



ANÁLISIS CONCEPTUAL DE UNA TECNOLOGÍA PARA EL ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO DE ENERGÍA

CONCEPTUAL ANALYSIS OF TECHNOLOGY FOR THERMOCHEMICAL ENERGY STORAGE

Luis Ramos Sánchez¹  Diana Galiano Morell¹  Gualberto León Revelo² 

¹Universidad de Camagüey, Cuba

²Universidad Politécnica Estatal del Carchi, Tulcán, Ecuador

Correspondencia:

Dr. Luis Ramos Sánchez

luis.ramos@reduc.edu.cu

Como citar este artículo: Ramos, L., Galiano, D., & León, G. (2024). ANÁLISIS CONCEPTUAL DE UNA TECNOLOGÍA PARA EL ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO DE ENERGÍA. (n.d.). Revista De Investigación Científica Huamachuco, 2(2), 106-119. <https://doi.org/10.61709/1nscwc94>

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue analizar una estructura tecnológica para el almacenamiento y recuperación de energía basado en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$, propuesto para las fuentes renovables de energía como las estaciones fotovoltaicas. Se presenta una estructura tecnológica con tres secciones: de almacenamiento de energía, de recuperación de la energía y de generación de energía eléctrica usando un ciclo de Rankine con recalentamiento intermedio y calentamientos regenerativos. Se analiza la integración técnica de estas secciones buscando la máxima eficiencia energética y funcionalidad operacional. Se hace hincapié en los factores claves de los que depende el éxito futuro de estos desarrollos: el mejoramiento de las propiedades del portador energético, la correcta elección del reactor para cada reacción, teniendo en cuenta las características de su operación y la influencia del equilibrio químico. A esto se suma la elección del sistema de generación de la energía eléctrica basado en un ciclo de vapor. El análisis del funcionamiento de la estructura revela la naturaleza contradictoria de las variables que controlan el desempeño de estas instalaciones, lo que genera el diseño como un procedimiento complejo de optimización, de esta manera se exponen los métodos y herramientas computacionales para su solución.

Palabras clave: almacenamiento termoquímico, energía, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, ciclo de Rankine, fuentes renovables.

ABSTRACT

The aim of this work was to analyze a technological structure for energy storage and recovery based on the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ system, proposed for renewable energy sources such as photovoltaic stations. A technological structure with three sections is presented: energy storage, energy recovery and electric power generation using a Rankine cycle with intermediate reheating and regenerative heating. The technical integration of these sections is analyzed in search of maximum energy efficiency and operational functionality. Emphasis is placed on the key factors on which the future success of these developments depends: the improvement of the properties of the energy carrier, the correct choice of the reactor for each reaction, considering the characteristics of its operation and the influence of chemical equilibrium.



Added to this is the choice of the electric power generation system based on a steam cycle. The analysis of the structure's operation reveals the contradictory nature of the variables that control the performance of these facilities, which generates the design as a complex optimization procedure, thus exposing the methods and computational tools for its solution.

Key words: Thermochemical energy storage, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, Rankine cycle, renewable energy sources.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la mitigación del cambio climático y, por lo tanto, la descarbonización de los sistemas de suministro de energía, se ha convertido en un objetivo mundialmente muy importante (Al-Mosawi, 2011; United-Nations, 2015), sobre todo, en una época en la que la cantidad de energía necesaria para poder cubrir la demanda a nivel mundial se ha visto notablemente (Pulido, 2020). Una de las vías para alcanzar este objetivo es el creciente uso de las energías renovables, de lo cual Cuba es un buen ejemplo para seguir, habiendo incluido en sus metas para el 2030, llegar casi a un 30 % de generación con fuentes renovables de energía.

Los sistemas de energía están evolucionando a un ritmo acelerado. Sistemas distribuidos de energía renovables de pequeña, mediana y gran escala son cada vez más comunes, de ahí también surgieran los sistemas de almacenamiento de energía que son métodos para conservar en la medida de lo posible una cierta cantidad de energía en cualquier forma, utilizable cuando se requiera en la misma forma en que se produjo. Esa energía se almacena por medio de distintos métodos según el proceso por el cual se ha generado. El almacenamiento de la energía se realiza en virtud del carácter oscilatorio implícito en la disponibilidad de energía en la mayoría de las fuentes renovables (André y Abanades, 2020; Angerer et al., 2018; Schmidt, 2017).

Los sistemas fotovoltaicos de generación de energía eléctrica están limitados en su producción debido a que su exposición a la luz está reducida en el tiempo por diversos factores. Se necesita buscar procedimientos que prolonguen el tiempo

de entrega de energía de estas instalaciones. Esto en la actualidad se consigue mediante el almacenamiento de energía en paralelo con su producción y distribución. Los sistemas de almacenamiento de energía se ha reconocido que tienen buenas propiedades para almacenar energía (Kur et al., 2023; Pan & Zhao, 2017).

En los últimos años, las producciones de hidrato de cal han adquirido una nueva perspectiva al encontrarse es muy importante la alta densidad energética que se consigue en el sistema $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ali y Marc, 2011; André & Abanades, 2020; Bayon et al., 2018; Schmidt, 2017). El almacenamiento de energía termoquímica por medio de la reacción reversible del hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), el óxido de calcio (CaO) y el vapor de agua, ofrece algunas ventajas: **1.-** son productos industriales abundantes y baratos, disponibles en muchas partes del mundo; **2.-** la entalpía de la reacción es alta, lo que resulta en densidades de almacenamiento de energía elevadas entre 364 y 410 kWh/m³ (Palomba, 2017; Wang et al., 2020); **3.-** las temperaturas de carga y descarga de la reacción pueden, en teoría, ser adaptadas en un amplio rango, aproximadamente entre 300 y 650 °C (Wet al., 2020). Por lo tanto, la aplicación del sistema como almacén energético podría ser potencialmente beneficiosa para muchos procesos a altas temperatura y para la reutilización del calor de residuos industriales de bajo valor exergético (Palomba, 2017) o como una solución de almacenamiento alternativa en futuras plantas de energía solar grandes (Schmidt et al., 2017).

Este tipo de sistemas aún no se encuentran en explotación comercial, por lo que aún se



analizan diferentes estructuras tecnológicas para implementar el proceso de almacenamiento y recuperación de la energía eléctrica obtenida en las estaciones fotovoltaicas. En este estudio el objetivo fue analizar una estructura tecnológica para el almacenamiento y recuperación de energía basado en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$, propuesto, para las fuentes renovables de energía como las estaciones fotovoltaicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Concepción de partida del flujograma del proceso

Sistema reaccionante

El almacenamiento termoquímico de energía (ATQE) se basa en la existencia de alguna reacción química reversible con carácter endotérmico/exotérmico que permita usar el calor de la reacción para almacenar y recuperar la energía objeto del interés industrial. Dentro de los principales sistemas para el ATQE incluyen: los pares redox de los óxidos metálicos, las peroskitas no estequiométricas, los carbonatos alcalinos térreos y los hidróxidos (André y Abanades, 2020). Dentro de estos sistemas uno de los más prometedores e investigados en la actualidad es el sistema de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$, cuyo par de reacciones reversibles resulta ser (Yuan et al., 2018):



Dentro de las ventajas que posee este sistema reaccionante se pueden mencionar (Kur et al., 2023; Pardo et al., 2014; Yuan et al., 2018): su bajo costo de adquisición y disponibilidad en muchas partes del mundo, la alta densidad de almacenamiento energético. Operando a 500 °C, la hidratación del CaO tiene una densidad energética de 3 000 MJ/m³, uno de los más elevados de los sistemas en estudio actualmente (Yuan et al., 2018).

Otra ventaja importante es que este sistema reaccionante no produce productos tóxicos que afecten sensiblemente el medioambiente.

El residual sólido que se produzca podría ser usado eventualmente como material de construcción. Adicionalmente, como la reacción de descomposición produce agua, esta puede reciclarse y ser usada luego durante la etapa de hidratación, lo que reduciría el consumo de este importante recurso escaso, cuyo uso se incrementa aceleradamente y, según una nota de las Naciones Unidas (ONU, 2011), debe alcanzar el próximo año el 24 % del uso de agua dulce mundial.

Dos son las desventajas principales de este sistema reaccionante. La primera es la progresiva sinterización de la partículas en presencia del agua después de varios ciclos de reuso (André & Abanades, 2020) que las inutiliza y obliga al cambio del material frecuentemente. Esto ha abierto una línea de investigación para elaborar un material compuesto que evite estos inconvenientes que incrementan tanto el costo de operación como el de inversión de la planta. La segunda cuestión importante es que este es un material con mala conductividad para el transporte de calor que obliga a hacer modificaciones que complican el área el proceso de reacción (Kur et al., 2023; Wang et al., 2022; Wang et al., 2020).

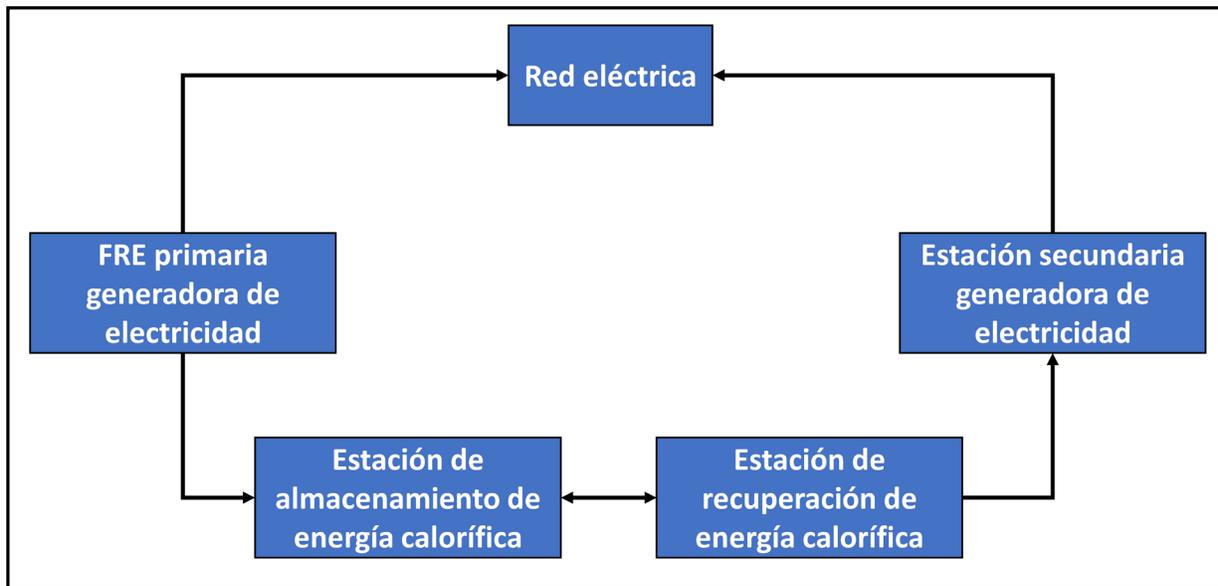
Estructura general de la planta de almacenamiento energético integrada

La ecuación (1) indica que para almacenar energía con esta reacción habría que suministrar suficiente calor para que el hidróxido de calcio se descomponga y luego, para recuperar esta energía habría que hidratar el óxido de calcio resultante de la reacción de almacenamiento energético previa. Un sistema basado en esta reacción se expone en la Figura 1. Primero, de una fuente primaria de energía, como es el caso de las estaciones fotovoltaicas, se obtiene la electricidad, para descomponer el hidróxido de calcio. Es decir, se necesita de una segunda sección para realizar la reacción de deshidratación y almacenar así la energía.



FIGURA 1

Esquema de generación, almacenamiento y recuperación de energía de una fuente renovable de energía



El óxido descompuesto se preservaría y luego de allí se tomaría para la tercera sección donde se hidrataría y liberaría la energía calorífica de esta reacción exotérmica. Finalmente, en una instalación cíclica de potencia, se convertiría el flujo calorífico liberado en trabajo mecánico, que sería convertido en energía eléctrica nuevamente, mediante un generador de esta energía.

Seguidamente se describen las tres últimas secciones, que corresponden al almacenamiento y recuperación de la energía.

En este estudio se analiza detalladamente la funcionalidad de una propuesta de estructura tecnológica, que sirva de base para la síntesis óptima del flujograma del proceso en futuros trabajos de diseño. Se trabajó en una estructura usando un ciclo tradicional de vapor de agua semejante al reportado por Tesio et al. (2020), teniendo en cuenta los fundamentos de la literatura clásica termodinámica (Moran et al., 2018).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estructura del proceso de almacenamiento energético integrado a un ciclo de vapor

Secciones principales

La estructura de un sistema de almacenamiento termoquímico de energía se muestra de forma simplificada en la Figura 2. En esta figura, el equipamiento fue identificado por letras mayúsculas y las corrientes de flujos másicos o energéticos con la letra del equipo del cual sale la corriente y un número consecutivo según la cantidad de corrientes que salen de ese equipo. Las líneas de las corrientes son saetas que indican la dirección del flujo. En negro se representan las corrientes de aire y de mezclas de aire y el material portador, en rojo el agua o vapor de agua usado como material auxiliar en la generación de potencia y en verde las corrientes eléctricas.

Las secciones de este proceso son tres secciones: (i) la estación para el almacenamiento de la energía (equipos A-I), (ii) el sistema de recuperación de la energía térmica (equipos J-P) y, (iii) un ciclo

de potencia del tipo Rankine, modificado para regenerar la electricidad que provenía de la estación fotovoltaica (equipos Q-Z). Estas tres secciones, a su vez, están interconectados desde el punto de vista másico y energético. Esas interconexiones involucran las líneas negras, rojas y verdes.

Funcionamiento conceptual de la planta

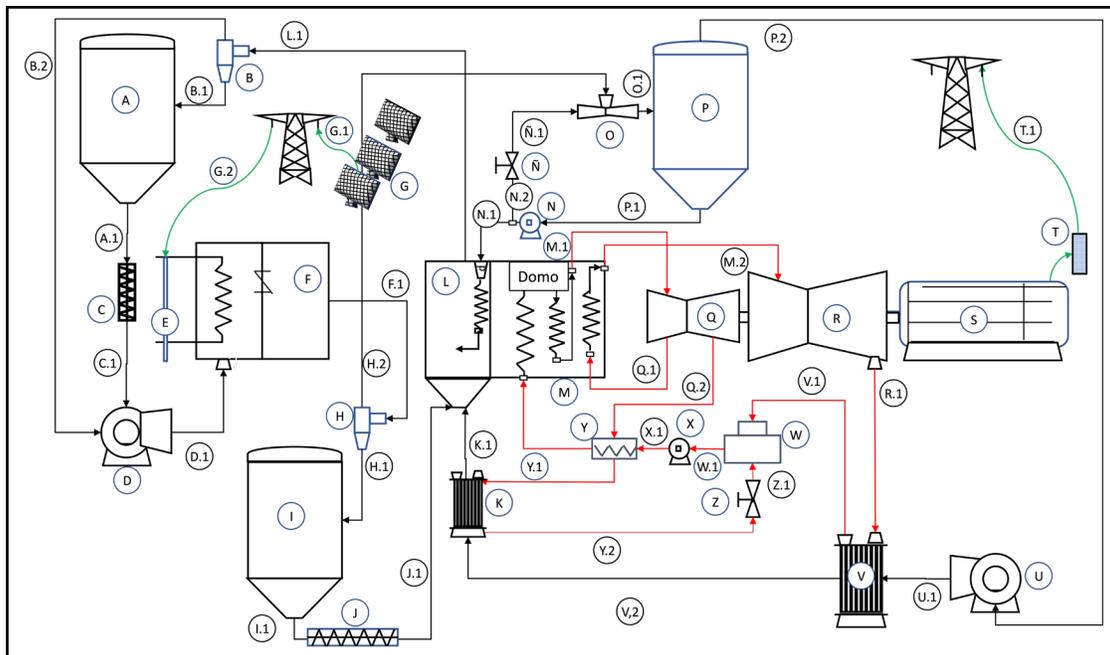
Sección de almacenamiento energético

En este sistema, el hidróxido de calcio caliente está almacenado en el silo (A), térmicamente aislado, a donde llega por el ciclón separador (B) mediante la corriente (L.1) desde el reactor de hidratación (L). Desde este silo es transportado

hacia el reactor de deshidratación con ayuda de un sinfín (C) y un soplador (D). Este soplador, a su vez, recicla el gas portador caliente desde el ciclón separador (B) por la corriente (B.2), con lo cual se reducen las pérdidas por irreversibilidades en el reactor de deshidratación, al reducirse la diferencia de temperaturas entre el sólido que llega por la corriente (D.1) y el medio existente en reactor (F), de elevada temperatura, superior a los 500 °C. Es bien conocido que una fuente importante de destrucción de exergía es la diferencia finita de temperaturas con la que ocurre la transferencia de calor, que trae aparejada la degradación de la energía (Moran et al., 2018).

FIGURA 2

Representación simplificada del flujograma para el almacenamiento de energía acoplado a una estación fotovoltaica



Nota: Equipos: A- silo de Na(OH)_2 , B- ciclón separador de la mezcla de Na(OH)_2 y aire, C- sinfín alimentador de Na(OH)_2 , D- soplador alimentador al reactor de deshidratación, E- calentador eléctrico para almacenar energía, F- reactor de deshidratación, G- estación fotovoltaica, H- ciclón separador de la mezcla de CaO y aire, I- silo de CaO , J- sinfín alimentador de CaO , K- ejector para impulsar el CaO con aire, L- reactor de hidratación, M- generador de vapor, N- bomba de agua para alimentar al reactor de hidratación, Ñ- válvula de control de flujo, O- ejector agua-aire, P- tanque de almacenamiento de agua, Q- turbina de alta presión, R- turbina de baja presión, S- generador eléctrico, T- sistema de acoplamiento eléctrico a la red, U- soplador de aire transportador del CaO , V- precalentador de aire con vapor de escape de la turbina de baja, W- calentador regenerativo por mezcla, X- bomba, Y- calentador regenerativo de superficie, Z- sistema de regulación de la presión del reciclaje regenerativo.

Para mantener la temperatura en el reactor (F) al nivel de descomposición que el hidrato de calcio necesita, se suministra (G.2) la energía eléctrica al calentador eléctrico (E), obtenida en el sistema fotovoltaico (G), generador primario de energía. La temperatura de descomposición del Ca(OH)_2 depende en gran medida del grado de cristalinidad de las partículas y se reportan mediciones en el rango de 467 °C a 512 °C (Beaudoin et al., 2006). La velocidad del proceso de deshidratación del hidróxido dependerá también de la presión de vapor presente, pues el equilibrio se desplazará hacia el Ca(OH)_2 en la medida en que crezca la presencia del vapor de agua (Koga et al., 2019), según la estequiometría de la ecuación (1) y el principio de Le-Chatelier (Nandagopal, 2023). El diseño del reactor debe procurar mantener baja la presión de vapor de agua para lograr una máxima conversión del hidróxido.

Esta reacción genera CaO y vapor de agua, los que son enviados al silo (I) por la corriente (F.1) y separados en el ciclón (H) que deposita el CaO sólido en el silo (I). La mezcla de aire y vapor de agua es transportada desde el separador (H) por la corriente (H.2), mediante un eyector (O) que usa el agua almacenada en el tanque (P) como fluido impulsor, gracias al accionar de la bomba (N), cuyo flujo se regula convenientemente con la válvula (Ñ).

Sección de recuperación de la energía térmica almacenada

El aire que contiene el tanque agua (P) se recicla por la corriente (P.2) mediante el soplador (U) que lo introduce en la sección siguiente por la corriente (U.1) conteniendo aún energía residual y evitando así pérdidas exergéticas si se evacuara esta corriente al medioambiente. El aire que impulsa el soplador (U) se precalienta en el intercambiador de calor (V) con el vapor de escape de la turbina de baja presión (R), que llega por la corriente (R.1). Si el intercambio de calor entre el vapor de escape de la turbina de alta (R) y el aire que impulsa el

soplador (U) no fuera suficiente para condensarlo, podría añadirse un condensador refrigerado por agua que cumpla con esta misión y permita reintroducir el agua en la caldera de recuperación (M) con las bombas de alta presión (X) con la que opera el ciclo de potencia. La corriente de aire caliente (V.2) que sale del intercambiador (V) se prevé continúe calentándose en el intercambiador (K) con la extracción de vapor regenerativa que sale de la turbina de alta por la corriente (Q.2) y que previamente intercambió calor con el agua del ciclo de vapor que se precalienta camino a la caldera recuperativa (M) en el calentador de superficie (Y). En la etapa de diseño óptimo de la estructura tecnológica final se determinará, con los criterios de efectividad que se definan, si esta operación de precalentamiento del aire es necesaria o hasta qué grado habrá que efectuarla.

El CaO caliente almacenado en el silo (I) se introduce en el reactor (L) para reaccionar con el vapor generado con el agua que se bombea desde el tanque (P) con la bomba (N). Esta agua entra primero a la caldera (M) donde se calienta y su vapor se separa en un pequeño domo antes de seguir para sobrecalentarse y llegar al reactor (L) en estas condiciones que permiten una mayor velocidad de reacción. Teniendo en cuenta que la hidratación del CaO es una reacción fuertemente exotérmica y reversible una temperatura de operación muy elevada reducirá la conversión máxima alcanzable (de equilibrio), como se señala en el artículo de revisión de Yuan et al., (2018). Este comportamiento impone un reto al diseño de este reactor, pues habrá que elegir operar con un sistema de contacto de una sola etapa a una temperatura de compromiso entre la conversión y la velocidad de la reacción o, trabajar en un sistema de etapas múltiples adiabáticas, donde la transferencia de calor se realice entre cada etapa, como se recomienda para este tipo de reacciones (Fogler, 2006).

Sección de regeneración de la energía eléctrica

La energía liberada durante la reacción de hidratación es usada para producir vapor sobrecalentado en la caldera de recuperación (M), contigua al reactor (L). Aquí comienza la tercera sección de la estructura tecnológica: la del ciclo de potencia para regenerar la energía eléctrica. La concepción de esta etapa se basa en la larga experiencia práctica y teórica para diseñar ciclos productores de potencia recogida en los textos clásicos de Termodinámica (Moran, et al., 2018).

Para no hacer más complicado el flujograma de la Figura 2 se ha seleccionado a manera de ilustración únicamente, una planta con una turbina de solo dos etapas, un recalentamiento intermedio y una extracción regenerativa. Esta estructura será escogida con precisión en la etapa de diseño, según criterios técnicos, económicos y ambientales que maximicen el desempeño de la planta integral.

En la caldera de recuperación (M), el líquido subenfriado es llevado a líquido saturado antes de ser introducido en el domo superior que separa el vapor del agua líquida en equilibrio y seguidamente lo pasa a sobrecalentar para enviarlo a la turbina de alta presión por la corriente (M.1). De esta primera etapa el vapor exhausto es enviado nuevamente a la caldera (M) para un sobrecalentamiento intermedio antes de pasar a la segunda etapa de la turbina, de más baja presión. Como es típico en las instalaciones de potencia con vistas a incrementar la eficiencia del ciclo, se realizan extracciones regenerativas de la turbina como la que se muestra en la corriente (Q.2) que ayuda a precalentar el líquido que se reintroducirá en la caldera.

El vapor sobrecalentado que regresa a la turbina por la corriente (M.2) se expansiona hasta la presión de escape, saliendo por la corriente (R.1) para ceder la energía remanente que le permita ser reciclado nuevamente a la caldera. El trabajo mecánico equilibrado de las dos etapas de la turbina se

transmite por el eje del rotor de la turbina hacia el eje del rotor del generador eléctrico que entrega a la red eléctrica la energía que había sido almacenada termoquímicamente con anterioridad.

La energía que aún contiene la corriente de aire (P.2) que sale del tanque de agua (P), puede ser reenviada a la sección de recuperación si se precalentara el aire usado en el reactor (L) mediante el intercambiador de superficie extendida (U), antes de llegar al reactor de hidratación. Dada la baja capacidad calorífica del aire, es posible que no se pueda completar esta operación de condensación del vapor que viene por la corriente (R.1), tal como se necesita, por lo que quizás haya que incluir una segunda etapa de intercambio de calor con agua de enfriamiento, de mayor posibilidad para estos fines. No se incluye este detalle en la Figura 2 para no hacerla más compleja.

La mezcla vapor-líquido saturados que sale del intercambiador (U) sigue por la corriente (V.1) hasta el intercambiador regenerativo abierto (W) que recibe otra corriente regenerativa proveniente de la extracción regenerativa que se hace en la turbina de alta presión y fluye por la corriente (Q.2) e intercambia calor con el calentador regenerativo (Y), de donde sale por la corriente (Y.1) para continuar intercambiando calor con el aire en el intercambiador (K). Este vapor que sale de la turbina de alta (Q) tiene un elevado contenido energético por lo que se prevé que luego de los dos intercambios anteriores se mezcle, a una presión controlada por la válvula (Z) con el vapor que proviene del intercambiador (V) en el calentador regenerativo de mezcla (W). Finalmente, el vapor que se precalienta en (Y) se introduce en la caldera (M) con lo que se completa el ciclo de potencia.

Aspectos claves para el desarrollo de la tecnología Mejoramiento del portador energético

Como se ha dicho estas partículas sólidas tienden a sinterizarse y tienen malas propiedades para el transporte del calor. Para mitigar estos problemas se han realizado varias estrategias que implican la elaboración de un material compuesto que mejore esta problemática. Wang et al., (2020) refieren el uso de espuma de SiC/Si, con lo que se consigue mejorar el problema de la sinterización y mantener la reactividad de las partículas después de 10 ciclos de reuso. Otra vía para mejorar estas propiedades es el uso de nanoestructuras, aleaciones y compuestos basados en uso del MgH_2 (Kur et al., 2023). En un artículo de revisión elaborado por (Yuan et al., 2018) se reconoce el efecto positivo que significó añadir al sistema de $Ca(OH)_2/CaO$, porciones de Al_2O_3 , LiOH, $Na_2Si_3O_7$ o nanopartículas de SiO_2 .

La presencia en Cuba de diversos tipos de arcillas es una importante base para estos desarrollos. La paligorskita es un material de reconocido uso debido a su alta porosidad y que ha sido caracterizado para diversos fines (Danguillecourt et al., 2016). El área superficial después de ser tratada térmicamente casi se duplicó, llegando a ser de $267 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se calienta hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en el trabajo de autores cubanos antes referido. El área superficial de la paligorskita, sin embargo, se ha reportado que alcanza valores de hasta $500\text{-}600 \text{ m}^2/\text{g}$ (Galán, 1996). Por lo tanto, existe la posibilidad en Cuba de la elaboración con minerales locales de un material compuesto que contribuya a mitigar los problemas antes mencionados del sistema $Ca(OH)_2/CaO$.

Rodríguez, (2011) elaboró catalizadores sólidos para producir acetona a partir del ácido acético. En este trabajo se precipitó el $Ca(OH)_2$ disuelto en agua en presencia de CO_2 , depositando el carbonato de calcio resultante en la superficie porosa de esta arcilla, la paligorskita, previamente tratada térmicamente. Posteriormente calentó el material resultante para descomponer el carbonato, con lo cual obtuvo un

material poroso, rico en CaO que podría usarse para el almacenamiento termoquímico de energía, incluso antes de descomponer el carbonato con el también atractivo sistema compuesto por el par $CaCO_3/CO_2$ (Kur et al., 2023).

Si bien estas modificaciones de las partículas han resultado positivas para mejorar las propiedades de transporte, reducir la aglomeración e incluso, acelerar las reacciones, no se puede obviar el hecho de que estas adiciones diluyen al portador energético, por lo que reducen su densidad energética. Esto naturalmente implicará tener que usar una mayor cantidad del portador con el correspondiente incremento en el tamaño de los equipos en los que se realizan las diferentes operaciones del proceso. De esta manera, no solo se incrementa el costo de operación, sino que el monto de la inversión crecerá también en virtud del incremento del tamaño de los equipos. Es decir, la decisión sobre la factibilidad del uso de estos materiales ha de tener en cuenta cómo afectan a los indicadores de eficiencia de la inversión y los costos de operación.

Elección del sistema de contacto para las reacciones de deshidratación/hidratación

Según el comportamiento del reactor

Considerando las características de los reactores, en general, existen dos tipos extremos (Fogler, 2006): de flujo tubular o de tanque agitado, con modelos de comportamiento ideal de circulación interna tipo flujo en pistón y mezcla perfecta, respectivamente. Considerando el modo en que circula el fluido dentro de los reactores tubulares, con una reducción paulatina de la concentración axial de los reactantes, se puede deducir que tienen como promedio una concentración de los reactantes mayor que los reactores de tanque agitado. Los reactores de tanque agitado buscan homogeneizar la concentración de las especies químicas en su volumen. La concentración en el estado estacionario es la de salida del equipo,

es decir, es una concentración baja. Es por esto por lo que la velocidad de la reacción será, como promedio, mayor en el reactor de flujo tubular que en los de tanque agitado. Esto implica que, si se busca operar con el menor volumen de reactor posible, la elección más adecuada debería ser el reactor tubular.

En general, los reactores que más se reportan para este sistema de almacenamiento de energía son de tres tipos: de lecho empacado, de lecho fluidizado y de lecho móvil (Kur et al., 2023; Pan & Zhao, 2017). En los dos primeros casos la fase sólida está sin flujo y la fase gaseosa con flujo. En el tercer caso ambas fases son continuas o con flujo.

Según una amplia revisión realizada por Kur et al., (2023), el reactor de lecho fluidizado resultó con mejor efectividad, seguramente debido a que en este caso ocurre una fuerte turbulencia entre las partículas y el fluido, lo que reduce las fuerzas de resistencia a la transferencia de calor y masa y tiende a ofrecer una temperatura más uniforme en todo el reactor. El reactor de lecho móvil ofreció resultados muy significativos aprovechando el contacto a contracorriente que puede establecerse entre las fases sólida y líquida, la cual mejora la eficiencia de los procesos de transferencia de calor y masa.

El reactor de lecho fijo fue el que mostró menor desempeño operativo, a pesar de que es muy atractivo para la industria desde el punto de vista de su costo de adquisición y operación, pues no precisa de sistemas de agitación y el mantenimiento es mínimo. Comparado con los otros dos reactores resulta muy atractivo como primera opción. Sin embargo, la mala conductividad térmica del material sólido que procesa, conduce a crear perfiles de temperatura con zonas más calientes y otras muy frías. El sobrecalentamiento local del sólido termina cristalizando las partículas y haciéndolas menos reactivas, mientras que en las zonas más frías la

reacción ocurre a menos velocidad, con lo cual no se usa eficientemente su volumen útil. Según Yan et al. (2023) el uso de un lecho empacado con un haz de tubos permite mejorar la transferencia de calor, lo cual permitió reducir el tiempo de reacción en casi un 21 %. Claro, esto significa un reactor más complicado de construir y más caro para su adquisición.

Según el equilibrio químico

De acuerdo a la Termodinámica del equilibrio químico, se debe tener en cuenta que las reacciones endotérmicas reversibles, como es el caso de la reacción de deshidratación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se caracterizan por tener conversiones de equilibrio crecientes con el aumento de la temperatura, por lo que si se desea una alta conversión, el proceso debe ocurrir de manera isotérmica, a la mayor temperatura posible.

Según indica la ecuación (1), la reacción de descomposición del hidróxido de calcio verá desplazado el equilibrio químico hacia el CaO al aumentar la presión parcial del vapor de agua (Koga et al., 2019). Esto significa un reto para el diseño del reactor, pues siendo así, se limitaría la máxima conversión posible a alzar. Esto quiere decir que el reactor que se emplee, debe operar a la menor presión parcial del vapor de agua posible, es decir, operar con extracción continua de la fase fluida que contiene el vapor de agua, como recomienda (Flegkas et al., 2019).

La reacción de hidratación del CaO es exotérmica reversible, por lo que la conversión de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Como es deseable que la velocidad de la reacción sea lo mayor posible para disminuir el tamaño del reactor, entonces habría una contradicción pues, al aumentar la temperatura, la máxima conversión posible sería cada vez menor. En sistemas fuertemente exotérmicos, como es el caso de la reacción de hidratación del CaO , una solución

posible que permite reducir el tamaño del reactor y, al mismo tiempo, alcanzar una alta conversión, es usar un sistema de contacto con reactores adiabáticos en múltiples etapas con enfriamiento intermedio (Fogler, 2006).

Otra alternativa sería trabajar con un reactor en operación adiabática, de una sola etapa, a una temperatura de compromiso entre lograr un tamaño mínimo de la instalación y obtener una alta conversión. La elección del número de etapas y de las temperaturas intermedias óptimas solo es posible acudiendo a la optimización de la planta por simulación computacional.

Este aspecto de la influencia del equilibrio químico en la elección del reactor más apropiado para la hidratación del CaO no se ha visto analizado con profundidad en la literatura consultada para este trabajo. Se necesitaría estudiar con más detalle el comportamiento de la reacción exotérmica reversible de hidratación del CaO, considerando la cinética y el equilibrio químico como base para una correcta elección del sistema de contacto.

Estructura del ciclo de potencia

Un sistema de almacenamiento y recuperación de energía eléctrica requiere que la sección de producción de potencia y energía eléctrica sea lo más eficiente posible. Los ciclos de vapor han sido investigados para regenerar la energía antes almacenada en estos sistemas (Tesio et al., 2020). Modificaciones al ciclo de Rankine operando con vapor de agua incluyen los sobrecalentamientos intermedios y los calentamientos regenerativos (Moran et al., 2018).

Otra posible variante muy investigada por su efectividad es el ciclo de Brayton con gases supercríticos, que ha demostrado tener un buen potencial de eficiencia termodinámica y económica para los sistemas de almacenamiento de energía (Javanshir et al., 2018).

Sobre la tarea de optimización de la estructura tecnológica

Secciones de almacenamiento y recuperación de la energía

Las variables para optimizar en una estructura tecnológica incluyen aquellas asociadas a la tecnología en la síntesis del proceso (optimización estructural) y otras a los niveles que deben tener las variables operativas de la instalación (optimización paramétrica).

En el caso de la sección de almacenamiento de la energía (Fig. 2), dentro de las variables estructurales podrían citarse el tipo de portador energético para almacenar la energía que pueden ser de varios tipos (Kur et al., 2023), el tipo de reactor que incluyen varios también (Kur et al., 2023; Mejía et al., 2022), por solo mencionar dos variables de este tipo. La elección de un tipo de reactor u otro es contradictorio. Un reactor de lecho fijo produce una menor inversión y costo de operación, pero produce perfiles de temperatura que afectan al portador energético y reducen su efectividad. Un reactor de lecho fluidizado ofrece excelentes condiciones para la transferencia de calor y masa que, lo que permite hacer muy efectivo el proceso, pero al mismo tiempo requiere de mayor inversión y costos de operación asociados a la fluidización del material sólido.

En las variables operativas, podrían mencionarse las temperaturas de operación durante la deshidratación e hidratación del Ca(OH)₂ y el CaO respectivamente. En el primer caso, el proceso de intercambio de calor entre la corriente de gas que entra al deshidratador y la imperante en este, traerá mayores pérdidas por irreversibilidades en la medida que crezca esta temperatura en el reactor, aunque esto favorezca la velocidad de la reacción y reduzca el tamaño de esta instalación. Estas irreversibilidades destruyen exergía y reducen la capacidad de entrega de trabajo útil a la red eléctrica, afectando así la efectividad de la planta.



En el caso del reactor para la hidratación del CaO, donde se recupera la energía, la contradicción con la temperatura tiene un componente incluso que parte de la naturaleza del sistema reaccionante. Es deseable que la temperatura sea lo mayor posible para acelerar el proceso, pero siendo la reacción de hidratación una reacción exotérmica reversible, operar a más altas temperaturas reduce la conversión alcanzable del óxido, con lo cual se afectaría el aprovechamiento de este material que redundaría en instalaciones mayores que afectan la economía del proceso.

Sección del ciclo de potencia

La elección de la estructura del ciclo y los parámetros de operación de sus equipos precisan de un detallado proceso de optimización por simulación computacional como los que ya realizaron en ciclos distintos algunos autores (Sadatsakkak et al., 2015; Tesio et al., 2020). Ciclos de potencia a vapor pueden tener hasta tres turbinas en serie con dos sobrecalentamientos y varias extracciones para calentamiento regenerativo, por superficie o por mezcla directa. Todo esto incrementa la eficiencia del ciclo, por un lado, pero por otro, esto se logra a expensas de una mayor inversión y en ocasiones, con un mayor costo de operación y mantenimiento, que es necesario valorar con métodos de optimización multiobjetivo.

Para el mejor diseño de estas instalaciones, es necesario optimizar tomando en cuenta más de un criterio de efectividad. En los trabajos antes referidos se usan como función objetivo hasta tres criterios: maximizar la entrega de energía, la economía del proceso y un aspecto ambiental relacionado con la minimización de la destrucción de exergía (Sadatsakkak et al., 2015; Tesio et al., 2020).

En la Figura 2, por ejemplo, las variables tecnológicas incluyen determinar: el número de etapas de la turbina, el número de sobrecalentamientos y

de calentamientos regenerativos. Las variables operativas o parámetros del proceso incluyen: la presión y temperatura del vapor de alta presión, la presión a la que se hacen las extracciones para sobrecalentamiento y a qué presión deben hacerse. En el calentamiento regenerativo se necesita incluir también la presión y temperatura a la que se hagan estas extracciones y también, el flujo de vapor que se dedica en cada una de ellas.

Estas variables todas tienen un carácter contradictorio en su efecto, que es la base para la existencia de un valor de compromiso que favorece el criterio de efectividad que se emplee. En el caso del número de etapas en la turbina, cuando se pasa de operar de un etapa hasta tres, se incrementa la potencia a entregar debido a que se pueden hacer hasta dos calentamientos intermedios, que al mismo tiempo aumenta la eficiencia térmica del ciclo. Pero una instalación con turbinas de varias etapas es más costosa en su inversión, operación y hasta en su fiabilidad lo que aumenta los costos de mantenimiento. Dentro de las variables de operación puede ilustrarse el caso del flujo y estado termodinámico del vapor usado en cada calentamiento regenerativo. Es conocido que estos calentamientos aumentan la eficiencia térmica del ciclo, pero al mismo tiempo, los flujos extraídos restan potencia a entregar para la generación eléctrica, todo lo cual afecta la efectividad de la operación de la planta.

La industria productora de plantas de potencia tiene una larga experiencia en el diseño de equipos con altos estándares de eficiencia, por lo que los desarrollos futuros de plantas de almacenamiento de energía podrán disponer de estas instalaciones como una garantía para avanzar hacia su éxito comercial.

Solución del problema de optimización del diseño Las contradicciones antes mencionadas ofrecen un panorama multifactorial para el diseño muy



complejo. El número de alternativas posibles crecen de manera exponencial cuando se busca la mejor solución, en lo que se ha dado en llamar la *explosión exponencial*. Esto hace crecer mucho el esfuerzo computacional, a lo que hay que sumar que la solución de estos modelos matemáticos no lineales también complejiza alcanzar la mejor solución.

En sentido general para resolver estos problemas se pueden mencionar varios tipos de algoritmos (Rao, 2020). Dentro de los más utilizados están aquellos algoritmos globales como el algoritmo genético y el basado en la búsqueda directa. Plataformas computacionales como Matlab ofrecen un ambiente cómodo para realizar estas tareas de diseño e incluso con algoritmos multiobjetivo (The MathWorks Inc., 2017).

CONCLUSIONES

El almacenamiento termoquímico de energía es una tecnología que, aunque aún en desarrollo, ofrece grandes posibilidades para el sector de las energías renovables que entregan de forma intermitente la energía proveniente de la luz solar, los vientos, entre otras fuentes.

El sistema basado en las reacciones reversibles del óxido e hidróxido de sodio tienen un gran potencial por el bajo costo de estos materiales, su gran abundancia y diseminación en el mundo, su alta densidad energética y la ausencia de productos tóxicos en su operación que lo hacen un candidato muy atractivo, para las aplicaciones industriales.

La industria química posee una larga experiencia en el uso de reactores para las reacciones sólido-fluido no catalíticas, que ofrecen una plataforma de trabajo avanzada para la implementación tecnológica de los sistemas reaccionantes disponibles.

Las características del equilibrio químico presentes en el sistema basado en el óxido e hidróxido de calcio representan un reto para la concepción del

contacto para la operación adecuada en cada caso, aspecto este al que se ha prestado gran atención.

Los ciclos de potencias conocidos basados en el de Rankine o el de Brayton tienen una larga data de desarrollo teórico y experiencia práctica, con una industria de equipamientos lista para ofrecer el equipamiento apropiado para los desarrollos industriales futuros.

El diseño integrado de todo el sistema de almacenamiento y recuperación de la energía es un problema complejo de optimización que cuenta con algoritmos y plataformas computacionales adecuadas para estos cálculos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Mosawi, A. (2011). *Thermal Energy Storage for Building-Integrated Photovoltaic Components*. (PhD), University of Strathclyde, Glasgow, Scotland.
- Ali, H., & Marc, A. (2011). A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems.
- André, L., & Abanades, S. (2020). Recent Advances in Thermochemical Energy Storage via Solid-Gas Reversible Reactions at High Temperature. *Energies*, 13, 1-23. doi: doi:10.3390/en13225859
- Angerer, M., Becker, M., Härzschel, S., Kröper, K., Gleis, S., Vandersickel, A., & Spliethoff, H. (2018). Design of a MW-scale thermo-chemical energy storage reactor. *Energy Reports*, 4, 507-519. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2018.07.005>
- Bayon, A., Bader, R., Jafarian, M., Fedunik-Hofman, L., Sun, Y., Hinkley, J., Miller, S. & Lipiński, W. (2018). Techno-economic assessment of solid-gas thermochemical energy storage systems for solar thermal power applications. *Energy*, 149(15 April), 473-484. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.084>



- Beaudoin, J., Sato, T., & Tumidajski, P. (2006, Sept. 11-13). *The Thermal decomposition of Ca(OH)₂ polymorphs*. Paper presented at the 2nd International Symposium on Advances in Concrete Through Science and Engineering, Québec City. https://www.researchgate.net/publication/44092711_The_Thermal_decomposition_of_CaOH2_polymorphs
- Danguillecourt, E., Santina, N., Marin, M., Pérez, E., & Mosqueda, Y. (2016). La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 47, 56-63. doi: <https://www.redalyc.org/journal/1816/181648522008/html/>
- Flegkas, S., Birkelbach, F., Winter, F., Groenewold, H., & Werner, A. (2019). Profitability Analysis and Capital Cost Estimation of a Thermochemical Energy Storage System Utilizing Fluidized Bed Reactors and the Reaction System MgO/Mg(OH)₂. *Energies*, 12. doi: [doi:10.3390/en12244788](https://doi.org/10.3390/en12244788)
- Fogler, H. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (Fourth ed.). United States: Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Galán, E. (1996). Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals*, 31, 443–453. DOI:10.1180/claymin.1996.031.4.01
- Javanshir, A., Sarunac, N., & Razzaghpahan, Z. (2018). Thermodynamic analysis of simple and regenerative Brayton cycles for the concentrated solar power applications. *Energy Conversion and Management*, 163, 428–443. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.079>
- Koga, N., Favergeon, L., & Kodani, S. (2019). Impact of atmospheric water vapor on the thermal decomposition of calcium hydroxide: a universal kinetic approach to a physico-geometrical consecutive reaction in solid–gas systems under different partial pressures of product gas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (22), 11615-11632. doi: <https://hal.science/hal-02289915v>
- Kur, A., Darkwa, J., Calautit, J., Boukhanouf, R., & Worall, M. (2023). Solid–Gas Thermochemical Energy Storage Materials and Reactors for Low to High-Temperature Applications: A Concise Review. *Energies*, 16, 756. doi: <https://doi.org/10.3390/en16020756>
- Mejia, A., Afflerbach, S., Linder, M., & Schmidt, M. (2022). Development of a Moving Bed Reactor for Thermochemical Heat Storage Based on Granulated Ca(OH)₂. *Processes*, 10(1680). doi: <https://doi.org/10.3390/pr10091680>
- Moran, M., Shapiro, H., Boettner, D., & Bailey, M. (2018). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics* (9 ed.). England: John Wiley & Sons Ltd,.
- Nandagopal, N. (2023). Chemical Thermodynamics. In N. S. Nandagopal (Ed.), *Chemical Engineering Principles and Applications* (pp. 81-174). Cham: Springer International Publishing.
- ONU. (2011). *Agua e industria en la economía verde*. http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/green_economy_2011/
- Palomba, V. (2017). *Thermal energy storage systems for low-grade heat applications: Design and experimental testing of lab-scale prototypes*. [Tesis de Doctorado, University of Messina] <https://iris.cnr.it/handle/20.500.14243/374518>
- Pan, Z., & Zhao, C. (2017). Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications. *Energy*, 130, 155-173. doi:



- 10.1016/j.energy.2017.04.102
- apenergy.2016.11.023
- Pardo, P., Anxionnaz, Z., Rougé, S., Cognet, P., & Cabassud, M. (2014). Ca(OH)₂/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage. *Solar Energy*, 107, 605–616. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.06.010>
- Tesio, U., Guelpa, E., & Verda, V. (2020). *Optimal Indirect Integration of Steam Rankine Cycles in Concentrated Solar Power Coupled with Thermochemical Storage*. Paper presented at the 75° National ATI Congress. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202019701005>
- Pulido, P. (2020). *Alternativas para el almacenamiento termoquímico de energía solar a alta temperatura*. [Tesis de Licenciatura, Universidad Loyola]. <https://core.ac.uk/download/347322974.pdf>
- The MathWorks Inc. (2017). Matlab (Version 9.3.0.713579 (R2017b)) [Programa de computador]. Natick, MA, USA: The MathWorks Inc.
- Rao, S. (2020). *Engineering Optimization. Theory and Practice* (5ta. ed.). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- United-Nations. (2015). Paris Agreement. http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf
- Rodríguez, A. (2011). *Diseño tecnológico de una planta para la producción de acetona a partir de materias primas nacionales*. [Tesis de Doctorado, Universidad de Camagüey].
- Wang, K., Li, R., & Pan, W. (2022). A review for Ca(OH)₂/CaO thermochemical energy storage systems. *Journal of Energy Storage*, 50, 104612. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104612>
- Sadatsakkak, S., Ahmadi, M., & Ahmadi, M. (2015). Thermodynamic and thermo-economic analysis and optimization of an irreversible regenerative closed Brayton cycle. *Energy Conversion and Management*, 94, 124–129. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.040>
- Wang, M., Chen, L., Zhou, Y., & Tao, W. (2020). Numerical Simulation of the Physical–Chemical–Thermal Processes During Hydration Reaction of the Calcium Oxide/Calcium Hydroxide System in an Indirect Reactor. *Transport in Porous Media*, 1-30. doi: <https://doi.org/10.1007/s11242-020-01514-w>
- Schmidt, M. (2017). *Experimental investigation of Ca(OH)₂ as thermochemical energy storage at process relevant boundary conditions*. [Tesis de Doctorado, Universität Stuttgart]. <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/9450>
- Yan, J., Jiang, L., & Zhao, C. (2023). Numerical Simulation of the Ca(OH)₂/CaO Thermochemical Heat Storage Process in an Internal Heating Fixed-Bed Reactor. *Sustainability*, 15(7141). doi: <https://doi.org/10.3390/su15097141>
- Schmidt, M., Gutierrez, A., & Linder, M. (2017). Thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)₂ – Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor. *Applied Energy*, 188, 672–681. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.102>
- Yuan, Y., Li, Y., & Zhao, J. (2018). Development on Thermochemical Energy Storage Based on CaO-Based Materials: A Review. *Sustainability*, 10(2660). doi: [10.3390/su10082660](https://doi.org/10.3390/su10082660)

