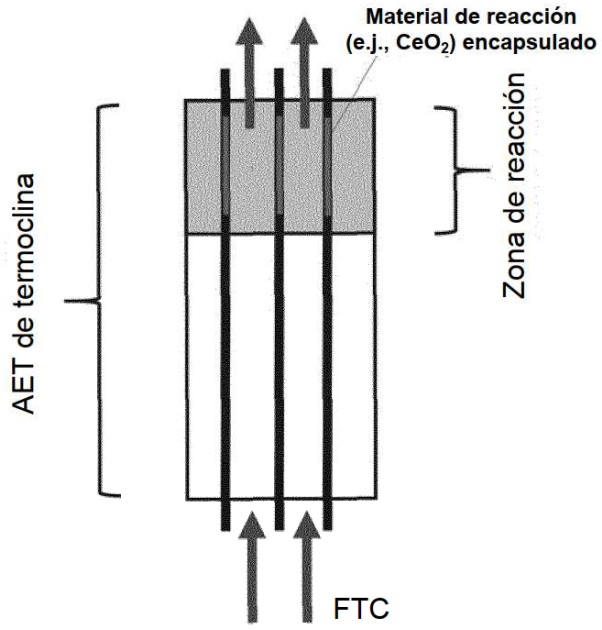

Material de reacción
(e.j., CeO_2) encapsulado
Zona de reacción
AET de termoclina
FTC

Fig. 2d

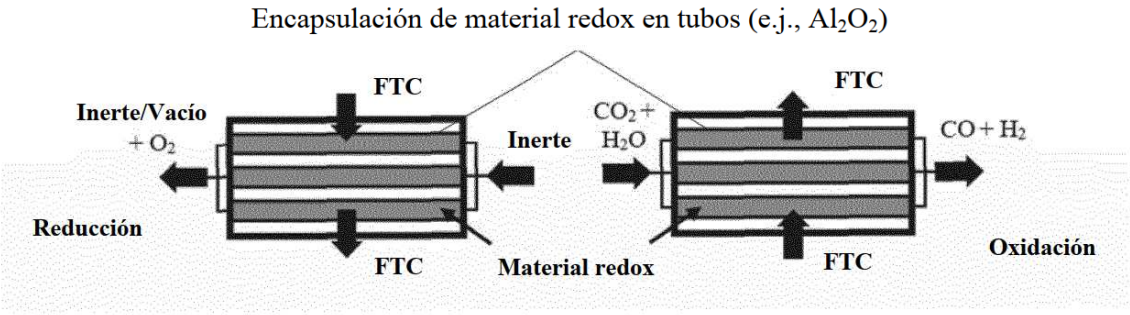

Encapsulación de material redox en tubos (e.j., Al_2O_2)
FTC
Inerte/Vacío
+ O_2
Inerte
CO_2 +
H_2O
FTC
$CO + H_2$
Reducción
FTC
Material redox
FTC
Oxidación

Fig. 2e

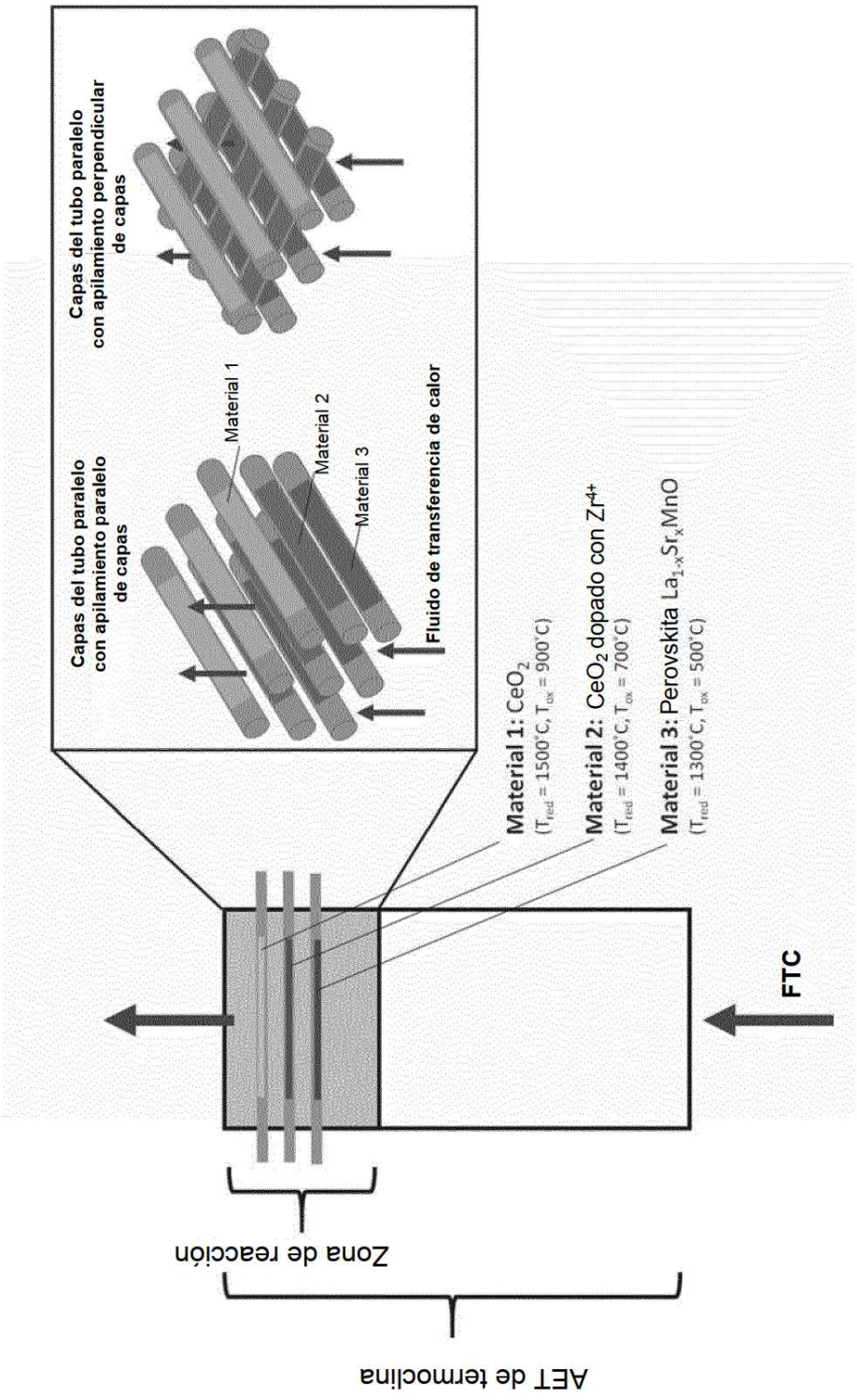

Capas del tubo paralelo con apilamiento perpendicular de capas
Capas del tubo paralelo con apilamiento paralelo de capas
Material 1
Material 2
Material 3
Fluido de transferencia de calor
Material 1: CeO_2 (T_{red} = 1500°C, T_{ox} = 900°C)
Material 2: CeO_2 dopado con Zr^{4+} (T_{red} = 1400°C, T_{ox} = 700°C)
Material 3: Perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO$ (T_{red} = 1300°C, T_{ox} = 500°C)
FTC
Zona de reacción
AET de termoclina

Fig. 3a

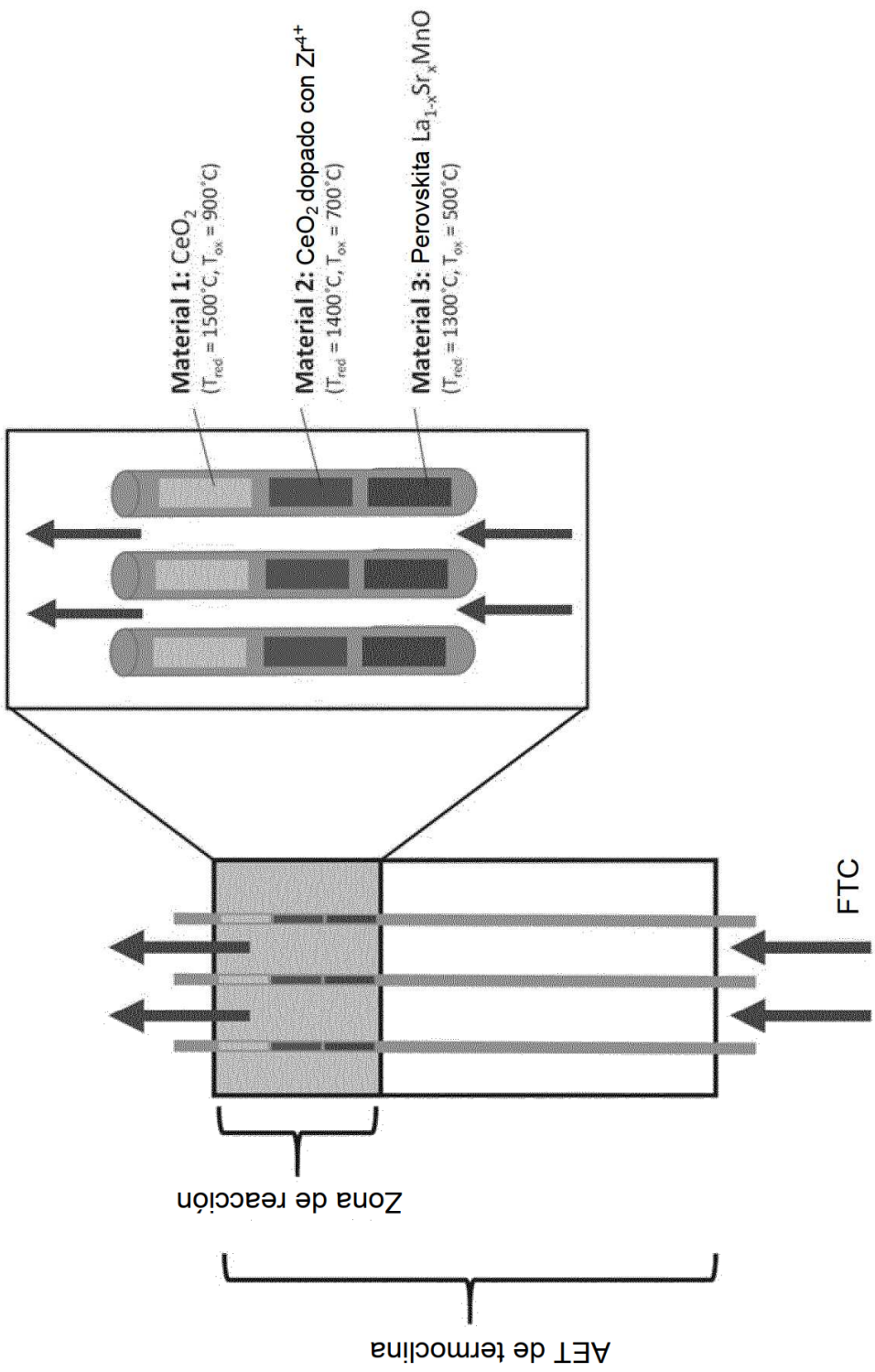
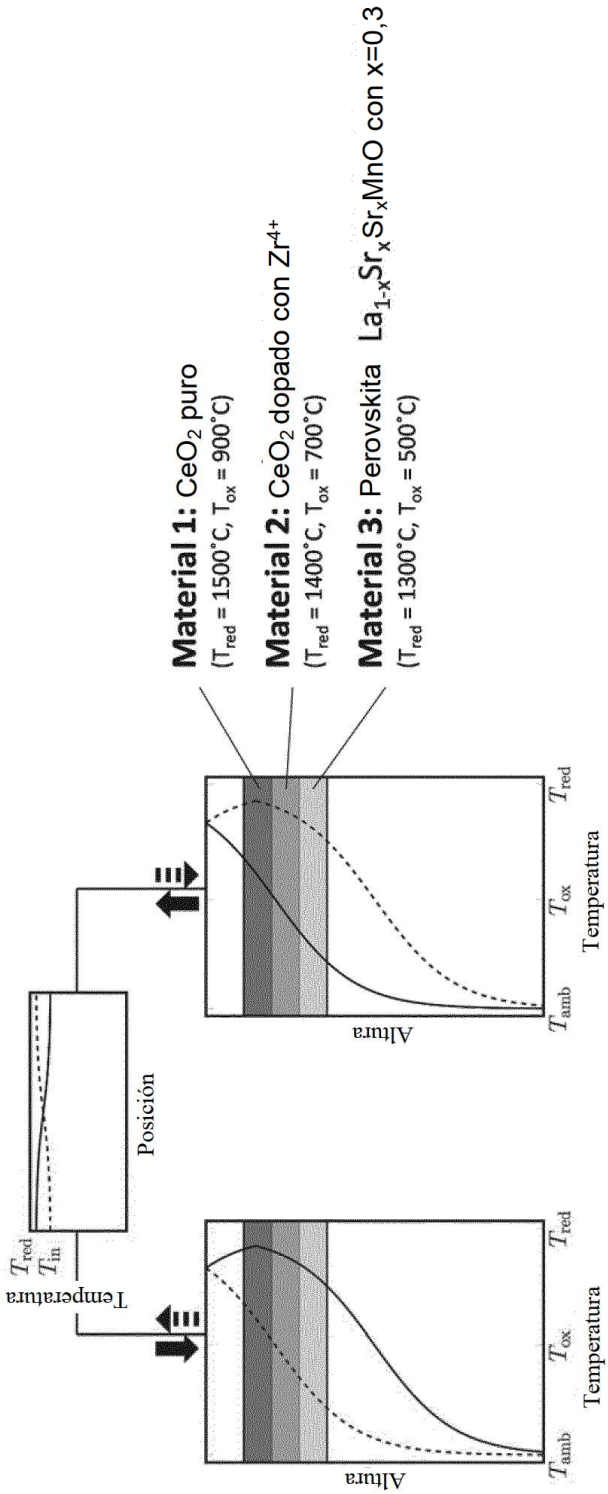

Material 1: CeO_2
(T_{red} = 1500°C, T_{ox} = 900°C)
Material 2: CeO_2 dopado con Zr^{4+}
(T_{red} = 1400°C, T_{ox} = 700°C)
Material 3: Perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO$
(T_{red} = 1300°C, T_{ox} = 500°C)
FTC
Zona de reacción
ΔET de termoclina

Fig. 3b

Fig.3c


Material 1: CeO2 puro
(Tred = 1500°C, Tox = 900°C)
Material 2: CeO2 dopado con Zr4+
(Tred = 1400°C, Tox = 700°C)
Material 3: Perovskita La1-xSrxSrxMnO con x=0,3
(Tred = 1300°C, Tox = 500°C)
Tred
Tox
Tamb
Temperatura
Altura
Posición
Tred
Tin
Temperatura

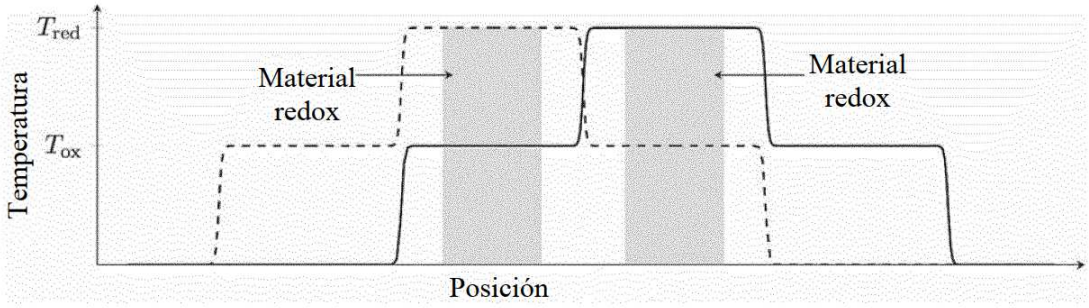

T_{red}
T_{ox}
Temperatura
Material redox
Material redox
Posición

Fig. 4a

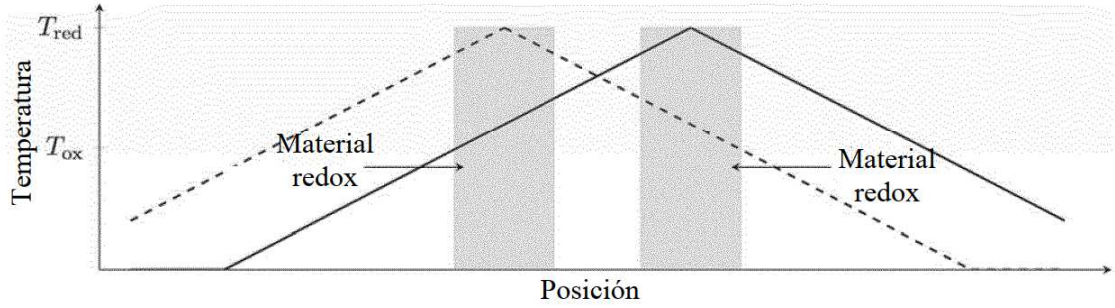

T_{red}
T_{ox}
Temperatura
Material redox
Material redox
Posición

Fig. 4b

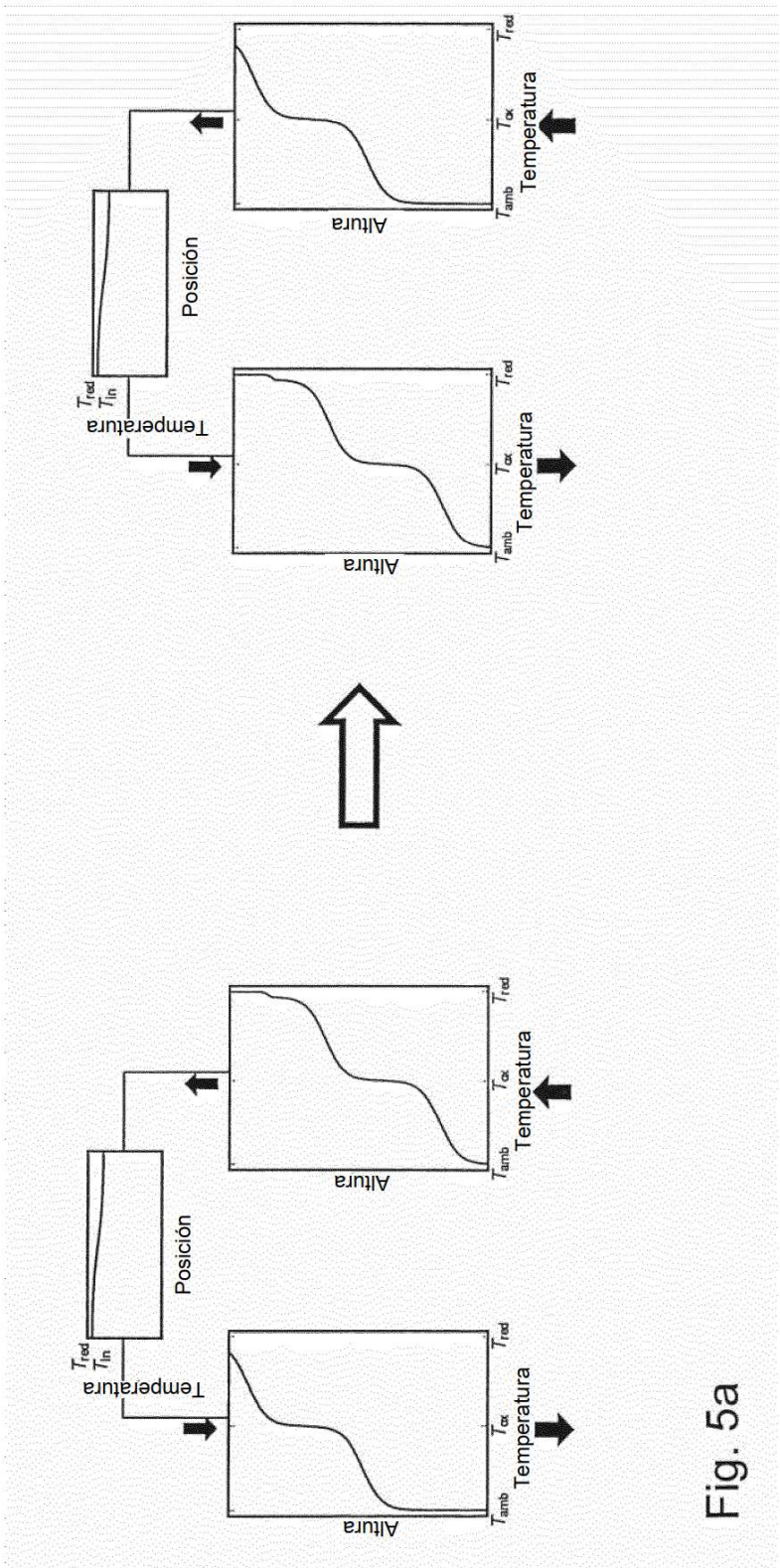

Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Altura
Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Altura

Fig. 5a

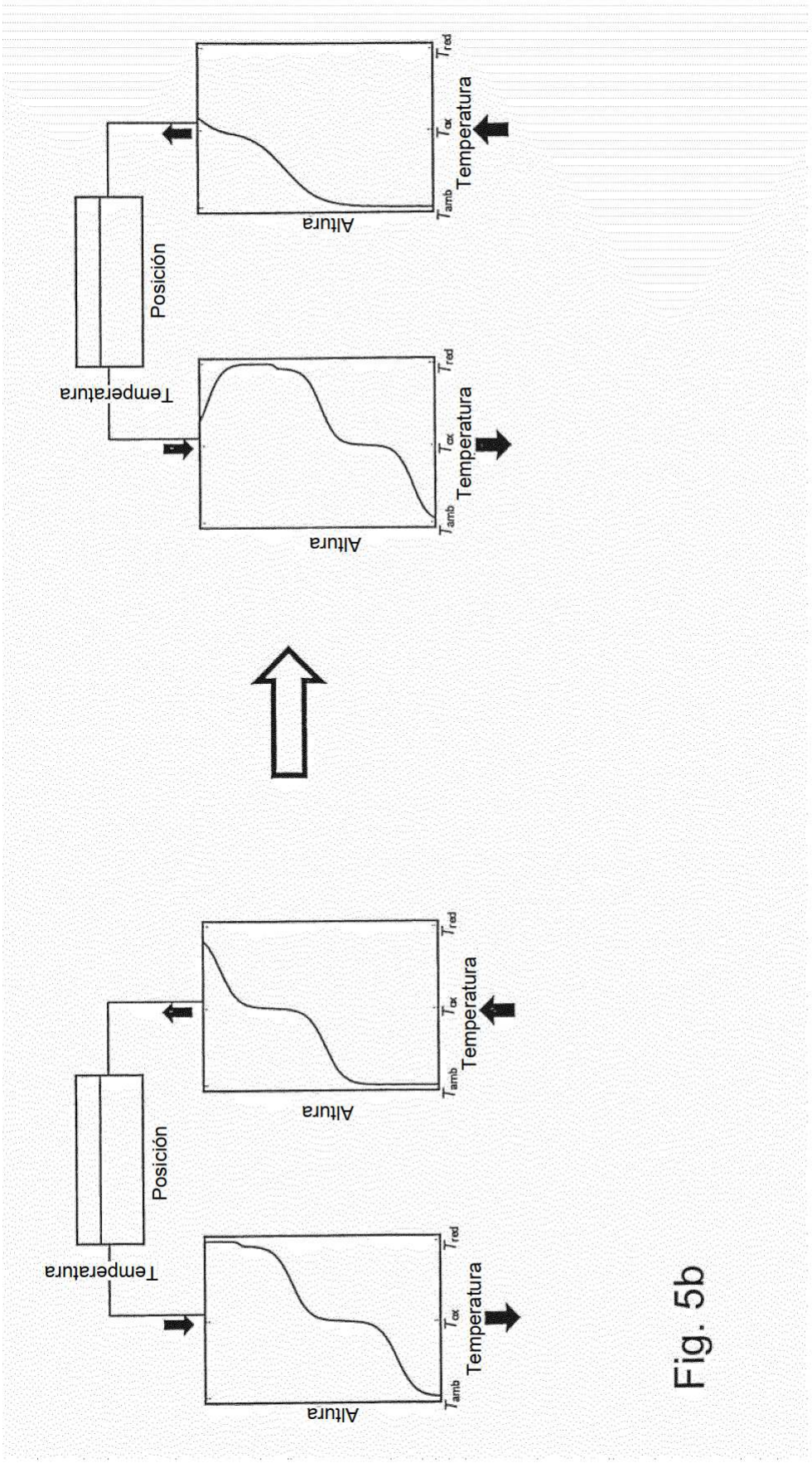

Temperatura
Posición
Altura
T_{amb}
T_{ox}
T_{red}
Temperatura
Posición
Altura
T_{amb}
T_{ox}
T_{red}
Temperatura
Posición
Altura
T_{amb}
T_{ox}
T_{red}
Temperatura
Posición
Altura
T_{amb}
T_{ox}
T_{red}

Fig. 5b

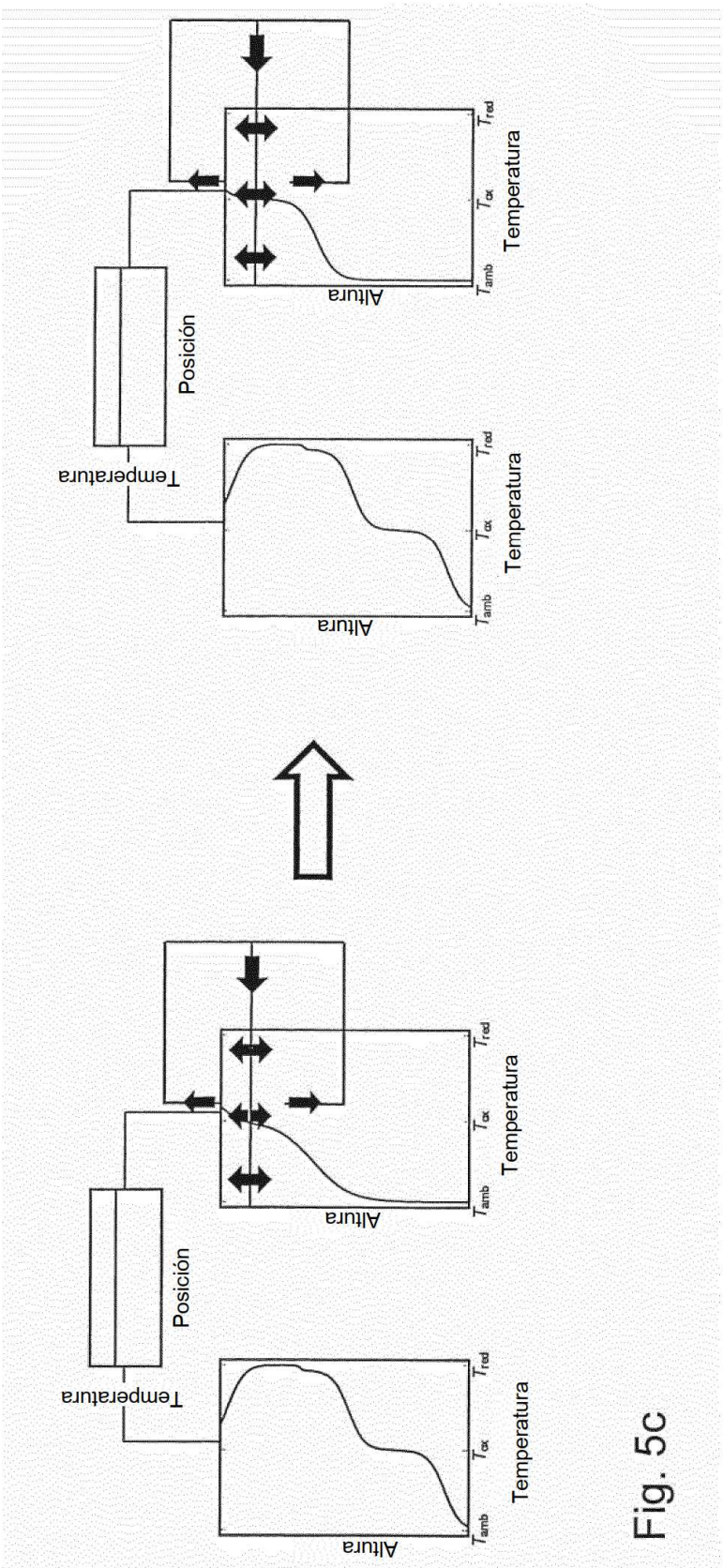

Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Temperatura
Altura

Fig. 5c

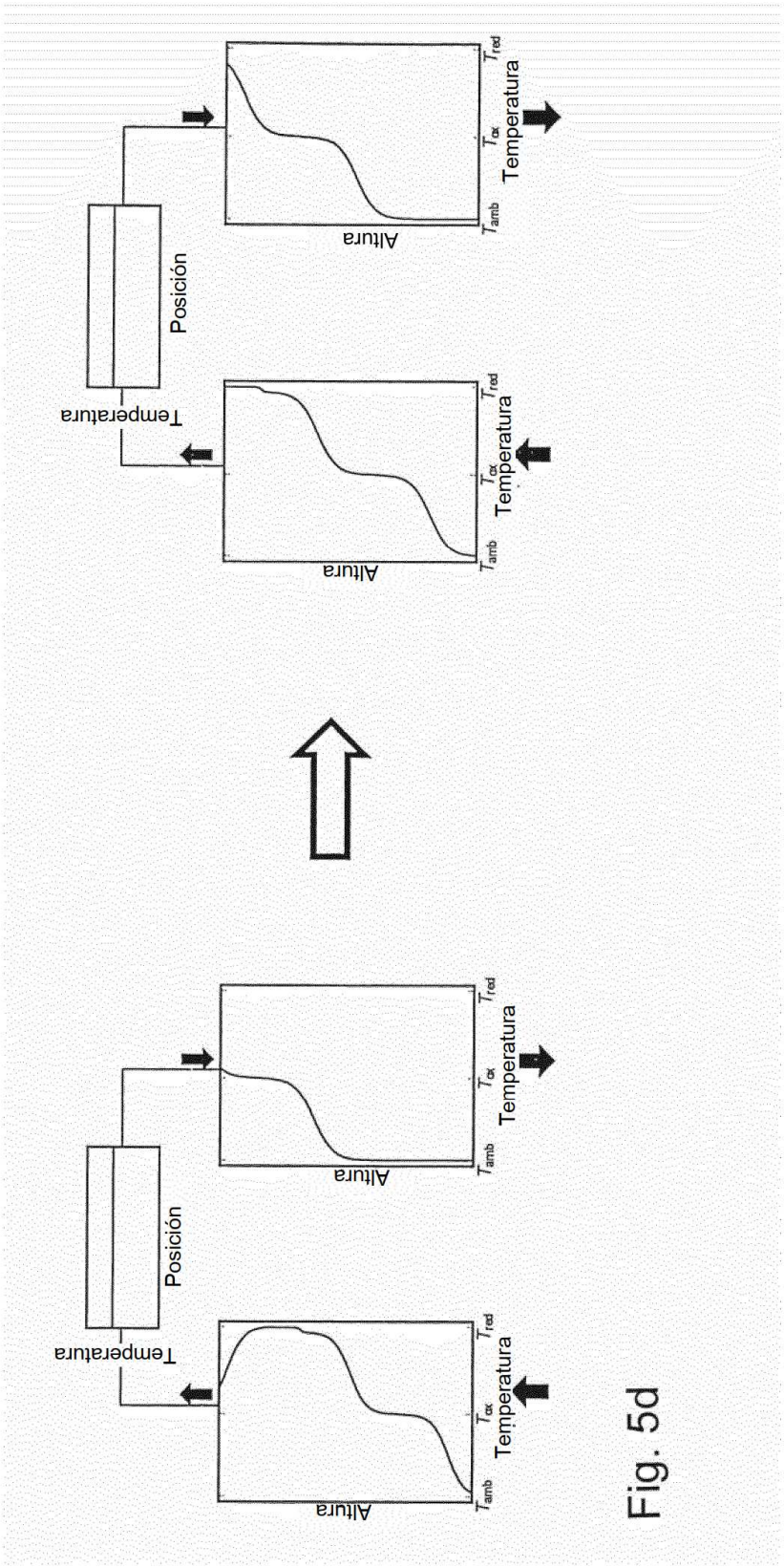

Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Altura
Temperatura
Altura
Posición
Temperatura
Altura

Fig. 5d

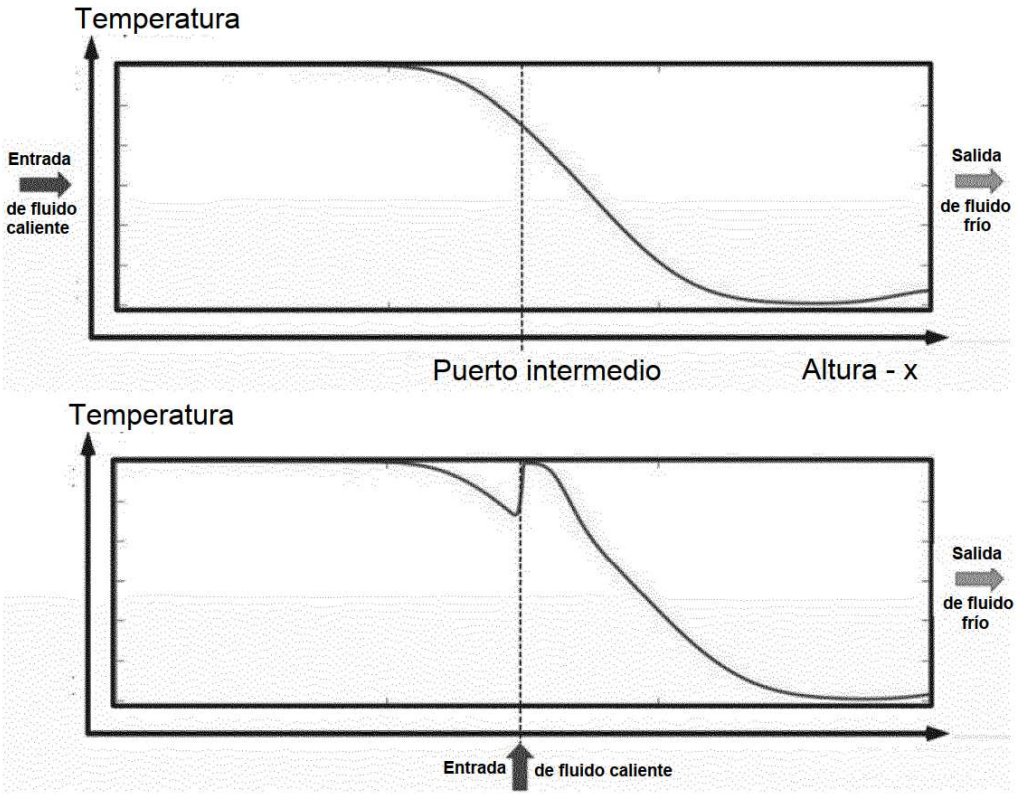

Temperatura
Entrada
de fluido
caliente
Salida
de fluido
frío
Puerto intermedio
Altura - x
Temperatura
Salida
de fluido
frío
Entrada
de fluido caliente

Fig. 6a

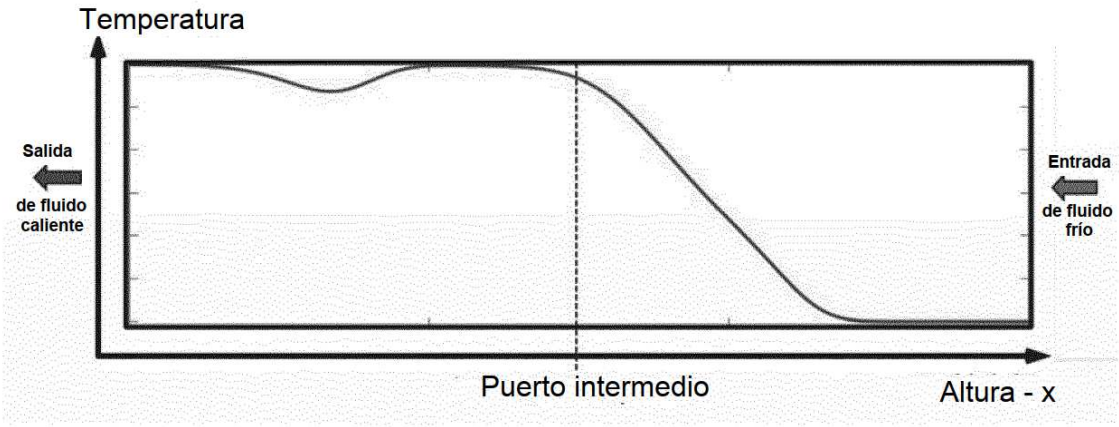

Temperatura
Salida
de fluido
caliente
Entrada
de fluido
frío
Puerto intermedio
Altura - x

Fig. 6b