
**“EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE
ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO PARA SU
INTEGRACIÓN A UNA TORRE CENTRAL SOLAR
CON CICLO BRAYTON sCO_2 ”**

TESIS

Que para obtener el grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

PRESENTA:

M. en C. Adriana Santamaria Padilla

Matrícula: 2171801524; **Número ORCID:** 0000-0002-3048-5219; **Correo:**
aspenergia08@gmail.com

Director de tesis:

Dr. Hernando Romero Paredes Rubio

Miembros del jurado:

Presidente: Dra. Rubicelia Vargas Fosada

Secretario: Dr. Federico González García

Vocal: Dra. Alicia Bayón Sandoval

Vocal: Dr. Víctor Alejandro Suárez Toriello

Vocal: Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales

Vocal: Dr. Carlos Ernesto Arreola Ramos

Iztapalapa, Ciudad de México a 30 de octubre de 2024

AGRADECIMIENTOS

El Doctorado en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. 814358 para el desarrollo de esta tesis.

Parte de esta tesis fue desarrollada con el apoyo parcial recibido a través del CONAHCYT como parte de la Convocatoria de Ciencias Básicas y de Frontera 2023-2024 dentro del Proyecto Estratégico No. CBF2023-2024-3410, denominado “Desarrollo de Métodos Avanzados y Nuevos Materiales para el Almacenamiento de Energía Solar Térmica Utilizando Ciclos de Reacción Sólido-Gas Reversibles para Mejorar el Uso de la Tecnología Solar”, que permitió el desarrollo de investigación y el apoyo a la formación de recursos humanos a nivel de posgrado.

Agradecer al Laboratorio Central de Microscopía Electrónica UAMI, por su invaluable apoyo en la realización de las micrografías que han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis doctoral.

Agradecer al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España, en específico al grupo de Reactividad de Sólidos, donde el Dr. Pedro E. Sánchez Jiménez y el equipo de trabajo me recibieron durante mi estancia de investigación. En ella tuve la oportunidad de desarrollar parte de los experimentos reportados en este trabajo.

Un especial agradecimiento va para el Dr. Antonio Perejón Pazo, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España, quien me hizo valiosas aportaciones y correcciones en este trabajo de investigación doctoral. Aunque, por razones de fuerza mayor, no pudo estar presente el día de mi examen, su contribución fue fundamental durante la etapa de revisión de este trabajo, en la que formó parte del jurado revisor.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

“La vida es como ir en bicicleta. Para mantener el equilibrio, debes seguir avanzando”

-Albert Einstein-

*H*oy concluye una etapa fruto de estos cuatro años de investigación, una travesía repleta de desafíos que han enriquecido mi vida. Agradezco profundamente a mis padres por su apoyo incondicional. *A mi mamá*, quien demuestra que no hay edad para alcanzar nuestros sueños, y que hoy celebra su graduación como Licenciada en Nutrición; su logro me llena de orgullo. *A mi papá*, que, aunque disfruta de su merecida jubilación, siempre se dedicó con pasión a su trabajo; es un verdadero honor tenerlos como padres. También quiero agradecer *a mi hermano*, mi inspiración constante para dar lo mejor de mí, y *a mi querida sobrina*, quien siempre me saca una sonrisa y me mantiene al día con el lenguaje moderno, ayudándome a conectar mejor con mis alumnos. A toda **mi familia y amigos**, gracias por estar presentes, ya sea en la cercanía o en la distancia. *Este trabajo no habría sido posible sin ustedes.*

En estos cuatro años de doctorado he tenido la oportunidad de seguir creciendo. Al principio dudé, pero nunca me rendí; enfrenté cada obstáculo con determinación. Hubo *momentos de lágrimas, pero también de risas*. He encontrado tanta pasión en lo que hago que realmente disfruto cada instante.

Recuerdo mi estancia en Sevilla, España, un reto tanto personal como profesional. Allí puse a prueba mis capacidades como investigadora, y me desarrollé con éxito, no fue fácil, pero lo hice. Dejar en alto mi alma mater y mi país me llena de orgullo. Agradezco a todos los que me apoyaron en esa aventura.

No siempre sabemos lo que tenemos hasta que lo perdemos, el tiempo a veces también nos separa de personas que amamos, a mis familiares y amigos que he perdido en el camino (físicamente) también les agradezco su apoyo. El tiempo a veces puede ser cruel, pero también nos enseña, *seamos amigos del tiempo y disfrutemos el tiempo que pasemos juntos.*

Y finalmente, quiero expresar mi gratitud a mi asesor, quien ha soportado mis altibajos con paciencia y sabiduría. Gracias por sus valiosas enseñanzas; llevaré el conocimiento adquirido al viejo continente y espero que se sienta orgulloso. Es mi manera de agradecer su apoyo.

A sí que, no me queda más que decir: ¡**Gracias!** y *que siga la aventura...*

COMITÉ TUTORIAL

Director:

Dr. Hernando Romero Paredes Rubio. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana.

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente
de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó

Adriana Santamaria Padilla

El día **30** de **octubre** del año **2024**

Miembros del Jurado

Dra. Rubicelia Vargas Fosada

Presidente

Dr. Federico González García

Secretario

Dra. Alicia Bayón Sandoval

Vocal

**Dr. Víctor Alejandro Suárez
Toriello**

Vocal

**Dra. Heidi Isabel Villafán
Vidales**

Vocal

**Dr. Carlos Ernesto Arreola
Ramos**

Vocal

Contenido

Nomenclatura.....	17
Resumen	18
Abstract.....	19
Capítulo 1. Introducción.....	20
Capítulo 2. Antecedentes.....	32
2.1 Concentración solar	32
2.2 Receptores de concentración solar	34
2.3 Sistema de potencia y almacenamiento de energía	36
2.4 Almacenamiento de energía térmica	41
Capítulo 3. Justificación.....	45
Capítulo 4. Pregunta de investigación y objetivos	52
Pregunta de investigación.....	52
Objetivos.....	52
Objetivo general.....	52
Objetivos particulares	52
Capítulo 5. Principios teóricos	53
5.1 Almacenamiento de energía por calor sensible	53
5.2 Almacenamiento de energía por calor latente	54
5.3 Almacenamiento de energía termoquímico.....	56
5.3.1 Energía libre y equilibrio químico.....	58
5.4 Análisis térmico.....	65
5.5 Cinética química	68
5.6 Concentración solar	70
5.7 Ciclo de potencia (propiedades termo-físicas del CO ₂ supercrítico).....	72
Capítulo 6. Metodología.....	78
6.1 Almacenamiento.....	78
6.1.1 Materiales.....	78
6.1.2 Método	80
6.2 Campo solar y ciclo de potencia.....	85
6.3 Integración del sistema	86
Capítulo 7. Resultados.....	89
7.1 Conjunto de compuestos seleccionados para el estudio y su justificación termodinámica.....	89

7.2 Condiciones de operación adecuadas para maximizar la tasa de disociación y recombinación de los materiales propuestos	93
7.2.1 Carbonato de calcio.....	94
7.2.2 Carbonato de estroncio	96
7.3 Evaluación de propuestas de mezclas.....	99
7.3.1 Mezcla SrCO ₃ con CaCO ₃	100
7.3.2 Mezcla de SrCO ₃ con SnO ₂	107
7.4 Integración del campo solar y ciclo de potencia.....	125
Capítulo 8. Conclusiones.....	132
Capítulo 9. Recomendaciones y perspectivas	135
Referencias	137
Apéndice A.....	151
Apéndice B	157
Apéndice C	160
Óxidos.....	161
Carbonatos	163
Hidróxidos	164
Hidruros	165
Apéndice D.....	168
Apéndice E	173
Apéndice F	174
Propiedades termodinámicas del ciclo de sCO ₂	174
Dimensionamiento de la integración del sistema de torre central solar	175

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Porcentaje de emisiones de CO ₂ por sector en México al año 2015. Elaboración propia con datos de [4].	20
Figura 2.- Intervalos de temperatura, aplicaciones y tecnología. Extraído de la fuente [10].	22
Figura 3.- Diagrama esquemático de la planta termo solar Agua Prieta II.	22
Figura 4.- Sistemas de concentración solar de torre central con sistema de almacenamiento con sales fundidas, a) con turbina de vapor y b) con turbina de gas. Elaboración propia.	24
Figura 5.- Sistemas de almacenamiento de energía. Adaptado de [21].	25
Figura 6.- Tipos de almacenamiento de energía térmica y sus proyecciones de funcionamiento. Adaptado de [25].	26
Figura 7.- Diagrama esquemático de un ciclo RedOx. Adaptado de [26].	26
Figura 8.- Influencia del factor de concentración y la temperatura para un ciclo de potencia de CSP. Extraído de la fuente de [27].	27
Figura 9.- Funciones de almacenamiento de energía térmica en una planta de CSP.	28
Figura 10.- Mapa de irradiación en México	29
Figura 11.- Irradiancia solar en Agua Prieta. Elaboración con el programa SAM y con datos de la NASA.	29
Figura 12.- Diagrama esquemático: A) acoplamiento del sistema con un solo reactor solar del acoplamiento del sistema con 2 reactores solares. Elaboración propia.	30
Figura 13.- Reactor solar de cavidad multitubular y multitareas (M&M)	31
Figura 14.- Principales tecnologías de aprovechamiento térmico. Adaptado de [35].	32
Figura 15.- Tipos de receptores: A) externo; B) de cavidad	34
Figura 16.- Clasificación de los reactores solares en función del mecanismo de transferencia de la radiación solar concentrada al medio portador de calor. Adaptado de [40].	35
Figura 17.-Eficiencia de distintos gases en función de la temperatura de entrada a la turbina de gas [43].	37
Figura 18.- Posibles configuraciones de ciclo Brayton con sCO ₂ . Adaptado de [44].	37
Figura 19.- Progreso en los costos de concentración solar de torre central y metas al 2030. Tomado de [47].	38
Figura 20.- Implementación de concentración solar de potencia (CSP) e irradiancia normal directa en el mundo de 2006 a 2021. Tomado de [64].	45
Figura 21.- Comportamiento del CO ₂ , Helio y vapor en función de la temperatura de entrada a la turbina. Tomado de [43].	46
Figura 22.- Diagrama presión- entalpía del CO ₂ . Elaboración propia con datos del NIST.	47
Figura 23.- Línea del tiempo del desarrollo de la concentración solar desde 1982-2030 [64].	48

Figura 24.- Planta de concentración sola en Marruecos con una capacidad de 510 MW. Tomado de [107].	48
Figura 25.- Planta de generación de Queroseno solar; A) esquema de funcionamiento, B) instalación en Jülich, Alemania. Adaptado de [59].	49
Figura 26.- Tendencias del factor de planta de las plantas de concentración solar, 2010-2022. Tomado de [109].	49
Figura 27.- Fenómenos de aglomeración y sinterización. Adaptado de [162].	51
Figura 28.- Características de los materiales de cambio de fase y ejemplos de su uso en el almacenamiento de energía térmica. Adaptado de [123–128].	55
Figura 29.- Tipos de almacenamiento termoquímico de alta temperatura. Adaptada de [131].	57
Figura 30.- Tipo de reacciones sólido-gas para almacenamiento de energía termoquímico. Tomada de [132].	57
Figura 31.- Gráfica de Van't Hoff para una reacción endotérmica y exotérmica. Adaptada de [133].	63
Figura 32.- Disociación del agua. Elaboración propia con datos de HSC Chemistry.	64
Figura 33.- Comportamiento del BaO ₂ , A) Curvas de equilibrio y B) función de Gibbs. Elaboración propia con datos de HSC Chemistry.	65
Figura 34.- Principio de operación del DTA y DSC. Adaptado de [135].	67
Figura 35.- Factores que influyen en los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrica. Elaboración propia con información de Netzsch.	68
Figura 36.- Eficiencia máxima en función de la temperatura del absorbedor y distintos factores de concentración. Elaboración propia.	72
Figura 37.- Diagrama de fases del dióxido de carbono. Elaboración propia con datos del NIST.	73
Figura 38.- Conductividad térmica del CO ₂ y aire en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.	74
Figura 39.- Diagrama Temperatura-entalpía del CO ₂ . Elaboración propia con datos del NIST.	75
Figura 40.- Capacidad calorífica del CO ₂ en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del NIST.	76
Figura 41.- Densidad del CO ₂ en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.	77
Figura 42.- Viscosidad del CO ₂ en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.	77
Figura 43.- Diagrama de flujo para la selección del material para almacenamiento de energía termoquímico (TCES, por sus siglas en inglés). Elaboración propia.	79
Figura 44.- Metodología de preparación de las mezclas. Elaboración propia.	80
Figura 45.- Diagrama esquemático experimental para el TGA. Elaboración propia.	81

Figura 46.- Termobalanza del ICMS, A) diagrama esquemático, adaptado de [152]; B) fotografía del equipo utilizado.	82
Figura 47.- Evaluación de la mejor mezcla por etapas	83
Figura 48.- Preparación de la muestra para análisis de SEM; A) porta muestras con la cinta de carbono; B) muestra recubierta en oro.	84
Figura 49.- Ciclo Brayton sCO ₂ con enfriamiento parcial (PC). Adaptado de [50].	86
Figura 50.- Temperatura de inversión y densidad de almacenamiento de diversos compuestos.	89
Figura 51.- Criterios de selección de los TCES. Elaboración propia.	90
Figura 52.- Curvas de equilibrio y función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura; A y A': datos del CaCO ₃ ; B y B' datos del SrCO ₃ y C y C' datos de CuO. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.	92
Figura 53.- Análisis del SrCO ₃ , CaCO ₃ y CuO; A) Arrhenius; B) Friedman	93
Figura 54.- Diferentes temperaturas de carbonatación para el carbonato de calcio, termograma y conversión efectiva.	94
Figura 55.- Carbonato de calcio en 9 ciclos; A) termograma; B) Conversión efectiva y densidad de almacenamiento volumétrico.	95
Figura 56.- Difracción de rayos de X del CaCO ₃ ; a) sin procesar; b) después de 9 ciclos. Los patrones de referencia utilizados: CaCO ₃ 00-005-0586, CaO 00-004-0777.	95
Figura 57.- Micrografías SEM de CaCO ₃ : A y A' de las muestras sin procesar a X1.000 y X10.000, respectivamente; B y B' de las muestras sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación, finalizando en la carbonatación a X1.000 y X10.000 respectivamente.	96
Figura 58.- Evaluación del SrCO ₃ , A) análisis a diferentes temperaturas de carbonatación en dos ciclos obteniendo su X _{eff} y D _v ; B) evaluación a 9 ciclos con una T _{carb} de 900°C.	97
Figura 59.- Difracción de rayos X del SrCO ₃ ; a) material sin procesar; b) después de 4 ciclos; c) después de 9 ciclos. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, Sr(OH) ₂ 8H ₂ O 00-027-1438, Sr(OH) ₂ 00-019-1276.	98
Figura 60.- Micrografías SEM de SrCO ₃ : A y A' de las muestras sin procesar a X1.000 y X10.000, respectivamente; B y B' de las muestras sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación, finalizando en la carbonatación a X1.000 y X10.000 respectivamente.	98
Figura 61.- Comparación de las mezclas propuestas, todas al 20% wt de aditivo con respecto al material puro.	100
Figura 62.- Comparación de las mezclas: A) conversión efectiva y B) densidad de almacenamiento volumétrico.	100
Figura 63.- Análisis de las mezclas de carbonato de estroncio con carbonato de calcio T _{cal} =1200 y T _{carb} =900°C; A) termograma y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento volumétrico.	101

Figura 64.- Termograma de la mezcla SrCa20 en 9 ciclos. Conversión efectiva y densidad de almacenamiento.....	102
Figura 65.- Mezcla SrCa20 en 7 ciclos con una T_{carb} de 850°C; A) Termograma; B) Conversión efectiva y densidad de almacenamiento.	102
Figura 66.- Difracción de rayos x de la mezcla SrCa20; a) sin procesas; b) después de 4 ciclos; y c) después de 9 ciclos. Patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, CaCO ₃ 00-005-0586, SrO 00-006-0520 y CaO 00-004-0777.	103
Figura 67.- Micrografías SEM de SrCa20 a X30.000: A) de la muestra sin procesar; B) de la muestra sometida a 4 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación; C) de la muestra sometida a 9 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación.....	104
Figura 68.- Gráfica de Friedman: SrCO ₃ ; B) CaCO ₃ ; C) SrCa20.....	106
Figura 69.- Energía de activación en función de la evolución de la reacción, para el CaCO ₃ , SrCO ₃ y SrCa20.....	107
Figura 70.- Curvas de equilibrio del SnO ₂ . Elaboración propia con datos del software HSC Chemistry.	107
Figura 71.- Evaluación de mezclas SrCO ₃ /SnO ₂ , T_{cal} =1200 °C y T_{carb} =900°C; A) termograma; y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento.	108
Figura 72.- Micrografías SEM de las distintas mezclas sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación a X15.000: A) mezcla SrSnO10; B) mezcla SrSnO15; C) mezcla SrSnO20.	109
Figura 73.- SrSnO15 en 9 ciclos; A) Termograma; y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento.....	109
Figura 74.- Micrografías SEM de la mezcla SrSnO15 con una T_{carb} =900°C a X15.000: A) mezcla sin procesar; B) después de 4 ciclos; C) después de 9 ciclos de calcinación/carbonatación terminando en carbonatación.	110
Figura 75.- Mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} ; A) termograma; y B) conversión efectiva.....	110
Figura 76.- Evaluación de la conversión efectiva y densidad de almacenamiento de la mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} ; A) en 9 ciclos; y B) en 27 ciclos.	111
Figura 77.- Difracción de rayos X después de 27 ciclos de la mezcla SrSnO15; a) sin procesar; b) T_{carb} =850°C; c) T_{carb} =900°C; d) T_{carb} =950°C. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SnO ₂ 00-041-1445, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, Sr(OH) ₂ 00-019-1276, Sr(OH) ₂ H ₂ O 00-028-1222, Sr(OH) ₂ 8H ₂ O 00-001-1263.....	112
Figura 78.- Micrografías SEM de la mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} sometidas a 27 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación a X5.000 y X15.000: A) T_{carb} =850°C; B) T_{carb} =900°C; C) T_{carb} =950°C.....	113
Figura 79.- Difracción de rayos X a la mezcla SrSnO15 a cada paso de calcinación-carbonatación con T_{cal} =1200 y T_{carb} =850°C; A) etapa uno a cinco; y B) etapa seis a once. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SrSnO ₃ 00-003-0715, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, Sr(OH) ₂ 00-027-0847.	114

Figura 80.- Representación gráfica de la calcinación real de la mezcla SrSnO15.....	115
Figura 81.- TGA Netzsch Difracción de rayos X mezcla SrSnO15 con $T_{cal}=1200^{\circ}C$ y $T_{carb}=900^{\circ}C$; a) sin procesar; b) después de 3 ciclos; c) después de 10 ciclos; d) después de 20 ciclos. Netzsch. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SnO ₂ 00-041-1445, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, SrSnO ₃ 00-022-1442, Sr(OH) ₂ 8H ₂ O 00-001-1263	116
Figura 82.- Difracción de rayos X mezcla SrSnO15 con $T_{cal}=1100^{\circ}C$ y $T_{carb}=900^{\circ}C$; a) sin procesar; b) después de 4 ciclos; c) después de 20 ciclos; d) después de 30 ciclos. Q650TAInstrument. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SnO ₂ 00-041-1445, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, SrSnO ₃ 00-022-1442, Sr(OH) ₂ 00-027-0847.	117
Figura 83.- Síntesis del SrSnO ₃ . Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SnO ₂ 00-041-1445, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, SrSnO ₃ 00-022-1442.....	117
Figura 84.- Síntesis y caracterización del Sr ₂ SnO ₄ . Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, Sr ₂ SnO ₄ 00-024-1241, SrSnO ₃ 00-022-1442.....	119
Figura 85.- Evaluación de la espinela (Sr ₂ SnO ₄) en atmosfera de CO ₂ ; A) sometida a 20 min de isoterma a 900°C; B) calentamiento a 5K/min hasta 1100 °C.....	120
Figura 86.- Resultados; A) Termograma ciclicidad de la Sr ₂ SnO ₄ en 17 ciclos; y B) Comparación del flujo de calor de Sr ₂ SnO ₄ con respecto a la mezcla SrSnO15.....	120
Figura 87.- SrCO ₃ ; a) 9 ciclos; b) 4 ciclos balanza. Los patrones de referencia utilizados: SrCO ₃ 00-005-0418, SrO 00-006-0520, Sr(OH) ₂ 00-019-1276, Sr(OH) ₂ 8H ₂ O 00-027-1438.	121
Figura 88.- Conversión efectiva de la mezcla SrSnO15 a diferentes presiones y temperaturas de operación, comparado con el SrCO ₃	122
Figura 89.- Experimentos realizados en la Balanza en atmosfera de CO ₂ 120mm equivalentes a 39.12cm ³ /min. a) con P=0.03bar y $T_{cal}=T_{carb}=900^{\circ}C$; b) con P=0.1 bar y $T_{cal}=T_{carb}=938^{\circ}C$; c) con P=1.013 bar y $T_{cal}=1,100^{\circ}C$ y $T_{carb}=900^{\circ}C$ (Equipo SDT650).....	123
Figura 90.- Experimentos realizados en la Balanza en atmosfera de CO ₂ 120mm equivalentes a 39.12cm ³ /min, a una P=0.03 bar y $T_{cal}=T_{carb}=884^{\circ}C$; A) conversión efectiva y B) después de: a) 2 ciclos; b) 8 ciclos; c) 12 ciclos; d)14 ciclos; e) 16 ciclos.....	124
Figura 91.- Irradiancia solar en Agua prieta	125
Figura 92.- A) Planta termosolar con ciclo Rankine y almacenamiento con sales fundidas (60% NaNO ₃ 40%KNO ₃); y B) datos de entrada para la simulación.....	126
Figura 93.- Diseño del arreglo de heliostatos para una potencia térmica de 64 MWth.....	127
Figura 94.- Promedio anual en 24 horas de la potencia eléctrica generada y potencia térmica con sales fundidas y ciclo Rankine.....	127
Figura 95.- Potencia incidente en los heliostatos y el receptor.....	129
Figura 96.- Comportamiento de la potencia térmica en el receptor y el ciclo sCO ₂ , así como de los flujos másicos en un día promedio anual.....	130
Figura 97.- Comparación del flujo másico a la carga y descarga, utilizando sales fundidas y termoquímico.....	131

Figura 98.- Desarrollo de tecnología de almacenamiento de energía termoquímica integrada en una planta CSP.....	136
Figura 99.- Materiales de los más estudiados y reportados por diversos autores.	160
Figura 100.- Óxido de Rodio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	161
Figura 101.- Óxido de cobalto, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	162
Figura 102.- Óxido de sodio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	162
Figura 103.- Óxido de selenio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	163
Figura 104.- Carbonato de Bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	163
Figura 105.- Hidróxido de bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	164
Figura 106.- Hidróxido de litio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	164
Figura 107.- Hidruro de calcio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	165
Figura 108.- Hidruro de bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	165
Figura 109.- Hidruro de estroncio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	166
Figura 110.- Hidruro de cerio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	166
Figura 111.- Hidruro de litio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.....	167
Figura 112.- Termobalanza marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter instalada en el laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM-I	168
Figura 113.- Comportamiento de disociación del CaCO ₃ con diferentes gases como atmosfera inerte. Praxair Ar 5.0 ultra alta pureza, Helio 4.5 K and nitrogen 99.5%.	169
Figura 114.- Análisis de Arrhenius con diferentes atmosferas inertes.....	170
Figura 115.- Gráfica de Friedman del carbonato de calcio con diferente gas inerte: A) helio; B) argón; C) nitrógeno.....	171
Figura 116.- Energía de activación del carbonato de calcio en función del gas inerte.	172
Figura 117.- Micrografías SEM de SrCO ₃ a X5.000 y X20.000: A) muestra sin procesar; B) calcinación; C) después de 4 ciclos de calcinación/carbonatación, terminando en carbonatación..	173

Figura 118.- A) Reactor endotérmico y B) Reactor exotérmico. 176

Figura 119.- Diagrama de flujo para la obtención de los parámetros de integración del sistema.... 181

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Resumen de tecnologías de colectores solares Adaptada de [8,9].....	21
Tabla 2.- Horas de sol pico por día para la República Mexicana.....	27
Tabla 3.- Resumen de los tipos de receptores. Adaptado de [41].	36
Tabla 4.- Características de una CSP y HTF actual y a futuro. Adaptado de [13].....	39
Tabla 5.- Características de tecnologías de almacenamiento de energía. Adaptado de [10,11,35,54,55].	40
Tabla 6.- Algunas de las propuestas de materiales de TCES más estudiados desde la década de los 70's.	42
Tabla 7.- Propiedades termo-físicas de algunos materiales de almacenamiento por calor sensible. Adaptado de [117,118].	53
Tabla 8.- Propiedades de los aceites líquidos y sales fundidas para la capacidad de almacenamiento de calor sensible. Datos obtenidos de [25,119].	54
Tabla 9.- Temperatura de fusión y calor latente de algunos de los materiales más comunes utilizados como medios de almacenamiento de calor latente. Datos obtenidos de [127–129].	56
Tabla 10.- Mezclas eutécticas que se utilizan habitualmente como medios de almacenamiento de calor sensible. Datos obtenidos de [130].	56
Tabla 11.- Técnicas y aplicaciones en análisis térmico. Tomado de [135].	66
Tabla 12.- Efectos principales en los resultados de análisis térmico por masa y temperatura. Tomado de [137].	68
Tabla 13.- Algunos modelos de reacción de mayor uso en la cinética química en estado sólido. Adaptado de [138,140–143].	70
Tabla 14.- Parámetros para la curva de eficiencia combinada	72
Tabla 15.- Propiedades del CO ₂	74
Tabla 16.- Ecuaciones de estado (EoS)	75
Tabla 17.- Mezclas propuestas en diferentes proporciones másicas	80
Tabla 18.- Programa experimental propuesto para evaluar las mezclas. Elaboración propia.	81
Tabla 19.- Parámetros para realizar la simulación del ciclo Brayton utilizando sCO ₂ como fluido de trabajo. Tomado de [50].	86
Tabla 20.- Resumen de energías de activación por el método de Arrhenius para el SrCO ₃ , CaCO ₃ y CuO.	93
Tabla 21.- Comparación de flujo de calor de la espinela y la mezcla propuesta.	120
Tabla 22.- Propuestas de mezclas para mejorar el carbonato de estroncio de los últimos cinco años.	124

Tabla 23. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los carbonatos utilizados en el almacenamiento de energía termoquímica.....	151
Tabla 24. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los hidróxidos utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.....	152
Tabla 25. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los hidruros utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.....	152
Tabla 26. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los óxidos utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.....	153
Tabla 27.- Resumen de las principales reacciones de investigación de mezclas utilizadas en el almacenamiento de energía termoquímica.....	155
Tabla 28.- Antecedentes de empleo de concentración solar de torre central con CO2 supercrítico.	157
Tabla 29.- Compuestos seleccionados para su análisis teórico.....	160
Tabla 30.- Conductividad térmica para cada gas inerte en W / m K at 20 ° C [214].....	168
Tabla 31.- Parámetros usados en la experimentación de cada compuesto.....	169
Tabla 32.- Ecuaciones usadas para el método de Arrhenius y Friedman.....	169
Tabla 33.- Energía de activación para cada compuesto	170
Tabla 34.- Propiedades termodinámicas del ciclo Brayton con sCO2.....	174
Tabla 35.- Resultados de balance de materia y energía para el enfriador y pre-enfriador del ciclo Brayton con sCO2.....	174
Tabla 36.- Resultados globales del ciclo Brayton con sCO2.....	174
Tabla 37.- Ecuaciones utilizadas para los parámetros calculados con las propiedades termodinámicas del ciclo evaluado.....	175
Tabla 38.- Obtención del perfil de potencia generada para una hora del día (promedio anual).	176
Tabla 39.- Potencia incidente en el receptor y flujo másico en el reactor endotérmico con un numero de helióstatos de 826.	177
Tabla 40.- Flujo de material de almacenamiento para satisfacer las necesidades de potencia eléctrica.	178
Tabla 41.- Potencia incidente en el receptor y flujo másico en el reactor endotérmico con un numero de helióstatos de 2500.	179

Nomenclatura

A	Área superficial; m ² ,	H	heliostato
A	Factor pre exponencial de Arrhenius,	s	sólido
C _p	calor específico; [kJ/kg K],	m	fusión
C	Factor de concentración,	perd	perdidas
DNI	Irradiancia directa normal; W/m ² ,	r	receptor
D _m	Densidad de energía; [kJ/kg],	th	térmico
D _v	Densidad de energía volumétrica; [GJ/m ³],	prod	Productos
E	Energía térmica (J)	reac	reactivos
E _a	Energía de activación; [kJ/mol]	R	receptor
g	Gas		Acronimos
G	Energía de Gibbs (energía libre); [kJ],	BC	Ciclo Brayton,
H	Entalpía; [kJ]	CSP	Concentración solar de potencia
h	Coefficiente convectivo; [W/m ² K];	GEI	Gases de efecto invernadero
k	Constante de equilibrio,	HoSIER	Horno solar radiativo del IER-UNAM
m	Masa; [kg],	HT	Alta temperatura
N _{th}	Enésimo ciclo,	HTF	Fluido de transferencia de calor
N	Número,	IER	Instituto de Energías Renovables
P	Presión [bar, Pa],	IC	interenfriamiento
ρ	Densidad; [kg/m ³]	IRENA	International renewable energy agency
R	Constante universal [8.314 J/mol·K],	LCOE	Costo nivelado de energía
S	Entropía [kJ/K],	LHS	Almacenamiento de energía por calor latente
T	Temperatura; [°C, K],	MC	Compresor principal,
T*	Temperatura de inversión; [°C, K],	MO	Óxido metálico,
Wh	Watt-hora,	MCO3	Carbonato metálico,
X _{eff}	Conversion efectiva,	NIST	National Institute of Standards and Technology
	Letras griegas	NREL	National Renewable Energy Laboratory
α	Grado de reacción,	PC	Enfriamiento parcial,
η	Eficiencia,	PCM	Material de cambio de fase
ρ	Reflectividad,	PV	Fotovoltaico
γ	Factor de interceptación,	RC	Recompresión
Δ	Diferencial,	RedOx	reducción-oxidación,
ΔH _R	Entalpía de reacción (kJ/kg)	REFPROP	Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database
λ	Calor latente (kJ/kg)	RH	Recalentamiento,
σ	constante de Estefan-Boltzmann,	SEM	Microscopia electrónica de barrido
ε	emisividad	SHS	Almacenamiento de energía por calor sensible
	Subíndices	SR	Split ratio
0	referencia	TET	Temperatura de entrada a la turbina de gas
amb	ambiente	TEC	Temperatura de entrada al compresor
abs	absorbedor	TES	Almacenamiento de energía térmica
c	concentrador	TGA	Análisis termogravimétrico
cal	Calcination	UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
car	Carbonation	USD	Unidad de dólar
eq	equilibrio	XRD	Difracción de rayos X
g	gas		

Resumen

Este trabajo destaca la importancia del almacenamiento de energía térmica, y se describen los tres métodos principales: calor sensible, calor latente y almacenamiento termoquímico. Entre estos, el almacenamiento termoquímico se destaca por su rendimiento superior en la gestión de la intermitencia y variabilidad día-noche del recurso solar, superando los métodos tradicionales. Este tipo de almacenamiento no solo ayuda a mitigar los efectos de la radiación solar intermitente, sino que también contribuye a reducir el consumo de combustibles fósiles y, por ende, a combatir el calentamiento global al disminuir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Se analizan los aspectos clave para seleccionar materiales termoquímicos en sistemas de generación de energía solar, considerando los factores que afectan el análisis experimental. Se resumen los criterios esenciales para elegir materiales adecuados, destacando los carbonatos y óxidos como opciones prometedoras. Se demuestra que el gas portador tiene un impacto significativo en la energía de activación, haciendo crucial la evaluación detallada de todos los parámetros en una planta solar con almacenamiento termoquímico. Aunque el carbonato de estroncio ofrece una alta capacidad de almacenamiento energético, su tasa de conversión efectiva es baja debido a fenómenos de sinterización y aglomeración durante los ciclos de carbonatación y calcinación a altas temperaturas. El uso de espaciadores químicos puede mejorar esta conversión y mitigar estos problemas. Los resultados experimentales muestran que las mezclas $\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3$ y $\text{SrCO}_3+\text{SnO}_2$ ofrecen un rendimiento y reactividad superiores en comparación con otras opciones, caracterizándose mediante análisis térmico, calorimetría, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La mezcla que presentó el mejor desempeño es 85%wt SrCO_3 con 15%wt SnO_2 , con esta mezcla se obtiene una conversión efectiva (X_{eff}) a presión atmosférica después de 30 ciclos del 50%, mientras que operando a una presión subatmosférica de 0.03 bar se alcanza una X_{eff} del 60% después de 12 ciclos. Durante los experimentos se tuvo el hallazgo de la presencia de estanato de estroncio (SrSnO_3) y espinela (Sr_2SnO_4) que en los primeros ciclos de calcinación/carbonatación permitió reducir los fenómenos de sinterización y aglomeración del carbonato de estroncio, de ahí que se debe abundar en esta investigación para dilucidar cual de estos está favoreciendo la reacción. Además, se revisan los avances en la eficiencia de las plantas termosolares de nueva generación y los éxitos de los prototipos de turbinas de gas con dióxido de carbono supercrítico (sCO_2). Se hace una revisión en la literatura de diversas configuraciones propuestas para mejorar la eficiencia global de un ciclo Brayton con sCO_2 , seleccionándose la de mejor desempeño para ser integrado con un sistema de almacenamiento termoquímico. Utilizando el programa System Advisor Model (SAM) del Laboratorio Nacional de Energía Renovables (NREL), se simula una planta de torre central con ciclo Rankine y almacenamiento con sales fundidas para generar 10 MW_e , comparándola con un ciclo Brayton con sCO_2 y un sistema de almacenamiento termoquímico. Los resultados destacan mejoras significativas con el sistema termoquímico, evidenciando su impacto positivo en el diseño de plantas termosolares de torre central. Para generar una potencia de 10 MW_e , el ciclo Rankine requiere una potencia térmica máxima de 26.69 MW_{th} , mientras que el ciclo Brayton con CO_2 supercrítico demanda solo 22.25 MW_{th} . Además, se observa una reducción en el flujo másico necesario para almacenar energía térmica y satisfacer la demanda de 10 MW_e en un día promedio anual. Con almacenamiento termoquímico, el flujo requerido es apenas el 23.54 % del necesario en un sistema de sales fundidas.

Abstract

This work highlights the importance of thermal energy storage and describes the three main methods: sensible heat, latent heat, and thermo-chemical storage. Among these, thermo-chemical storage stands out for its superior performance in managing solar resources' intermittency and day-night variability, surpassing traditional methods. This type of storage not only helps mitigate the effects of intermittent solar radiation but also contributes to reducing fossil fuel consumption and combating global warming by decreasing carbon dioxide emissions into the atmosphere. The key aspects for selecting thermo-chemical materials in solar power generation systems are analyzed, considering the factors that affect experimental analysis. Essential criteria for choosing suitable materials are summarized, with carbonates and oxides highlighted as promising options. It is demonstrated that the carrier gas has a significant impact on activation energy, making the detailed evaluation of all parameters crucial in a solar plant with thermo-chemical storage. Although strontium carbonate offers a high energy storage capacity, its effective conversion rate is low due to sintering and agglomeration phenomena during carbonation and calcination cycles at high temperatures. The use of chemical spacers can improve this conversion and mitigate these issues. Experimental results show that the $\text{SrCO}_3+\text{CaCO}_3$ and $\text{SrCO}_3+\text{SnO}_2$ mixtures offer superior performance and reactivity compared to other options, characterized through thermal analysis, calorimetry, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The mixture with the best performance is 85%wt SrCO_3 with 15%wt SnO_2 , achieving an effective conversion (X_{eff}) of 50% at atmospheric pressure after 30 cycles, while at a sub atmospheric pressure of 0.03 bar, an X_{eff} of 60% is reached after 12 cycles. During the experiments, strontium stannate (SrSnO_3) and spinel (Sr_2SnO_4) were present. In the initial calcination and carbonation cycles, these compounds effectively mitigated the sintering and agglomeration of strontium carbonate. Therefore, further investigation is necessary to determine which materials most significantly influence the reaction. Additionally, advancements in the efficiency of next-generation solar thermal plants and the successes of supercritical carbon dioxide (sCO_2) gas turbine prototypes are reviewed. A literature review of various proposed configurations to improve the overall efficiency of a Brayton cycle with sCO_2 is conducted, selecting the best-performing configuration to be integrated with a thermo-chemical storage system. Using the System Advisor Model (SAM) from the National Renewable Energy Laboratory (NREL), a central tower plant with a Rankine cycle and molten salt storage generating 10 MW_e is simulated and compared with a Brayton cycle with sCO_2 and a thermo-chemical storage system. The results highlight significant improvements with the thermochemical system, demonstrating its positive impact on the design of central tower solar thermal plants. To generate a power output of 10 MW_e , the Rankine cycle requires a maximum thermal power of 26.69 MW_{th} , while the Brayton cycle with supercritical CO_2 demands 22.25 MW_{th} . Furthermore, there is a reduction in the mass flow needed to store thermal energy and meet the 10 MW_e demand on an average annual day. With thermochemical storage, the required flow is only 23.54% of that needed in a molten salt system.

Capítulo 1. Introducción

El mundo ha vivido transformaciones drásticas en la forma en que se lleva a cabo el proceso productivo que impone el incremento en el consumo de combustibles fósiles para satisfacer las demandas energéticas de las sociedades modernas [1]. Este aumento en el consumo ha elevado significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), contribuyendo al incremento de la temperatura global media de la Tierra. Por ejemplo, entre 1880 y 2012, la temperatura anual global se elevó en 0.85 °C [2]. Este fenómeno, conocido como calentamiento global, puede ser causado tanto por factores naturales y antropogénicos (debido a las actividades humanas), que se derivan de la obtención de los recursos necesarios para la subsistencia de la población humana, como la agricultura, la ganadería y la pesca y la explotación y uso de recursos naturales (agua, minerales, suelo). En general, desde la primera revolución industrial se ha asignado el calentamiento actual a estas actividades.

El cambio climático es uno de los problemas ambientales más críticos de nuestro tiempo. Se define como cualquier alteración significativa en el sistema climático que persiste durante décadas, y representa una amenaza para la seguridad alimentaria, el desarrollo sostenible y la erradicación de la pobreza. Los GEI generados por la actividad humana son el principal motor del cambio climático [3].

Esta situación abre un amplio campo de oportunidades para el desarrollo de nuevas tecnologías, la explotación de recursos renovables y la mejora en la eficiencia del uso de combustibles fósiles. La Figura 1 ilustra las emisiones de CO₂ en México desglosadas por sector: el transporte representa el 35.6%, seguido por la industria energética con un 34.2% y la industria de manufactura y construcción con un 13.2%. En total, se reportaron 682,959.10 Gg de CO_{2e} en 2015, el último año con datos disponibles [4].



Figura 1.- Porcentaje de emisiones de CO₂ por sector en México al año 2015. Elaboración propia con datos de [4].

Como se observa, la generación de energía contribuye significativamente a las emisiones de CO₂ en el medio ambiente. Aunque el Plan Nacional de Desarrollo de 2019 – 2024 [5] no incluye una estrategia específica para la reducción de emisiones, es crucial explorar y desarrollar nuevas tecnologías para mitigar su impacto.

De todas las fuentes de energía renovables, la energía solar destaca por su abundancia, superando en 5,000 veces la demanda energética global [6]. Sin embargo, su naturaleza intermitente representa un desafío para su integración en el mercado energético. Por esta razón, el almacenamiento y la conversión de esta energía son cruciales para optimizar su aprovechamiento. Existen diversas tecnologías para lograrlo, entre las cuales se encuentran la solar fotovoltaica y la solar térmica.

La energía termosolar emerge como una tecnología de aprovechamiento de energía renovable y limpia de gran relevancia. Este recurso tiene el potencial de reemplazar parcialmente a las fuentes fósiles. Existen diversas tecnologías para aprovechar la energía termo-solar, adaptadas a diferentes niveles de temperatura, como se detalla en la Tabla 1 [7]. Entre las tecnologías más utilizadas actualmente se encuentran los colectores lineales de Fresnel, las torres centrales, los discos y los canales parabólicos, también conocidos como concentradores cilindro-parabólicos.

Tabla 1.- Resumen de tecnologías de colectores solares Adaptada de [8,9].

Tipo de colector	Relación de concentración	Seguimiento	Eficiencia típica [%]	Ciclo de generación de potencia	Niveles de temperatura	Utilización de la radiación solar	
						Directa	Difusa
Colector de placa plana	1	No	-	-	< 100 °C	Sí	Sí
Colector de tubos evacuados	1 - 1.2	No	-	-	< 120 °C	Sí	Sí
Colector tubos de calor	1 – 1.3	No	-	-	<150 °C	Sí	Sí
Colector parabólico compuesto	1.1 - 5	Tal vez	-	-	< 200 °C	Sí	Parcialmente
Concentrador fotovoltaico	1 - 5	Tal vez	-	-	< 150 °C	Sí	Parcialmente
Reflector lineal Fresnel	10 - 40	Sí	12	Rankine, Rankine orgánico	< 400 °C	Sí	No
Colector cilindro-parabólico	10 – 50	Sí	18	Rankine, Rankine orgánico	< 500 °C	Sí	No
Colector plato parabólico	100 – 1,000	Sí	30	Rankine, Brayton, Stirling	< 1,500 °C	Sí	No
Torre central*	500 – 1,500	Sí	25 - 28	Rankine, Brayton	< 2,000 °C	Sí	No

*Nota: Estas T son posibles, pero los materiales de construcción aún no pueden aceptar T tan altas.

La elección de la tecnología para el aprovechamiento de la energía termosolar depende de las temperaturas de trabajo requeridas. En México, se han utilizado principalmente colectores planos y cilindro-parabólicos en diversas industrias, incluyendo la láctea, la de alimentos enlatados, la textil, la del papel, la química como puede ser para fabricar fertilizantes, la de subproductos de la madera y la de plásticos. Estas tecnologías permiten aprovechar la energía solar en procesos que alcanzan temperaturas de hasta 260°C, como se ilustra en la Figura 2. Según el informe de la IEA [9], actualmente hay 64 proyectos en operación en México [10].

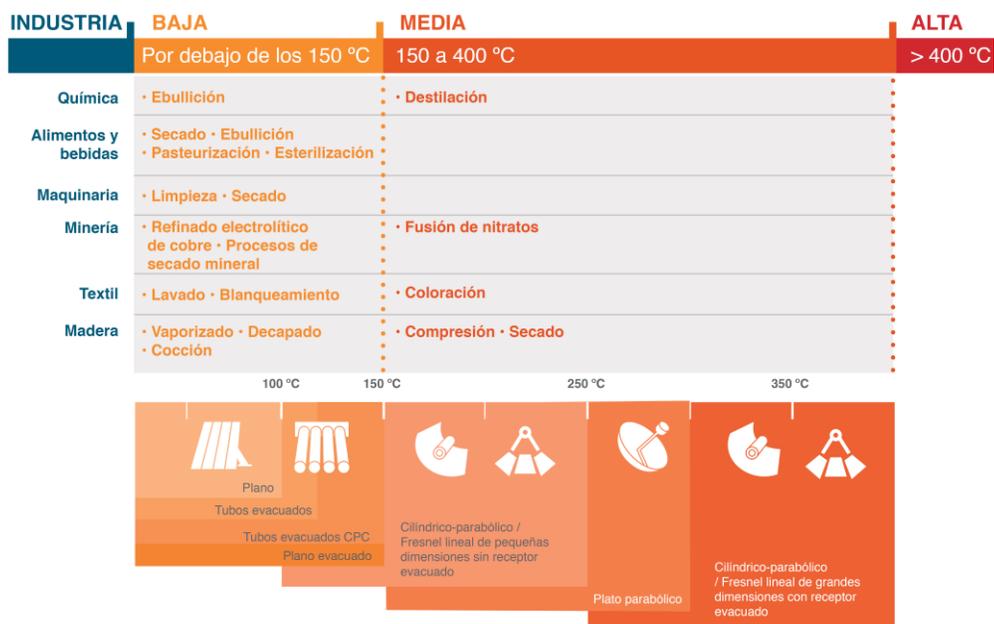


Figura 2.- Intervalos de temperatura, aplicaciones y tecnología. Extraído de la fuente [10].

Aunque México ha comenzado a integrar la energía térmica solar en procesos industriales, aún existe un amplio potencial para aprovechar este recurso, tanto en aplicaciones industriales como en la generación de energía eléctrica. Actualmente, está en funcionamiento una planta de concentración solar de canal parabólico acoplada a un ciclo combinado: la "Planta Termosolar AGUA PRIETA II" en Sonora. Esta planta híbrida solar-gas, la primera instalada en México, proporcionando 14 MW al mercado eléctrico [11]. La planta está equipada con un ciclo de potencia compuesto por dos turbinas de gas y una turbina de vapor (2:1 TG:TV), suministradas por la empresa Mitsubishi. La tecnología solar empleada utiliza aceite térmico como fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés), alcanzando temperaturas de hasta 500 °C. El calor generado se transfiere al agua de alimentación para producir vapor saturado a 130 bar y 330 °C, el cual se dirige a una caldera de recuperación con postcombustión y luego a la turbina de vapor, como se muestra en la Figura 3 [12]. Cabe destacar que esta planta solar no dispone de un sistema de almacenamiento de energía.

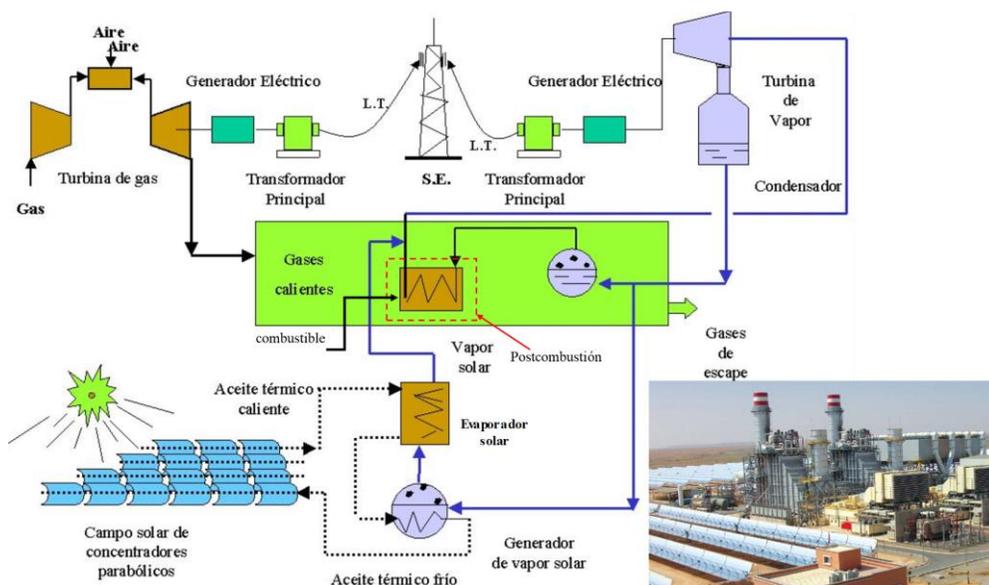


Figura 3.- Diagrama esquemático de la planta termo solar Agua Prieta II.

Para la generación de energía eléctrica, es imprescindible alcanzar temperaturas elevadas. De acuerdo con los intervalos de temperatura operativa de las tecnologías presentadas en la Tabla 1, los concentradores cilindro-parabólicos, los sistemas de platos parabólicos, Fresnel lineal y las torres centrales destacan como las tecnologías con mayor potencial para esta aplicación. En el presente trabajo, se propone la utilización de torres centrales para la generación de energía con almacenamiento térmico, cuya implementación será descrita en detalle en las secciones posteriores de este documento.

Actualmente, las plantas termosolares de torre central operan bajo dos esquemas principales, ilustrados en la Figura 4: a) En el primer esquema, se utilizan sales fundidas como fluido de transferencia de calor y sistema de almacenamiento de energía, acopladas a una turbina de vapor; y b) En el segundo esquema, similar al anterior, el ciclo de potencia está constituido por una turbina de gas [13,14]. Sin embargo, las eficiencias logradas con estos esquemas aún no son lo suficientemente altas para competir eficazmente en el mercado eléctrico con sistemas de generación convencionales y que alcanzan una eficiencia global cercana al 50%, en un ciclo combinado [15]. De acuerdo con la IRENA para el año 2021 los costos de generación promedio por fuentes fósiles es de 0.20 USD/kWh generado, otro factor importante a mejorar en los sistemas de torre central solar.

Una planta termosolar de torre central puede ser analizada en tres áreas principales:

1. Ciclo de potencia
2. Almacenamiento de energía
3. Campo solar

Por lo tanto, existe un amplio margen para desarrollar nuevos diseños de ciclos de potencia solar y acoplados a sistemas de almacenamiento de energía térmica que permitan reducir los costos del kWh generado. Actualmente, se están investigando los ciclos Brayton con CO₂ supercrítico (sCO₂) y diversas formas de almacenamiento para asegurar la disponibilidad de energía cuando el recurso solar es insuficiente o durante la noche. Se anticipa que para 2030 se implementen las primeras plantas termosolares de torre central con sCO₂, mientras se continúa explorando nuevas soluciones de almacenamiento. Este trabajo de tesis doctoral se centra en el sistema de almacenamiento y su acoplamiento al ciclo de potencia. Se considera que la planta solar es capaz de captar entre 5 y 6 horas de radiación efectiva diaria.

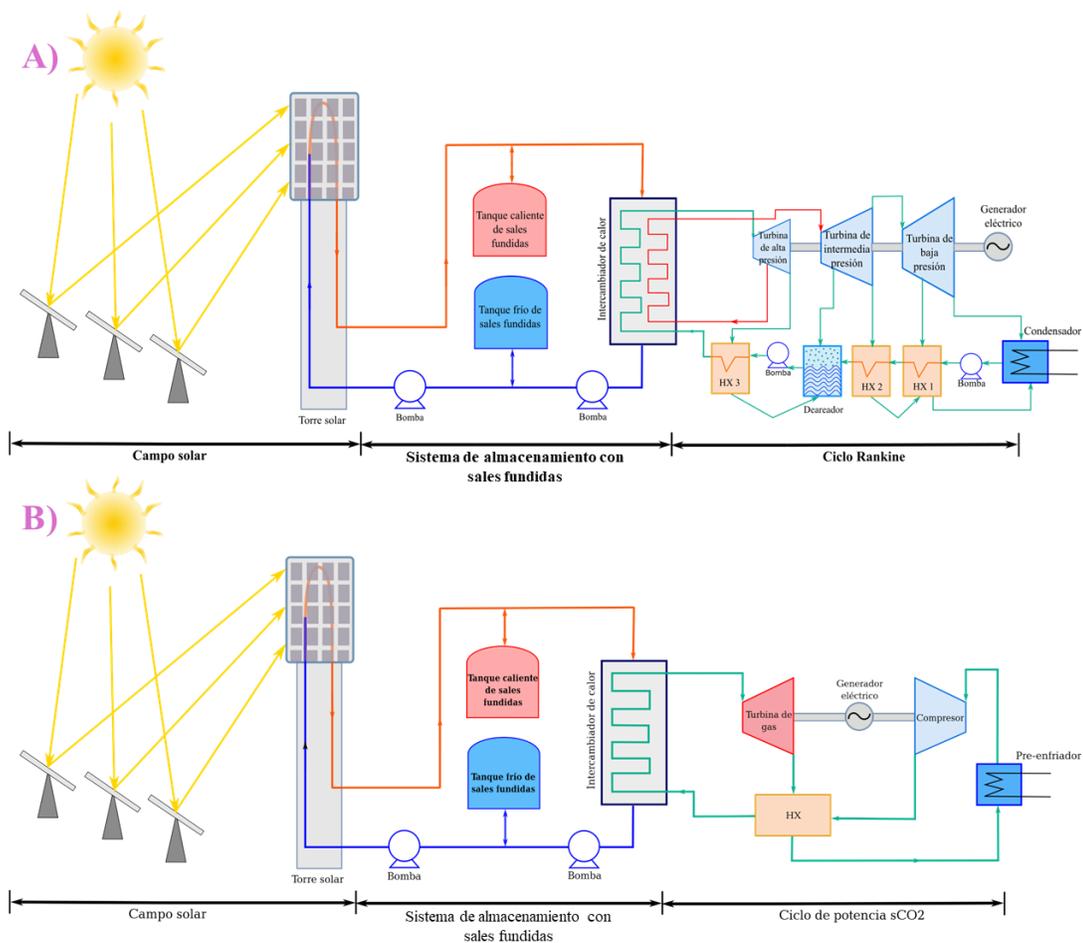


Figura 4.- Sistemas de concentración solar de torre central con sistema de almacenamiento con sales fundidas, a) con turbina de vapor y b) con turbina de gas. Elaboración propia.

Existen diversas formas de almacenamiento de energía, incluyendo: almacenamiento por calor sensible (STES, por sus siglas en inglés), calor latente (LTES, por sus siglas en inglés) y termoquímico (TCES, por sus siglas en inglés). La Figura 5 compara estas tecnologías de almacenamiento, mostrando que el almacenamiento por calor sensible es la más madura. Este sistema utiliza medios líquidos o sólidos para almacenar y liberar energía sin cambiar de fase, pero tiene una densidad de energía baja y pérdidas significativas durante el almacenamiento [16]. El almacenamiento de energía por calor latente es una tecnología intermedia en cuanto a madurez. Utiliza materiales de cambio de fase para almacenar y liberar energía, generalmente mediante una transición de fase sólida a líquida en lugar de un cambio de fase líquida a gaseosa [17]. Estos sistemas ofrecen una densidad de energía superior a la de los sistemas de calor sensible, su conductividad térmica es baja, variando entre 0.2 W/mK y 0.8 W/mK [18]. El almacenamiento termoquímico es una tecnología emergente con un gran potencial para reducir los costos de generación de energía en plantas de concentración solar. Esta tecnología se basa en reacciones químicas reversibles: un reactivo A se transforma en productos B + C mediante una reacción endotérmica, y luego los productos B y C se recombinan en una reacción exotérmica que libera energía térmica [19,20]. Este sistema ofrece una alta densidad de energía y un periodo de almacenamiento prolongado, lo que puede incrementar el factor de planta y las horas de operación anuales de una planta de torre central. Por lo tanto, es crucial identificar los materiales más adecuados para este tipo de almacenamiento.

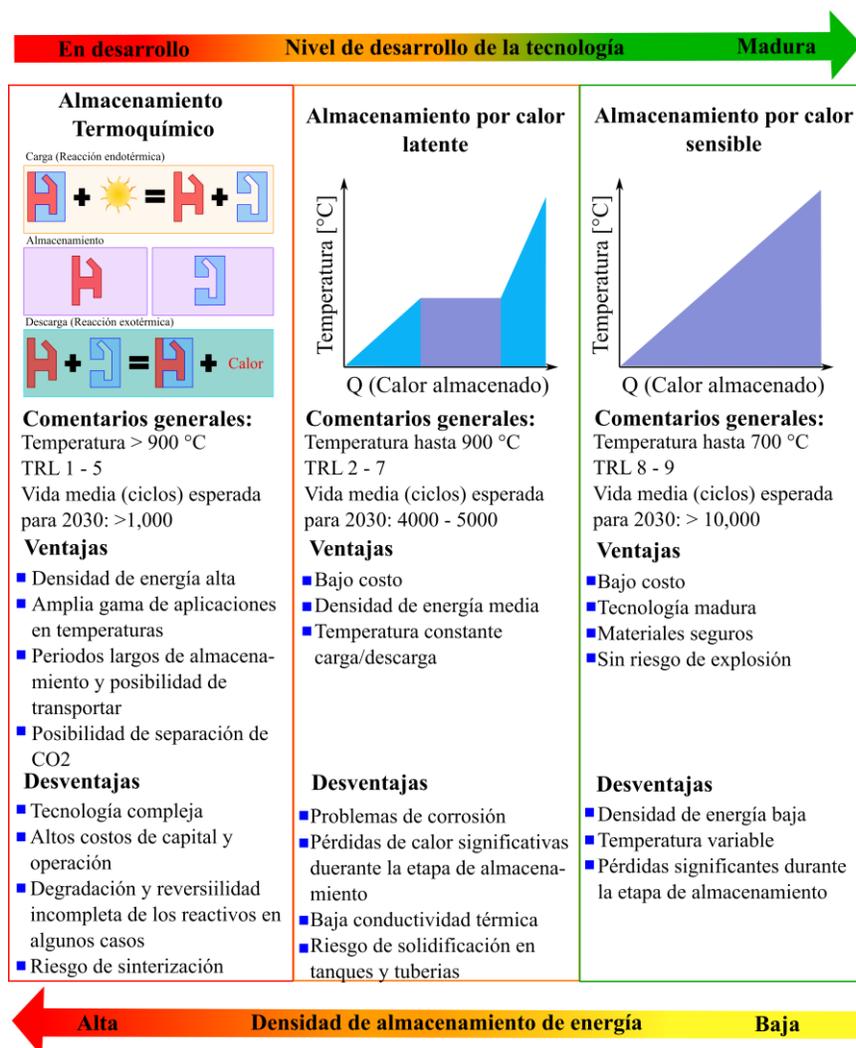


Figura 5.- Sistemas de almacenamiento de energía. Adaptado de [21].

Actualmente, los sistemas comerciales de generación de potencia en plantas de torre central utilizan sales fundidas como fluido de almacenamiento de energía [22]. Sin embargo, la temperatura de operación de las sales fundidas no es lo suficientemente alta para usarse con ciclos de potencia como el sCO₂; la problemática que representa la corrosión de las sales fundidas [23], hace que sea necesario reemplazar parcial o totalmente los componentes del receptor, tuberías e incluso tanques e intercambiadores de calor; capacidad de almacenamiento más elevada que puede reducir el gasto de capital (CAPEX, por sus siglas en inglés), con tanques más pequeños [24].

La elección del método de almacenamiento se basa en la temperatura de operación y la cantidad de energía a almacenar. La Figura 6 ilustra los intervalos de operación de distintos medios de almacenamiento, así como las proyecciones para los materiales de próxima generación en las nuevas plantas termosolares de torre central. Estos sistemas requieren altas temperaturas, y el almacenamiento termoquímico es una solución adecuada, ya que utiliza reacciones químicas reversibles, endotérmicas/exotérmicas (ver Figura 7). Este método se destaca por su capacidad de operar a temperaturas superiores a 800 °C, lo que contribuye a mejorar la eficiencia del ciclo de potencia. Actualmente, se están investigando nuevos materiales y técnicas para optimizar el rendimiento y la reactividad de estos sistemas. Esta tesis se enfoca en la selección de al menos dos

materiales para almacenamiento termoquímico, a través de una revisión bibliográfica exhaustiva de lo que se ha hecho en el mundo. Se selecciona en primer lugar un material de un grupo que tenga una elevada capacidad de almacenamiento y su temperatura de inversión esté dentro del intervalo de operación de una torre central solar. Y se realiza la caracterización del proceso cíclico para evaluar la eficiencia del ciclo, grado de aglomeración y sinterización del material, y estimar su vida media en términos de conversión efectiva. En segundo lugar, se selecciona otro compuesto a partir de un análisis teórico del conjunto de reacciones citadas en la literatura y que prometa una gran capacidad de almacenamiento a las temperaturas requeridas de trabajo. La caracterización de los materiales se realiza en los equipos del Laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM-I, como es el análisis térmico con calorimetría (TGA/DSC), además de aquellos equipos instalados en los laboratorios de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de la DCBI de la Unidad Iztapalapa. Un factor importante que considerar en la selección de estos materiales es la temperatura de operación de la turbina de gas de la sección del ciclo de potencia.

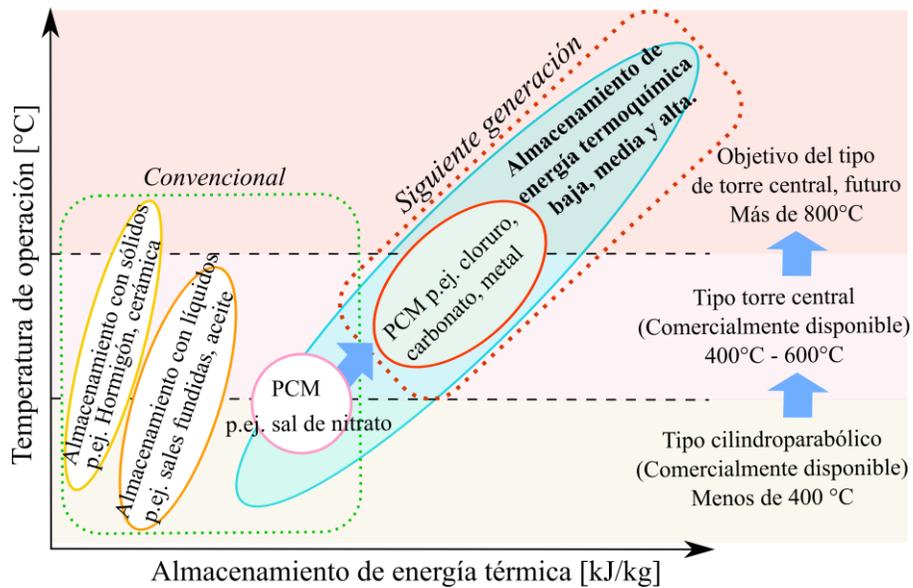


Figura 6.- Tipos de almacenamiento de energía térmica y sus proyecciones de funcionamiento. Adaptado de [25].

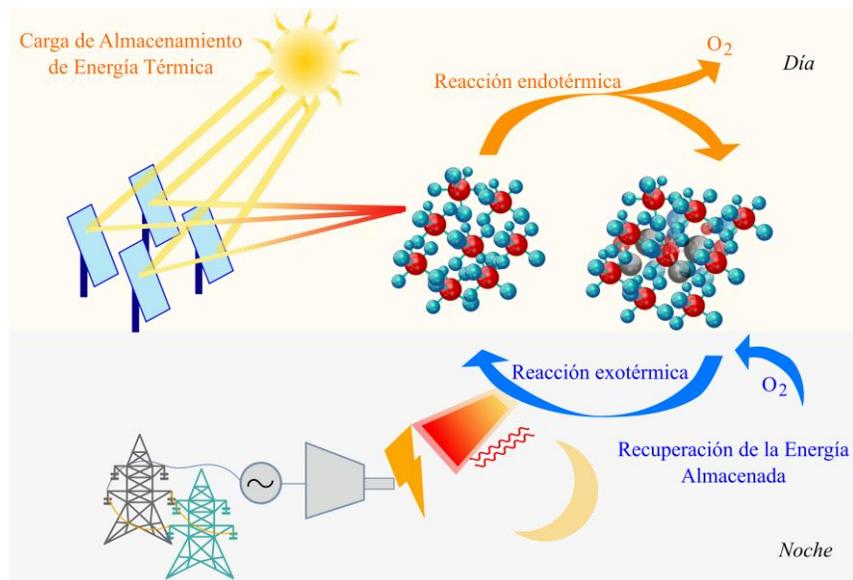


Figura 7.- Diagrama esquemático de un ciclo RedOx. Adaptado de [26].

En la sección dedicada al ciclo de potencia, existen diversas configuraciones y fluidos de trabajo capaces de lograr eficiencias superiores al 45%. La Figura 8 ilustra cómo la temperatura de entrada a la turbina afecta la eficiencia del ciclo de potencia: a mayor temperatura, mayor eficiencia. Además, se presentan las eficiencias actuales de las plantas de energía solar concentrada (CSP, por sus siglas en inglés) junto con las estimaciones para las plantas de nueva generación. Se evidencia que un mayor factor de concentración permite alcanzar temperaturas más elevadas. En particular, la tecnología de torre central facilita la integración de ciclos de potencia con eficiencias superiores al operar con factores de concentración mayores a 750.

Este trabajo no se enfocará en la optimización del ciclo de potencia. Se adaptará una configuración reportada en la literatura y en la cual se integrará el sistema de almacenamiento termoquímico que se propone en este trabajo, con objeto de conocer la tasa de flujo másico en función de la irradiancia solar.

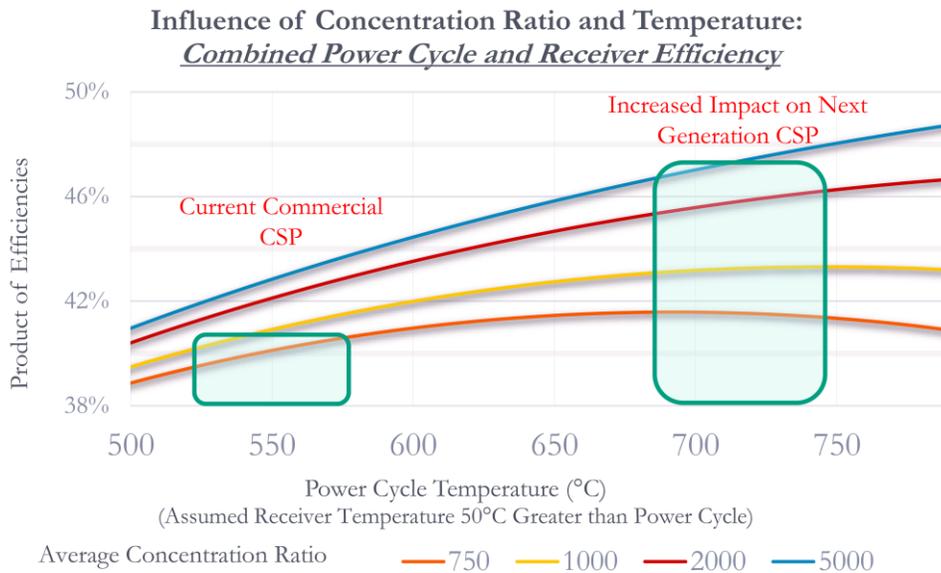


Figura 8.- Influencia del factor de concentración y la temperatura para un ciclo de potencia de CSP. Extraído de la fuente de [27].

Finalmente, en la sección del campo solar, el objetivo principal es capturar la energía solar para convertirla en calor útil que pueda ser aprovechado como fuente directa de calor a diversas temperaturas, así como para generar energía mecánica o eléctrica. En este trabajo, es esencial conocer las horas de sol pico y la irradiancia directa disponible en México para simular la cantidad de energía que se podría almacenar en ubicaciones específicas. La Tabla 2 muestra las horas de sol pico diarias en diferentes regiones de la República Mexicana, que oscilan entre 5 y 6 horas. Esta información es crucial para la optimización de sistemas de concentración solar de torre central, ya que indica el potencial de aprovechamiento solar en distintas áreas del país.

Tabla 2.- Horas de sol pico por día para la República Mexicana

Entidad Federativa	Ciudad	Latitud norte (*)	Horas de sol pico*		Entidad Federativa	Ciudad	Latitud norte (*)	Horas de sol pico*	
			Hor	Inc				Hor	Inc
Aguascalientes	Aguascalientes	21.88	5.78	6.10	Nayarit	Tepic	21.51	6.06	6.42
	Ensenada	31.87	5.98	6.76	Nuevo León	Monterrey	25.70	5.17	5.43
Baja California	Mexicali	32.65	5.96	6.81	Oaxaca	Oaxaca	17.06	4.88	5.01
	Tijuana	32.54	5.96	6.79	Puebla	Puebla	19.06	5.22	5.44
	La paz	24.15	6.46	6.89	Querétaro	Querétaro	20.61	5.57	5.87

Baja California Sur	San José del Cabo	23.06	6.41	6.80	Quintana Roo	Cancún	21.16	6.01	6.32
Campeche	Campeche	19.83	5.91	6.16		Chetumal	18.51	5.85	6.09
Chiapas	Tuxtla Gutiérrez	16.76	4.88	5.00	San Luis Potosí	San Luis Potosí	22.16	5.57	5.85
Chihuahua	Chihuahua	28.63	5.96	6.52	Sinaloa	Culiacán	24.82	6.05	6.52
	Ciudad Juárez	31.73	5.78	6.41		Los Mochis	25.80	6.35	6.84
Coahuila	Saltillo	25.42	5.54	5.86		Mazatlán	23.20	6.04	6.47
	Torreón	25.53	5.96	6.37	Sonora	Ciudad Obregón	27.49	6.35	6.89
Colima	Colima	19.26	5.97	6.30		Hermosillo	29.07	6.22	6.81
Ciudad de México	Ciudad de México	19.33	5.11	5.36	Tabasco	Villahermosa	18.00	5.36	5.50
Durango	Durango	24.04	5.92	6.36	Tamaulipas	Ciudad Victoria	23.73	5.18	5.38
Guanajuato	Guanajuato	21.02	5.77	6.09		Nuevo Laredo	27.49	4.95	5.19
	León	21.11	5.75	6.07		Tampico	22.21	5.05	5.23
Guerrero	Acapulco	16.88	6.19	5.52	Tlaxcala	Tlaxcala	19.32	5.08	5.29
	Chilpancingo	17.54	6.09	6.43	Veracruz	Coatzacoalcos	18.15	4.88	5.00
Hidalgo	Pachuca	20.11	4.96	5.17		Orizaba	18.85	4.64	4.76
Jalisco	Guadalajara	20.69	5.89	6.24		Veracruz	19.20	4.56	4.66
México	Toluca	19.28	5.77	6.09		Xalapa	19.50	4.71	4.84
Michoacán	Morelia	19.71	5.79	6.13	Yucatán	Mérida	20.97	5.94	6.23
Morelos	Cuernavaca	18.92	5.76	6.07	Zacatecas	Zacatecas	22.77	5.86	6.21

Hor=Plano horizontal; Inc= Plano inclinado a la latitud de la localidad correspondiente

*De acuerdo con datos del Sistema de Información Geográfica para las Energías Renovables en México (SIGER) IIE-GENC, y del observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica de la UNAM

El recurso solar es una fuente de energía intermitente, derivado de ello, para ser una tecnología competitiva y así reducir los costos de generación, es indispensable contar con un sistema de almacenamiento de energía. En la Figura 9 se muestra un esquema de funcionamiento de la carga y descarga del almacenamiento a lo largo de un día. Se observa que la descarga ocurre cuando el recurso solar no es suficiente y en horas nocturnas. La carga ocurre cuando se tienen excedentes y/o la demanda disminuye [28].

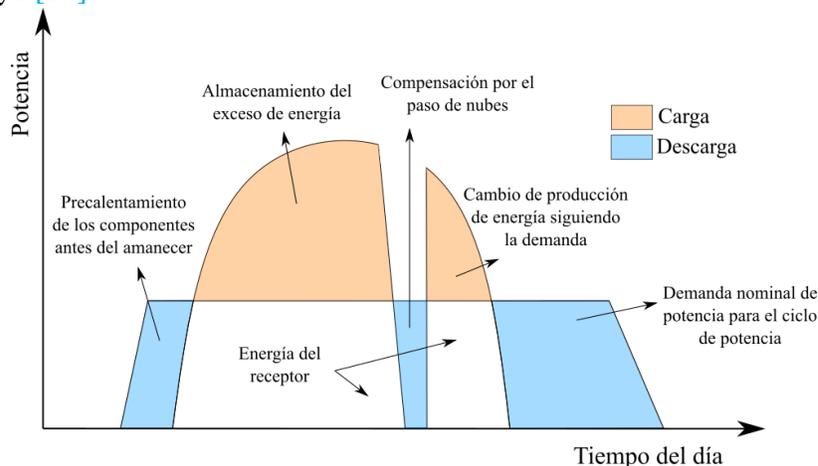


Figura 9.- Funciones de almacenamiento de energía térmica en una planta de CSP.

Otro parámetro clave en el diseño de sistemas de concentración solar es la irradiancia directa. En el caso específico de México, la Figura 10 muestra la distribución promedio anual de irradiancia directa normal, que varía entre 3.6 kWh/m² día y 8 kWh/m² día. Según este mapa, la zona norte del país presenta el mayor potencial. En Sonora, ya existe una planta de ciclo combinado híbrida con un campo solar de tipo cilindro parabólico, como se mencionó anteriormente. Se propone realizar un análisis para una planta termosolar de torre central en el municipio de Agua Prieta, donde, durante aproximadamente el 15% del año se tiene una irradiancia de 1,000 W/m², y en la función de distribución acumulativa (CDF, por sus siglas en inglés), se observa que la mayor cantidad de

radiación disponible en el sitio esta entre 700 W/m^2 y 1000 W/m^2 , como se muestra en la Figura 11. Lo que convierte a esta zona en un lugar atractivo para la instalación de plantas termosolares [29].



Figura 10.- Mapa de irradiación en México

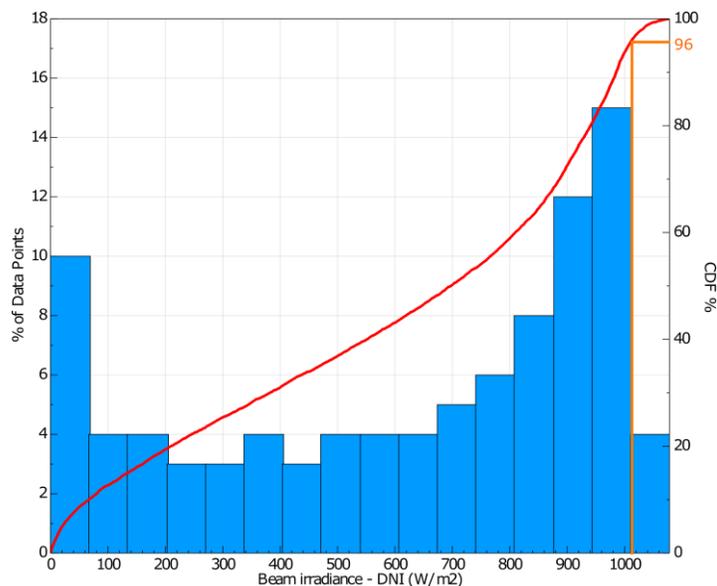


Figura 11.- Irradiancia solar en Agua Prieta. Elaboración con el programa SAM y con datos de la NASA.

Por lo tanto, para este trabajo se ha elegido el municipio de Agua Prieta para llevar a cabo el análisis de la central solar. Se utilizará el programa System Advisor Model (SAM) del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés), que permite integrar las condiciones meteorológicas del sitio en evaluación. Este programa facilitará la determinación del

número y la distribución de los heliostatos, así como el tamaño de la torre necesaria para operar bajo las condiciones deseadas y que pueda acoplarse a un sistema de almacenamiento.

Para el acoplamiento del sistema entre el campo solar, sistema de almacenamiento y ciclo de potencia, se pueden tener dos alternativas: una donde el sistema está en serie, campo solar con el almacenamiento de energía y el ciclo de potencia, como se muestra en la Figura 12A; y otra en paralelo, que incluye dos reactores solares como se muestra en la Figura 12B, donde uno se dedica al almacenamiento de energía y el otro para el ciclo de potencia. En esta última opción, el sistema de almacenamiento se acoplaría al ciclo de potencia cuando el recurso solar no sea suficiente. El tipo de reactor propuesto para el sistema es de cavidad. El grupo de trabajo del Dr. Hernando Romero Paredes Rubio, ha desarrollado un reactor solar de cavidad multitubular y multitareas (M&M) (ver Figura 13), el cual ha mostrado un gran desempeño en las pruebas térmicas reportadas [30] y que se adecúa a las condiciones de operación que se requieren para el sistema propuesto. Cabe destacar que en este trabajo no se harán pruebas experimentales en el reactor, se propone como una alternativa e indicar un área de oportunidad de futuras investigaciones.

Para este trabajo, se opta por analizar la integración del sistema en serie, dado que no se llevará a cabo la optimización de las condiciones del campo solar ni del ciclo de potencia. Una vez diseñado el campo solar para la potencia seleccionada, se integrará el sistema de almacenamiento termoquímico propuesto, lo que nos permitirá calcular la masa de reactivos a almacenar y los flujos tanto en el reactor solar como en el reactor de recuperación de energía. Finalmente, se compararán los resultados con un sistema convencional que utiliza sales fundidas como medio de almacenamiento.

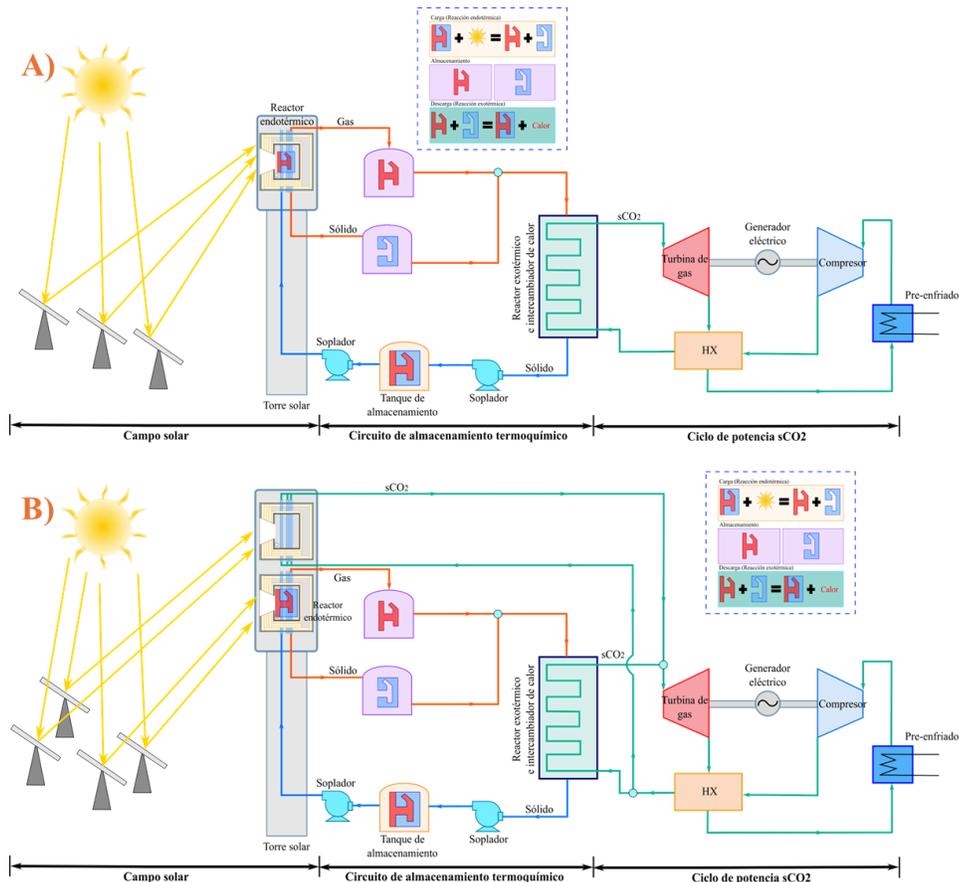


Figura 12.- Diagrama esquemático: A) acoplamiento del sistema con un solo reactor solar del acoplamiento del sistema con 2 reactores solares. Elaboración propia.

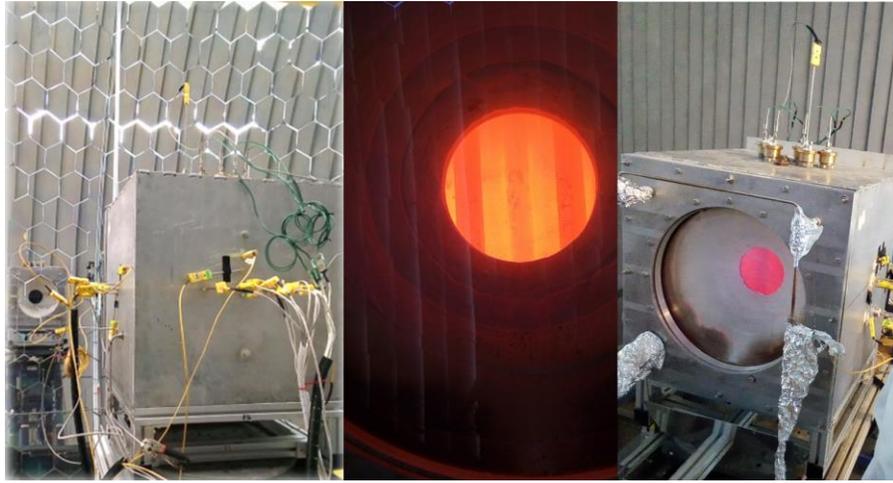


Figura 13.- Reactor solar de cavidad multitubular y multitareas (M&M)

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Concentración solar

Existen diversas tecnologías para aprovechar el recurso solar. Sin embargo, para sistemas de alta temperatura las principales tecnologías son las de concentración solar, que pueden ser empleadas para procesos industriales o a la generación de potencia. En la Figura 14 se muestran estas tecnologías y se describen a continuación:

- **Canal parabólico:** en ocasiones también conocida como cilindro parabólico, consiste en un reflector en forma de parábola con concentración lineal que sigue el movimiento del sol en uno o dos ejes. Este sistema concentra la radiación solar en un tubo receptor ubicado en el foco. El tubo contiene un fluido de transferencia de calor, generalmente un aceite térmico o agua, que se calienta al recibir la energía concentrada. Este calor se puede utilizar para generar vapor y producir electricidad en plantas solares o para aplicaciones térmicas directas [31].
- **Lineal Fresnel:** utiliza espejos planos dispuestos linealmente para concentrar la luz solar en un receptor lineal ubicado en el foco de los espejos. Estos espejos, al igual que en la tecnología de canal parabólico, pueden seguir el movimiento del sol, reflejan la luz hacia el receptor, donde se calienta un fluido, generalmente agua o aceite térmico. Este calor puede utilizarse para generar vapor y, a su vez, producir electricidad en turbinas de vapor [32].
- **Torre Central:** utiliza un gran campo de espejos planos, llamados heliostatos, para reflejar y concentrar la luz solar en un receptor que absorbe la radiación solar, convirtiéndola en calor, ubicado en la parte superior de la torre. Este calor se utiliza para calentar un fluido, que puede ser agua o un material térmico, p.e. para generar vapor y mover turbinas, produciendo electricidad [33].
- **Disco parabólico:** en algunas ocasiones se le denomina disco parabólico, tiene una aplicación centrada en motores Stirling. Combina un concentrador de plato parabólico y un motor Stirling. El plato parabólico concentra la radiación solar en un punto focal donde se encuentra un receptor térmico. Este receptor calienta un gas en el motor Stirling, que se expande y comprime, generando movimiento mecánico, este movimiento se convierte en energía eléctrica a través de un generador eléctrico [34]. Esta tecnología se emplea ampliamente como un instrumento para alcanzar elevadas temperaturas ($< 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) para llevar a cabo experiencias de tratamientos cerámicos o para llevar a cabo reacciones químicas de interés energético o de la industria química.

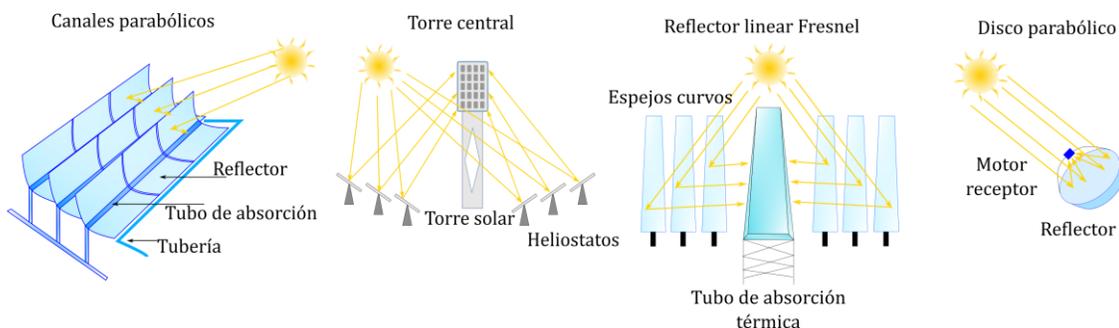


Figura 14.- Principales tecnologías de aprovechamiento térmico. Adaptado de [35].

El uso de sistemas de concentración solar tiene una larga historia que se remonta a tiempos antiguos. Uno de los relatos más famosos es el de Arquímedes, el matemático y filósofo griego, quien, según la leyenda, utilizó un concentrador solar para incendiar la flota romana que sitiaba Siracusa. Desde entonces, numerosos desarrollos han marcado hitos significativos en esta tecnología. Por ejemplo, en 1900, el científico portugués Manuel Antonio Gomes, conocido como "Padre Himalaya", construyó el concentrador solar de Sorède en Francia. Otros avances incluyen los hornos solares de Mont Louis en Francia y el gran horno solar de 1 MW en Odeillo, en los Pirineos Orientales, que se inauguró en 1968.

Estos desarrollos pioneros dieron lugar a un crecimiento exponencial en la tecnología solar, evolucionando hasta los sistemas actuales de generación de energía, como las tecnologías de torre central y de canal parabólico, que se encuentran en diversas partes del mundo.

En el ámbito de las torres centrales, los primeros desarrollos significativos se dieron en Francia e Italia. En Targassonne, Francia, se construyó la primera central solar de torre central en 1979, compuesta por 201 helióstatos que calentaban una caldera situada en una torre de 100 metros de altura. Esta central operó entre 1983 y 1986 antes de ser desactivada debido a su baja rentabilidad. Por otro lado, la planta solar Eurelios en Andramo, Italia, comenzó su construcción en 1979 y se completó en 1980, con una capacidad de 1 MW. Contaba con 70 helióstatos de 52 m² cada uno y 112 helióstatos de 21 m² cada uno. Eurelios fue la primera planta solar de torre central de gran tamaño conectada a la red eléctrica y operó hasta 2011. Fue construida bajo la supervisión de la Comisión de la Comunidad Europea por un consorcio que incluía a ENEL (Italia), Ansaldo (Italia), Chetel (Francia) y MBB (Alemania), con pruebas operativas concluidas en 1985 [36].

En 1981, se completó la planta solar Solar ONE en el desierto de Mojave, Nuevo México, EE.UU., que comenzó a operar en 1982 y funcionó hasta 1986. Solar ONE fue transformada en 1996 para convertirse en Solar Two, con la adición de 108 helióstatos de 95 m², alcanzando un total de 1926 helióstatos y una superficie de 82,750 m². Se incorporaron avances significativos como un sistema de seguimiento solar mejorado, un receptor de mayor eficiencia y un sistema de almacenamiento de energía térmica con sales fundidas de nitratos, convirtiéndose en la primera planta solar de torre central con almacenamiento de energía.

Además, se han desarrollado otras plantas experimentales en diversas partes del mundo, como NSTTF (1983) y Steor (1985) en EE.UU., Sunshine (1981) en Japón, SSP5 (1986) en Rusia, y SSPS-CRS y CESA-1 en España (1981 y 1982, respectivamente), todas ellas ubicadas en la Plataforma Solar de Almería. Desde 1988, el Instituto Weizmann en Rehovot, Israel, cuenta con una planta solar piloto de torre central de 3 MW, que se utiliza para investigar la producción de combustibles limpios, como el hidrógeno, como medio de almacenamiento de energía solar [37].

En Australia, se experimenta utilizando centrales de menor tamaño con alturas de hasta 25 metros y helióstatos de entre 5 m² y 10 m². En España se construyó y se encuentra en operación la planta solar PS10 con una capacidad de 10 MWe. Entró en operación en el año 2007 y fue construida por la compañía Abengoa con la participación de la Unión Europea. Se encuentra ubicada en la localidad de Sanlúcar la Mayor, en la provincia de Sevilla, España. La planta cuenta con una torre de 100 m de altura y 624 helióstatos con un área de 120 m² cada uno. El fluido de trabajo es vapor saturado a una temperatura de 250°C. La PS20 es la segunda central térmica solar comercial de torre central instalada en el mundo, situada junto a la PS10 en la plataforma Solúcar. Cuenta con 20 MW y produce energía para alimentar a 10,000 hogares, evitando la emisión a la atmósfera de unas 12,000

toneladas de CO₂. La central está formada por un campo solar de 1,255 heliostatos y una torre de 165 metros de altura. En el año de 2011 se puso en operación la Planta Solar Gemasolar de 19.9 MW de potencia, ubicada en Fuentes de Andalucía, en la provincia de Sevilla, España. Cuenta con un sistema de almacenamiento en sales fundidas. Tiene un campo solar de 185 ha con 2,650 heliostatos (cada uno de 120 m²), y una torre de 140 m de altura. El sistema de almacenamiento permite operar la planta durante 15 horas sin sol.

De acuerdo con el NREL, a la fecha existen 116 plantas termosolares de potencia en operación, de las cuales la mayor parte son de tipo canal parabólico, habiendo alguna con tecnología Fresnel y de torre central. Actualmente se encuentran bajo construcción 18 plantas termosolares en donde prevalece la tecnología de canal parabólico. Y otro conjunto de plantas se encuentran en proceso de planeación. Hoy se hace mucho énfasis en el costo nivelado de energía (LCOE por sus siglas en inglés) que pretende baje a valores muy competitivos con otras tecnologías limpias como FV, Eólicas, geotérmicas y micro-hidráulicas.

Todas estas tecnologías se están impulsando para ser utilizadas como medio de generación de energía eléctrica en centrales termosolares, algunas de ellas con sistemas de almacenamiento de energía térmica para incrementar las horas de operación al año e incrementar su competitividad con respecto a una planta convencional que utiliza combustibles fósiles.

2.2 Receptores de concentración solar

El receptor en una planta termosolar de torre central es la componente clave, pues es ahí donde la radiación solar concentrada se convierte en energía térmica. Para maximizar la eficiencia termodinámica, el receptor debe no solo tener dimensiones adecuadas, sino también asegurar una distribución homogénea de la radiación en toda su superficie. Esto previene la generación de puntos de flujo térmico que excedan la capacidad de soporte del material, evitando así la reducción en la vida útil del receptor. Los diseños de receptores pueden variar desde soluciones simples, como tubos receptores, hasta configuraciones más complejas que emplean receptores volumétricos presurizados.

En términos generales, los receptores se clasifican en dos tipos [38]:

- **Receptores externos:** Los elementos absorbentes están instalados en la parte exterior de la estructura (ver Figura 15A).
- **Receptores de cavidad:** Los elementos absorbentes se encuentran dentro de una cavidad, cuya apertura es más pequeña que la superficie interna de los elementos absorbentes (ver Figura 15B).

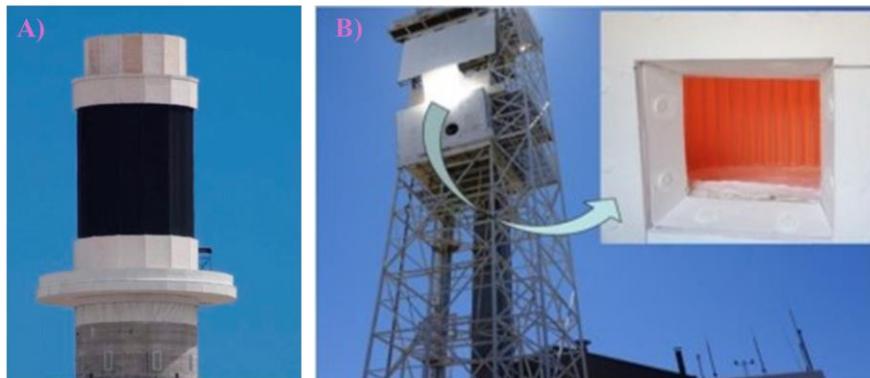


Figura 15.- Tipos de receptores: A) externo; B) de cavidad

Otra forma de clasificar a los receptores se basa en cómo absorben y transfieren la radiación solar concentrada al medio de transferencia de calor. Dentro de esta clasificación, se distinguen dos subcategorías [39]:

- **Receptores de absorción indirecta:** En este tipo de receptores, la radiación solar es absorbida por una superficie absorbente, como un tubo, que transfiere la energía térmica al medio de transferencia de calor a través de procesos de convección y conducción. Este diseño permite una separación entre el fluido de transferencia de calor y la radiación solar.
- **Receptores de absorción directa:** En estos receptores, la radiación solar se absorbe directamente en el medio de transferencia de calor, que puede incluir partículas sólidas u otros materiales. Este enfoque elimina la necesidad de una superficie absorbente separada, ya que el medio de transferencia de calor mismo captura la energía solar.

La Figura 16 muestra de manera general esta clasificación, presentando diagramas esquemáticos representativos de cada tipo de receptor. Dado que los receptores están sometidos a altas temperaturas y densidades de flujo térmico, es esencial que sean altamente eficientes en la transferencia de calor, capaces de manejar flujos térmicos intensos y no homogéneos, que tengan una vida útil prolongada y cuenten con costos razonables.

La eficiencia térmica de un receptor está significativamente influenciada por la temperatura y la densidad promedio del flujo térmico. La temperatura del receptor está principalmente determinada por el tipo de medio de transferencia de calor empleado. Los fluidos líquidos de transferencia de calor permiten el diseño de receptores más compactos en comparación con los fluidos gaseosos, gracias a su mayor capacidad para transferir calor.

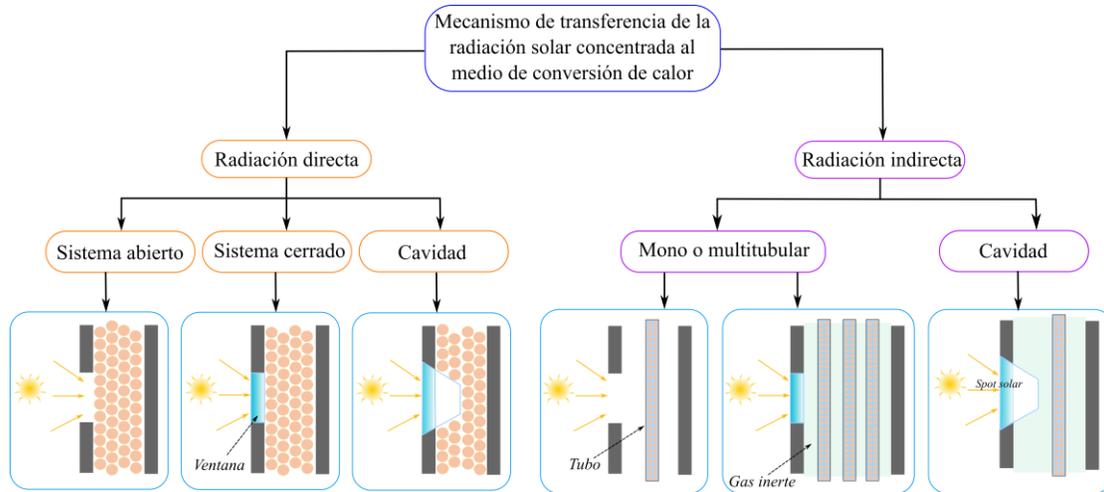


Figura 16.- Clasificación de los reactores solares en función del mecanismo de transferencia de la radiación solar concentrada al medio portador de calor. Adaptado de [40]

En la Tabla 3 se presenta un resumen de los tipos de receptores disponibles actualmente, incluyendo sus temperaturas operativas y eficiencias. Se destaca que los receptores basados en gas logran la mayor eficiencia a temperaturas superiores a los 700 °C. Estos receptores, que funcionan principalmente como sistemas de transferencia de calor, se complementan con una variedad de reactores solares diseñados para su uso en torres centrales, destinados a realizar reacciones de almacenamiento termoquímico. A pesar de su potencial, aún no se ha instalado ningún reactor solar

en una torre central con fines comerciales. La mayoría de los casos reportados corresponden a instalaciones experimentales en laboratorios de investigación, sin resultados concluyentes hasta el momento en cuanto al almacenamiento termoquímico o la producción de vectores de energía.

Tabla 3.- Resumen de los tipos de receptores. Adaptado de [41].

Receptores	Tipo de receptores	Temperatura de salida [°C]	Eficiencia térmica [%]
Receptores basados en partículas	De absorción directa de caída libre	> 700	~ 50 - 90
	De absorción directa de flujo obstruido	> 800	~ 60 - 90
	Centrífugo de absorción directa	~ 900	~ 60 - 90
	De caída cerrado (flujo impulsado por gravedad)	> 700	~ 90
	Fluidizadas Cerradas	750	s/i
Receptores basados en gas	Volumétrico de aire	> 800	50 - 90
	De gas tubular	700 - 800	~ 90
	De gas microcanal	~ 700	~ 90
Receptores basados en líquidos	De sal fundida de haluro	~ 800	s/i
	De sal fundida de carbonato	~ 800	s/i
	De sodio líquido	530 - 800	90
	De plomo-bismuto	> ~ 1000	s/i

2.3 Sistema de potencia y almacenamiento de energía

Para los sistemas de torre central solar, se utilizan principalmente dos ciclos de potencia: el ciclo Rankine y el ciclo Brayton. Este último ha ganado importancia debido a su versatilidad en el uso de distintos fluidos de trabajo. Un ciclo Brayton simple se compone de tres elementos fundamentales:

1. **Compresor:** El aire se comprime de cuatro a treinta veces la presión atmosférica.
2. **Cámara de combustión:** Se inyecta combustible para llevar a cabo la combustión con la mezcla de aire a presión constante, elevando así la temperatura del aire a condiciones óptimas de operación.
3. **Turbina:** Los gases de combustión se expanden, generando potencia que se envía a un usuario.

Este tipo de ciclo logra eficiencias térmicas alrededor del 26%. Para mejorar estas eficiencias, se han propuesto diversas configuraciones y fluidos de trabajo. En particular, en el contexto de un sistema de torre central, se ha llevado a cabo una revisión exhaustiva de la literatura sobre investigaciones recientes que integran el ciclo Brayton con diferentes fluidos de trabajo. Actualmente se ha identificado que el ciclo Brayton con CO₂ supercrítico (sCO₂), puede mejorar la eficiencia de ciclos de potencia sin la necesidad de requerir temperaturas extremas (> 800 °C) [42]. El usar sCO₂ proporciona mayor temperatura de operación que empleando vapor de agua, aire o helio, conforme a lo que se observa en la Figura 17.

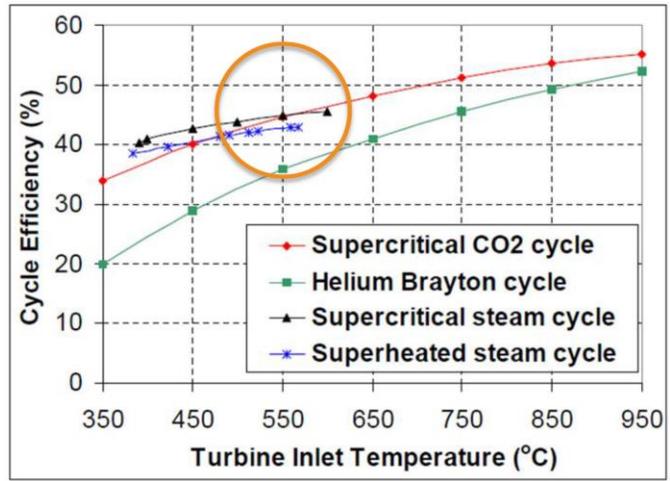


Figura 17.-Eficiencia de distintos gases en función de la temperatura de entrada a la turbina de gas [43].

En la **Tabla 28 del Apéndice A** se presenta un resumen de los trabajos más relevantes sobre las distintas configuraciones del ciclo Brayton, algunas de las cuales se ilustran en la Figura 18. Todas estas configuraciones emplean tecnología de concentración solar de torre central y utilizan sales fundidas como medio de almacenamiento de energía. Se observa que los ciclos de mayor rendimiento son aquellos que incluyen etapas de recompresión, interenfriamiento y/o enfriamiento parcial, y recalentamiento. La eficiencia de estos ciclos varía según la fracción de flujo desviada en cada etapa. Los parámetros operativos investigados en los diferentes arreglos del ciclo Brayton incluyen temperaturas de entrada a la turbina que oscilan entre 350 y 1000 °C y presiones de operación de entre 200 y 400 bar. Las eficiencias térmicas reportadas varían desde 20.7% en un ciclo Brayton simple hasta 58% en un ciclo Brayton con enfriamiento parcial y una temperatura de entrada a la turbina de 1000 °C. Sin embargo, esta última temperatura está limitada por los materiales actualmente disponibles.

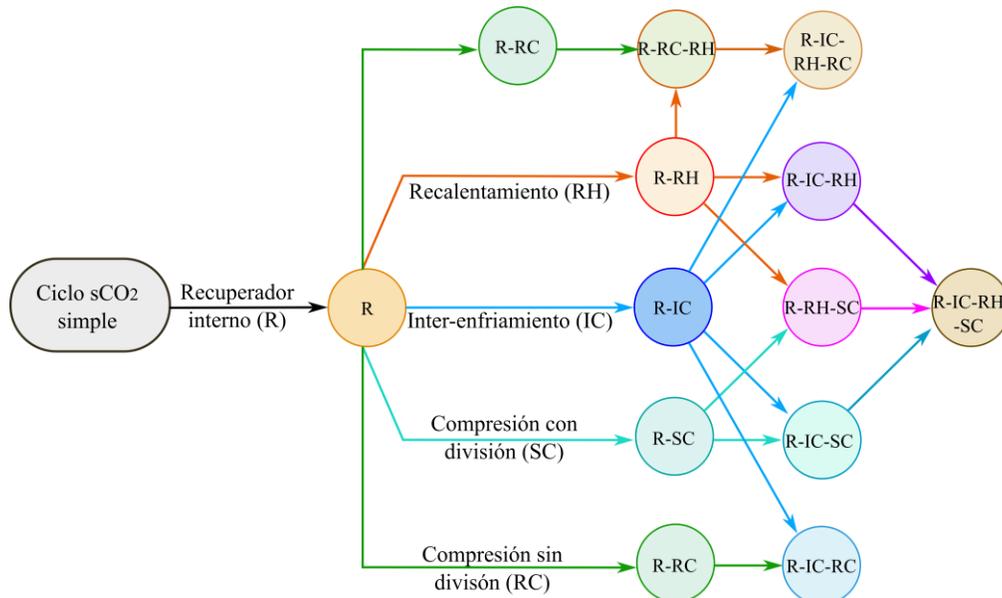


Figura 18.- Posibles configuraciones de ciclo Brayton con sCO₂. Adaptado de [44].

Una propuesta destacada es la de R.V. Padilla et al. (2015) [45], que presenta un ciclo Brayton con recompresión, recalentamiento e interenfriamiento en el compresor principal, logrando una

eficiencia térmica de hasta 55% con una temperatura de entrada a la turbina de 850 °C. Esta temperatura es alcanzable con la tecnología actual, a diferencia de las más elevadas.

Además, la **Tabla 28 del Apéndice A** incluye detalles sobre la fracción de flujo desviada en las etapas de compresión y expansión, así como las temperaturas de entrada al compresor principal y a la etapa de recompresión. Estos parámetros varían significativamente según el arreglo propuesto, lo que sugiere un campo de oportunidad para diseñar configuraciones con el mejor desempeño. Realizar un análisis de sensibilidad para identificar la fracción y temperatura óptimas podría maximizar la eficiencia del ciclo Brayton en aplicaciones de concentración solar.

Según F. Crespi [46], el ciclo Brayton con enfriamiento parcial ofrece el mejor rendimiento. No obstante, estos sistemas requieren un almacenamiento de energía que soporte temperaturas más altas y ofrezca una mayor capacidad de almacenamiento por unidad de masa. En comparación, el almacenamiento termoquímico presenta una densidad de energía superior a la del almacenamiento por calor sensible y latente. Aunque todavía en fase de investigación, el almacenamiento termoquímico podría mejorar significativamente el rendimiento de la energía solar y manejar la variabilidad de la fuente y la ciclicidad día-noche.

El Departamento de Energía de EE. UU. (DOE) tiene como objetivo reducir los costos de la concentración solar, y una de las estrategias propuestas es la utilización de plantas de torre central y sistemas con un mayor número de horas de almacenamiento. La Figura 19 muestra el progreso de los costos por kWh de energía generada con esta tecnología, con la meta de alcanzar un costo nivelado de 5 centavos de dólar por kWh para el año 2030, con al menos 12 horas de almacenamiento [47]. Para lograr estos objetivos, es crucial que el sistema de almacenamiento de energía tenga una alta eficiencia. Actualmente, el almacenamiento por calor sensible es la tecnología más madura y se utiliza comercialmente en plantas de generación de energía solar. Sin embargo, la temperatura de operación de las sales utilizadas limita el desempeño de estos sistemas, y su eficiencia aún no es competitiva en comparación con sistemas convencionales. Entre las mezclas de sales, el FLiNaK (compuesto por 46,5% LiF, 11,5% NaF y 42% KF) ha mostrado mejoras en la temperatura de operación, alcanzando hasta 730 °C [48,49]. Esta temperatura es adecuada para la entrada de turbinas de gas, que operan entre 700 °C y 1000 °C, lo que puede optimizar la eficiencia del sistema [50–52]. El almacenamiento termoquímico, capaz de alcanzar temperaturas mayores a 800 °C, representa una alternativa prometedora para operar el sistema a su máxima capacidad durante las 24 horas del día.

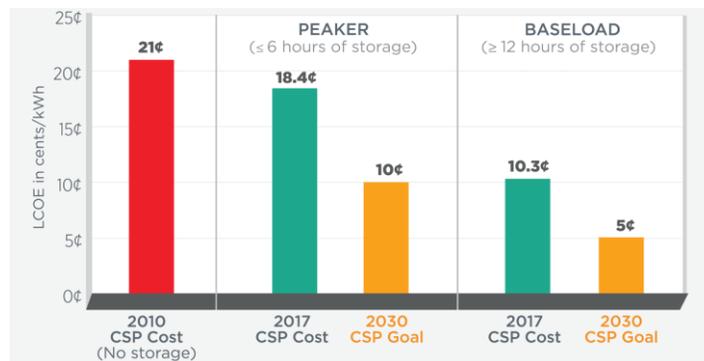


Figura 19.- Progreso en los costos de concentración solar de torre central y metas al 2030. Tomado de [47].

Las plantas de energía solar concentrada (CSP, por sus siglas en inglés) actuales utilizan como fluido de transferencia de calor (HTF, por sus siglas en inglés) aceites térmicos o sales fundidas para transferir el calor solar al bloque de generación de energía. Cada uno de estos fluidos tiene sus

características de operación, como se muestra en la Tabla 4 [13]. También se incluyen algunos de los costos de almacenamiento de energía térmica con el empleo de sales fundidas a altas temperaturas y de diferentes mezclas, reportados por el NREL [14]. Para lograr mantener la competitividad en el mercado con este tipo de sistemas, se requiere de mayores eficiencias y menores costos. Las temperaturas bajo las que opera un sistema de CSP con torre central son generalmente altas ($> 600^{\circ}\text{C}$). De acuerdo con el principio de Carnot, a mayor temperatura de operación, mayor será la eficiencia que se puede alcanzar [53]. Sin embargo, alcanzar altas temperaturas también coincide con el empleo de materiales más complejos, y por lo tanto caros. Por eso la importancia de estudiar nuevos ciclos y tipos de almacenamiento donde se logren ambos objetivos: mayor eficiencia y menores costos.

Tabla 4.- Características de una CSP y HTF actual y a futuro. Adaptado de [13].

Configuraciones de plantas CSP actuales y propuestas	Sistemas actuales		Conceptos futuros			
	Fluido de transferencia de calor		Torre de vapor supercrítica	Ciclo Brayton con aire	Ciclo Brayton con sCO ₂	
	Aceites	Sales fundidas				
Intervalo de potencia de la turbina [MW]	50 - 125	10 - 150	~400	0.3 - 150	10 - 150	
Temperatura de operación TET [°C]	391	565	610	> 1000	~700	
Presión de operación [bar]	100	140	250	< 30	~220	
Eficiencia [%] (solar / ciclo de potencia)	70 / 38	65 / 42	65 / 47	60 / 40	65 / 50	
Opciones de almacenamiento de energía	Aceites	Composición	TES Costo \$ USD / kWh [14]	Sales fundidas de alta temperatura	Cerámicos	Sales fundidas de alta temperatura, PCM, partículas, termoquímico
		60% NaNO ₃ y 40% KNO ₃ a 565 °C	20			
		37.5 % MgCl ₂ y 62.5 % KCl a 720°C	58			
		37.5 % MgCl ₂ y 62.5 % KCl a 720°C con aislamiento interno SS347	27			
		33.4 % Na ₂ CO ₃ , 34.5 % K ₂ CO ₃ y 32.1 % Li ₂ CO ₃ a 720°C	66			
		46.5% LiF, 11.5% NaF y 42% KF	-			
Desafíos claves	Límite de baja temperatura	Congelación de la sal	Altas presiones, reducción de la corriente, ciclos de potencia de vapor supercríticos	Materiales de alta temperatura	Desarrollo de nuevos ciclos, materiales, nuevas formas de almacenamiento	

En la Tabla 5 se muestran las características de almacenamiento de energía con distintas tecnologías de almacenamiento, donde se observa que el almacenamiento termoquímico tiene una mayor eficiencia y capacidad de almacenamiento por kg de material (densidad de almacenamiento).

Tabla 5.- Características de tecnologías de almacenamiento de energía. Adaptado de [10,11,35,54,55].

Tecnologías de almacenamiento	Almacenamiento de energía sensible	Almacenamiento de energía latente	Almacenamiento de energía termoquímico
Forma de almacenamiento	Térmico	Térmico	Termoquímico
Eficiencia térmica (%)	50 – 90	75 – 90	75 - 100
Costo de capital inicial (USD/kW) 2020	3,400 – 4,500	6,000 – 15,000	1,000 – 3,000
Costo de energía (USD/kWh) 2020	0.1 - 13	10 - 56	8 - 100
Durabilidad (años)	10 – 30+	10 – 30+	10 – 30+
Durabilidad (ciclos)	2,000 – 14,600	2,000 – 14,600	2,000 – 14,600
Densidad de almacenamiento de energía (kWh/m ³)	25	100	~500
Densidad de almacenamiento de energía (kWh/kg)	~0.02 – 0.03	~0.05 - 1	~0.5 - 1
Capacidad de almacenamiento (MW)	0.1 - 300	0.1 - 300	0.1 - 300

La integración de un ciclo Brayton con CO₂ supercrítico y un sistema de almacenamiento de energía térmica presenta al menos dos alternativas para su combinación con la concentración solar: mediante un medio de transferencia de calor y el tipo de almacenamiento. Estas alternativas son: el uso de un receptor con sales fundidas y un bloque de generación de energía con sCO₂, y un receptor y bloque de generación de energía directamente con sCO₂. En el primer caso, se sigue el enfoque utilizado con ciclos subcríticos, aunque las sales fundidas, como la mezcla de 60% NaNO₃ / 40% KNO₃, están limitadas a una temperatura máxima de 565 °C, lo que requiere el desarrollo de nuevas formulaciones; actualmente, la mezcla de FLiNaK permite incrementar la temperatura de operación. En esta configuración, las sales fundidas actúan como medio de intercambio de calor y de almacenamiento. En el segundo caso, al recibir directamente el calor en el sCO₂, no existen limitaciones de temperatura, lo que facilita alcanzar temperaturas más altas y reduce las pérdidas de intercambio de calor antes de la turbina. Sin embargo, estos sistemas demandan un almacenamiento de energía a mayor temperatura, donde el almacenamiento termoquímico se presenta como una alternativa prometedora que merece un estudio detallado para evaluar su viabilidad.

Algunos de los proyectos de investigación que han tomado gran relevancia en materia de almacenamiento y ciclo de potencia con sCO₂ son los siguientes:

- El Laboratorio Nacional Sandia en Estados Unidos reportó en agosto del año 2022 avances significativos en un prototipo de turbina de gas de ciclo Brayton simple con dióxido de carbono supercrítico (sCO₂) [56]. Este prototipo ha sido capaz de suministrar de manera continua 10 kW_e durante una hora, con una temperatura de entrada a la turbina (TIT) de 315°C.
- El programa SCARABEUS, financiado por el programa Horizonte 2020 de la UE y lanzado en enero de 2023, lleva por título "*Innovation in Supercritical Carbon Dioxide Power Generation Systems*". Este proyecto busca demostrar la viabilidad del sCO₂ y de diversas mezclas en los intercambiadores de calor de plantas solares de concentración. En su sitio web, el programa presenta varias plantas prototipo desarrolladas en los últimos años. Entre ellas se encuentra una planta en Arvada, Colorado, que cuenta con una potencia de 20 kW_el y recompresión, desarrollada por SANDIA-DOE-Barber Nichols (USES). Otra planta de 10 MW_e fue desarrollada por el Programa Sunshot en Phoenix, Arizona (EE.UU.). La Universidad de Carleton en Ottawa, Canadá, ha desarrollado una planta de 35 kW_e con ciclo Brayton. Además, el Korea Institute of Energy Research (KIER) ha llevado a cabo dos proyectos en Corea del Sur: uno de 10 kW_e con ciclo Brayton y otro de 80 kW_e con ciclo Dual Simple Recuperated [57].

- En España, el programa SHARP-sCO₂ (Solar Hybrid Air-sCO₂ Power Plants), operado por IMDEA y coordinado por el KTH de Suecia, tiene como objetivo establecer las bases para una nueva generación de plantas termosolares con mayor eficiencia y flexibilidad. Se han propuesto diversas aplicaciones de ciclos de potencia termodinámicos basados en sCO₂ o mezclas de sCO₂ como fluidos de trabajo [58].
- El ETH de Zúrich y la empresa Synhelion han instalado la primera planta de torre central solar para producción de queroseno, el pasado junio de 2024. Logrando así, un avance significativo en el uso de la energía solar concentrada. Se espera que para finales del año 2024 se opere el primer vuelo comercial con combustible 100% solar [59].

Estos desarrollos en los laboratorios mencionados son un claro indicio de que las plantas termosolares de nueva generación están cada vez más cerca de hacerse realidad en el corto y mediano plazo.

2.4 Almacenamiento de energía térmica

Diversos grupos de investigación han explorado a profundidad el almacenamiento térmico en sus diferentes modalidades, como el calor sensible, el calor latente y el almacenamiento termoquímico. Entre los proyectos más recientes y exitosos en este campo, destacan los siguientes:

El proyecto SFERA III, financiado por el Programa Horizonte 2020 bajo la iniciativa de Infraestructuras de Investigación, fue coordinado por el CIEMAT-PSA y se desarrolló desde enero de 2019 hasta diciembre de 2023. Su objetivo principal fue avanzar sobre los logros de los proyectos anteriores, SFERA I y SFERA II, y reforzar la sostenibilidad de las infraestructuras de investigación europeas avanzadas en energía solar por concentración. Una de las principales áreas de investigación del proyecto fue el almacenamiento de energía térmica mediante sales fundidas, materiales de cambio de fase, reacciones químicas y la producción de combustibles solares para plantas de energía solar [60].

En Francia, el CNRS, especialmente a través del Laboratorio PROMES, se ha centrado en sistemas termoquímicos y la producción de combustibles limpios a diferentes temperaturas y ciclos termodinámicos híbridos en energía solar. En la ETH de Zúrich y la EPFL, también se han logrado avances significativos en tecnología termoquímica para la producción de combustibles limpios. En Australia, la Organización de Investigación Científica e Industrial de la Commonwealth (CSIRO) ha desarrollado sistemas innovadores para la producción de hidrógeno, facilitando el almacenamiento y transporte de energía solar. En España, instituciones como IMDEA, la Plataforma Solar de Almería y la Universidad de Sevilla han llevado a cabo investigaciones extensas en este campo. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) del Departamento de Energía de Estados Unidos ha desarrollado sistemas termoquímicos para almacenamiento térmico, producción de hidrógeno renovable y reactores solares operados con energía solar concentrada, demostrando su viabilidad técnica.

Estos proyectos subrayan el enorme potencial de la energía solar termoquímica como una fuente de energía limpia. Las iniciativas exitosas de PROMES-CNRS, ETH, EPFL, NREL, CSIRO, IMDEA, la Universidad de Sevilla y la Plataforma Solar de Almería, entre otras, han mostrado que la energía solar termoquímica puede ser utilizada para almacenar energía térmica en un amplio rango de temperaturas y para producir combustibles sostenibles [61–63].

El almacenamiento termoquímico de energía (TCES) ha demostrado superar las limitaciones de los métodos tradicionales de almacenamiento de calor sensible y latente, destacándose por su mayor densidad y capacidad de almacenamiento a largo plazo [64–69]. Sin embargo, estos sistemas enfrentan desafíos en el ciclo endotérmico-exotérmico, incluyendo fenómenos como la sinterización, la aglomeración, la transferencia de masa y el tamaño de los poros. Estos factores son fundamentales para lograr altos niveles de conversión efectiva, lo que se traduce en una mayor densidad de energía almacenada.

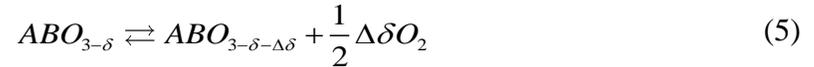
Desde la década de 1970, se han estudiado diversos materiales para su uso como medio de almacenamiento termoquímico [70]. Wentworth y Chen (1976) [71] reportaron varios materiales puros, como sulfatos (por ejemplo, $MgSO_4$), óxidos (por ejemplo, CaO), carbonatos (por ejemplo, $CaCO_3$) e hidróxidos (por ejemplo, $Ba(OH)_2$). En los primeros estudios con hidróxidos, Ervin (1977) [72] analizó $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$, encontrando que $Mg(OH)_2$ pierde y absorbe agua en un 95%, pero después de 40 ciclos se mantiene entre el 60 % y el 70%, mientras que $Ca(OH)_2$ comenzó en un 95% y permaneció estable durante 211 ciclos. Ambos hidróxidos reaccionan a aproximadamente 550 °C, con un proceso de hidratación de 30 minutos y deshidratación de una hora. De Maria et al. (1985) [73] reportaron un prototipo de reactor solar diseñado y construido utilizando datos cinéticos de la reacción del dióxido de sulfuro (Ec. 1), logrando una temperatura de inversión de 1127 °C y una energía de activación de 228.20 kJ/mol a presión atmosférica.



Así como los materiales ya mencionados, a lo largo de todo este tiempo se han propuestos diversos materiales como medio de almacenamiento de energía térmica y se han encontrado diversas aplicaciones, dependiendo del nivel de temperatura a la que opera cada material propuesto. En la Tabla 6 se muestran algunos de los compuestos más estudiados en su forma simple (compuestos puros), principalmente sistemas con óxidos (Ec. 2), hidróxidos (Ec. 3) y carbonatos (Ec. 4). Posteriormente se han integrado los de tipo perovskitas (Ec. 5) como medio de almacenamiento de energía, pero principalmente se han propuesto para producción de hidrógeno. Una revisión más exhaustiva de los materiales estudiados en las últimas décadas se presenta en el **Apéndice A**, donde se presentan de la Tabla 23 a la Tabla 27 los diferentes compuestos estudiados, incluyendo los hidruros y perovskitas.

Tabla 6.- Algunas de las propuestas de materiales de TCES más estudiados desde la década de los 70's.

Reacción	ΔH^0 [kJ/mol]	T* [°C]
SO_3/SO_2	98.94	767
$MgSO_4/MgO$	280	1197
$CaCO_3/CaO$	178.3	837
$SrCO_3/SrO$	234	1108
$PbCO_3/PbO$	88	291
$BaCO_3/BaO$	269	1297
BaO_2/BaO	77.3	756
Co_3O_4/CoO	205	888
CuO/Cu_2O	142.1	1031
Mn_2O_3/Mn_3O_4	42	901
Fe_3O_4/FeO	232.6	1340
Na_2O/Na	634	1607
$Mg(OH)_2/MgO$	84	258
$Ca(OH)_2/CaO$	109	479
$Sr(OH)_2/SrO$	126	852
$Ba(OH)_2/BaO$	105	1000



Numerosos autores han investigado exhaustivamente el carbonato de calcio debido a su potencial como material de almacenamiento de energía térmica a temperaturas superiores a 700°C. Este material cuenta con abundantes reservas, es sostenible y respetuoso con el medio ambiente, no presenta toxicidad y ofrece una elevada densidad de almacenamiento de energía térmica [74–80]. Sin embargo, el carbonato de calcio en su forma pura pierde reactividad rápidamente con cada ciclo por los fenómenos de aglomeración y sinterización.

Varios estudios han señalado que el CO₂ disminuye la tasa de calcinación del carbonato de calcio, pero aún no existe un consenso sobre la relación matemática exacta que rige este efecto. Esta incertidumbre surge de la dependencia de la rapidez de reacción de la presión de CO₂ en la superficie de reacción, un parámetro notoriamente difícil de cuantificar [81–84].

Durante la calcinación de carbonatos metálicos (MCO₃) a altas temperaturas, la capa de producto resultante, MO, experimenta cambios significativos debido a la sinterización intensificada. En presencia de 100% CO₂, el punto de equilibrio se desplaza a una temperatura más alta, lo que favorece este proceso de sinterización. Este fenómeno altera la porosidad del material y la distribución del tamaño de los poros, afectando, a su vez, la difusividad efectiva del CO₂ a través de la capa del producto MO [85–88].

Se han propuesto diversas mezclas para evitar la aglomeración y sinterización, y contrarrestar este inconveniente. Raganati y Ammendola (2023) [89] realizaron una extensa revisión sobre este tema y mostraron cómo varios grupos de investigación han contribuido a mejorar la conversión del CaCO₃. Para mejorar la conversión efectiva de los ciclos de calcinación/carbonatación y mitigar la disminución de la reactividad observada en los sorbentes a base de CaO, una estrategia prometedora implica mejorar la reactividad del sorbente mediante la incorporación de materiales inertes frente a la carbonatación y refractarios como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, MgO, etc., conocidos por sus altas temperaturas de inversión. Estos aditivos pueden mejorar la resistencia a los fenómenos de sinterización, contribuyendo así a una estabilidad multiciclo superior [90–93]. Por ejemplo, Sánchez Jiménez et al. (2019) [94] sugieren una mezcla de CaCO₃ con 20% en peso de MgO, logrando una temperatura de operación de 850 °C, evaluando 30 ciclos y reportando una densidad de almacenamiento de 927 kJ/kg. Møller et al. (2020) [95] recomiendan una mezcla de CaCO₃ con 20% en peso de Al₂O₃, obteniendo una temperatura de operación de 900 °C, evaluando 500 ciclos y reportando una densidad de almacenamiento de 1,060 kJ/kg. Anwar et al. (2023) [96] proponen una mezcla de CaCO₃ con 20% en peso de ZrO₂, alcanzando una temperatura de operación de 884 °C, evaluando 40 ciclos y reportando una densidad de almacenamiento de 696 kJ/kg.

Otro material de carbonato metálico prometedor para el almacenamiento de energía térmica es el carbonato de estroncio. Este tiene una densidad de almacenamiento de energía similar al carbonato

de calcio y cumple con varios criterios para la selección de materiales TCES. El estroncio, el decimoquinto elemento más abundante de la Tierra, garantiza que el SrCO_3 sea ampliamente accesible y rentable [97]. Sin embargo, al igual que el sistema de carbonato de calcio, el carbonato de estroncio presenta una desventaja importante: su reactividad disminuye significativamente en cada ciclo de calcinación/carbonatación, y la sinterización ocurre más rápidamente que el CaCO_3 [98]. Así, se busca mejorar este material para tener una mejor reactividad en cada paso de ciclo.

Algunas propuestas para mejorar el rendimiento del carbonato de estroncio se encuentran en estudios recientes. Por ejemplo, Ammendola et al. (2020) [99] sugieren el uso de SrO combinado con un 19% en peso de Al_2O_3 . Este sistema permite una temperatura de calcinación/carbonatación de 1,323 K, con una conversión efectiva inicial de 0.43 y una conversión efectiva después de 10 ciclos de 0.329. Vieira et al. (2021) [100] proponen una mezcla de SrCO_3 con un 20% en peso de SiO_2 , obteniendo una temperatura de operación de 973 K, con una densidad de almacenamiento de 658 kJ/kg tras 15 ciclos. Asimismo, Amghar et. al. (2023) [101], estudiaron la combinación de SrCO_3 con un 10% en peso de ZrO_2 , logrando una temperatura de calcinación/carbonatación de 1,173 K, con una conversión efectiva inicial de 0.86 y una conversión efectiva después de 10 ciclos de 0.69.

Capítulo 3. Justificación

Como se mencionaba en el Capítulo 1 la energía solar es un recurso que está disponible en todo el mundo, y puede aprovecharse de muchas formas. Una de las tecnologías desarrolladas para hacer uso de este recurso es la termosolar, la cual se basa en la concentración de la luz solar que incide en forma directa con la finalidad de incrementar el flujo de radiación solar sobre receptores diseñados para absorberla. La energía solar es transformada en calor útil que puede ser empleada de manera directa, o bien transformada en energía mecánica o eléctrica. La forma de la generación de potencia a partir de la energía solar depende mucho de las temperaturas de operación requeridas, que en este caso son a altas temperaturas. Por lo tanto, la tecnología a emplear es la de concentración solar.

En la Figura 20 se muestra un mapa de la irradiancia solar en el mundo, junto con las plantas termosolares instaladas, las que están en desarrollo y las que no está en operación. Estas plantas se clasifican por los distintos tipos de concentradores solares en el mundo, siendo el de torre central el más numeroso [64]. Podemos observar que, para el caso particular de México, hay una potencia instalada menor a los 100 MW, a pesar de que el país cuenta con un alto potencial de aprovechamiento del recurso solar, ya que se tiene una irradiación promedio de 5.3 kWh/m² por día [102].

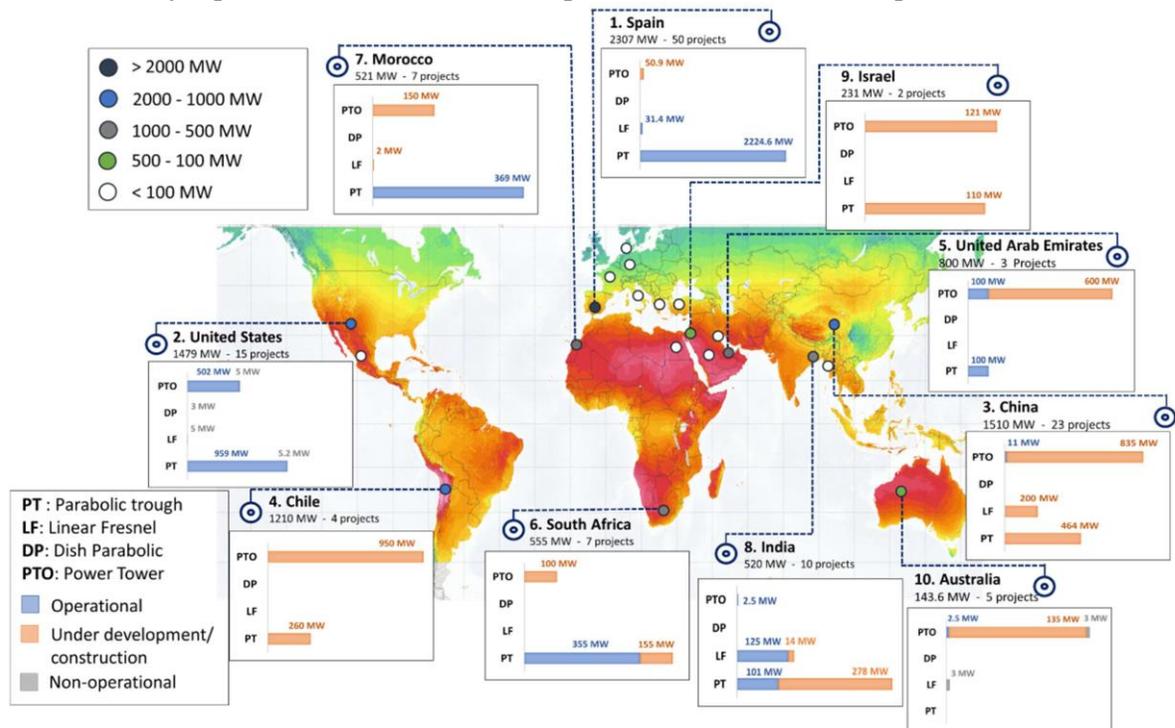


Figura 20.- Implementación de concentración solar de potencia (CSP) e irradiancia normal directa en el mundo de 2006 a 2021. Tomado de [64].

Las plantas termosolares, son una tecnología que actualmente busca mejoras para hacerla más competitiva respecto a los sistemas convencionales de generación de potencia. La energía solar es una fuente intermitente, lo cual genera un campo de oportunidad para buscar la forma de incrementar el factor de planta (número de horas de operación al año). Los sistemas termosolares que están en operación, operan a través de un ciclo Rankine, algunos cuentan con sales fundidas como medio de almacenamiento de energía. Estos sistemas han permitido incrementar las horas de operación y mejorar la eficiencia global, pero sigue sin ser suficiente, razón por la cual continua la búsqueda de nuevos fluidos de trabajo, nuevas formas de almacenamiento, y así como el acoplamiento entre ellos.

En las últimas décadas se ha visto un gran interés en operar las plantas solares de torre central con $s\text{CO}_2$ y emplear sistemas de almacenamiento termoquímico en vez de sales fundidas.

El interés por el $s\text{CO}_2$ es porque en principio permitirá eficiencias elevadas en función de la temperatura de entrada a la turbina de gas, como se muestra en la Figura 21. En esa misma figura se muestra el comportamiento del vapor supercrítico, donde se observa que con ambos fluidos se alcanzan eficiencias altas.

En la Figura 21, se contrastan el $s\text{CO}_2$, el helio, el vapor de agua supercrítico y el vapor de agua sobrecalentado. Por debajo de los $550\text{ }^\circ\text{C}$ el vapor de agua supercrítico compite razonablemente bien con el $s\text{CO}_2$, con eficiencias por arriba de 40% . A esa temperatura también se puede pensar en sistemas de canal parabólico. Por arriba de los $550\text{ }^\circ\text{C}$ prevalece el $s\text{CO}_2$, que para temperaturas mayores a $725\text{ }^\circ\text{C}$ alcanza eficiencias por arriba de 50% . Estas temperaturas no pueden ser alcanzadas por sistemas de canal parabólico, por lo que se impone en este régimen la tecnología de torre central.

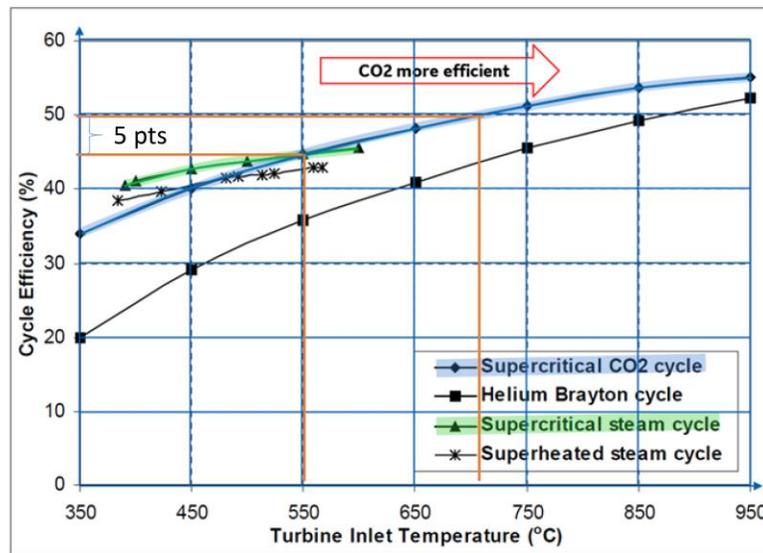


Figura 21.- Comportamiento del CO_2 , Helio y vapor en función de la temperatura de entrada a la turbina. Tomado de [43].

Las condiciones supercríticas del CO_2 son 73.8 bar y $30.98\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 22). En estas condiciones, el dióxido de carbono obedece a la ecuación de estado de un gas ideal, y su comportamiento es altamente sensible a variaciones en la presión y la temperatura. La densidad del CO_2 en estado supercrítico es notablemente alta, cercana a la del estado líquido, lo que permite una reducción significativa en el trabajo de compresión si el CO_2 ingresa al compresor bajo condiciones cercanas al punto crítico. Utilizar CO_2 en estado supercrítico, hace posible alcanzar eficiencias superiores al 50% .

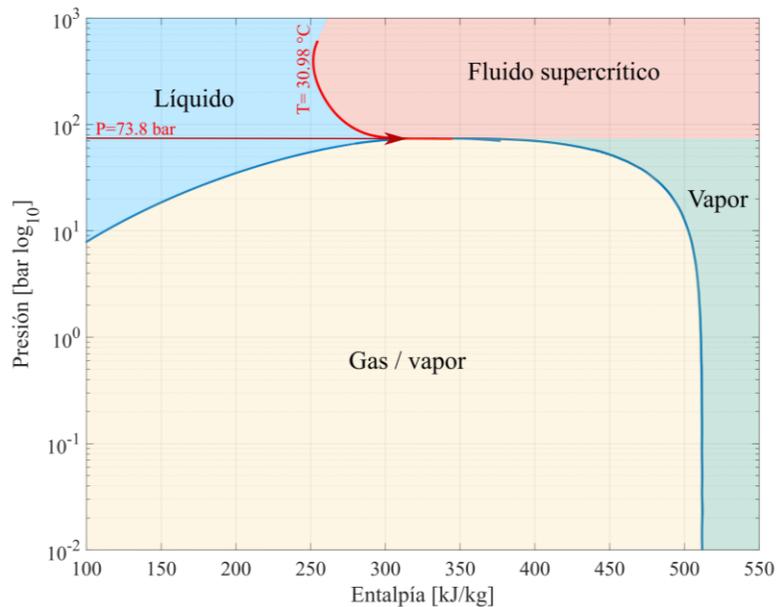


Figura 22.- Diagrama presión- entalpía del CO₂. Elaboración propia con datos del NIST.

En la Figura 23 se muestra el avance en el desarrollo de la tecnología de concentración solar en el mundo a partir del año 1982, con una perspectiva al año 2030. Se muestran algunos de los hitos más importantes en el desarrollo de esta tecnología, enfocados en el tipo de concentrador solar y capacidad de almacenamiento, especialmente con sales fundidas. En el año de 1982 se instaló la primera planta de concentración solar de torre central con una capacidad de 10 MW denominada Solar One. La planta de concentración solar más grande del mundo está en Marruecos, el complejo solar NOORo de Ouarzazate con una capacidad de 510MWe [64,103], en tres fases termosolares del proyecto NOORo (ver Figura 24):

- NOORo I: 680MWth con concentradores cilindro-parabólicos, una turbina de vapor de 160 MWe y 3 horas de almacenamiento térmico con sales fundidas [104].
- NOORo II: concentradores cilindro-parabólicos, una turbina de vapor de 200 MWe y 6 horas de almacenamiento térmico con sales fundidas [105].
- NOORo III: 660MWth con torre central, una turbina de vapor de 150 MWe y 7.5 horas de almacenamiento térmico con sales fundidas, actualmente está en la fase de puesta en marcha [106].

Como proyección para el año 2030, se tienen en puerta varias investigaciones relacionadas con ciclos supercríticos a altas temperaturas, nuevas formas de almacenamiento e hibridación de las plantas solares con hidrógeno y/o biogás.

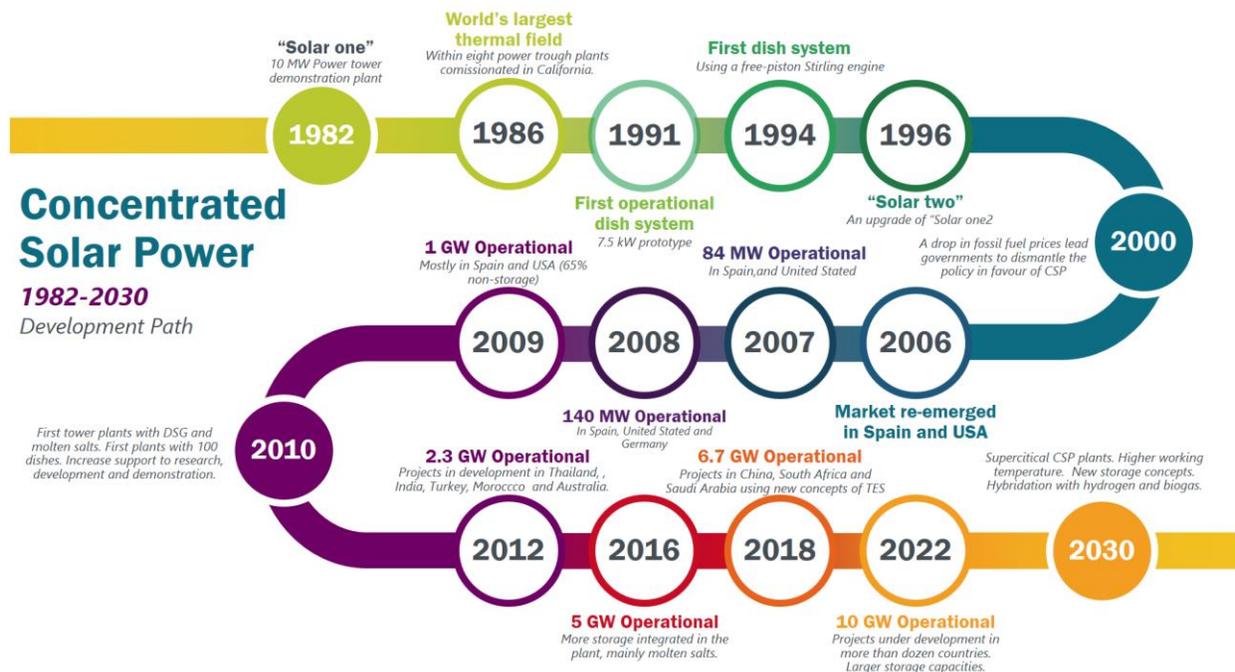


Figura 23.- Línea del tiempo del desarrollo de la concentración solar desde 1982-2030 [64].



Figura 24.- Planta de concentración sola en Marruecos con una capacidad de 510 MW. Tomado de [107].

Un ejemplo más reciente de los logros obtenidos con el uso de la energía solar es la producción de biocombustibles con una torre central solar. Zoller et al. (2022) [108], proponen la producción de queroseno a partir de una cadena de producción termoquímica completamente integrada, que convierte H₂O y CO₂ en éste, utilizando energía solar concentrada en una torre solar. El proceso de descomposición de H₂O y CO₂ se lleva a cabo mediante un ciclo RedOx termoquímico basado en óxido de cerio, logrando una producción selectiva de una mezcla personalizada de H₂ y CO (gas de síntesis). La cual es procesada posteriormente para obtener el queroseno (ver Figura 25A). Esta idea fue llevada a la práctica a través de una planta de concentración solar de torre central inaugurada el 20 de junio de 2024 por la empresa Synhelion [59], es la primer planta industrial en el mundo que produce un combustible a partir de la concentración solar (ver Figura 25B).

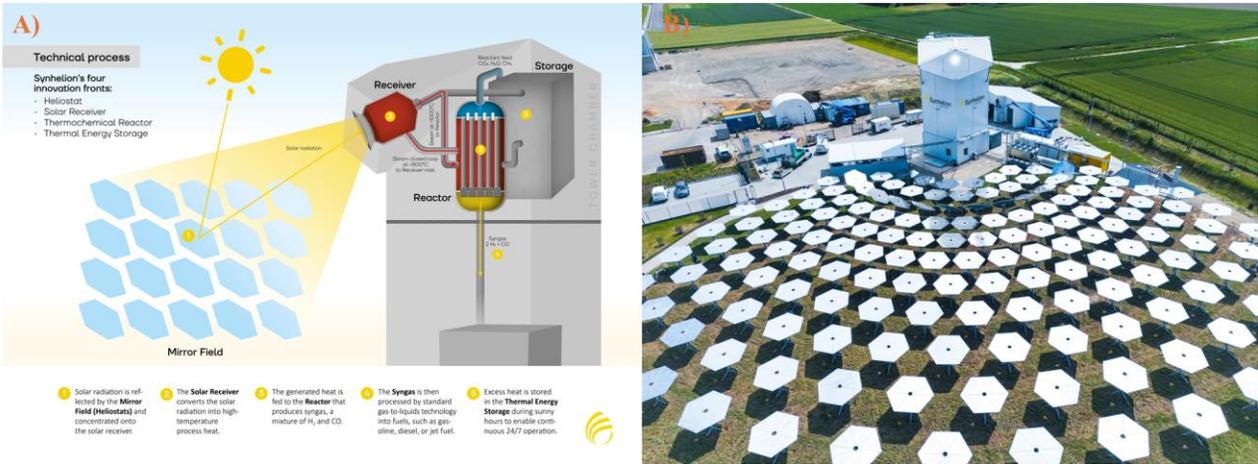
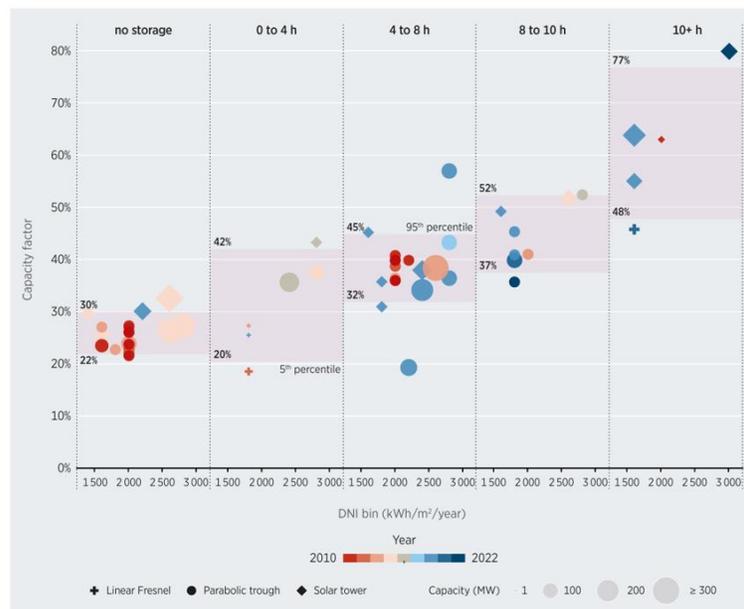


Figura 25.- Planta de generación de Queroseno solar; A) esquema de funcionamiento, B) instalación en Jülich, Alemania. Adaptado de [59].

De acuerdo con la International Renewable Energy Agency (IRENA), el costo nivelado de energía (LCOE, por sus siglas en inglés) de plantas de concentración solar bajó en un 69% en el lapso del año 2010 al 2022, desde un costo de 0.380 USD/kWh hasta 0.118 USD/kWh [109]. Estos costos pueden verse reducidos aún más, pues están estrechamente relacionados con el almacenamiento de energía, tal como se describe a continuación. En la Figura 26 se muestra la tendencia del factor de planta desde el año 2010 al 2022. Se muestran los distintos tipos de tecnologías instaladas en el mundo y, de acuerdo con la capacidad de almacenamiento, se observa que, a mayor número de horas, mayor es el factor de planta. Se aprecia que existe una cierta relación entre ambas variables, que tal vez puede presentar un máximo a un determinado número de horas de almacenamiento. Al tener un mayor potencial de almacenamiento el LCOE disminuye, pues se estaría generando más energía. Esta es la motivación principal para desarrollar nuevos sistemas de almacenamiento térmico que tengan un mejor desempeño y que puedan integrarse con mayor facilidad al bloque de potencia o de calor residual de una industria.



Source: IRENA Renewable Cost Database and CSP Guru, 2022, for DNI values.

Figura 26.- Tendencias del factor de planta de las plantas de concentración solar, 2010-2022. Tomado de [109].

El almacenamiento termoquímico presenta un atractivo notable debido a sus ventajas frente a los sistemas de almacenamiento por calor sensible y latente [110,111]. Entre estas ventajas se incluyen:

- *Alta densidad de energía:* El almacenamiento termoquímico ofrece una capacidad elevada, ya que el calor se genera a través de una reacción química a temperaturas elevadas (~1000°C). Esto permite superar las limitaciones asociadas con las temperaturas de transición y los cambios en el calor sensible.
- *Almacenamiento a temperatura ambiente:* Los productos de la reacción química pueden enfriarse y almacenarse a temperatura ambiente, lo que simplifica las necesidades de infraestructura de almacenamiento.
- *Almacenamiento a largo plazo:* Este tipo de almacenamiento permite una conservación prolongada sin una degradación significativa de los materiales, lo que lo hace adecuado para aplicaciones que requieren almacenamiento a largo plazo.
- *Facilidad de transporte:* Al estar a temperatura ambiente, la energía térmica puede transportarse a largas distancias.
- *Alta temperatura:* Las reacciones ocurren a temperaturas elevadas, adecuadas para generar electricidad a temperaturas constantes y proporcionar potencia constante.

Es crucial considerar las propiedades termodinámicas y cinéticas del sistema cíclico al elegir el compuesto adecuado. Las reacciones rápidas con alto rendimiento y productos de pequeño volumen molar son preferibles para una mayor densidad de almacenamiento en reacciones reversibles. También se deben tener en cuenta los niveles de temperatura disponibles del recurso solar para facilitar las reacciones.

Uno de los principales desafíos del almacenamiento termoquímico es la ineficiencia en el proceso cíclico de las reacciones endotérmicas y exotérmicas, debido a fenómenos como la sinterización y la aglomeración de partículas [112]. Estos fenómenos afectan negativamente la efectividad de la conversión de energía, ya que la porosidad del material juega un papel crucial en su desempeño.

La Figura 27 ilustra las diferencias entre aglomeración y sinterización. La aglomeración ocurre cuando las partículas se agrupan a altas temperaturas, mientras que la sinterización se refiere a la porosidad y a la densificación del sólido. Ambos fenómenos dificultan la difusión de los gases desde la superficie hacia el interior del material, lo que reduce la eficiencia de la conversión. Durante la calcinación de carbonatos metálicos (MCO_3) a altas temperaturas, las partículas de óxido metálico (MO) resultantes experimentan cambios significativos debido a la sinterización intensificada, especialmente en presencia de CO_2 . Este proceso altera tanto la porosidad como la distribución del tamaño de los poros en el material, lo que a su vez afecta la difusividad efectiva del CO_2 a través de las partículas de MO en las etapas posteriores de carbonatación [85–88]. En los primeros ciclos estos fenómenos son mínimos, pero a medida que se cicla se va incrementando la sinterización del material a un grado en el que densifica y no permite que el material reaccione. Para mitigar estos problemas, se están investigando diversas soluciones, como el uso de soportes cerámicos y espaciadores químicos, entre otras técnicas. Esta investigación está enfocada al análisis del almacenamiento termoquímico, buscando materiales que permitan incrementar la conversión efectiva de las reacciones químicas, al reducir o evitar los fenómenos de sinterización y aglomeración de los materiales al paso

de cada ciclo, y su evaluación al ser integrado al campo solar y ciclo de potencia con sCO₂ como fluido de trabajo.

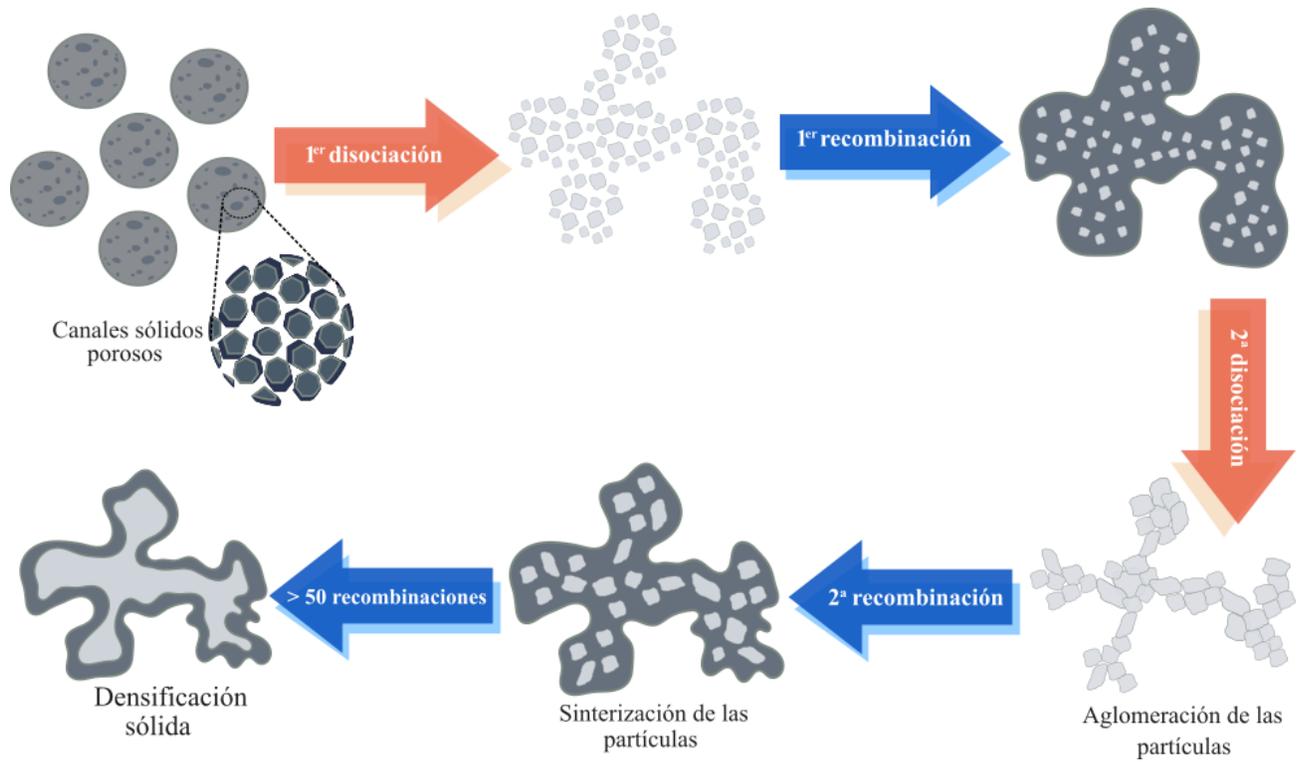


Figura 27.- Fenómenos de aglomeración y sinterización. Adaptado de [162].

Capítulo 4. Pregunta de investigación y objetivos

Pregunta de investigación

1. ¿Cuál será el ciclo termoquímico de almacenamiento de energía térmica con el que se pueda obtener una mayor conversión efectiva en las reacciones participantes, que permita reducir las dimensiones de estos sistemas?
2. ¿Cómo podría establecerse un proceso de generación de potencia con concentración solar de torre central empleando un ciclo Brayton con CO₂ supercrítico integrando un sistema de almacenamiento termoquímico?

Objetivos

Objetivo general

Evaluar un sistema de almacenamiento termoquímico para mejorar su conversión efectiva y reducir el flujo másico que se requeriría para generar una cierta potencia eléctrica con un ciclo Brayton con CO₂ supercrítico como fluido de trabajo, que permita mejorar el desempeño de un sistema de torre central.

Objetivos particulares

- Analizar los sistemas de almacenamiento termoquímico propuestos en la literatura
- Proponer, al menos, dos compuestos prometedores en cuanto a una alta densidad de almacenamiento y una elevada conversión efectiva
- Caracterizar experimentalmente las reacciones propuestas
- Realizar una revisión bibliográfica de las propiedades del CO₂ subcríticas y supercríticas para entender su integración con el ciclo de potencia y el sistema de almacenamiento propuestos
- Proponer el proceso de generación de potencia solar, con ciclo Brayton sCO₂, de tecnología de torre central con almacenamiento termoquímico
- Comparar el diseño propuesto con la tecnología convencional basada en el ciclo de potencia Rankine de vapor, con torre central y almacenamiento de energía en calor sensible mediante sales fundidas.

Capítulo 5. Principios teóricos

5.1 Almacenamiento de energía por calor sensible

El almacenamiento de calor sensible se basa en las propiedades termo-físicas de los materiales, en particular en la capacidad térmica de los sólidos y líquidos. Aunque los gases también pueden utilizarse para almacenar calor sensible, su capacidad de almacenamiento por unidad de volumen es muy baja, lo que limita su uso en la mayoría de las aplicaciones. Este método implica almacenar energía térmica mediante el aumento de la temperatura de una sustancia [113]. El cambio total en la energía interna de un material durante los procesos de carga y descarga está vinculado a su capacidad de almacenamiento térmico. La cantidad de energía térmica almacenada depende de la capacidad térmica específica del material, el cambio de temperatura y su masa, según la siguiente relación:

$$E = m \int_{T_1}^{T_2} Cp dT \quad (6)$$

Los sólidos frecuentemente tienen una mayor capacidad de almacenamiento térmico en comparación con los líquidos, aunque estos últimos pueden fluir a través de tuberías. Un ejemplo simple de almacenamiento de calor sensible es el calentamiento de edificios durante el día por la radiación solar, con la liberación de calor durante la noche para calentar el interior. También se puede almacenar calor sensible en arena y rocas, y estos sistemas son muy sostenibles si el calor proviene de la energía solar. La Tabla 7 presenta las propiedades termo-físicas de los sólidos utilizados para el almacenamiento de calor sensible.

El almacenamiento de calor sensible en líquidos es común para aplicaciones a baja temperatura. Por ejemplo, a temperaturas inferiores a 373 K, el agua es ampliamente utilizada debido a su alta capacidad calorífica específica (4.182 J/g K), su naturaleza no tóxica y no inflamable, su alta disponibilidad y la posibilidad de eliminar intercambiadores de calor en colectores solares. Los metales líquidos como el aluminio, el cobre y el plomo también se emplean en almacenamiento de calor sensible [114–116]. Estos ofrecen alta conductividad térmica y densidad, aunque suelen ser más costosos en comparación con otros materiales para TES.

Tabla 7.- Propiedades termo-físicas de algunos materiales de almacenamiento por calor sensible. Adaptado de [117,118].

Material	Densidad [kg/m ³]	Calor específico [J/kg K]	Capacidad térmica volumétrica (10 ⁶ J/m ³ K)
Arcilla	1458	879	1.282
Ladrillo	1800	837	1.507
Arenisca	2200	712	1.566
Madera	700	2390	1.673
Hormigón	200	880	0.176
Vidrio	2710	837	2.268
Aluminio	2710	896	2.428
Hierro	7900	452	3.571
Acero	7840	465	3.646
Tierra con grava	2050	1840	3.772
Magnetita	5177	752	3.893
Agua	988	4182	4.132
Basalto	3000	920	2.760
Gabbro	2911	643	1.872
Hormigón HT	2750	916	2.519
Cerámica HT	3500	866	3.031
Zirconia	5999	597	3.581

Material	Densidad [kg/m ³]	Calor específico [J/kg K]	Capacidad térmica volumétrica (10 ⁶ J/m ³ K)
Ladrillos refractarios	3000	1150	3.450
Esferas de alúmina	3953	1157	4.574
Amianto vitrificado	3120	1034	3.226
Escorias	3770	912	3.438

Para temperaturas superiores a 100 °C, pero inferiores a 300 °C, existen varias opciones, como aceites térmicos (sintéticos, minerales y orgánicos), sales fundidas y metales líquidos. Aceites como Dowtherm y Therminol son adecuados para este intervalo de temperaturas, aunque pueden degradarse con el tiempo y presentar problemas de inflamabilidad. Las plantas de concentración solar actualmente emplean aceites térmicos, incluidos aceites vegetales. Los aceites sintéticos suelen ser preferidos sobre los minerales tradicionales debido a sus mejores propiedades termo-físicas, como menor viscosidad, mayor conductividad térmica y capacidad calorífica superior [114–116]. Barrasso et al. (2023) [119] detallan las propiedades termo-físicas de algunos líquidos para almacenamiento térmico. Los aceites térmicos ofrecen la ventaja de una baja presión de vapor en comparación con los fluidos de baja viscosidad, facilitando su manejo y almacenamiento en tanques a menor presión. La Tabla 8 presenta las propiedades termo-físicas de estos aceites.

Cuando las temperaturas superan los límites de los aceites térmicos orgánicos, se utilizan sales fundidas para almacenar calor a temperaturas de hasta 550 °C. Las mezclas eutécticas, como la ternaria Hitec (compuesta por 53% KNO₃, 7% NaNO₃ y 40% NaNO₂), con una temperatura de fusión de 142 °C, se utilizan hasta 254 °C. También es común la mezcla binaria de sales (60% NaNO₃ y 40% KNO₃) [119,120]. El hidróxido de sodio, con una temperatura de fusión de 320 °C, puede utilizarse hasta 800 °C, aunque es altamente corrosivo y difícil de manejar a altas temperaturas, siendo la segunda sal fundida más utilizada [64].

Tabla 8.- Propiedades de los aceites líquidos y sales fundidas para la capacidad de almacenamiento de calor sensible. Datos obtenidos de [25,119].

Substancia	Fluido	Temperatura de fusión [K]	Intervalo de temperatura [K]	Densidad [kg/m ³]	Capacidad calorífica [J/kg K]
Agua	--	0	273–373	1000	4182
Etilenglicol-Agua	--	260	273–647		3470
Caloria HT43	Aceite	-	283–588	888	2300
Therminol 55	Aceite	-	291–588	672	2400
Therminol 66	O Aceite	-	282–618	770	2100
Dowtherm A	Aceite	285	285–533	897 - 1043	2200
Hitec	Sal fundida	415	423–863	-	1550
Sal fundida (50 % NaNO ₃ –50 % KNO ₃)	Sal fundida	779	523–863	-	1550
Sodio	Metal liquido	593	398–1033	927	1300

5.2 Almacenamiento de energía por calor latente

Un sistema de almacenamiento latente (LTES) utiliza una sustancia que experimenta una transición de fase en el rango de temperatura deseado, almacenando el calor suministrado como calor latente. Durante esta transición de fase (como fusión o vaporización), el calor se emplea para romper enlaces moleculares sin variar la temperatura, en un proceso endotérmico que acumula calor para su uso posterior. La cantidad de energía térmica almacenada depende de la masa de la sustancia y su calor latente de fusión, de acuerdo con la siguiente relación:

$$E = m\lambda \quad (7)$$

Donde E es la energía almacenada en kJ; m es la masa del material en kg; y λ es el calor latente en kJ/kg. Para alcanzar la temperatura de fusión del material, se debe suministrar una cantidad específica de calor sensible. Esta energía se recuperará únicamente cuando el material se enfríe y vuelva a su temperatura inicial. En un sistema continuo, sin embargo, esta energía permanece almacenada y no utilizada. Se debe proporcionar calor sensible adicional para sobrecalentar el material una vez que haya comenzado a fundirse. La ecuación que describe este proceso es la siguiente:

$$E = m \left[\int_{T_1}^{T_m} C_{p1} dT + \lambda + \int_{T_m}^{T_2} C_{p2} dT \right] \quad (8)$$

Donde C_{p1} y C_{p2} son las capacidades caloríficas específicas en la fase inicial y final, respectivamente, y T_1 , T_2 y T_m representan las temperaturas iniciales, final y de fusión, respectivamente. Al igual que en los sistemas de almacenamiento de calor sensible, el almacenamiento de calor latente enfrenta pérdidas de energía inevitables, incluso con un aislamiento térmico adecuado.

Los sistemas de almacenamiento de calor latente (LHS, por sus siglas en inglés) se clasifican según el tipo de cambio de fase involucrado: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Las dos últimas transiciones no se utilizan comúnmente debido a las complejidades asociadas con los cambios de volumen, y las transformaciones sólido-sólido tienen un bajo contenido de calor. Por lo tanto, las transiciones sólido-líquido son las más comunes debido a su alta densidad de almacenamiento de calor y los mínimos cambios de volumen requeridos para un almacenamiento efectivo [121].

Los materiales de cambio de fase para transiciones sólido-líquido se dividen en orgánicos, inorgánicos y eutécticos, según se detalla en las referencias [121–123]. La Figura 28 muestra las características termodinámicas del almacenamiento térmico y algunos ejemplos de estos materiales, basándose en la información de las referencias [123–128].

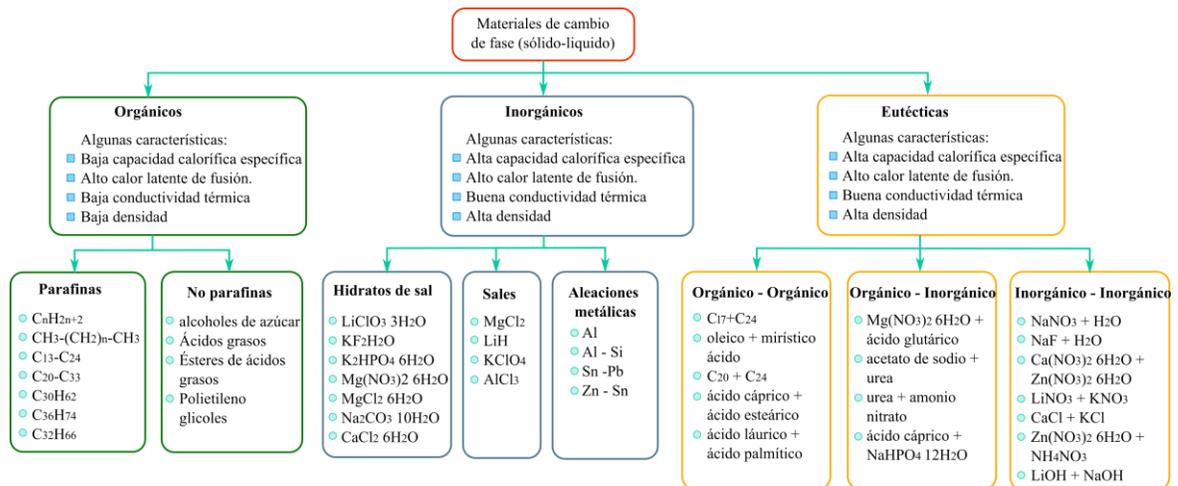


Figura 28.- Características de los materiales de cambio de fase y ejemplos de su uso en el almacenamiento de energía térmica. Adaptado de [123–128].

La Tabla 9 presenta la temperatura de fusión y el calor latente de algunos de los materiales más comunes empleados en el almacenamiento de calor latente. El término "eutéctico" se refiere a una mezcla cuyo punto de fusión (o solidificación) es inferior al de cada uno de sus componentes en estado puro. Las mezclas eutécticas son altamente estables en estado líquido y sus componentes son insolubles en estado sólido. Estas mezclas pueden combinar compuestos inorgánicos-inorgánicos,

inorgánicos-orgánicos u orgánicos-orgánicos. La Tabla 10 muestra las mezclas eutécticas más utilizadas como medios de almacenamiento de calor sensible.

Tabla 9.- Temperatura de fusión y calor latente de algunos de los materiales más comunes utilizados como medios de almacenamiento de calor latente. Datos obtenidos de [127–129].

Categoría	Material	Temperatura de fusión [°C]	Calor latente [kJ/kg]
Orgánicos	Isomalt	147	275
	Pentaeritritol	187	255
	Fenol	41	120
	Glicerina	17.9	198.7
	Alcohol cetílico	49.3	141
	Difenilamina	52.9	107
	Cera de abejas	61.8	177
	Ácido hidrofosfórico	55	213
	Ácido benzoico	121.7	142.8
	Quinona	115	171
	Ácido esteárico	69	209
	Polietilenglicol 600	12.5	129.1
	Polietilenglicol 35000	68.7	166.9
	Inorgánicos	LiClO ₃ 3H ₂ O	8
CaCl ₂ 6H ₂ O		29	190.8
LiNO ₃ 2H ₂ O		30	296
LiNO ₃ 3H ₂ O		20	189
CoSO ₄ 7H ₂ O		40.7	170
No(NO ₃) ₂ 6H ₂ O		57	169
NaOH H ₂ O		64.3	273
MgCl ₂ 6H ₂ O		117	167
LiNO ₃		253	-
KNO ₃		333	266
NaNO ₃		307	172
Ca(NO ₃) ₂		561	-
MgCl ₂		714	452
Na ₂ CO ₃		854	275.7

Tabla 10.- Mezclas eutécticas que se utilizan habitualmente como medios de almacenamiento de calor sensible. Datos obtenidos de [130].

Mezcla de sales	Calor latente [kJ/kg]
20Li ₂ CO ₃ +60Na ₂ CO ₃ +20K ₂ CO ₃ (wt%)	279
44 Li ₂ CO ₃ + 56 Na ₂ CO ₃ (wt%)	370
52.1 NaCl + 47.9 CaCl ₂ (mol%)	155.6
25 KCl + 29 NaCl + 66 CaCl ₂ (wt%)	245
48 NaCl + 52 MgCl ₂ (wt%)	351
24 KCl + 47 BaCl ₂ + 29 CaCl ₂ (wt%)	219
80.5 LiF + 29.5 CaF ₂ (wt%)	820
33.5 NaF + 66.5 NaCl (mol%)	533.8
53.3 NaCl + 46.7 Na ₂ SO ₄ (mol%)	232.3

5.3 Almacenamiento de energía termoquímico

Existen varias formas de realizar almacenamiento de energía termoquímico, como se muestra en la Figura 29. Las reacciones pueden ser sólido-gas, gas-gas y líquido-gas, cada una con ejemplos específicos. Las reacciones sólido-gas son especialmente prometedoras. La Figura 30 presenta las ventajas y desventajas de estas reacciones, destacando que las reacciones de carbonatos y óxidos tienen un intervalo de temperaturas más amplio y, por lo tanto, una alta densidad de almacenamiento.

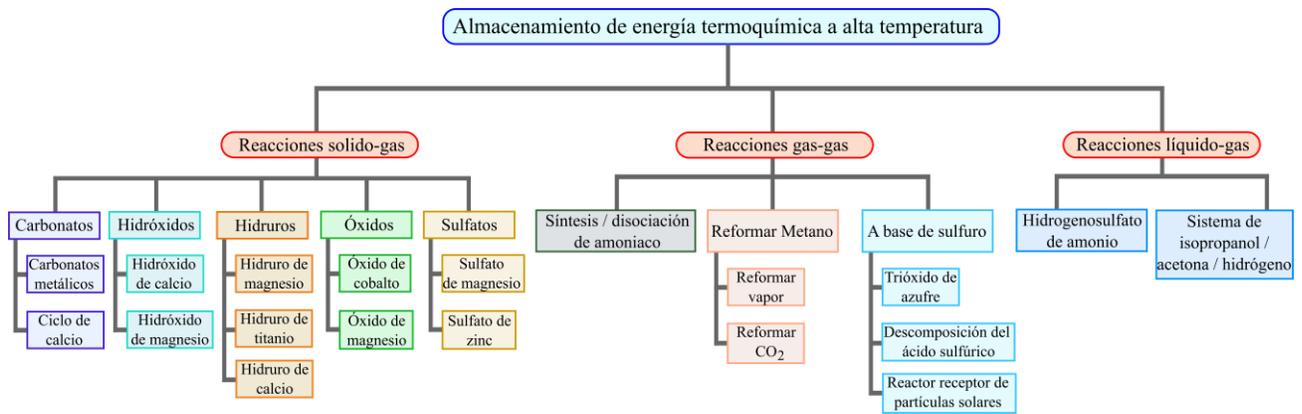


Figura 29.- Tipos de almacenamiento termoquímico de alta temperatura. Adaptada de [131].

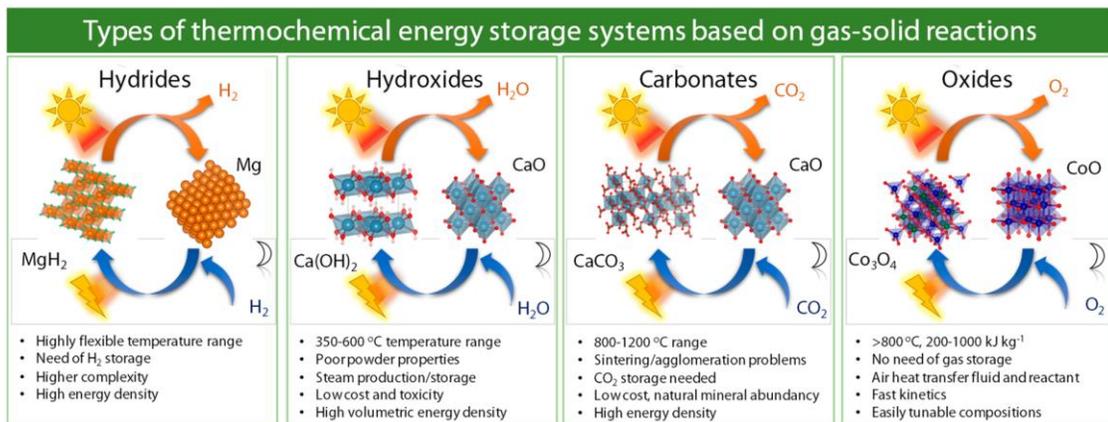


Figura 30.- Tipo de reacciones sólido-gas para almacenamiento de energía termoquímica. Tomada de [132].

Las propiedades termodinámicas de los compuestos utilizados en el almacenamiento termoquímico pueden estimarse a través de la energía libre de Gibbs ($G_{T,P}$), que es fundamental para evaluar la espontaneidad y el equilibrio de los procesos. Dado que la mayoría de las reacciones ocurren a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs resulta especialmente útil en estas condiciones. Esta propiedad termodinámica indica que su valor será negativo para las reacciones espontáneas y positivo cuando se requiera calor o trabajo para que la reacción tenga lugar, alcanzando un valor de cero en el equilibrio. Para describir un cambio macroscópico, la energía libre de Gibbs se expresa de la siguiente manera:

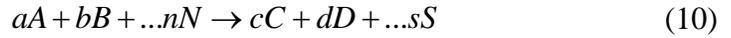
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T^0 \Delta S^0 \quad (9)$$

Dónde: ΔH^0 : es la entalpía del cambio macroscópico bajo condiciones estándar de temperatura y presión; T^0 : es la temperatura a la cual ocurre el cambio; y ΔS^0 : es la entropía del cambio bajo condiciones estándar de temperatura y presión. La magnitud de ΔH influye fundamentalmente en el número y la fuerza de los enlaces rotos en los reactivos, en relación con el número y la fuerza de los enlaces formados en los productos.

Cuando se trata de posibles reacciones endotérmicas, el término $T\Delta S$ es de fundamental importancia para determinar la posición de equilibrio. Las reacciones químicas útiles para almacenar energía solar deben tener un ΔS grande y positivo. Se prefieren reacciones en las que se obtenga un mayor número de moles producidos en comparación con el de los reactivos ($N_{prod} > N_{reac}$) y en el que hay un cambio en el estado de agregación de las especies de reacción.

5.3.1 Energía libre y equilibrio químico.

La energía libre y el equilibrio químico son fundamentales para la elección de materiales a utilizar para el almacenamiento termoquímico, por ello se describen más a detalle, qué son, para qué sirven y qué información relevante se obtiene de estos parámetros. Para una reacción química como:



Si la reacción se lleva a cabo a temperatura, presión y número de moles totales, se reconoce que bajo estas restricciones la energía libre de Gibbs tiene un extremo en el estado de equilibrio, esto es:

$$(\delta G)_{T,P,n} = 0 \quad (11)$$

Recordemos que la energía de Gibbs es:

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (12)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (13)$$

Donde dH :

$$dH = TdS + VdP \quad (14)$$

Sustituyendo dH en la Ec. (13), la energía de Gibbs queda:

$$dG = VdP - SdT \quad (15)$$

En esta última expresión no se considera el número de moles, como variable. Cuando se incluye, la expresión cambia mediante un desplazamiento virtual (Azul; parte física y rojo; potencial químico):

$$\delta G = V\delta P - S\delta T + \sum_{i=1} \mu_i \delta n_i \quad (16)$$

En este caso los n_i no son constantes, pero la suma de ellos sí; para la ley de conservación de la masa para las entradas y salidas es entonces:

$$\sum_{i=1} \mu_i \delta n_i = 0 \quad (17)$$

Después de esta ecuación, se puede demostrar fácilmente que:

$$\sum_{i=1} \mu_i \delta \alpha_i^0 = 0 \quad (18)$$

Donde α es el grado de progreso de la reacción (este parámetro también está representado por la letra griega ksi, ξ).

Si consideramos que la solución es ideal, podemos asignarles dos coeficientes estequiométricos, uno negativo, relativo a los reactivos, el otro positivo, relativo a los productos.

$$\sum_{i=R,P}^n \mu_i \delta v_i \alpha_i^0 = 0 \equiv \sum_{i=R,P}^n \mu_i \delta v_i \xi = 0 \quad (19)$$

Entonces se puede escribir:

$$\sum_{i=R,P} \mu_i \delta v_i \alpha_i^0 + RT \sum_{i=R,P} \ln x_i \delta v_i \alpha^0 = 0 \quad (20)$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos:

$$\sum_{i=R,P} \mu_i \delta v_i \alpha_i^0 = \exp\left(\frac{-\sum_{i=R,P} \mu_i \delta v_i \alpha^0}{RT}\right) = 0 \quad (21)$$

Entonces, para una reacción de estado estable y siempre a P , T y n constante:

$$\exp\left(\frac{-\sum_{i=R,P} \mu_i v_i \alpha^0}{RT}\right) = k(T, P) \quad (22)$$

Donde k es la constante de equilibrio, o bien:

$$\sum_{i=R,P} \ln x_i v_i \alpha^0 = k(T, P) \quad (23)$$

Cuyo criterio de equilibrio con T y P constantes es:

$$a\mu_A + b\mu_B + \dots n\mu_N \rightarrow c\mu_C + d\mu_D + \dots s\mu_S \quad (24)$$

La función molar parcial de Gibbs se define para el compuesto en una mezcla de la siguiente manera:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,P,n \neq j} \quad (25)$$

Y a su vez es fácil demostrar la siguiente expresión del potencial químico:

$$d\mu_i = Vdp - SdT \quad (26)$$

Donde V es el volumen molar y S es la entropía molar. Usando esta expresión, es fácil mostrar que:

$$\left(\frac{\delta \mu}{\delta p}\right)_T = V \quad (27)$$

Y a temperatura constante nos queda:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{p^0}^P Vdp \quad (28)$$

Para una sustancia donde el volumen molar es bastante independiente de la presión a temperatura constante (kp es muy pequeño), la ecuación se convierte en:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = V \int_{p^0}^P dp \quad (29)$$

$$\mu - \mu^0 = V(P - P^0) \quad (30)$$

$$\mu = \mu^0 + V(P - P^0) \quad (31)$$

Donde p^0 es la presión de referencia (normalmente a 1 atmósfera) y μ^0 es el potencial químico a presión estándar. Si la sustancia es altamente compresible, como un gas, la presión depende del volumen, por lo tanto, es necesario completar la integral de la Ec. (29). Si la sustancia es un gas ideal:

$$V = \frac{RT}{P} \quad (32)$$

A temperatura constante, la Ec. (29) queda de la siguiente manera:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = RT \int_{P^0}^P \frac{dp}{P} \quad (33)$$

Integrando y despejando el potencial químico nos queda:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (34)$$

Si expresamos la Ec. (24) con el potencial químico de cada constituyente en función de su presión parcial, esta expresión se convierte en:

$$\begin{aligned} & a \left[\mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0} \right] + b \left[\mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P^0} \right] + \dots + n \left[\mu_N^0 + RT \ln \frac{P_N}{P^0} \right] \rightarrow \\ & c \left[\mu_C^0 + RT \ln \frac{P_C}{P^0} \right] + d \left[\mu_D^0 + RT \ln \frac{P_D}{P^0} \right] + \dots + s \left[\mu_S^0 + RT \ln \frac{P_S}{P^0} \right] \end{aligned} \quad (35)$$

Donde P_A , P_B , P_N , etc., son las presiones parciales en equilibrio. La ecuación se puede reorganizar en:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + \dots + \mu_S^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \dots - n\mu_N^0 = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d \dots \left(\frac{P_S}{P^0}\right)^s}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b \dots \left(\frac{P_N}{P^0}\right)^n} \right] \quad (36)$$

La elección del estado estándar como estado de referencia en la expresión del potencial químico de un gas ideal permite aclarar el término izquierdo de la siguiente manera:

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + \dots + \mu_S^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 - \dots - n\mu_N^0 = c\bar{G}_C^0 + d\bar{G}_D^0 + \dots + s\bar{G}_S^0 - a\bar{G}_A^0 - b\bar{G}_B^0 - \dots - n\bar{G}_N^0 = G_{prod}^0 - G_{reac}^0 \quad (37)$$

El criterio de equilibrio con T y P constantes se convierte así:

$$\Delta G_{\text{reac}}^0 = -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d \cdots \left(\frac{P_S}{P^0}\right)^s}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b \cdots \left(\frac{P_N}{P^0}\right)^n} \right] \quad (38)$$

ΔG^0 es una constante para una reacción química dada a una temperatura dada. En consecuencia:

$$cte = \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d \cdots \left(\frac{P_S}{P^0}\right)^s}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b \cdots \left(\frac{P_N}{P^0}\right)^n} \right] \quad (39)$$

Es la constante de equilibrio de la reacción que denotamos por k_p , por lo tanto, la ecuación (38) queda de la siguiente manera:

$$\Delta G_{\text{reac}}^0 = -RT \ln k_p \quad (40)$$

La relación entre ΔG^0 y k_p se aplica a cualquier reacción en equilibrio a T y P constantes. Por lo tanto, dicho proceso es reversible y el cambio de energía libre ΔG durante la reacción es cero.

El valor de la constante de equilibrio k_p se puede calcular a partir del valor de G° según la expresión:

$$-\delta G^0 = RT \ln k_p(T, P) \quad (41)$$

En consecuencia:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln k_p(T, P) \quad (42)$$

Para obtener el valor de ΔH^0 en función de la temperatura, es necesario conocer el C_p de todas las especies involucradas en la reacción, por tanto:

$$\Delta H^0 = \delta H^0 + \int C_p dT \quad (43)$$

De manera similar para ΔS^0 :

$$\Delta S^0 = \delta S^0 + \int \frac{C_p}{T} dT \quad (44)$$

ΔH^0 y ΔS^0 se conocen a la temperatura de referencia T^0 :

$$T = \frac{\delta H^0 + \int C_p dT}{\delta S^0 + \int \frac{C_p}{T} dT - R \ln k_p(T, P)} \quad (45)$$

Esta expresión se puede simplificar si se considera que el cambio total en las capacidades caloríficas de los reactivos y productos en la reacción es cero, entonces ΔH^0 y ΔS^0 son constantes y T se puede expresar como:

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 - R \ln k_p(T, P)} \quad (46)$$

En el equilibrio, el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , se aproxima a cero. Esto permite estimar la temperatura de inversión (T^*), que es la temperatura a la cual ΔG^0 es igual a cero. En esta condición, la constante de equilibrio K_p es igual a 1. Por lo tanto, la temperatura de inversión (T^*) se define como:

$$T^* = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \quad (47)$$

La temperatura de inversión, en la cual los reactivos y productos se forman simultáneamente y en la misma cantidad, es importante conocerla. Se puede determinar los intervalos de temperatura en los que la reacción es endotérmica y exotérmica. Como se describe a continuación:

- ❖ Si la temperatura $T > T^*$, la constante de equilibrio es $k_p > 1$
 - Por lo tanto, los valores de ΔH^0 y ΔS^0 son positivos y en consecuencia se favorece la reacción endotérmica, es decir, se necesita suministrar energía de trabajo y, por lo tanto, es la reacción que almacena energía.
- ❖ Si la temperatura $T < T^*$, la constante de equilibrio es $k_p < 1$,
 - Por lo tanto, es una reacción exotérmica o bien reacción de recombinación donde se libera la energía almacenada.

Para determinar la constante de equilibrio a una temperatura dada, se evalúa ΔG^0 a la temperatura considerada. Los valores de C_p de los reactivos y productos se utilizan para calcular ΔH^0 y ΔS^0 a cualquier otra temperatura.

Si los valores de C_p no están disponibles, se puede usar la relación de Gibbs-Helmholtz que predice que la ΔG de una reacción que varía con la temperatura, para una reacción en condiciones estándar es:

$$\left(\frac{\delta \left[\frac{\Delta G^0}{T} \right]}{\delta T} \right)_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (48)$$

Al equilibrio, se puede igualar ΔG a $-RT \ln k_p$, por lo que se obtiene:

$$\left(\frac{\delta \left[\ln k_p \right]}{\delta T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (49)$$

Se observa que, si k_p aumenta o disminuye con la temperatura está relacionado con si la entalpía de reacción es positiva o negativa. Si ΔH^0 es independiente de la temperatura, podemos traducir un valor de k_p a una temperatura en otra integrando la expresión anterior entre T_1 y T_2 :

$$\left(\ln \frac{k_p(T_2)}{k_p(T_1)} \right)_P = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

La expresión de k_p es una función sensible de la temperatura. Una forma de ver la dependencia sensible de la temperatura de las constantes de equilibrio es recordar que:

$$k_p = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (51)$$

Sin embargo, a temperatura y presión constante:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (52)$$

Por lo tanto, la Ec. (51) queda de la siguiente manera:

$$k_p = e^{-\Delta H^0/RT} e^{\Delta S^0/R} \quad (53)$$

Aplicando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación, se obtiene una relación lineal entre $\ln k_p$ y las entalpía y entropías estándar:

$$\ln k_p = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (54)$$

Que se conoce como la ecuación de Van't Hoff. Una gráfica de $\ln k_p$ en función de $1/T$ cuya pendiente es igual a $-\Delta H^0/R$ e intercepta en $\Delta S^0/R$. La pendiente para una reacción dada nos indica si es una reacción endotérmica o exotérmica como se muestra en la Figura 31.

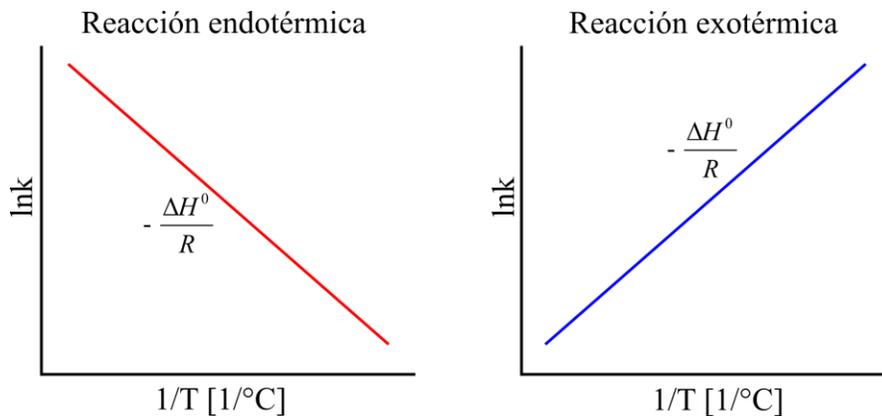


Figura 31.- Gráfica de Van't Hoff para una reacción endotérmica y exotérmica. Adaptada de [133].

Además, ΔH^0 se interpreta como la energía requerida u obtenida en el proceso (reacción endotérmica o exotérmica), la cual es una energía desordenada, ΔG se interpreta como el trabajo mecánico o eléctrico y ΔS^0 es la energía que se desperdicia o no se puede aprovechar, pero es parte de la misma reacción.

Para dar un sentido claro al planteamiento del equilibrio químico y la energía libre de Gibbs, un ejemplo es la disociación del agua Ec. (55). En la Figura 32 se muestra el comportamiento de esta reacción a T y P constantes. Se observa que cuando ΔG es igual a cero (el trabajo suministrado es nulo), la temperatura de inversión de acuerdo con la Ec. (47) es de 4,079.75 °C, ΔH y $T\Delta S$ son igual

a 502.45 kJ, esto indica que son las condiciones de equilibrio en la reacción de disociación del agua, y a temperatura mayor a ésta el oxígeno liberado se recombina con el hidrógeno producido.



El comportamiento de ΔH es casi una constante, que es la energía suministrada. Por lo tanto, la solución práctica depende del tipo de energía disponible y su costo; aunque también es dependiente de la tecnología disponible o que se desee desarrollar. Por ejemplo, si se cuenta con mayor energía térmica que de trabajo, a costos competitivos, se puede disociar el agua a una temperatura de 3,000 °C, donde la energía de trabajo es mínima ($\Delta G = 125$ kJ/mol) y la cantidad de energía térmica a suministrar es mayor ($T\Delta S = 379$ kJ).

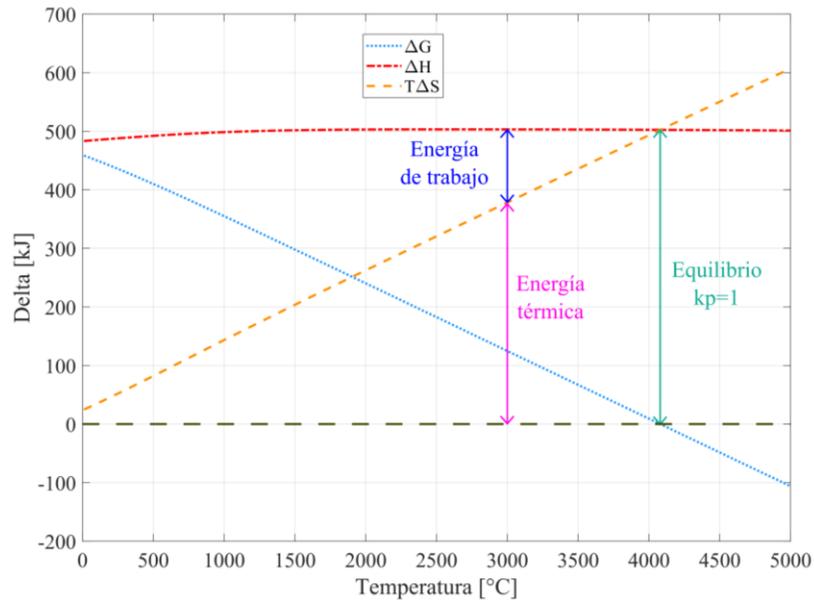


Figura 32.- Disociación del agua. Elaboración propia con datos de HSC Chemistry.

Otro ejemplo es la disociación del peróxido de bario:



Para este óxido se obtuvieron sus curvas de equilibrio con el software HSC Chemistry 6, las cuales se muestran en la Figura 33. En la Figura 33A se observa que a temperatura mayor de 800 °C el peróxido de bario ya está casi disociado y se obtiene óxido de bario más oxígeno. Esto quiere decir, que para disociar el peróxido de bario no se requieren de muy altas temperaturas, lo cual es congruente con la función de Gibbs que se muestra en la Figura 33B. Se muestra el comportamiento de ΔG , ΔH y $T\Delta S$; donde al equilibrio ($\Delta G=0$) se tiene una temperatura de inversión de 884.45 °C y un ΔH de 146.51 kJ, que es la energía de trabajo que se necesita suministrar al sistema, ya sea en forma térmica o de trabajo, por cada dos mol de peróxido de bario que se ingrese al sistema.

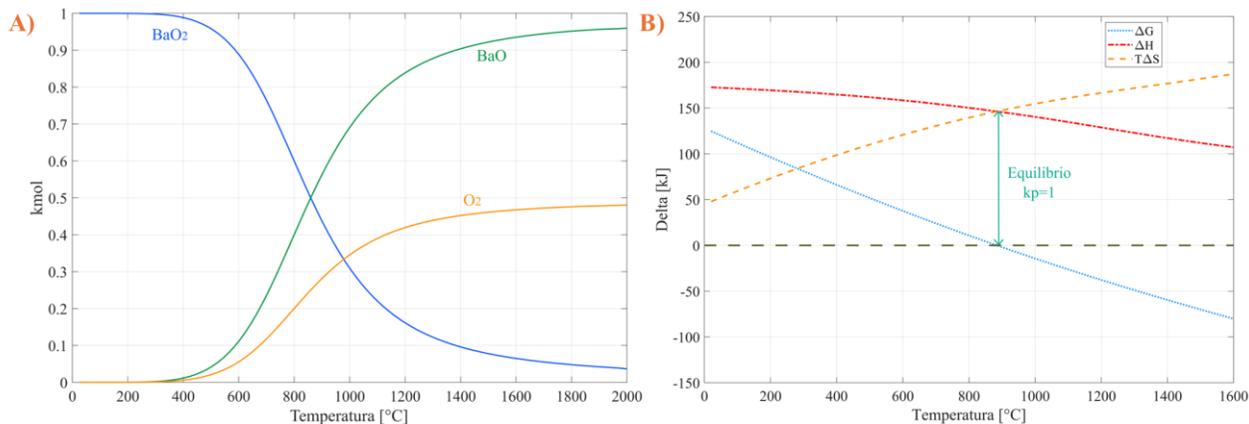


Figura 33.- Comportamiento del BaO₂, A) Curvas de equilibrio y B) función de Gibbs. Elaboración propia con datos de HSC Chemistry.

Como se observa, estas figuras son importantes de obtener para toda la gama de materiales posibles, y así para conocer la temperatura de inversión y densidad de almacenamiento teóricos de estos, así como la existencia de algún cambio de fase, sólido-líquido, sólido-gas o sólido-sólido, con la finalidad de elegir materiales con los que se puedan alcanzar las temperaturas requeridas para un ciclo de potencia, en este caso de sCO₂. Con ello, permitir que sean lo menos complejos y sean una solución viable en el mediano y largo plazo.

5.4 Análisis térmico

El análisis térmico (TA) se refiere al estudio de cambios en las propiedades de una muestra causados por variaciones de temperatura, mientras que la calorimetría consiste en la medición directa del calor [134]. Las técnicas principales para medir estas propiedades en función del tiempo y la temperatura son:

- Análisis Térmico Diferencial (DTA): detecta cambios en la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia mientras se les somete a un calentamiento o enfriamiento controlado.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC): mide la variación en el flujo de calor que ocurren en una muestra a medida que se calienta o enfría, lo que permite identificar cambios de fase y transiciones térmicas.
- Calorimetría: cuantifica cambios en el contenido de calor para determinar el calor liberado o absorbido durante reacciones químicas, cambios de estado (como fusión o evaporación) y otros procesos físicos.
- Termogravimetría (TG): evalúa cambios en la masa de la muestra para determinar la pérdida o ganancia de masa de un material bajo condiciones de temperatura variable y que se asocian a procesos como descomposición, oxidación, hidratación y cambios de fase.
- Análisis Termo-mecánico (TMA): detecta cambios en la longitud o volumen de la muestra y poder determinar cambios en las propiedades mecánicas de los materiales, como la expansión térmica, la deformación, entre otras, a medida que se calientan o enfrían

Estas técnicas son fundamentales para caracterizar materiales en relación con sus respuestas térmicas y propiedades físicas. En la Tabla 11 se muestran algunas de las aplicaciones para cada técnica y propiedad física a medir.

Tabla 11.- Técnicas y aplicaciones en análisis térmico. Tomado de [135].

Propiedad física	Técnica	Aplicaciones
Temperatura	Análisis térmico diferencial (DTA)	Cambio de fase, deshidratación, desorción, descomposición, reducción, oxidación, entre otros.
Flujo de calor	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Cambio de fase, adsorción, absorción, hidrogenación, deshidratación, desorción, descomposición, deshidrogenación, reducción, oxidación, catálisis, capacidad calorífica, cinética, entre otros.
Calor	Calorimetría	Reacción, adsorción, absorción, hidratación, mezcla, formación, catálisis, termodinámica, capacidad calorífica, cinética, entre otros.
Masa	Análisis termogravimétrico (TGA)	Adsorción, hidrogenación, deshidratación, desorción, descomposición, deshidrogenación, oxidación, cinética, entre otros.
Longitud, volumen	Análisis termomecánico (TMA)	Cambio de fase, expansión, sinterización, entre otros.

Para la investigación desarrollada en este trabajo se utilizaron principalmente el DTA, DSC y TGA.

La ICTAC (Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría, por sus siglas en inglés) define el Análisis Térmico Diferencial (DTA) como: “una técnica que mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos a la misma variación de temperatura (calentamiento o enfriamiento) en una atmósfera controlada” [136].

Esta técnica utiliza un montaje diferencial de termopares ubicados en los crisoles de muestra y referencia (ver Figura 34), colocados dentro de un bloque calentado o enfriado a temperatura controlada. La señal eléctrica medida en los extremos del termopar es proporcional a la diferencia de temperatura, T , entre la muestra y el crisol de referencia. La temperatura del horno se ajusta con una velocidad de calentamiento lineal. La temperatura de referencia se mide utilizando un material inerte, es decir, uno que no experimenta transiciones térmicas dentro del intervalo de temperatura establecido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se define según la ICTAC de la siguiente manera: “Es una técnica que mide el flujo de calor (potencia térmica) hacia o desde una muestra en función del tiempo o la temperatura, mientras se ajusta la temperatura de la muestra en una atmósfera controlada. La diferencia de flujo de calor se mide entre un crisol que contiene la muestra y un crisol de referencia, que puede estar vacío o contener otra sustancia” [136]. En un DSC de flujo de calor, los alrededores de la muestra (generalmente el horno y el detector) pueden estar a temperatura constante (isotérmico) o a una temperatura variable (modo de barrido). Se produce un intercambio de calor definido entre la muestra y su entorno, como se muestra en la Figura 34. La tasa de flujo de calor se determina en función de la diferencia de temperatura a través de una resistencia térmica entre la muestra y su entorno.

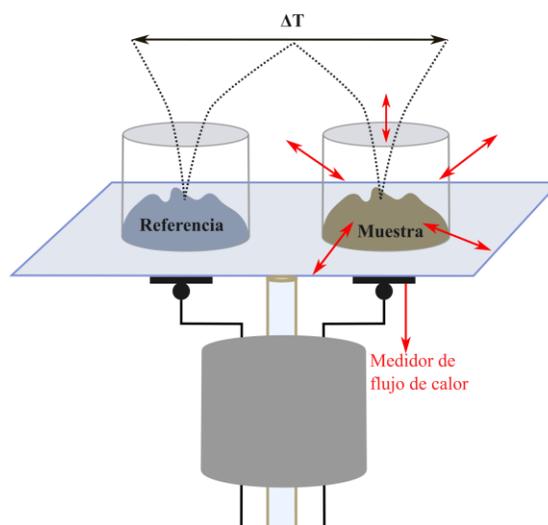


Figura 34.- Principio de operación del DTA y DSC. Adaptado de [135].

El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica donde se mide la masa de un compuesto en función de la temperatura o el tiempo, donde ésta se somete a un programa de temperatura y una atmósfera controlada [137]. Los equipos de TGA comerciales operan con gases inertes como Argón, Nitrógeno y Helio, pero también pueden operar con gases reactivos no agresivos con los materiales del horno y los crisoles. Dependiendo del compuesto a analizar, será la temperatura que se requiere tener en el horno y el tipo de gases a utilizar. El corazón del analizador termogravimétrico es la termobalanza, que es capaz de medir la masa de la muestra en función de la temperatura y el tiempo.

Todos los procesos de pérdida de masa se pueden caracterizar por TGA para obtener información como la composición, el grado de curado y la estabilidad térmica. La cinética de estos procesos también se puede determinar para modelar y predecir el curado, la estabilidad térmica y el envejecimiento debido a procesos térmicos y termo oxidativos.

Para realizar un análisis correcto en este tipo de equipos, se debe tomar en cuenta los factores que influyen en los resultados que arroja el TGA, estos se muestran en la Figura 35 y en la Tabla 12 se muestran los de mayor importancia [137]. En la medición experimental de pérdida de masa, las principales perturbaciones que se presentan son por: efectos de flotación, atmósfera inerte, reacciones secundarias y deriva electrónica.

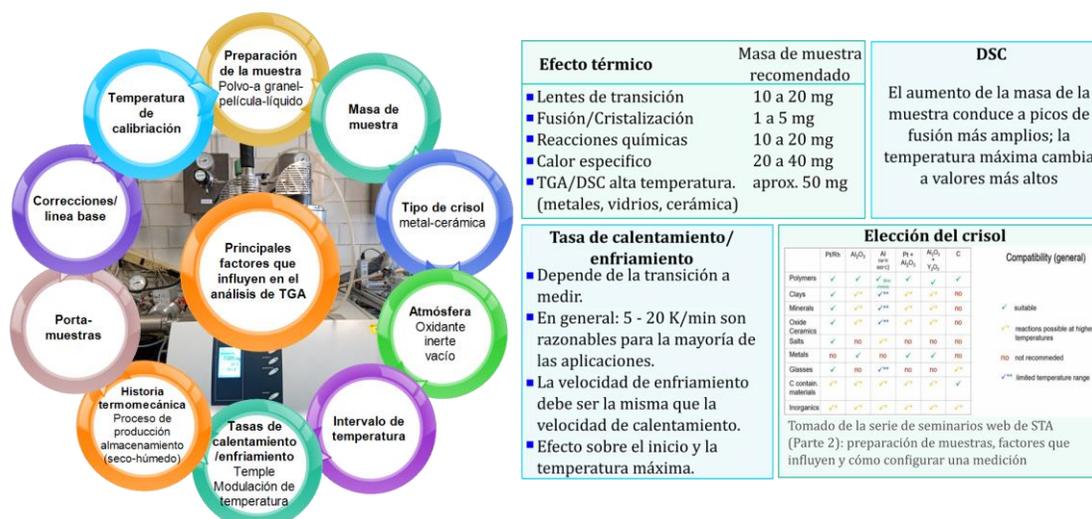


Figura 35.- Factores que influyen en los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrica. Elaboración propia con información de Netzsch.

Tabla 12.- Efectos principales en los resultados de análisis térmico por masa y temperatura. Tomado de [137].

Masa	Temperatura
Expansión térmica y de flotación	Tasa de calentamiento
Turbulencia atmosférica	Conductividad térmica
Condensación y reacción	Entalpía de los procesos
Fuerzas electrostáticas y magnéticas	Muestra-horno- tipo de sensor
Deriva electrónica	Deriva electrónica

El efecto de flotación a menudo se malinterpreta en las mediciones de TGA y puede pasar desapercibido durante el análisis numérico de las curvas TGA. La flotabilidad se refiere a la fuerza ascendente que actúa sobre un objeto cuando está parcial o totalmente sumergido en un fluido (ya sea líquido o gas), y es equivalente al peso del fluido desplazado por el objeto. En el contexto del experimento de TGA con un crisol específico, este efecto provoca un aumento aparente en la masa medida cuando la muestra se calienta. La influencia de la flotabilidad es detectable en todas las balanzas convencionales y es especialmente relevante a bajas temperaturas, disminuyendo a medida que la temperatura aumenta. Además, la flotabilidad está influenciada por varios factores adicionales, como las corrientes de convección, los efectos de arrastre del flujo de gas, la velocidad del gas, las fuerzas termomoleculares y los efectos térmicos en el equilibrio del sistema. Para obtener mediciones precisas de la variación de masa a bajas temperaturas (por ejemplo, para determinar el contenido de agua), es crucial aplicar una corrección por flotabilidad. Una práctica común es realizar una prueba en blanco con un crisol vacío bajo las mismas condiciones experimentales. No obstante, esta corrección numérica aún depende de la reproducibilidad de la curva en blanco y puede estar sujeta a cierta incertidumbre [134,135,137].

5.5 Cinética química

La cinética química es el estudio de la velocidad a la que ocurren las reacciones y de los factores que influyen en ella. Como puede ser la concentración de reactivos, la temperatura, la presión y la presencia de catalizadores; que pueden afectar la rapidez con que se llevan a cabo las reacciones. También investiga los pasos intermedios y los mecanismos que rigen la transformación de reactivos en productos. En esencia, la cinética química busca comprender y cuantificar cómo y por qué cambian las concentraciones de reactivos y productos a lo largo del tiempo durante una reacción química [138].

El análisis TGA es la técnica más utilizada para el estudio de la cinética química, ya que la velocidad se puede parametrizar en función de tres variables principales: la temperatura, T ; el grado de conversión, α ; y la presión, P ; parámetros que son obtenidos a partir de este y se describe de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P) \quad (57)$$

La influencia de la presión, $h(P)$, a menudo se omite en la mayoría de los métodos computacionales cinéticos empleados en el análisis térmico. No obstante, es crucial tener en cuenta que la presión puede afectar significativamente la cinética de procesos que involucran gases como reactivos y/o productos. Para las reacciones de oxidación y/o reducción, donde P representa la presión parcial del reactivo gaseoso. La velocidad de las descomposiciones reversibles tiene una fuerte dependencia de la presión parcial de los productos gaseosos. Si estos productos no se eliminan de manera eficiente de la zona de reacción, la reacción progresará hasta alcanzar el equilibrio. Muchas de las descomposiciones reversibles en estado sólido siguen la estequiometría simple (Ec. 58), lo que permite expresar la dependencia de la presión en la velocidad de reacción como se muestra en la ecuación (59).



$$h(P) = 1 - \frac{P}{P_{eq}} \quad (59)$$

Donde P y P_{eq} son respectivamente las presiones parciales y de equilibrio del producto gaseoso C . Sin embargo, la mayoría de los métodos cinéticos utilizados en el área de análisis térmico consideran que la velocidad es una función de sólo dos variables, T y α , por lo tanto, la Ec. (59) queda de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (60)$$

La dependencia de la velocidad del proceso con respecto a la temperatura se describe mediante la constante de velocidad $k(T)$, mientras que la dependencia del grado de conversión está representada por el modelo de reacción $f(\alpha)$. La ecuación (60) muestra la velocidad de un proceso de un solo paso, es decir, sin la influencia de reacciones secundarias. El grado de conversión, α , se determina experimentalmente como la fracción del cambio total en una propiedad física asociada con el proceso.

Si el proceso conlleva una pérdida de masa, el grado de conversión se evalúa como la fracción de la pérdida total de masa. En contraste, si el proceso está asociado con la liberación o absorción de calor, el grado de conversión se mide como la fracción del calor total liberado o absorbido. En ambos casos, el grado de conversión, α varía entre 0 y 1, reflejando el progreso global de la transformación de un reactivo en productos. Esta transformación global a menudo involucra múltiples reacciones o varios pasos, cada uno con su propio grado de conversión.

La dependencia de la velocidad del proceso con respecto a la temperatura se describe típicamente mediante la ecuación de Arrhenius [139]:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (61)$$

En esta ecuación, A es el factor preexponencial de Arrhenius, Ea representa la energía de activación y R es la constante de los gases. Para el grado de conversión, $f(\alpha)$ de la ecuación (60) es un término que describe cómo la velocidad de reacción depende del mecanismo del proceso. En la literatura se han propuesto diversas funciones para modelar el mecanismo cinético de las reacciones en estado sólido, basándose en distintos supuestos geométricos sobre la forma de las partículas (esféricas, cilíndricas, planas) y las fuerzas impulsoras (crecimiento de la interfase, difusión, nucleación y crecimiento de núcleos). Las ecuaciones más comunes para estas reacciones se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13.- Algunos modelos de reacción de mayor uso en la cinética química en estado sólido. Adaptado de [138,140–143].

Modelo de reacción	Código	$f(\alpha)$
Ley de las potencias	P2	$2\alpha^{1/2}$
	P3	$3\alpha^{2/3}$
	P4	$4\alpha^{3/4}$
	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$
Difusión unidimensional	D1	$1/2\alpha^{-1}$
Difusión bidimensional	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Difusión tridimensional	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
Mampel (primer orden)	F1	$1-\alpha$
Cilindro de contracción	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$
Esfera en contracción	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$

5.6 Concentración solar

La generación de potencia a partir de la energía solar requiere necesariamente de sistemas de concentración solar. Los sistemas de concentración solar deben su nombre a que “enciman” sobre una misma superficie C número de soles. Donde un sol nominativo equivale a $1,000 \text{ W/m}^2$, que es la irradiancia global que incide sobre 1 m^2 . El número de soles o factor de concentración solar geométrica o razón de concentración se define como:

$$C = A_c / A_r \quad (62)$$

La eficiencia de los procesos de conversión depende de la obtención de altas temperaturas. Este es el caso de las máquinas térmicas, en las cuales la eficiencia ideal está dada a partir del factor de Carnot:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{amb}}{T_{abs}} \quad (63)$$

Donde, T_{abs} es la temperatura del absorbedor de la radiación solar y T_{amb} es la temperatura ambiente.

La eficiencia global es el resultado de la combinación de la eficiencia de la máquina térmica y de la eficiencia térmica del receptor.

La eficiencia térmica del receptor se define como el cociente de la potencia neta absorbida por el receptor, entre la potencia solar total incidente sobre él. La potencia neta absorbida puede calcularse como la diferencia de la potencia absorbida \dot{Q}_{abs} y las pérdidas al ambiente \dot{Q}_{perd} .

$$\dot{Q}_{neta} = \dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{perd} \quad (64)$$

La potencia solar incidente, se obtiene del producto de la irradiancia solar concentrada q por el área de entrada al receptor A_r

$$\dot{Q}_{inc} = qA_r \quad (65)$$

$$\eta_r = \frac{\dot{Q}_{neta}}{\dot{Q}_{inc}} = \frac{\dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{perd}}{qA_r} \quad (66)$$

$$q = \rho\gamma CG \quad (67)$$

Dónde: ρ : Reflectividad del captador

γ : Factor de interceptación; desbordamiento (parte de la radiación se refleja en direcciones tales que no llegan al receptor)

La potencia absorbida se puede calcular como la potencia solar de entrada multiplicada por la absorptancia α de la superficie receptora:

$$\dot{Q}_{abs} = \alpha qA_r \quad (68)$$

Por otro lado, suponiendo que el receptor está bien aislado para evitar pérdidas por conducción (condición adiabática), las pérdidas al ambiente son radiativas, de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann, y convectivas. Entonces pueden escribirse las siguientes relaciones:

$$\dot{Q}_{perd} = A_r \sigma \varepsilon (T_{abs}^4 - T_{amb}^4) + A_r h (T_{abs} - T_{amb}) \quad (69)$$

Donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann, ε es la emisividad efectiva del receptor y h es el coeficiente de pérdidas por convección. Con todo esto, la ecuación de eficiencia del receptor puede reescribirse como:

$$\eta_r = \alpha - \frac{\sigma \varepsilon (T_{abs}^4 - T_{amb}^4) + h (T_{abs} - T_{amb})}{\rho\gamma CG} \quad (70)$$

La eficiencia combinada puede calcularse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\eta_{Comb} = \eta_r \eta_{Carnot} = \left(\alpha - \frac{\sigma \varepsilon (T_{abs}^4 - T_{amb}^4) + h(T_{abs} - T_{amb})}{\rho \gamma CG} \right) \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{abs}} \right) \quad (71)$$

A partir de la tecnología propuesta, torre central, en la Figura 36 se muestra el comportamiento de la eficiencia combinada para distintos factores de concentración, alcanzando eficiencias superiores al 50% para factores de concentración superior a 200 y con temperaturas del absorbedor mayores a 600 °C, parámetros en los cuales la tecnología de torre central opera. Para la obtención de estas curvas se consideraron los valores mostrados en la Tabla 14.

Tabla 14.- Parámetros para la curva de eficiencia combinada

Parámetro	Valor
Absortancia	$\alpha = 0.95$
Emitancia	$\varepsilon = 0.73$
Reflectividad del captador	$\rho = 0.95$
Factor de interceptación	$\gamma = 0.95$
Coefficiente convectivo	$h = 5$

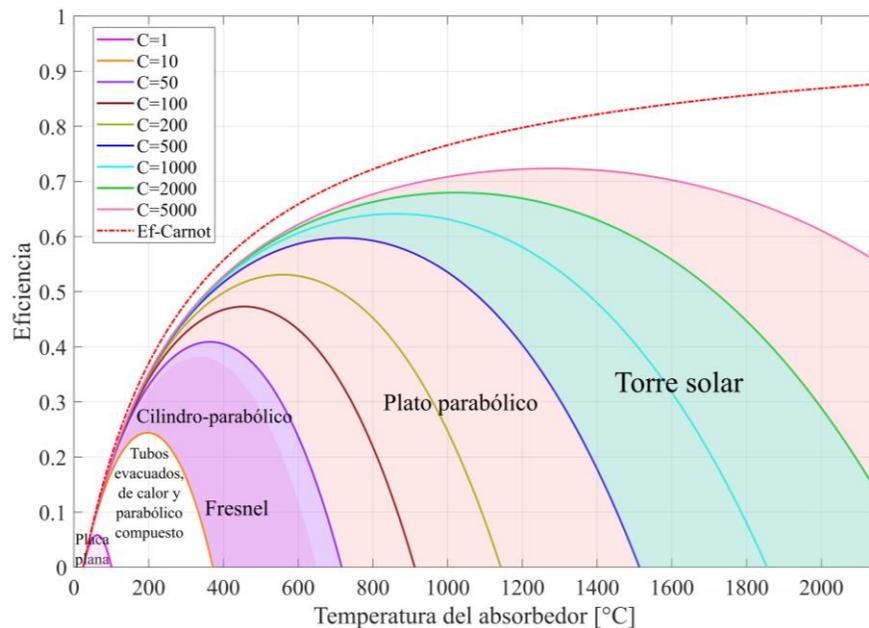


Figura 36.- Eficiencia máxima en función de la temperatura del absorbedor y distintos factores de concentración. Elaboración propia.

5.7 Ciclo de potencia (propiedades termo-físicas del CO₂ supercrítico)

El dióxido de carbono (CO₂) es una de las sustancias químicas más importantes que existen, teniendo su lado negativo y positivo. Por un lado, se considera como una de las fuentes principales de gases efecto invernadero, contribuyendo así al calentamiento global. Por otro lado, gracias a este gas gobierna la fotosíntesis y, es, además del oxígeno y el carbono, la base de la existencia de vida en la Tierra. Por ello es importante conocer las propiedades de este gas y aprovecharlo de la manera más eficiente posible y, así reducir las emisiones de este gas a la atmósfera.

En los sistemas de generación de potencia con concentración solar de torre central se tiene un particular interés en el uso del sCO₂ para hacer un proceso más eficiente y con requerimientos de temperatura más bajas con respecto a las plantas actuales que trabajan con aire o vapor. Por ello, es importante conocer las propiedades termo-físicas del CO₂ en condiciones supercríticas las cuales se describen a continuación.

Los intervalos de temperatura y presión de los tres estados de agregación del CO₂ puro se muestran en el diagrama de fases de la Figura 37. Los puntos importantes en este diagrama de fases son:

El punto triple en $P_t = 5.185$ bar y $T_t = 216.58$ K y

El punto crítico en $P_c = 73.825$ bar y $T_c = 304.13$ K [144].

De acuerdo con [145], la línea de sublimación está entre 154.26 y 195.89 K, la cual se puede describir mediante la ecuación de Antoine:

$$\log_{10}(P_{CO_2}) = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (72)$$

Donde: P_{CO_2} es la presión de vapor del CO₂, $A = 6.81228$, $B = 1301.679K$, y $C = -3.494K$.

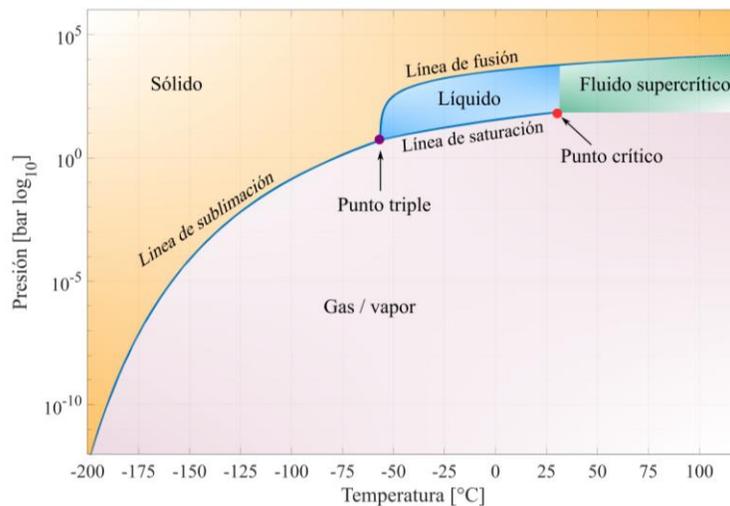


Figura 37.- Diagrama de fases del dióxido de carbono. Elaboración propia con datos del NIST.

Con el diagrama de fases es fácil identificar la zona de interés, región supercrítica, para analizar las propiedades termo-físicas de esta sustancia. Una de ellas es la conductividad térmica (λ) del CO₂, parámetro de relevancia sensorial. Ésta aumenta con la temperatura a presión estándar o ISO y asciende a 14.7 mW/mK [146]. Dado que este valor es significativamente menor al del aire con 24.3 mW/mK, es posible medir concentraciones de CO₂ más altas en el aire por sensores de conductividad térmica.

La conductividad térmica del fluido de trabajo es un factor importante, ya que se requiere de una adecuada transferencia de calor del material y el fluido de transferencia de calor, especialmente para sistemas con intercambio de energía rápido. En la Figura 38 se muestra el comportamiento de la conductividad térmica del CO₂ y comparado con la del aire. Se observa que el CO₂ a condiciones supercríticas tiene elevados valores de λ , por ejemplo, con una temperatura de 35°C y una presión de

8 MPa (región supercrítica del CO₂); el aire tiene una $\lambda=30.43$ mW/mK y para el CO₂ $\lambda=84.90$ mW/mK, teniendo un incremento del 64.15 %. A una temperatura de 60°C y una presión de 20 MPa (región subcrítica del CO₂) el aire y el CO₂ tienen una conductividad térmica de 38.27 y 78.39 mW/mK respectivamente, así, el CO₂ tiene un 51.17 % más que el aire. El sCO₂ tiene un elevado potencial para ser empleado en sistemas de generación de potencia con concentración solar.

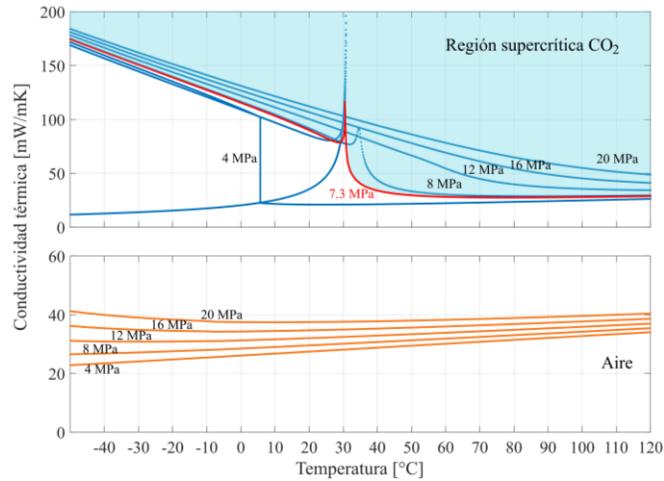


Figura 38.- Conductividad térmica del CO₂ y aire en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.

Otras de las propiedades termo-físicas del CO₂, como son, el calor específico y la entalpía de cambio de fase se proporcionan en la Tabla 15, las cuales se analizarán a detalle más adelante.

Tabla 15.- Propiedades del CO₂

Parámetro	Calor específico Fase gaseosa	Calor específico Punto triple	Entalpía de formación	Entalpía de vaporización	Entalpía de sublimación
Valor	37.12 J/molK	59.13 J/molK	-393.522 kJ/mol	16.7 kJ/molK	26.1 kJ/molK
Intervalo de temperatura [K]	298	-	298.15	273-304	198-216
Referencia	[147]	[148]	HSC 6	[149]	HSC 6

Las ecuaciones de estado (EoS) son utilizadas para predecir propiedades de elementos, compuestos o mezclas específicas en condiciones definidas y son válidas bajo esas restricciones.

Las EoS cúbicas y no cúbicas, suelen estar disponibles en la mayoría de los programas comerciales. Para determinar las propiedades del CO₂ supercrítico y subcrítico, algunas de las EoS empleadas son la de Redliche-Kwonge (RK), RedlicheKwongeSoave (SRK), Peng Robinson (PR), Patel-Teja (PT), BenedicteWebbeRubineStarling (BWRS), entre otras.

Una de las primeras modificaciones a la EoS de van der Waals, fue la EoS RK, que mejoró los cálculos de atracción intermolecular, la cual es más confiable a presiones por debajo del punto crítico del CO₂. La modificación de SRK a la EoS RK original introdujo una función dependiente de la temperatura, que mejoró significativamente la interacción líquido-vapor, expandiendo las condiciones de la ecuación [150]. La EoS PR se desarrolló en base a la de RK para mejorar la precisión cerca del punto crítico y el rendimiento de los sistemas de dos fases. La EoS PR se usa típicamente para procesos de hidrocarburos dentro de la industria del petróleo y el gas [150]. Estas ecuaciones se muestran en la Tabla 16, [151].

Tabla 16.- Ecuaciones de estado (EoS)

EOS	Función	Coefficientes
RK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$	$a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / P_c$ $b = 0.08664RT_c / P_c$
SRK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$	$a = 0.42748R^2T_c^2\alpha(T) / P_c$ $b = 0.08664RT_c / P_c$ $\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_R^{0.5})\right]^2 T_R = \frac{T}{T_c}$ $m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$	$a = 0.45724R^2T_c^2\alpha(T) / P_c$ $b = 0.07780RT_c / P_c$ $\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_R^{0.5})\right]^2 T_R = \frac{T}{T_c}$ $m = 0.3746 + 1.5423\omega - 0.26996\omega^2$

El comportamiento del CO₂ cercano a las condiciones supercríticas es muy sensible a los cambios de presión y temperatura. La densidad es elevada, respecto a la densidad de líquido, cerca del punto crítico, por lo tanto, el trabajo de compresión se reduce considerablemente. En la Figura 39 se muestra el comportamiento del CO₂ en función de la presión y la temperatura, se observa que las pendientes de las isobaras son bajas, lo cual se traduce directamente en un proceso de compresión en el que se reduce la energía suministrada para elevar la energía al fluido mientras se tiene un ligero aumento en la temperatura de éste. Esto es análogo a la compresión de gas en condiciones subcríticas, en la que se puede lograr una alta eficiencia de compresión mediante el enfriamiento intermedio del gas durante el proceso de compresión para reducir la temperatura del gas. Al reducir la cantidad de energía requerida para aumentar la presión del sCO₂, la cantidad de trabajo que ingresa al ciclo se reduce significativamente en comparación con el trabajo extraído del ciclo.

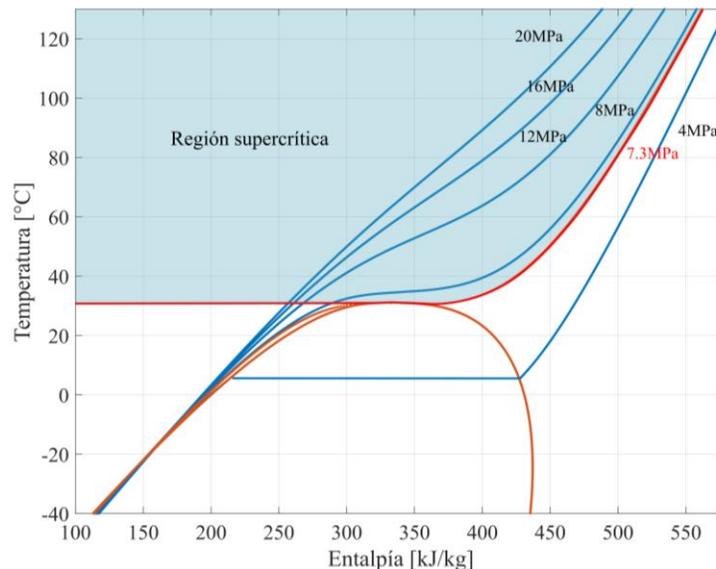


Figura 39.- Diagrama Temperatura-entalpía del CO₂. Elaboración propia con datos del NIST.

La pendiente de las isobaras también se puede asociar a la capacidad calorífica del CO₂ y se puede utilizar para demostrar la capacidad térmica que tiene el fluido para aumentar la energía sin aumentar la temperatura. A lo largo de una isobara, la derivada de la entalpía con respecto a la temperatura es la definición del calor específico isobárico.

$$C_p = \left. \frac{\delta h}{\delta T} \right|_p \quad (73)$$

Por lo tanto, la región cercana al punto crítico con isobaras de baja pendiente indica valores altos de calor específico local al punto crítico, como se muestra en la Figura 40.

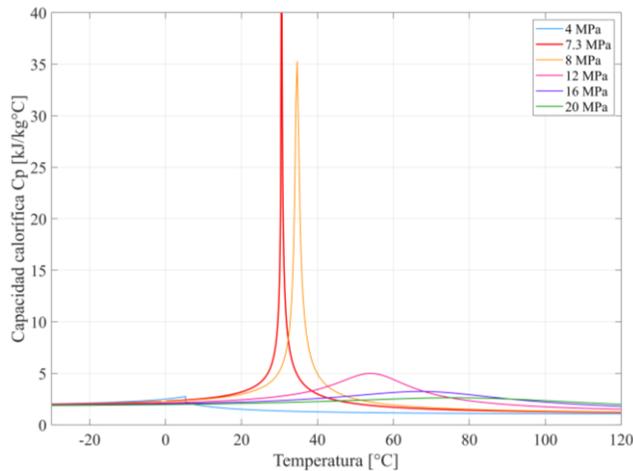


Figura 40.- Capacidad calorífica del CO₂ en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del NIST.

Las turbinas de gas al ser máquinas volumétricas, es importante conocer el comportamiento de la densidad del fluido de trabajo, a mayor densidad mayor flujo másico. En este caso, la densidad del CO₂ cercano al punto crítico es mayor que la de líquido (ver Figura 41). Al tener una densidad elevada la cantidad de aire que puede ingresar al compresor es mayor, y por ende se pueden alcanzar eficiencias elevadas respecto al ciclo subcrítico. Esta es una de las razones por las cuales se busca que el ciclo de turbina de gas opere a condiciones lo más cercanas posible al punto crítico.

Otra propiedad física importante es la viscosidad, entre menor sea, menor es el trabajo de compresión. En la Figura 42 se muestra el comportamiento de la viscosidad del CO₂ en función de la temperatura y presión. Se muestra que en condiciones supercríticas su viscosidad es mucho menor que en condiciones subcríticas. Esto favorece el empleo del sCO₂ como fluido de trabajo en un sistema de potencia de concentración solar, en el que se requiere incrementar la eficiencia del ciclo para lograr precios competitivos con otras tecnologías.

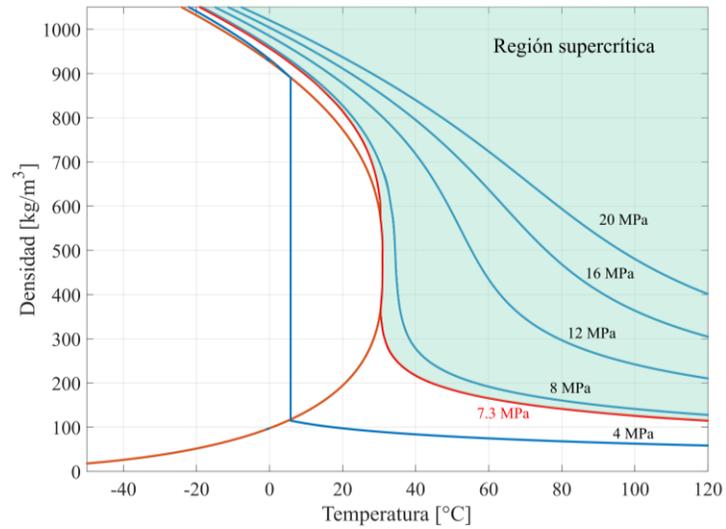


Figura 41.- Densidad del CO₂ en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.

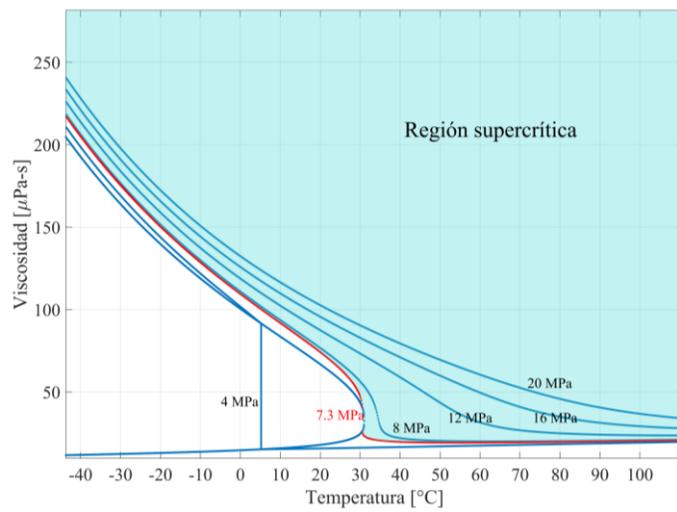


Figura 42.- Viscosidad del CO₂ en función de la temperatura y presión. Elaboración propia con datos del NIST.

Capítulo 6. Metodología

6.1 Almacenamiento

6.1.1 Materiales

En este trabajo se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica de los sistemas reactivos que se han hecho en el mundo en este tema. Estos se evaluaron primero de forma teórica con el uso del programa HSC Chemistry, para obtener sus propiedades termodinámicas como: energía libre de Gibbs, entalpía de reacción, temperatura de inversión, sus curvas de equilibrio, potencial químico, entre otras. De este primer análisis se seleccionaron compuestos que cumplieran con los criterios: disponibilidad, temperatura de inversión de entre 850-1100°C y una elevada densidad de almacenamiento, > 1000 kJ/kg que es superior al de sales fundidas [131]. Posteriormente, se hizo una evaluación experimental rápida con el equipo de análisis térmico (TGA/DSC), para evaluar la estabilidad de los materiales, su tasa de reacción y sus temperaturas de disociación y recombinación en pocos ciclos. A partir de ello, los materiales que cumplieran con estos criterios para ser empleados en sistemas de generación de energía con torre central solar se jerarquizaron en un banco de materiales. De estos, se seleccionaron los dos mejores para realizar su análisis detallado. La caracterización de los materiales se realizó en el laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM-I, que cuenta con un equipo de análisis térmico y calorimetría (TGA/DSC), también con equipos que cuenta la UAM-I, como es difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS). De esos análisis se obtuvo la cinética química, la reactividad del material, la existencia de polimorfismos, los efectos de sinterización y aglomeración de los materiales obtenidos y los efectos difusivos iónicos. Son elementos necesarios para definir que tan bien se va a comportar un material cuando se trabaja masivamente en un receptor solar. En aras de mitigar estos fenómenos, se pueden utilizar espaciadores químicos o soportes. En la Figura 43 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento descrito anteriormente.

En la Tabla 17 se muestran las mezclas propuestas, cada porcentaje es en proporción másica. La selección de los materiales para ser mezclados con el carbonato de estroncio fue con base a lo reportado en la literatura y lo observado en sus propiedades termodinámicas previamente analizadas de forma teórica. Todas las mezclas propuestas no han sido reportadas. Se utilizan materiales comerciales proporcionados por la marca Sigma Aldrich, los cuales son: SrCO₃ CAS 1633-05-2, CuO CAS 1317-38-0, CaCO₃ CAS 471-34-1, Li₂CO₃ CAS 554-13-2, BaCO₃ CAS, ZnO CAS 1314-13-2, CeO₂ CAS 1306-38-3, y SnO₂ CAS 18282-10-5. La metodología de la mezcla se llevó a cabo como se muestra en la Figura 44, que es mezclas por método cerámico de estado sólido. Se prepararon de manera que inicialmente no se formará un compuesto. Se mezclaron de forma física y tuvieron un pretratamiento a 500°C durante 5 horas para tener una mezcla más homogénea de acuerdo con las proporciones de mezclas mostradas en la Tabla 17. Se evaluaron para determinar cuál de estas tiene mejor comportamiento con la mayor conversión efectiva en n - ciclos. Para cada una de las mezclas se presenta el CO₂ que puede absorber teóricamente, que se obtiene del balance estequiométrico para cada una de las reacciones propuestas.

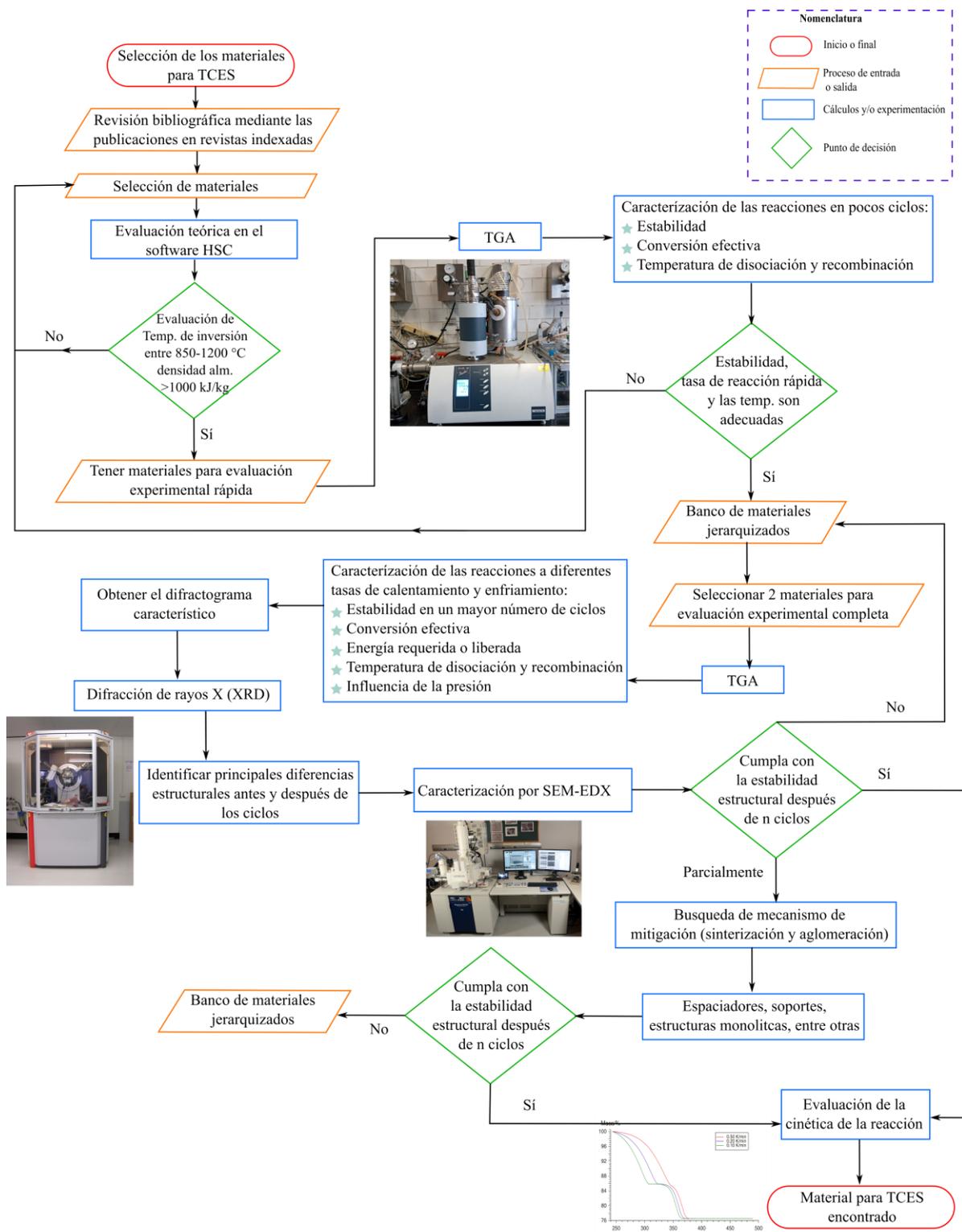


Figura 43.- Diagrama de flujo para la selección del material para almacenamiento de energía termoquímica (TCES, por sus siglas en inglés). Elaboración propia.

Tabla 17.- Mezclas propuestas en diferentes proporciones másicas

Nomenclatura	Composición (wt %)								CO ₂ teórico absorbido wt%
	SrCO ₃	CuO	CaCO ₃	Li ₂ CO ₃	BaCO ₃	ZnO	CeO ₂	SnO ₂	
SrCO ₃	100	-	-	-	-	-	-	-	29.80
CaCO ₃	100	-	-	-	-	-	-	-	44.00
CuO ₂	100	-	-	-	-	-	-	-	10.05
SrCu5	95	5	-	-	-	-	-	-	28.31
SrCu10	90	10	-	-	-	-	-	-	26.82
SrCu20	80	20	-	-	-	-	-	-	23.84
SrCu30	70	30	-	-	-	-	-	-	20.86
SrCa5	95	-	5	-	-	-	-	-	30.51
SrCa10	90	-	10	-	-	-	-	-	31.22
SrCa20	80	-	20	-	-	-	-	-	32.64
SrLi20	80	-	-	20	-	-	-	-	35.75
SrBa15	85	-	-	-	15	-	-	-	23.84
SrZn20	80	-	-	-	-	20	-	-	23.84
SrCe20	80	-	-	-	-	-	20	-	23.84
SrSnO20	80	-	-	-	-	-	-	20	23.84
SrSnO15	85	-	-	-	-	-	-	15	25.33
SrSnO10	90	-	-	-	-	-	-	10	26.82



Figura 44.- Metodología de preparación de las mezclas. Elaboración propia.

6.1.2 Método

Los experimentos se realizaron en un analizador termogravimétrico (TGA) combinado con calorimetría diferencial de barrido (DSC), se cuenta con el STA 449 F3 Jupiter de NETZSCH. Este analizador cuenta con una balanza altamente sensible ($<0,1 \mu\text{m}$) y un horno de carburo de silicio capaz de funcionar a temperaturas de hasta $1,500 \text{ }^\circ\text{C}$. En cada experimento se utilizó una masa de muestra de $26.5 \pm 5 \text{ mg}$ y con crisoles de platino.

Primero se determinó la influencia de los gases inertes en la cinética de la reacción de uno de los compuestos base y con los resultados obtenidos seleccionar el gas de arrastre a utilizar en todos los experimentos.

Para los procesos de calcinación, se mantuvo una atmósfera controlada de gas inerte/gas protector con un caudal de 30/10 ml/min. Para la carbonatación se llevó a cabo en una atmósfera de CO₂/gas protector con un caudal de 30/10 ml/min. El gas protector normalmente es el mismo que se utiliza como gas inerte en cada experimento, sirve para proteger la electrónica del equipo y evitar que lleguen residuos de las reacciones. El protocolo experimental comenzó con una etapa de calcinación inicial, en la que la muestra se calentó a una velocidad de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura en

la que se obtenga una calcinación completa (T_{Cal}). Posteriormente, la temperatura se redujo con la misma tasa (30 °C/min), ésta depende del material y se varió para obtener una mayor tasa de conversión (ver Figura 45 y Tabla 18), una vez establecida esta temperatura (T_{Carb}), se dejó en isoterma durante 5 minutos bajo atmósfera de CO_2 /gas inerte, este proceso se repitió para evaluar N número de ciclos, según se haya requerido para cada compuesto. Cabe señalar que los caudales propuestos son propuestos a partir de lo reportado en la literatura y que no requiere de flujos muy elevados.

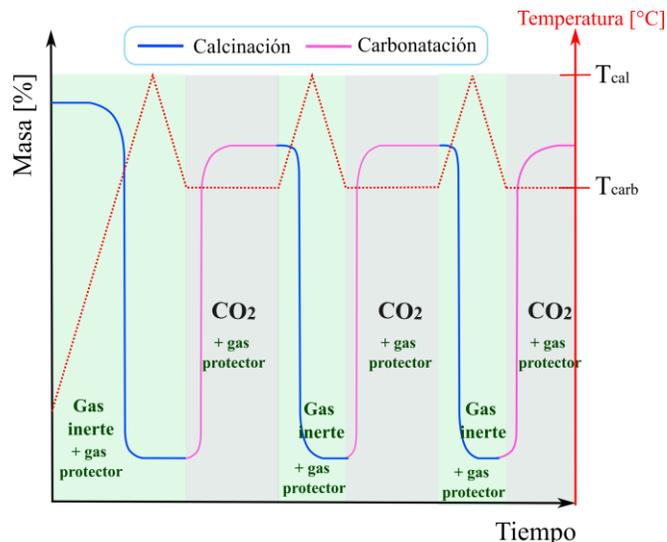


Figura 45.- Diagrama esquemático experimental para el TGA. Elaboración propia.

Tabla 18.- Programa experimental propuesto para evaluar las mezclas. Elaboración propia.

	Temp. [°C]	Tasa de calentamiento [K/min]	Tiempo de isoterma [min]	Flujo purga 1 [ml/min] He, Ar, N ₂	Flujo purga 2 [ml/min] CO ₂	Flujo protector [ml/min] He, Ar, N ₂
Inicial	25	30		30	0	10
Dinámica	1200	30		30	0	10
Dinámica	800: A:1050	30		30	0	10
Isoterma	800: A:1050		5	0	30	10

El proceso se repite N ciclos

Finalmente, se realizó un análisis comparativo de los resultados obtenidos con el compuesto puro ($SrCO_3$) y el compuesto que haya presentado el mejor desempeño, y demostrar la mejora en la conversión efectiva en N ciclos de calcinación-carbonatación.

6.1.2.1 Experimentos a presiones subatmosféricas

Se realizaron experimentos a presiones subatmosféricas para reducir la temperatura de operación de los materiales y con ello poder reducir aún más los efectos de sinterización y aglomeración en cada paso de ciclo. Este análisis solo se realizó para la mezcla que presentó el mejor desempeño en los experimentos previos a condiciones atmosféricas.

Para realizar estos experimentos se utilizó una termobalanza construida por el grupo de trabajo de Reactividad de Sólidos del Dr. Pedro E. Sánchez Jiménez en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Estos experimentos se hicieron durante una estancia de investigación de 3 meses.

El equipo se muestra en la Figura 46, el cual cuenta con una micro balanza de alta sensibilidad, un reactor y una bomba de vacío, conectados a un manómetro para monitorear la presión de los gases dentro del sistema, la cual se controla con una válvula de aguja de baja presión conectadas entre la

bomba de vacío y la termobalanza. Se utilizaron rotámetros para controlar los flujos de gases, en este caso se utiliza CO₂. En el artículo de B. Sarrión et. al. (2021) [152] se puede consultar mayor información de este equipo.

Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones isotérmicas para ambas etapas, calcinación y carbonatación, utilizando un método de cambio de presión en un circuito cerrado. En la primera etapa, el sistema se estabilizó a una presión absoluta de CO₂ de 0.1 bar con la ayuda de una bomba de vacío (ver Figura 46). Posteriormente, se incrementó la temperatura con una tasa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura en la que se calcinara el material, una vez que se estableció esta temperatura, se dejaba en isoterma para completar el proceso y se tomó el tiempo que tardaba en terminar la reacción. Luego, se desconectó la bomba de vacío y se incrementó la presión de CO₂ a una presión atmosférica del sitio (150 msnm, ~ 1 bar) para proceder con la carbonatación, como se mencionó a la misma temperatura de calcinación encontrada. Se mantuvo esta presión durante el tiempo necesario en el que se terminará la reacción. Este proceso de calcinación y carbonatación se repitió en etapas sucesivas. En cada experimento, se utilizó una cantidad de muestra de 40 mg.

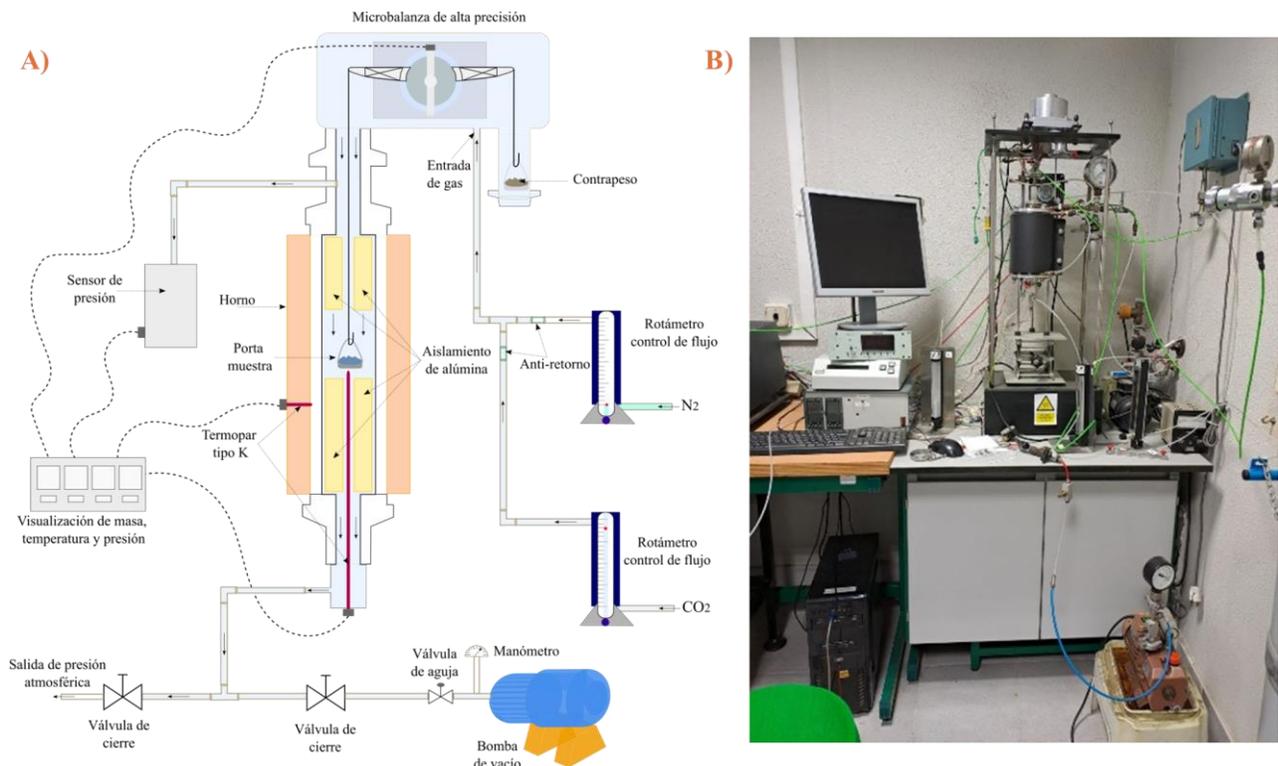


Figura 46.- Termobalanza del ICMS, A) diagrama esquemático, adaptado de [152]; B) fotografía del equipo utilizado.

6.1.2.2 Conversión efectiva y densidad de energía

La conversión efectiva se calculó como se muestra en la Ec. (74), que es la relación entre la masa de SrO convertida en SrCO₃ (m_{Carb} , la masa de la muestra en el n -ésimo ciclo) y la masa total de la muestra m_i (incluidos los sólidos inertes presentes en la muestra) antes de la carbonatación. Por tanto, $m_{Carb} - m_i$ es la absorción de CO₂ durante la carbonatación (m_{CO_2}), y MM_{SrO} y MM_{CO_2} son la masa molecular de SrO y CO₂, respectivamente [153].

$$X_{\text{eff}} = \left(\frac{m_{\text{Carb}} - m_i}{m_i} \right)_N \left(\frac{MM_{\text{SrO}}}{MM_{\text{CO}_2}} \right) \quad (74)$$

Es importante señalar que, en el caso de los compuestos puros, solo se calcula la conversión (X), ya que no se emplean aditivos. En contraste, para las mezclas, el valor máximo de conversión es inferior a 1 debido a la presencia del aditivo que se está incorporando.

Para el cálculo de la densidad de energía se determinó con la ecuación siguiente:

$$D_m = \left(\frac{m_{\text{CO}_2}}{m_i} \right)_N \Delta H_R \quad (75)$$

Donde ΔH_R es la entalpía de reacción, kJ/kg CO₂ (5,318.18 kJ/kg) y m_{CO_2} es $m_{\text{carb}} - m_i$.

Para calcular la densidad de almacenamiento volumétrica, GJ/m³, la Ec. (75) se multiplicó por la densidad de óxido que se está carbonatando, en este caso el óxido de estroncio, dando lugar a la siguiente ecuación:

$$D_v = D_m \times \rho \quad (76)$$

6.1.2.3 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

Las estructuras cristalinas se investigaron mediante difracción de rayos X en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu K α . Los datos se midieron de 15° a 80° en 2 θ con un tamaño de paso de 0.020414, durante 38.4 s por punto.

Se realizó difracción de rayos X a las mezclas que presentaron un mejor desempeño comparado con el compuesto puro. Para poder determinar su composición e identificar los cambios en las estructuras cristalinas por etapa de reacción, como se muestra en la Figura 47. Primero se realizó la etapa de calcinación y se envió a rayos X; en segundo lugar, se realizó la calcinación y la carbonatación y se envió a rayos X. Y así sucesivamente para comparar cada etapa de al menos los primeros cinco ciclos, con un total de 11 difractogramas.

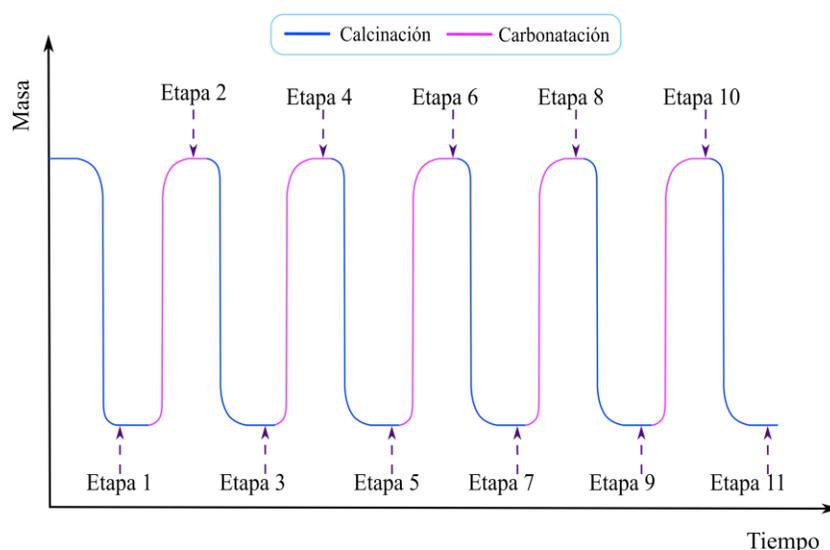


Figura 47.- Evaluación de la mejor mezcla por etapas

6.1.2.4 Caracterización estructural por Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la estructura morfológica y microestructural de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los datos se obtuvieron utilizando un microscopio JEOL JSM 7600F, equipado con cañón de emisión de campo y sistema de análisis elemental EDS. Operado a un voltaje de aceleración de 15 kV. Antes del análisis, las muestras en forma de polvo se depositaron sobre una cinta de carbono adherida a un soporte de aluminio y se recubrieron con una capa de oro conductor de ~ 20 nm de espesor (ver Figura 48) para mejorar la conductividad y la calidad de las imágenes.

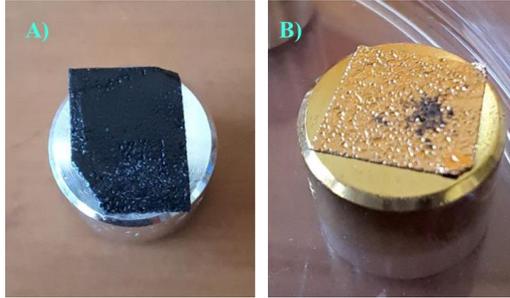


Figura 48.- Preparación de la muestra para análisis de SEM; A) porta muestras con la cinta de carbono; B) muestra recubierta en oro.

6.1.2.5 Cinética

En el laboratorio de termoquímica solar (LTQS) de la UAM-I se cuenta con un TGA marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter, con este equipo se realizaron los experimentos a diferentes tasas de calentamiento, para poder obtener la cinética de los materiales, se evaluaron a velocidades de 5, 10, 20, 30 y 40 K/min.

Se obtuvo la cinética de los compuestos puros y la de las dos mejores mezclas, en la reacción endotérmica. Por el tipo de materiales que se utilizaron se evaluó la cinética con el modelo de Friedman. Este es un modelo isoconvensional diferencial que ajusta los datos de conversión en función del tiempo, la temperatura y el grado de conversión, siendo una variante del modelo de Arrhenius. La ventaja del modelo de Friedman es que permite observar gráficamente cómo varía la pendiente en cada grado de conversión a distintas velocidades de calentamiento, mientras que en el modelo de Arrhenius solo se puede obtener un valor de E_a para el conjunto de puntos experimentales. El modelo de Friedman está definido por la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a(\alpha)}{RT}\right) \quad (77)$$

Derivando y luego aplicando el logaritmo la ecuación queda:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha) f(\alpha)] - \frac{E_a(\alpha)}{R} \frac{1}{T} \quad (78)$$

Donde: α es el grado de reacción y está dada por la diferencia de masa $m_t - m_0$ dividida por $m_f - m_0$, donde m_0 , m_f y m_t son la masa inicial, final y a un tiempo t , respectivamente. A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia; E_a es la energía de activación [kJ/mol]; R es la constante de los gases = 8,3145 [kJ/mol K]; y T es la temperatura absoluta, K.

Si se toman puntos con el mismo grado de conversión (puntos isoconversionales) de experimentos realizados bajo distintas condiciones de temperatura, los valores de $\ln[A(\alpha)f(\alpha)]$ serán idénticos para todos ellos. Como resultado, la ecuación (78) se representará como una línea recta ($y=b+ax$). Donde $y= \ln(da/dt)$, $b= \ln[A(\alpha)f(\alpha)]$, $a=Ea/R$ y $x=-1/T$. La gráfica de Friedman $y(x)$ presenta un conjunto de líneas rectas correspondientes a diferentes valores de α . Para cada α , la energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente, mientras que el factor pre-exponencial se obtiene de la intersección, utilizando una función $f(\alpha)$ conocida o asumida.

6.2 Campo solar y ciclo de potencia

Una planta de torre central en su diseño es fundamental que pueda capturar la mayor cantidad de energía proveniente del sol y pueda transformarla en calor útil que logre aprovecharse. Como se vio en el capítulo 1 en la Figura 10, México tiene un gran potencial en la zona norte del país y por ello se realizaron las simulaciones en el estado de Sonora en el municipio de Agua Prieta. Los datos de irradiancia solar promedio mensual y temperatura promedio mensual del sitio se obtuvieron de la plataforma de la NASA, y que son datos de entrada para el software SAM. Con estos datos el programa puede estimar la cantidad de energía solar concentrada que se puede obtener, las dimensiones de los heliostatos y el número de estos, que se requieren, así como la altura de la torre central.

Para poder realizar las simulaciones de la sección del campo solar se requirió determinar la potencia y parámetros a evaluar. Realizando una revisión bibliográfica de los arreglos propuestos por diversos autores utilizando sCO₂ con un ciclo Brayton se seleccionó el que presentó el mejor desempeño para reproducirlo y ser comparado con un ciclo convencional (Rankine). En el **Apéndice B** en la **Tabla 28** se muestran los arreglos más destacados de la revisión desde el año 2004 al 2021, fecha en la que se decidió seleccionar el mejor arreglo. R Chen et. al. (2021) [50] analizan seis diferentes arreglos donde destaca el ciclo Brayton con recompresión e inter-enfriamiento parcial, como se muestra en la Figura 49, alcanzando una eficiencia global de entre 43 a 53%. Se toman los datos reportados en este artículo para reproducirlo. Los parámetros utilizados, para su simulación en Excel con las propiedades del dióxido de carbono provenientes del software REFPROP del NIST, son los que se muestran en la Tabla 19. La potencia de 10 MW_e es la misma que se empleó para diseñar la sección del campo solar en el software SAM.

Cabe resaltar que no se buscó optimizar las secciones de campo solar y ciclo de potencia. Con ayuda del programa SAM se obtuvo un acercamiento en la cantidad de energía que se puede recuperar en un receptor tipo externo, así como el número de heliostatos que se requieren, de acuerdo a la irradiancia promedio del sitio. Estos parámetros son los que se utilizaron para comparar de forma global un sistema convencional con sales fundidas y uno con almacenamiento termoquímico. Hay que recordar que la parte medular de este trabajo es la sección de almacenamiento. Por lo tanto, para la sección de campo solar se sigue la metodología planteada por los autores y una vez que se corroboran los resultados se pudo determinar la cantidad de energía que se requiere almacenar para satisfacer 10 MW_e con el arreglo propuesto.

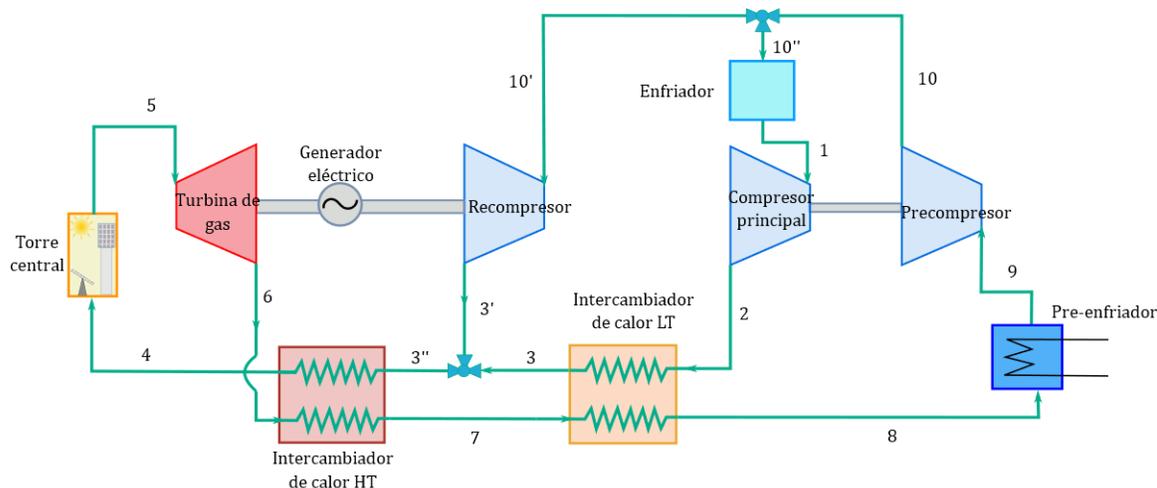


Figura 49.- Ciclo Brayton sCO₂ con enfriamiento parcial (PC). Adaptado de [50].

Tabla 19.- Parámetros para realizar la simulación del ciclo Brayton utilizando sCO₂ como fluido de trabajo. Tomado de [50].

Parámetro	Valor	Nota
Potencia eléctrica neta [MWe]	10	Capacidad representativa del sistema considerada por NREL para su uso en CSP [154]
Presión mínima del ciclo [bar]	78	Cercana a la presión crítica del CO ₂ [155]
Presión máxima del ciclo [bar]	250	Tubería disponible y económica [155]
Temperatura del aire a la entrada [°C]	20	Temperatura de aire de diseño recomendada para enfriamiento seco directo [156,157]
DPS [°C]	700	Temperatura de diseño del DPS de entrada recomendada en Ref. [155]
Temperatura a la entrada de la turbina TET [°C]	680	Diferencia de 20 °C con la temperatura de entrada del DPS [155]
Eficiencia de la turbina [%]	93	Proyección de la eficiencia de turbinas de flujo radial de tamaño comercial y maduras
Eficiencia del compresor [%]	89	Resultado de un test de laboratorio
Eficiencia del recuperador PCHE [%]	95	Valor común en la literatura [158]
Recompresión fracción de flujo	0.35	Valor reportado en el artículo [50]
Presión intermedia para expansión dividida [bar]	99	La presión de salida de la turbina dividida en el ciclo de expansión dividido [50]

6.3 Integración del sistema

Una vez realizadas las simulaciones de los sistemas de manera independiente, se evaluó el sistema integrado en condiciones estacionarias. El objetivo fue estimar el flujo de material necesario para alcanzar la temperatura deseada a la entrada de la turbina de gas, considerando un almacenamiento de 12 horas para asegurar el funcionamiento del sistema durante períodos sin recurso solar.

Para el sistema convencional, los resultados de la integración del sistema de potencia, que incluye el campo solar y el almacenamiento con sales fundidas, se obtuvieron directamente del programa SAM, que proporciona los datos ya integrados. En el caso del sistema propuesto con sCO₂ y almacenamiento termoquímico, se utilizaron como base los resultados del sistema convencional, incluyendo las dimensiones y el número de heliostatos, el tamaño de la torre y el perfil de potencia eléctrica del ciclo. El análisis se realizó para un día promedio anual.

Al utilizar los datos de irradiancia promedio diaria anual del municipio de Agua Prieta, se pudo estimar la potencia térmica que incide en el campo de heliostatos (Q_H), como se muestra en la Ecuación (79). Esta potencia depende del número y las dimensiones de los heliostatos. Como primera iteración, se utilizaron los parámetros obtenidos en el caso convencional. Sin embargo, la potencia

que llega al receptor en la torre central no es la misma, y de acuerdo con las simulaciones del programa SAM, la eficiencia de conversión es aproximadamente del 52.96%. Por lo tanto, la potencia térmica disponible en el receptor (Q_R) para interactuar con el sistema de almacenamiento termoquímico se calcula multiplicando esta potencia por la eficiencia de conversión, como se detalla en la Ecuación (80).

$$\dot{Q}_H = A_H \times N_{H, inicial} \times DNI \quad [=] \quad MW_{th} \quad (79)$$

$$\dot{Q}_R = \dot{Q}_H \times \eta \quad (80)$$

Para poder estimar la potencia incidente en el receptor se requiere conocer la potencia térmica que requiere el ciclo de potencia con sCO₂ a una potencia nominal de 10 MWe. Conocida esta potencia durante un día promedio anual, se obtuvo el flujo másico que se puede ingresar al sistema para que se lleve a cabo la reacción endotérmica (ver **Figura 118A del Apéndice F**). En este caso se usó la mezcla que presentó el mejor desempeño, esta ingresa a temperatura ambiente y hasta la temperatura que se requiere para que se disocie. También se tomó en cuenta la entalpía de reacción de la mezcla y el calor específico promedio (calor sensible), por lo tanto, el flujo se calculó con la Ec. (81), considerando inicialmente el número de helióstatos del caso convencional para obtener la potencia requerida en el receptor (Q_R) con la ecuación (80).

$$\dot{m}_{reac,endo} = \frac{\dot{Q}_R}{Cp(T_{reac} - T_{amb}) + \Delta h_{reac}} \quad (81)$$

Para la parte de reactor exotérmico, que une la sección de almacenamiento con el ciclo de potencia (ver **Figura 118B del Apéndice F**), con la potencia térmica que requiere el ciclo de potencia y la densidad de almacenamiento del material seleccionado, se estimó el flujo másico de reacción exotérmica de la siguiente manera:

$$\dot{m}_{reac,exo} = \frac{\dot{Q}_{sCO_2}}{D_m} \quad (82)$$

Conocidos ambos flujos, endotérmico y exotérmico, se compararon para ver si se podía satisfacer la demanda de potencia eléctrica en un día promedio anual. En caso contrario, se dividió el flujo exotérmico entre el endotérmico (ver Ec. (83)), para obtener el factor “y” de incremento en el número de helióstatos, y así, obtener el número real de helióstatos que se requieren como se muestra en la Ecuación (84).

$$y = \frac{\dot{m}_{reac,exo}}{\dot{m}_{reac,endo}} \quad (83)$$

$$N_{H,real} = y \times N_{H,inicial} \quad (84)$$

Con el nuevo número de helióstatos se volvió a calcular la potencia incidente en el receptor, y así recalculó el flujo másico del reactor endotérmico. Se utilizan las ecuaciones de la (79) a la (81). En la **Figura 119 del Apéndice F** se muestra un diagrama de flujo de la metodología descrita, para una mayor claridad del procedimiento.

Con los resultados que se obtuvieron se compraron con el sistema convencional, y así vislumbrar las diferencias más importantes, y concluir cuál de los sistemas tiene el mejor desempeño.

Capítulo 7. Resultados

7.1 Conjunto de compuestos seleccionados para el estudio y su justificación termodinámica

Utilizando el programa HSC Chemistry 6, se llevó a cabo la caracterización termodinámica de una amplia gama de compuestos adecuados para diversas aplicaciones, en función de la temperatura de operación requerida. Este análisis permitió identificar la temperatura de inversión o temperatura de equilibrio, y la densidad de almacenamiento de energía de cada compuesto. En la Figura 50 se presentan los posibles medios de almacenamiento de energía, clasificados en baja, media y alta temperatura, destacando compuestos con temperaturas de inversión por debajo de los 1800 °C, conforme a los límites establecidos por la tecnología solar actual. Para la generación de potencia, los compuestos de alta temperatura son de particular interés. Con el fin de seleccionar los materiales más eficientes, se establecieron criterios específicos para la elección de los sistemas de almacenamiento de energía termoquímico (TCES).

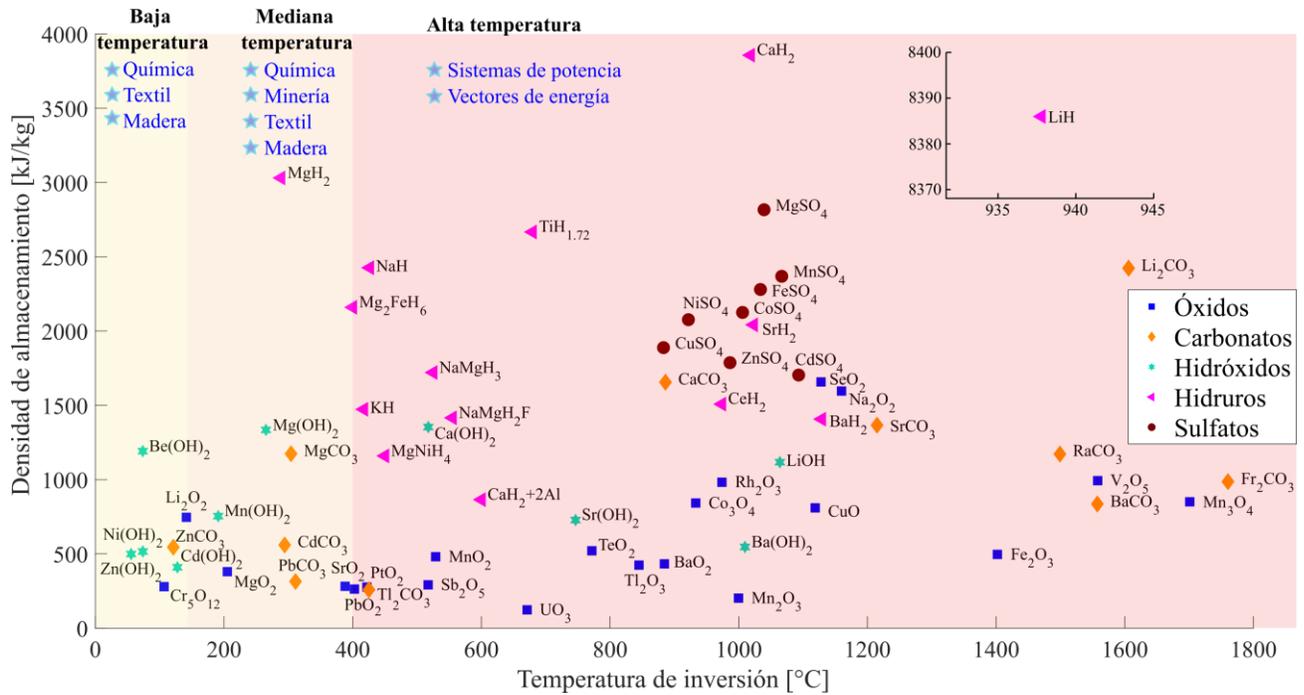


Figura 50.- Temperatura de inversión y densidad de almacenamiento de diversos compuestos.

Los materiales TCES deben poseer una alta entalpía de reacción, una cinética de reacción rápida, una conductividad térmica alta y una elevada conversión efectiva en n-ciclos. Además, los materiales TCES deben ser abundantes y económicos, sin reacciones secundarias y no tóxicos [159]. En la Figura 51 se muestran resumidas las características principales que deben tener los materiales TCES, las cuales sirven de punto de partida para la selección de los compuestos que tengan el mayor potencial para ser empleados en un sistema de torre central.

Las características de los materiales se clasificaron en relevancia crítica; alta; y media, siendo las de categoría crítica las más prioritarias. Este trabajo se centra en el uso de materiales TCES en una planta termosolar de torre central, siendo esta la aplicación, el primer criterio es la temperatura de descarga del material, que debe encontrarse dentro del intervalo operativo de la turbina de gas usando sCO₂ como fluido de trabajo, es decir, entre 750 y 950 °C [50],[46],[160]. El segundo criterio es la

densidad de almacenamiento de energía; una mayor capacidad de almacenamiento implica una menor cantidad de material necesario y un menor volumen, lo que reduce los costos de almacenamiento.

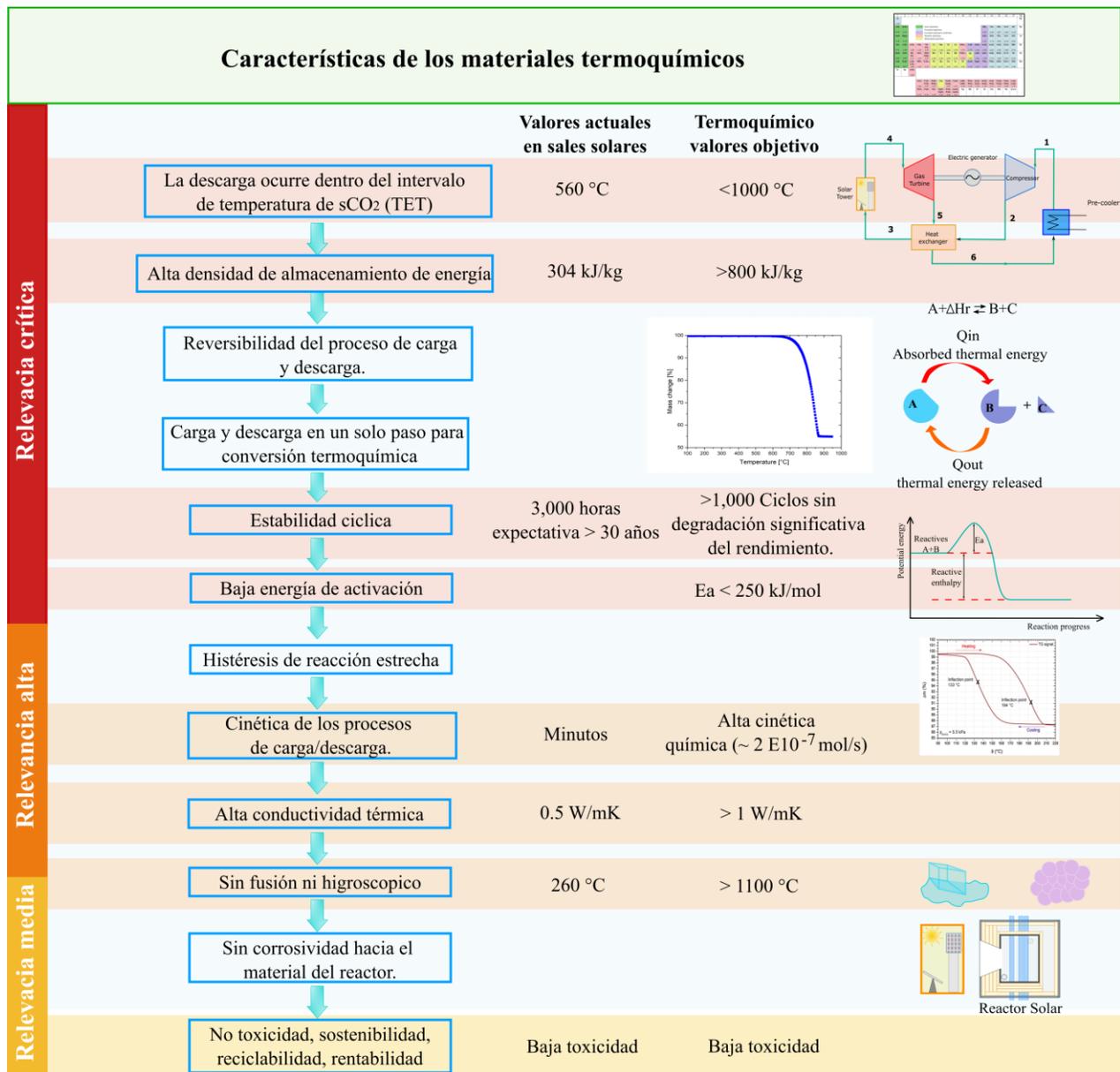


Figura 51.- Criterios de selección de los TCES. Elaboración propia.

Otro parámetro crítico es la reversibilidad de los ciclos. Es fundamental que los ciclos de carga y descarga se mantengan lo más estables posible a lo largo del tiempo. Una buena reactividad del material ayuda a retrasar el reemplazo y reduce los costos de operación y mantenimiento.

La energía de activación (E_a) es también un parámetro crucial. Esta se define como el incremento mínimo en la energía potencial de los reactivos necesario para que se produzca la transformación en productos. La energía de activación actúa como una barrera que debe ser superada para que ocurra la reacción [139].

La histéresis de la reacción debe ser mínima para reducir las pérdidas de energía durante los ciclos de carga y descarga. Además, se requiere una alta cinética de reacción para procesar la mayor cantidad de material en el tiempo disponible durante la exposición solar.

Aunque las reacciones endotérmicas suelen presentar una excelente conversión, las reacciones exotérmicas pueden ser incompletas debido a fenómenos superficiales e intersticiales que ocurren durante los ciclos, así como limitaciones en la transferencia de masa y energía. Por lo tanto, se busca que ambas reacciones, tanto endotérmicas como exotérmicas, presenten alta conversión en ambos sentidos.

Finalmente, una buena conductividad térmica es esencial para asegurar una adecuada transferencia de calor entre el material y el HTF, especialmente en sistemas que requieren intercambio rápido de energía (alta potencia).

Aplicando los criterios anteriores y con el análisis de las curvas de equilibrio y de función de Gibbs (ver **Apéndice C**), se seleccionaron el carbonato de calcio, carbonato de estroncio y óxido de cobre como materiales de estudio.

El carbonato de calcio ha sido ampliamente estudiado y se toma como material de referencia para corroborar que la metodología empleada sea correcta y que se obtienen los resultados reportados en la literatura, o en su defecto determinar las condiciones que afectan a los resultados. En la Figura 52A y A' se muestran las curvas de equilibrio y función de Gibbs para el CaCO_3 . En la Figura 52A' se observa un salto en la delta de entalpía y de entropía debido a que tiene un cambio de fase a ~ 1330 °C de fase sólida a líquida. Sin embargo, no afecta debido a que la temperatura de inversión está por debajo de esa temperatura ($T^*=886$ °C) y no se operará a más de 950 °C. Por lo tanto, se está dentro de los criterios de selección.

El carbonato de estroncio en las últimas décadas ha tomado relevancia, ya que tiene propiedades similares a las de carbonato de calcio. Figura 52B y B' se muestran de igual manera sus curvas de equilibrio y de función de Gibbs. En la Figura 52B' se observa un salto en la delta de entalpía y de entropía debido a que tiene un cambio de fase cristalino de γ a β , Ortorrómbico \leftrightarrow Hexagonal, de acuerdo con Earnest CM y Miller ET (2017) [161] este cambio ocurre a ~ 940 °C en una atmósfera inerte de Ar, que coincide con las curvas en las que se aprecia ese pequeño salto a una temperatura ~ 950 °C. Posteriormente se observa otro cambio importante de entalpía y entropía, pero ya no tiene un significado físico pues después de 1400 °C son datos extrapolados por el software HSC Chemistry. Con este material también se puede apreciar que su temperatura de inversión es mayor a la del CaCO_3 , ($T^*=1200$ °C), lo que da oportunidad a recuperar la energía almacenada a una temperatura mayor y obtener una mayor eficiencia en el ciclo de potencia. Por lo tanto, este material también está dentro de los criterios de selección mencionados anteriormente, y que es en este trabajo el material base de las mezclas propuestas.

El óxido de cobre presenta una densidad de almacenamiento de energía elevada en comparación con otros óxidos siendo esta de 809 kJ/kg, si bien es menor a la que presentan los carbonatos de calcio y estroncio, puede ser interesante su estudio. Con este material en particular se debe operar a temperaturas menores a los 1200 °C, ya que como se observa en la Figura 52C' se tiene un cambio de fase de sólido a líquido, lo que puede hacer más complejo el sistema.

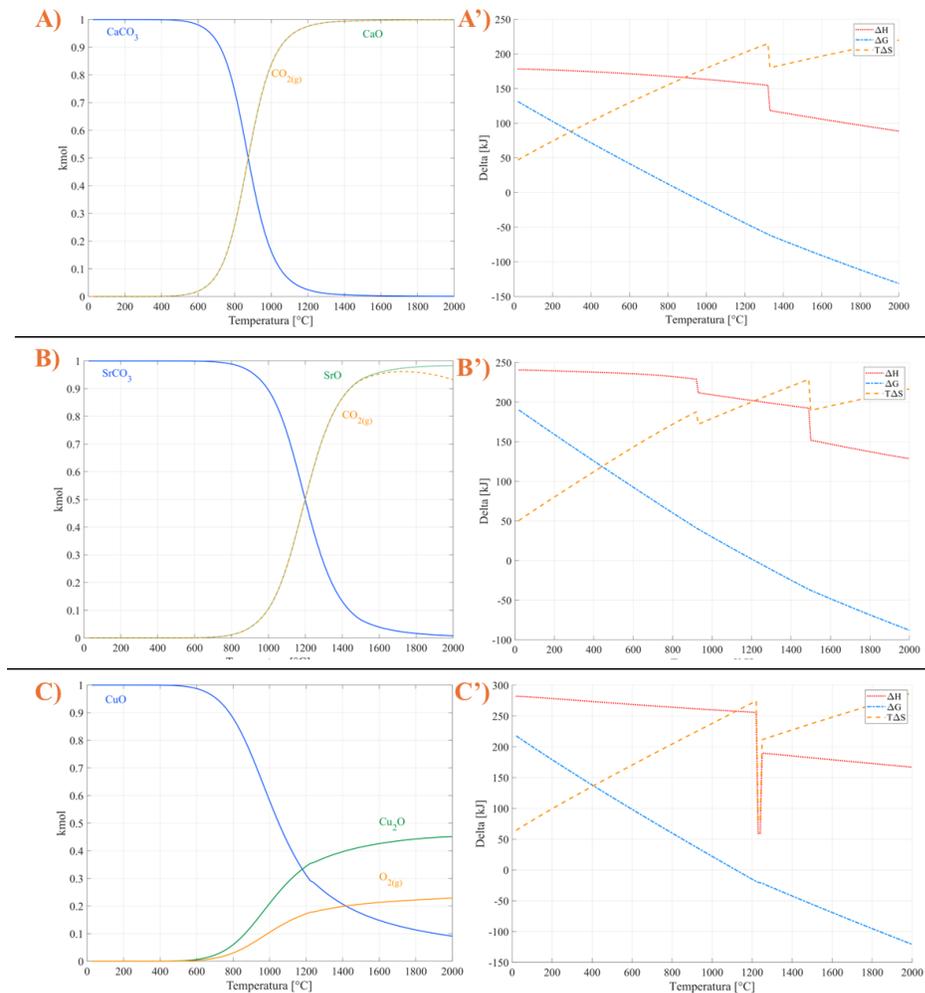


Figura 52.- Curvas de equilibrio y función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura; A y A': datos del CaCO_3 ; B y B' datos del SrCO_3 y C y C' datos de CuO . Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

Antes de realizar todos los experimentos correspondientes para cada una de las mezclas propuestas, se analizó uno de los factores que influyen en los resultados que arroja el TGA, que es la influencia del gas de arrastre. Se realizó la cinética de los materiales puros bajo una atmósfera de He, Ar y N_2 , para determinar el gas de arrastre a utilizar en este trabajo. En el **Apéndice D** se muestran los resultados obtenidos, utilizando el carbonato de calcio, que es un material ampliamente estudiado y que se puede corroborar con otros estudios los valores obtenidos. Se observó que el mejor gas de arrastre es el helio, sin embargo, para poder escalar este tipo de procesos se requiere tener menores costos de operación y mantenimiento. Si bien los valores cambian con respecto al argón y nitrógeno, son valores cercanos, con un 14% de variación promedio en los datos, y se puede utilizar cualquiera de estos. En este trabajo se optó por trabajar con argón derivado de que es más económica la carga de gas, el cual fue proveído por la empresa Criogas con un grado de pureza del 99.999% PurityPlus UAP 5.0.

Una vez definido el gas de arrastre, se realizó el análisis para el SrCO_3 y CuO . La metodología empleada es la que se presentó en la **Tabla 31 del Apéndice D**. En la Figura 53A se muestran los resultados de cinética obtenidos con el modelo de Arrhenius y se resumen en la Tabla 20. Se observa que el carbonato de estroncio muestra el mejor desempeño, ya que sus valores de energía de activación

son más bajos en comparación con los demás compuestos. Esto sugiere que el carbonato de estroncio tiene un gran potencial para lograr una alta tasa de recombinación.

En la Figura 53B se presenta el análisis de Friedman, que revela una tendencia similar: el SrCO₃ muestra el mejor desempeño. En la gráfica de Arrhenius, la pendiente permite calcular el valor promedio de *E_a* para cada tasa de calentamiento. Por otro lado, el análisis de Friedman ilustra cómo evoluciona la energía de activación a medida que avanza la reacción. Se observa que, durante toda la disociación del SrCO₃, los valores de energía de activación son consistentemente inferiores a los de los otros compuestos, seguido de cerca por el CaCO₃. Por lo tanto, se procederá a evaluar la ciclicidad de estos dos compuestos.

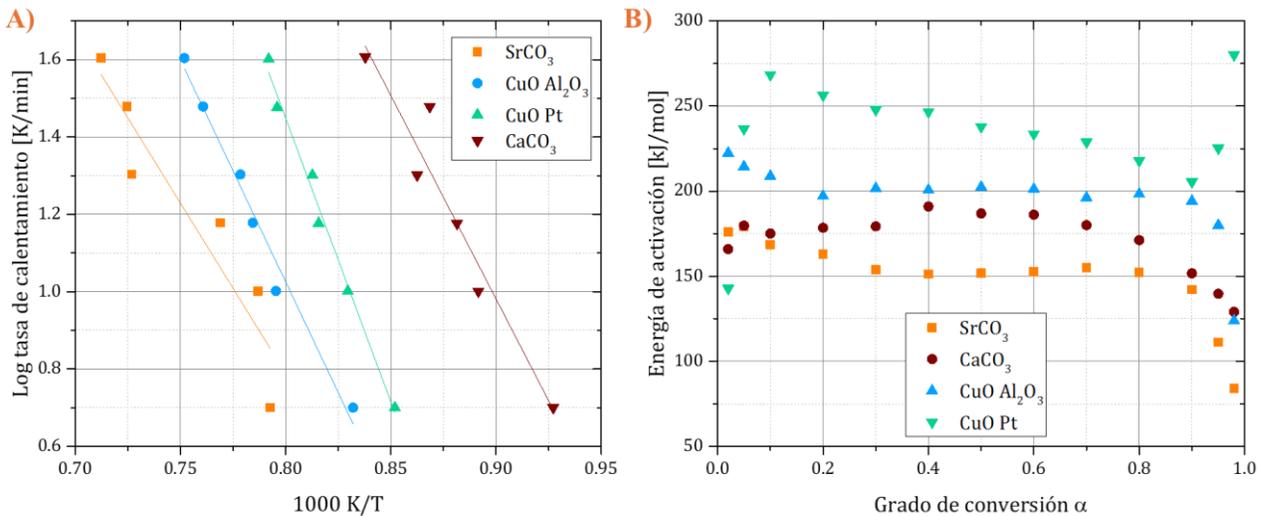


Figura 53.- Análisis del SrCO₃, CaCO₃ y CuO; A) Arrhenius; B) Friedman

Tabla 20.- Resumen de energías de activación por el método de Arrhenius para el SrCO₃, CaCO₃ y CuO.

Reacción	Gas	Crisol	E [kJ/mol]	+ -	E inf [kJ/mol]	E sup [kJ/mol]	log [A/s ⁻¹]	R ²
CaCO ₃	Argon	Al ₂ O ₃	184.03	25.44	158.59	209.47	6.28	0.9289
SrCO ₃			149.23	27.75	121.48	176.98	3.57	0.8786
CuO		Pt	200.18	13.71	186.47	213.89	6.07	0.9816
CuO		Pt	261.78	13.71	248.07	275.49	9.14	0.9891

7.2 Condiciones de operación adecuadas para maximizar la tasa de disociación y recombinación de los materiales propuestos

Una de las problemáticas del almacenamiento de energía termoquímica son las ineficiencias en los procesos de ciclicidad calcinación/carbonatación. Por lo tanto, se deben encontrar los parámetros de operación en los cuales se obtenga la mayor conversión efectiva posible y así recuperar una mayor cantidad de energía almacenada en el compuesto disociado. Para lograr este objetivo, se hizo la revisión bibliográfica de lo reportado en la literatura y de ahí partir con las temperaturas propuestas.

Con base en los resultados de la cinética de cada compuesto puro, se optó por una tasa de calentamiento y enfriamiento de 30 K/min para los experimentos posteriores. Esta elección se fundamenta en que no se observaron cambios significativos con tasas de calentamiento más lentas. Además, al utilizar una tasa relativamente rápida, se garantiza la integridad de los termogramas. De esta manera, se logra reducir el tiempo de experimentación sin comprometer la calidad de los datos obtenidos.

7.2.1 Carbonato de calcio

En la Figura 54 se muestra la variación de la temperatura de carbonatación para el carbonato de calcio, tomando una temperatura constante de disociación a 950 °C y se estableció un tiempo de 5 minutos en la isoterma de acuerdo con lo reportado en la literatura [162]. En cuanto a los flujos de los gases, para el proceso de calcinación se utilizaron 30 ml/min de Ar y 10 ml/min de Ar en el de protección. Para el proceso de carbonatación se utilizaron 30 ml/min de CO₂ como gas reactivo y 10 ml/min de Ar en el de protección. Se observa que en todos los casos la conversión efectiva disminuye en el segundo ciclo, pero a una temperatura de carbonatación de 800 °C se tiene una mejor estabilidad al no decrecer en gran medida como las demás temperaturas y que coincide con lo reportado por Pardo et. al [131]. Por lo tanto, se establece para ser utilizada en la evaluación de su ciclicidad.

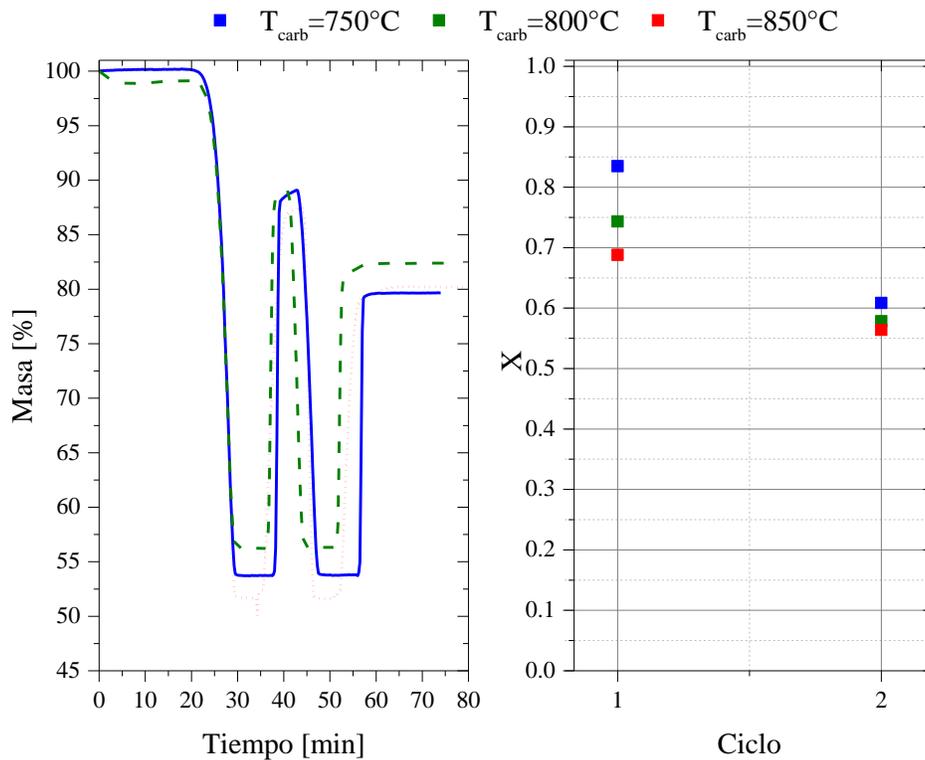


Figura 54.- Diferentes temperaturas de carbonatación para el carbonato de calcio, termograma y conversión efectiva.

Se realizó la programación de la experimentación para evaluar el CaCO₃ en 9 ciclos. En la Figura 55A se muestra el termograma de los resultados obtenidos y se observa como a cada paso de ciclo se va reduciendo la reactividad del material. En la Figura 55B se muestra la conversión efectiva y la densidad de almacenamiento de energía volumétrica. Se observa que en el primer ciclo solo se recombina el 72.98 % y éste va decreciendo al paso de los ciclos, teniendo en el último un 28.81 %. Lo cual coincide con lo que reportan otros autores [74,163]. En cuanto a su densidad de energía volumétrica, se observa que alcanza en el primer ciclo 7.75 GJ/m³, que con respecto a la máxima teórica de 10.61 GJ/m³ [164] es muy cercana. Sin embargo, va decreciendo hasta llegar a 3.06 GJ/m³.

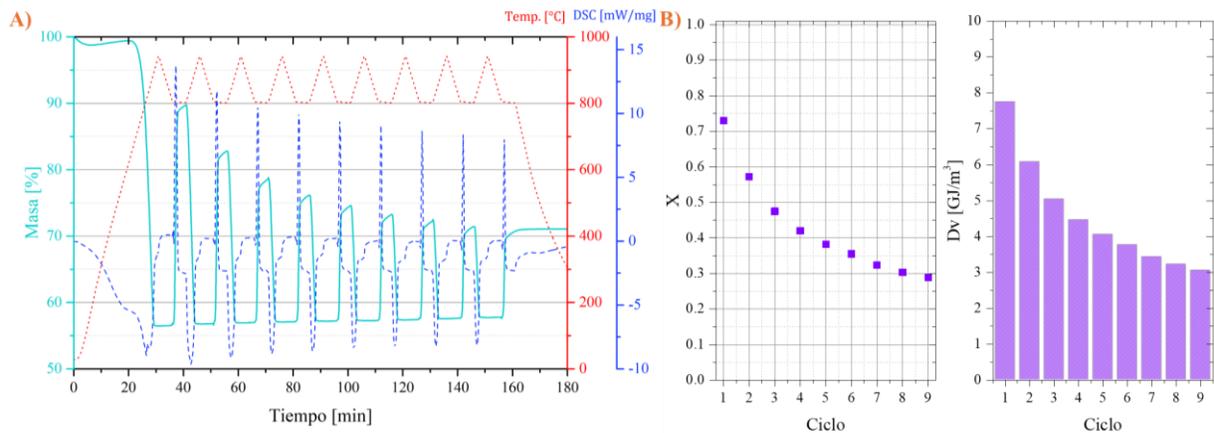


Figura 55.- Carbonato de calcio en 9 ciclos; A) termograma; B) Conversión efectiva y densidad de almacenamiento volumétrico.

En la Figura 56 se muestra la difracción de rayos X antes y después de 4 y 9 ciclos, se observa como la cantidad de carbonato de calcio presente en la muestra es poca, al igual que la presencia de óxido de calcio, lo que indica que el material ha sufrido cambios importantes de aglomeración y sinterización. Para corroborar esto, se realiza microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 57A y A' se muestran las imágenes del CaCO_3 sin procesar, donde se observa que las partículas están bien definidas y distribuidas. De acuerdo con la difracción de rayos X del material este tiene una forma cristalográfica romboédrica, razón por la cual en la micrografía de la Figura 57A' se observan formas que tienden a tener dicha forma. Mientras que en la Figura 57B y B' se muestran las imágenes del CaCO_3 después de 4 ciclos y se observa que el material se ha ido aglomerando en cada paso de ciclo y el tamaño de las partículas creció. Particularmente en la Figura 57B' a una resolución X10.000 se logra observar un elevado grado de sinterización del material, prácticamente es una sola partícula y no varias como antes de ser procesada.

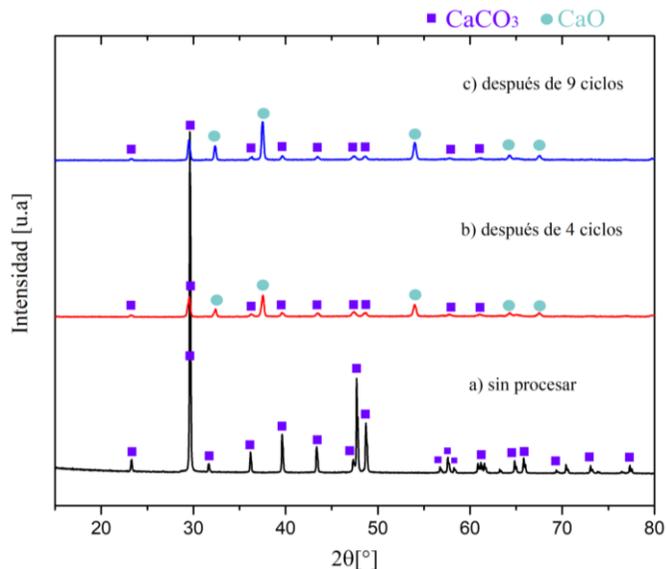


Figura 56.- Difracción de rayos de X del CaCO_3 ; a) sin procesar; b) después de 4 ciclos. Los patrones de referencia utilizados: CaCO_3 00-005-0586, CaO 00-004-0777.

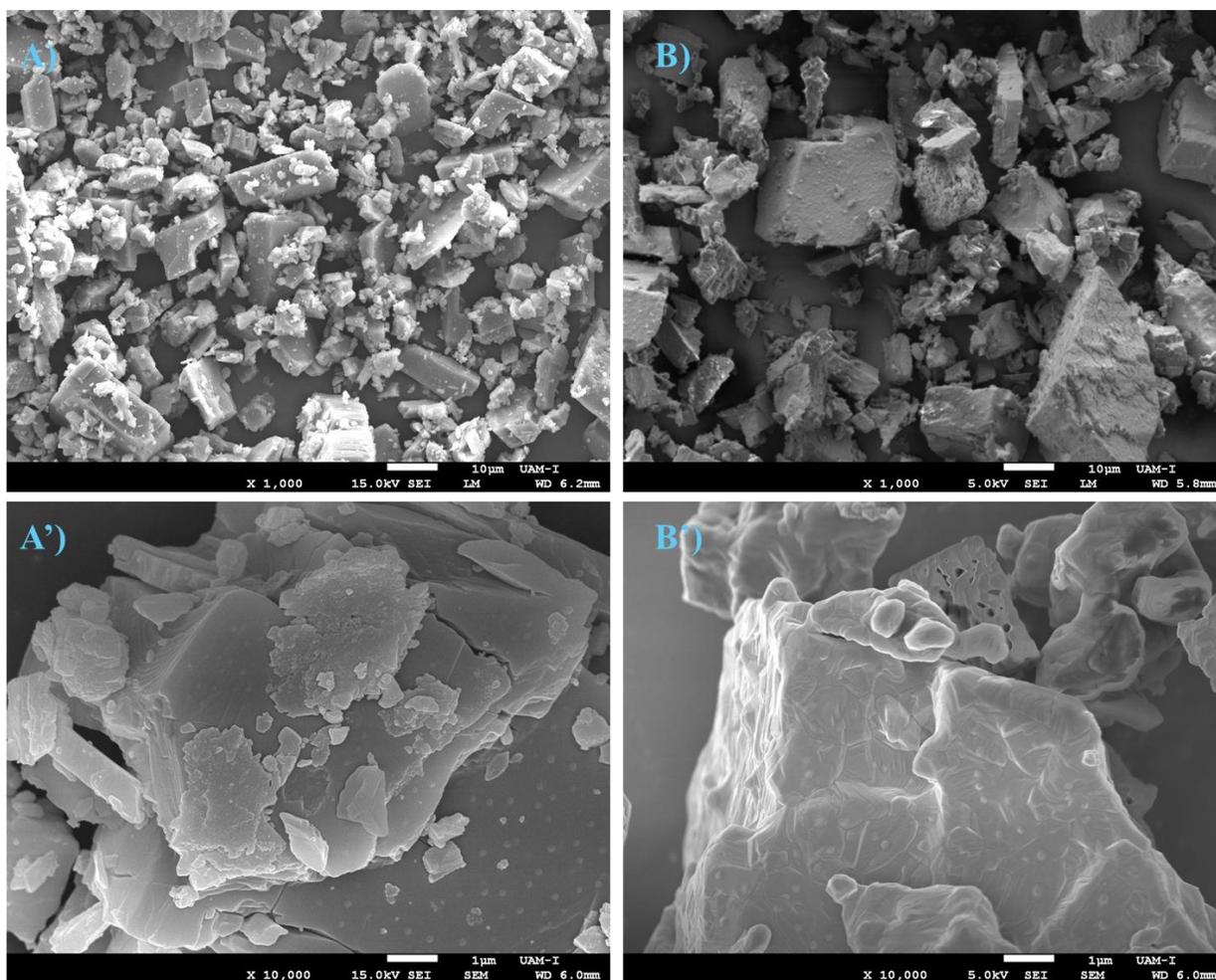


Figura 57.- Micrografías SEM de CaCO_3 : A y A' de las muestras sin procesar a X1.000 y X10.000, respectivamente; B y B' de las muestras sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación, finalizando en la carbonatación a X1.000 y X10.000 respectivamente.

7.2.2 Carbonato de estroncio

Para encontrar los parámetros de operación del carbonato de estroncio, se realizó la variación de la temperatura de carbonatación, tomando una temperatura constante de calcinación de 1,200 °C. Para los procesos de calcinación y carbonatación se utilizaron los mismos flujos de gases que en el caso del carbonato de calcio. En la Figura 58A se muestra que utilizando una temperatura de carbonatación de 900 °C se tiene una mejor desempeño, la cual concuerda con la que reportan otros autores [17,74,165–167]. Por lo tanto, es la que se utiliza para evaluar el desempeño del carbonato de estroncio en 9 ciclos. En la Figura 58B se muestran los resultados obtenidos de la conversión efectiva y la densidad de energía volumétrica (D_v) en cada ciclo. Se observa que en el primer ciclo se tiene una conversión efectiva del 99.03 % y ésta va decreciendo al paso de los ciclos, teniendo en el último un 11.68 %, que coincide con el comportamiento que reportan S. Zare Ghorbaei y H. Ale Ebrahim, ellos evaluaron 20 ciclos y en el último ciclo reportan una tasa de conversión de aproximadamente 1% [168]. La D_v teórica del SrCO_3 es de 10.61 GJ/m^3 [169], se observa que en el primer ciclo es muy cercana a ésta (10.51 GJ/m^3), pero después va decreciendo de manera similar que la conversión efectiva, alcanzado en el 9 ciclo 1.24 GJ/m^3 .

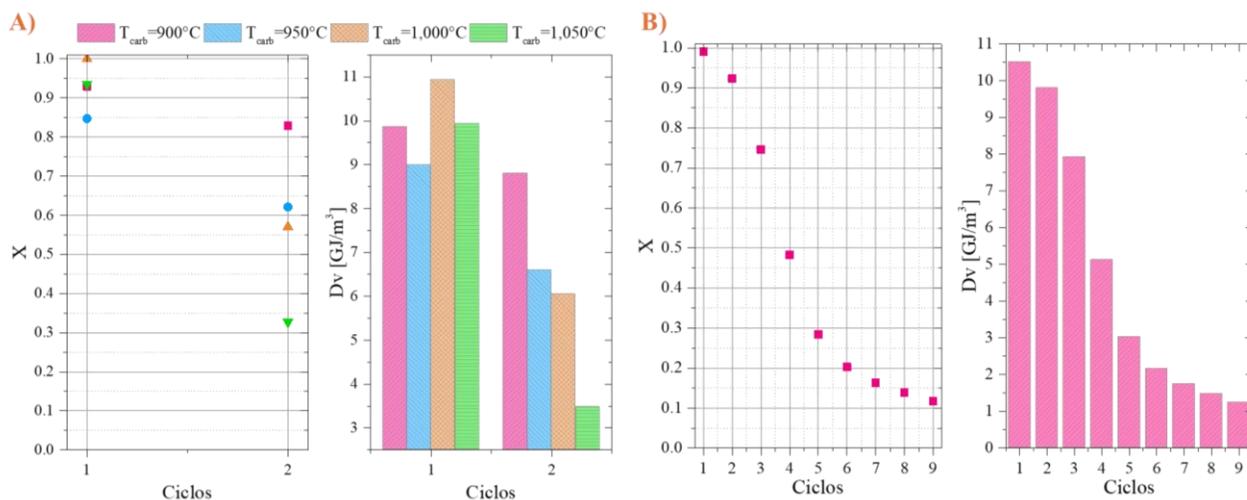


Figura 58.- Evaluación del SrCO₃, A) análisis a diferentes temperaturas de carbonatación en dos ciclos obteniendo su X_{eff} y D_v; B) evaluación a 9 ciclos con una T_{carb} de 900°C.

Con estos resultados de los carbonatos de calcio y estroncio se observa como el carbonato de estroncio tiene un gran potencial como medio de almacenamiento de energía, ya que se pueden tener una mayor cantidad de energía almacenada si se logran estabilizar los fenómenos de sinterización y aglomeración. En la Figura 58B se observa como la D_v del SrCO₃ decrece con mayor valor en el cuarto ciclo.

La Figura 59 muestra los resultados de difracción de rayos X a la muestra sin procesar y después de 4 y 9 ciclos, se observa que la muestra se hidrata fácilmente, ya que el óxido de estroncio presente en la muestra es higroscópico. Independientemente de la hidratación del material, se observa el crecimiento de los picos característicos del carbonato de estroncio, lo que puede deberse a un alto grado de aglomeración y sinterización del material. Realizando microscopía electrónica de barrido (SEM), se corrobora que se ve afectado por estos fenómenos. El SrCO₃ tiene una estructura cristalina ortorrómbica, en la Figura 60A se muestra el material sin procesar, y se observa que efectivamente tiene esa forma. Al paso del cuarto ciclo en la Figura 60B se observa que el material está aglomerado y tiene un grado de sinterización importante. Estos fenómenos se ven reflejados en su capacidad de conversión efectiva. Por ello, en este trabajo se busca mejorar su reactividad y obtener un mayor número de ciclos con una elevada conversión efectiva, que a su vez se traduce en una elevada capacidad de almacenamiento volumétrica.

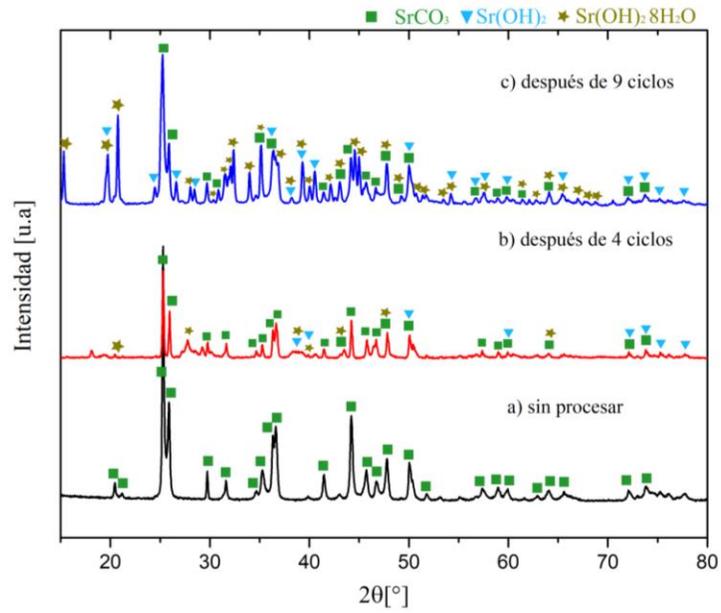


Figura 59.- Difracción de rayos X del SrCO₃; a) material sin procesar; b) después de 4 ciclos; c) después de 9 ciclos. Los patrones de referencia utilizados: SrCO₃ 00-005-0418, Sr(OH)₂·8H₂O 00-027-1438, Sr(OH)₂ 00-019-1276.

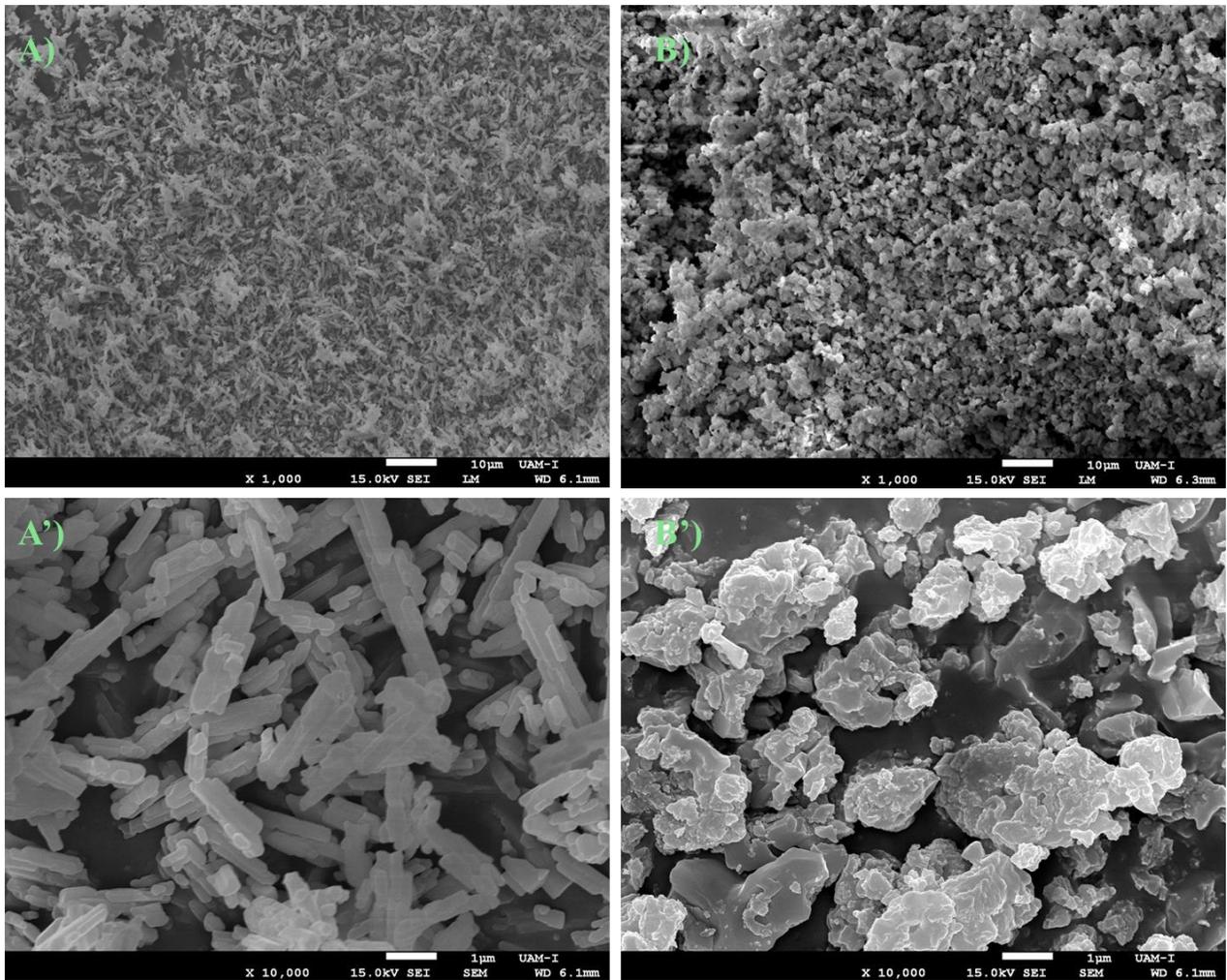


Figura 60.- Micrografías SEM de SrCO₃: A y A' de las muestras sin procesar a X1.000 y X10.000, respectivamente; B y B' de las muestras sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación, finalizando en la carbonatación a X1.000 y X10.000 respectivamente.

7.3 Evaluación de propuestas de mezclas

Una vez establecidas las temperaturas de operación del carbonato de estroncio, son las mismas que se utilizan para evaluar las mezclas propuestas en la Tabla 17, es decir, $T_{cal}=1200^{\circ}\text{C}$ y $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$. Sólo la mezcla SrCu20 se utiliza una $T_{cal}=1160^{\circ}\text{C}$, para evitar el cambio de fase del óxido de cobre, como se mostró en sus curvas de función de Gibbs (Figura 52). El número de ciclos a evaluar se estableció en 4, derivado de que es el punto en el que se tiene la mayor caída de conversión y con ello reducir tiempos de experimentación.

En las Figura 61 y Figura 62 se presentan los resultados obtenidos, destacándose las siguientes observaciones:

a) La mezcla SrLi20 (80 % SrCO₃ + 20 % Li₂CO₃) exhibe el mejor desempeño a lo largo de los ciclos, aunque presenta problemas en el manejo debido a un cambio de fase sólido-líquido que ocurre dentro del intervalo de operación y que no se puede evitar como en el caso de la mezcla SrCu20. Este compuesto no solo permite la carbonatación del estroncio, sino también la del litio, lo que contribuye a un aumento adicional en la ganancia de masa, resultando en una conversión efectiva superior a uno. Se recomienda investigar más a fondo los mecanismos de utilización de este compuesto para optimizar su aplicación ya que presenta una elevada densidad de almacenamiento volumétrica (Dv) como se muestra en el Figura 62B.

b) La mezcla SrCa20 (80 % SrCO₃ + 20 % CaCO₃) muestra un comportamiento aceptable en cada ciclo, manteniendo una alta tasa de conversión. En la Figura 62A, después de cuatro ciclos, esta mezcla presenta un $X_{eff,4}$ de 0.62, en comparación con el SrCO₃ puro, que tiene un $X_{eff,4}$ de 0.48, lo que indica un rendimiento 1.3 veces superior con la mezcla propuesta. En cuanto a su densidad de almacenamiento se tiene una $Dv_4= 5.30 \text{ GJ/m}^3$ que es ligeramente mayor a la del SrCO₃, $Dv_{,4}=5.12 \text{ GJ/m}^3$ como se muestra en la Figura 62B.

c) Otra mezcla relevante es SrSnO20 (80 % SrCO₃ + 20 % SnO₂). Aunque su tasa de conversión efectiva es menor, muestra una mayor estabilidad. Para el primer ciclo, tiene un $X_{eff,1}$ de 0.43, y para el cuarto ciclo, $X_{eff,4}$ de 0.42. Un comportamiento similar se observa en su densidad de almacenamiento con Dv_1 de 3.69 y Dv_4 de 3.58 GJ/m³ (ver Figura 62). Comparando estos resultados con el compuesto puro, al cuarto ciclo es un poco menor, pero presenta una alta estabilidad, lo cual sugiere la necesidad de un estudio más detallado para evaluar su viabilidad como medio de almacenamiento de energía.

d) Las demás mezclas de SrZn20, SrCe20 y SrCu20 no muestran un buen desempeño, ya que pierden reactividad con rapidez y sus conversiones efectivas están por debajo del 40% desde el primer ciclo, disminuyendo aún más rápidamente. De hecho, en el caso de la mezcla de SrCu20, solo se llevaron a cabo dos ciclos, ya que su comportamiento no justificaba continuar.

En conclusión, las propiedades observadas en las mezclas SrCa20 y SrSnO20 las hacen candidatas viables para su implementación en un sistema de almacenamiento termoquímico de energía en plantas de torre central. Estas propuestas tienen el potencial de mejorar el factor de capacidad de una planta solar de torre central, contribuyendo así a la mitigación del cambio climático mediante nuevas formas de generación de energía a partir de energía solar concentrada. Por ello se realiza un análisis más detallado a estas dos mezclas.

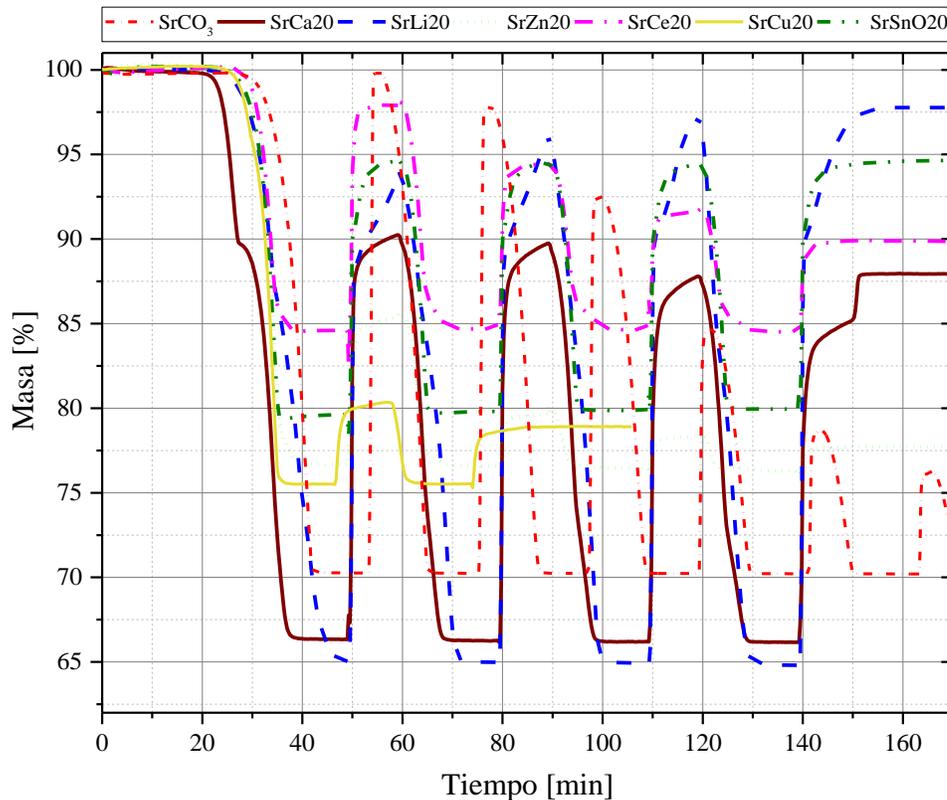


Figura 61.- Comparación de las mezclas propuestas, todas al 20% wt de aditivo con respecto al material puro.

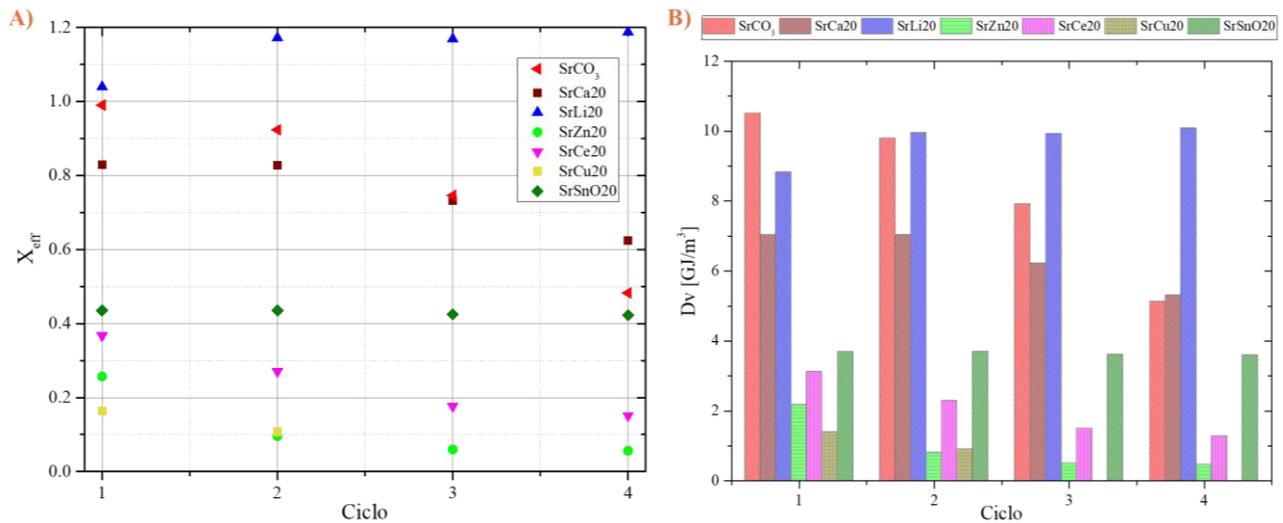
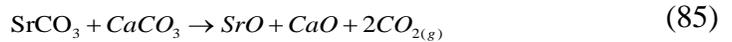


Figura 62.- Comparación de las mezclas: A) conversión efectiva y B) densidad de almacenamiento volumétrico.

7.3.1 Mezcla SrCO₃ con CaCO₃

La mezcla de carbonato de estroncio con un 20 % wt de carbonato de calcio presentó buenos resultados. Esta mezcla tiene un comportamiento teórico como se muestra en la ecuación (85), no se forma un compuesto. Se realizó un análisis a otras dos proporciones para ver cuál es la que presenta un mejor desempeño. Se propuso hacer una mezcla con 5 y 10% wt, estas son evaluadas a las mismas condiciones del compuesto puro, es decir, $T_{cal}=1200^{\circ}\text{C}$ y $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$.



En la Figura 63 se muestran los resultados, se observa un cambio de pendiente en el proceso de calcinación debido a que primero reacciona el CaCO_3 y después el SrCO_3 , recordar que no se formó un nuevo compuesto, solo están mezclados. En el último ciclo se observa una ganancia de masa en el enfriamiento, que corresponde al CaCO_3 , en los ciclos intermedios no se logra observar su aportación ya que es en su mayoría la reacción es del SrO a SrCO_3 . También se observa que para una proporción de 80 % SrCO_3 y 20 % CaCO_3 se obtiene una mejor conversión efectiva y densidad de almacenamiento volumétrica en el paso de los ciclos (ver Figura 63B). Por lo tanto, se toma esta mezcla como la mejor y ser evaluada en un número más significativo de ciclos, en este caso 9, para después ser comparado con el obtenido con el SrCO_3 .

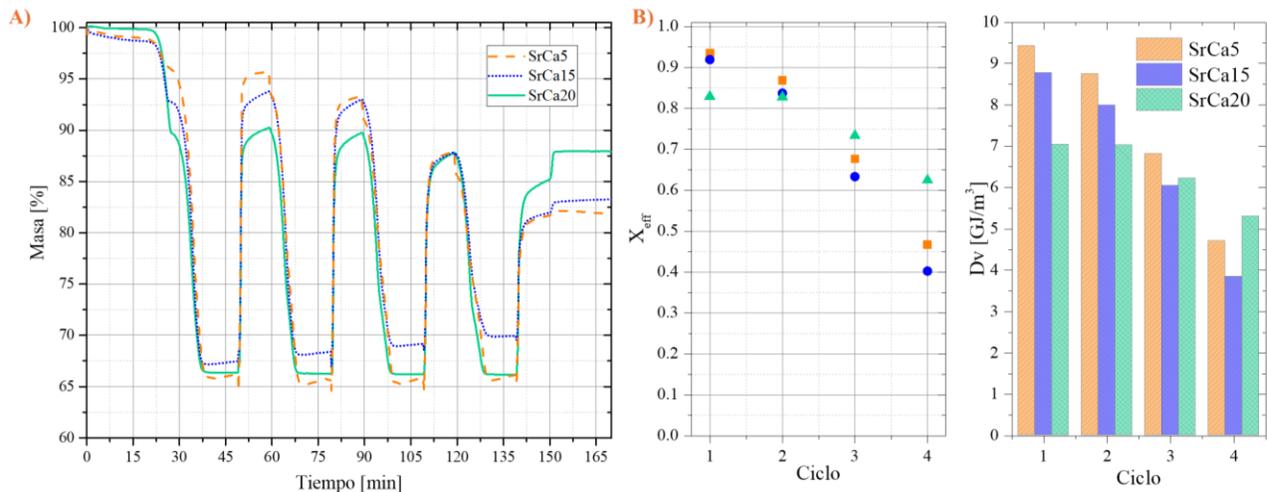


Figura 63.- Análisis de las mezclas de carbonato de estroncio con carbonato de calcio $T_{\text{cal}}=1200$ y $T_{\text{carb}}=900^\circ\text{C}$; A) termograma y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento volumétrico.

La Figura 64A se muestra el termograma de los resultados obtenidos durante los 9 ciclos de esta mezcla, destacando un rendimiento superior al del SrCO_3 puro. En la Figura 64B se muestra su comportamiento de la conversión efectiva y densidad de almacenamiento. Se observa que tiene una conversión efectiva del 81.72% en el primer ciclo. En el noveno ciclo, la conversión alcanza el 33.14%, en comparación con solo el 11.67% obtenido con SrCO_3 puro. Esto representa un incremento de 21.47 puntos porcentuales en la conversión con la mezcla propuesta. En cuanto a su densidad de almacenamiento se observa que en el último ciclo la mezcla presenta una D_{v9} de 2.81 GJ/m^3 , frente a los 1.23 GJ/m^3 del SrCO_3 puro. Aunque la conversión disminuye en cada ciclo y tiende a estabilizarse, la mezcla mantiene una tasa de conversión notablemente más alta que la del SrCO_3 .

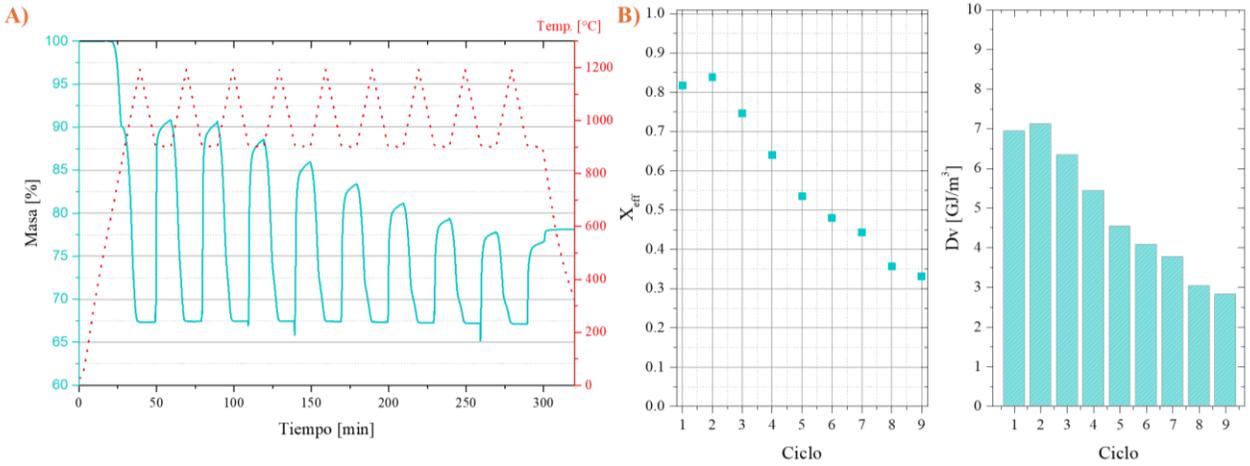


Figura 64.- Termograma de la mezcla SrCa20 en 9 ciclos. Conversión efectiva y densidad de almacenamiento.

La mejora en la conversión del SrCO_3 , se puede deber a que el CaO se encapsula dentro del SrCO_3 , impidiendo una reacción completa. Se hipotetiza que esta encapsulación retrasa la sinterización del material. Si se promueve que el CaO reaccione disminuyendo la temperatura de carbonatación se podría tratar de ver los efectos de este posible encapsulamiento. Se realiza un experimento utilizando una temperatura de carbonatación (T_{carb}) de 850°C , donde se promueve la carbonatación del CaO . La Figura 65 presenta los resultados obtenidos bajo esta nueva condición y se observa como incrementa la conversión, pero que rápidamente decrece. En la Figura 65A se logran observar en cada paso de ciclo el cambio de pendiente de la reacción endotérmica, donde la primera representa la disociación de CaCO_3 y la segunda la correspondiente al SrCO_3 . Esta temperatura promueve la liberación rápida del CaO encapsulado, resultando en una sinterización más eficiente en comparación con una T_{carb} de 900°C . Al comparar el séptimo ciclo a T_{carb} de 900°C y 850°C , se observa que la conversión efectiva disminuye de 0.4431 a 0.3802, y la densidad de energía volumétrica de 3.76 a 3.23 GJ/m^3 .

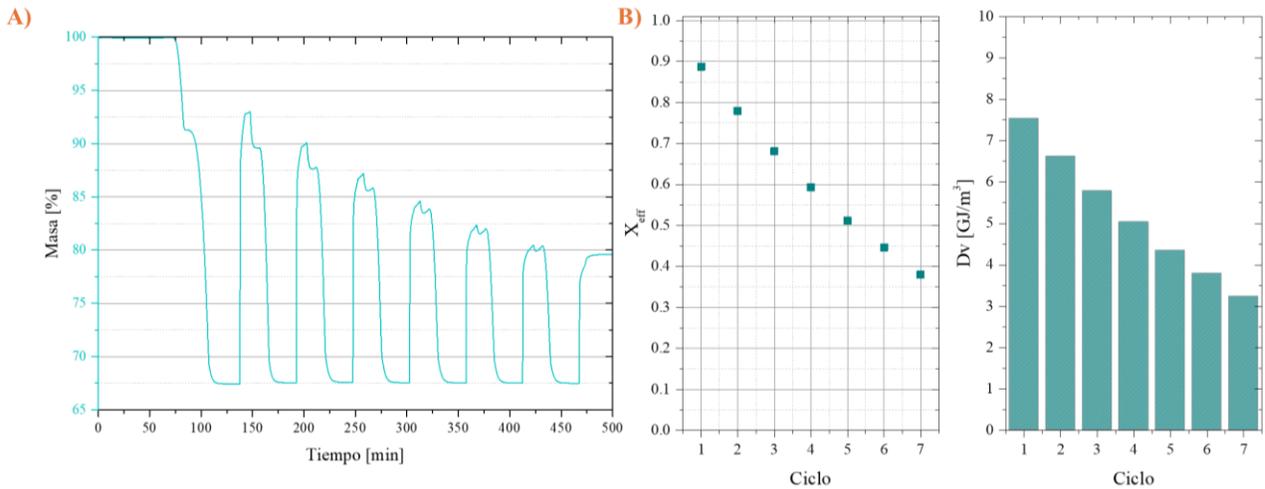


Figura 65.- Mezcla SrCa20 en 7 ciclos con una T_{carb} de 850°C ; A) Termograma; B) Conversión efectiva y densidad de almacenamiento.

Realizando difracción de rayos X a la muestra SrCa20 con $T_{carb}=900^\circ\text{C}$ sin procesar y después de 4 y 9 ciclos. En la Figura 66a se observa que no se forma un compuesto y que están presentes solos los carbonatos de calcio y estroncio. Este patrón se mantiene en la Figura 66b, que

además muestra un nuevo pico de difracción correspondiente a la formación de SrO y CaO. Finalmente, la Figura 66c se observa un incremento en la intensidad de los picos asociados con SrO y CaO.

Estos patrones de difracción confirman que durante los ciclos de tratamiento TGA no se formaron nuevos compuestos, sino que se generaron SrO y CaO como se esperaba. La observación del crecimiento de cristales de SrO después de 9 ciclos sugiere que el CaO podría haber permanecido encapsulado en el SrCO₃, impidiendo su reacción completa. Esta encapsulación podría estar retrasando la sinterización del material, ya que después de 4 ciclos, los cristales de SrO no presentan un tamaño significativo. Al final del noveno ciclo, el CaO parece liberarse de la encapsulación, promoviendo una mayor sinterización de SrO y, por ende, una reducción en la tasa de carbonatación junto con el crecimiento observable de los cristales de óxido de estroncio.

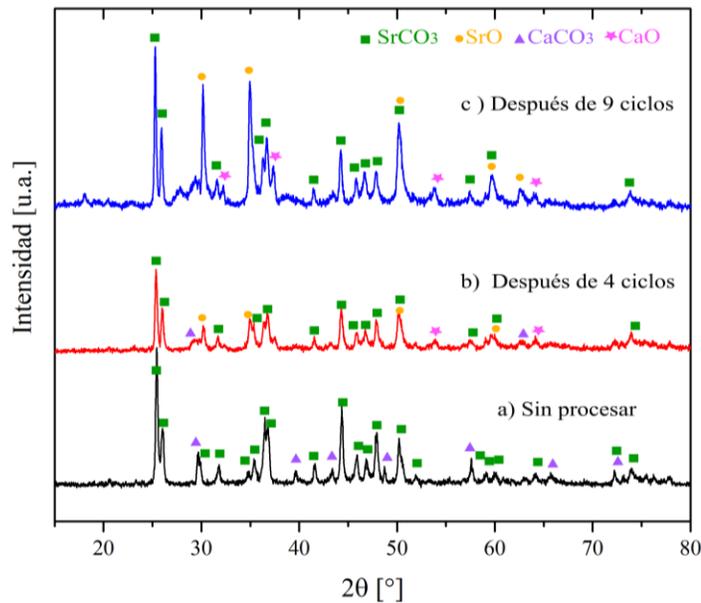


Figura 66.- Difracción de rayos x de la mezcla SrCa₂₀; a) sin procesar; b) después de 4 ciclos; y c) después de 9 ciclos. Patrones de referencia utilizados: SrCO₃ 00-005-0418, CaCO₃ 00-005-0586, SrO 00-006-0520 y CaO 00-004-0777.

Se realiza SEM a la muestra para tratar de ver si se logra observar el encapsulamiento que parece se lleva a cabo cuando no se promueve que el CaO reaccione, es decir, utilizando una $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$. En la Figura 67 se muestran las imágenes de la mezcla SrCa₂₀; A) material sin procesar, B) después de 4 ciclos y C) después de 9 ciclos; todas a una resolución de X30.000. Se observa inicialmente que el carbonato de estroncio y de calcio están dispersos, y aparentemente mezclados de forma uniforme, posteriormente al paso de 4 ciclos se observa un cierto grado de aglomeración y sinterización, pero con cierta dispersión de las partículas. Finalmente, después de 9 ciclos las partículas están casi totalmente sinterizadas y solo quedan pocas partículas dispersas, que se podrían asociar al crecimiento de los cristales de SrO y que se sinteriza con mayor facilidad.

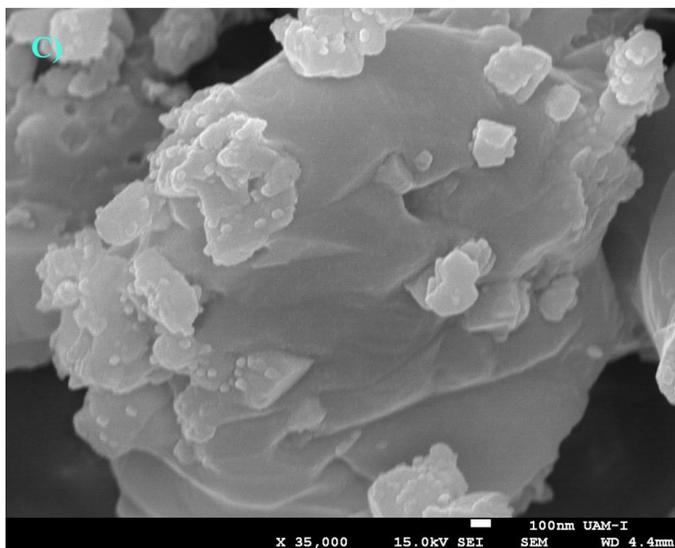
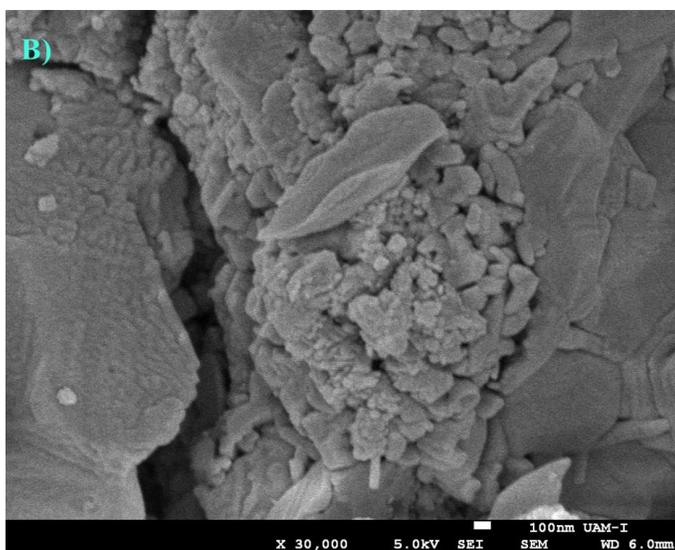
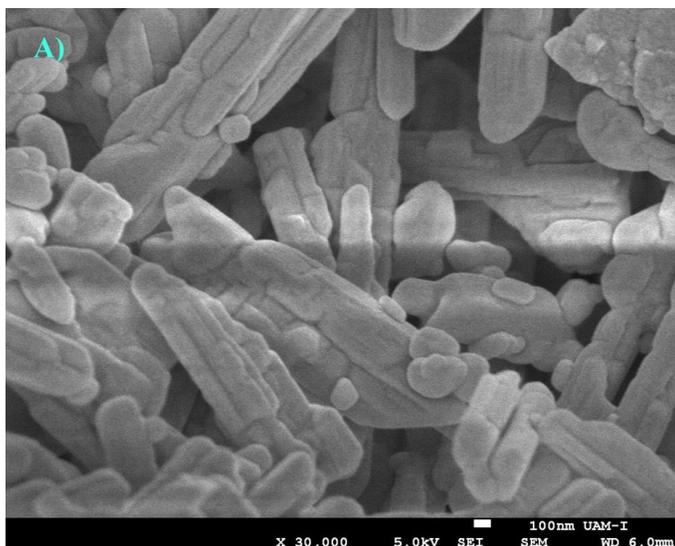


Figura 67.- Micrográficas SEM de SrCa₂₀ a X30.000: A) de la muestra sin procesar; B) de la muestra sometida a 4 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación; C) de la muestra sometida a 9 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación.

7.3.1.1 Cinética de la mezcla

La cinética de las reacciones se analizó tanto para los compuestos puros como para la mezcla. Además de evaluar la mejora en la velocidad de reacción, es fundamental considerar sus efectos sobre la velocidad de reacción y la energía de activación.

El método de Friedman es un modelo isoconversional diferencial que ajusta los datos de conversión en función del tiempo, la temperatura y el grado de conversión. Esta metodología es una modificación del modelo de Arrhenius, que permite observar gráficamente cómo varía la pendiente en cada grado de conversión a diferentes velocidades de calentamiento. Se generó la gráfica de Friedman para cada compuesto puro y para la mezcla propuesta a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 30 y 40 K/min. La Figura 68A muestra el comportamiento del carbonato de estroncio, mientras que la Figura 68B representa el carbonato de calcio. Se observa un comportamiento más uniforme en el CaCO_3 en comparación con el SrCO_3 , que presenta una mayor dispersión a bajas temperaturas, probablemente debido a efectos de difusión.

La Figura 68C ilustra una aproximación de la gráfica de Friedman para la mezcla SrCa_{20} . Se puede observar una separación en las isoconversiones: primero reacciona el CaCO_3 y luego el SrCO_3 , lo que resulta en una convergencia donde cada reacción termina y comienza. En esta mezcla, la dispersión es menor en ambas reacciones, lo que sugiere una mayor estabilidad en comparación con el SrCO_3 puro.

La energía de activación (E_a) es un parámetro crítico que considerar. Esta energía actúa como una barrera para la transferencia de energía entre las moléculas que reaccionan, convirtiendo la energía cinética en energía potencial. Representa el aumento mínimo en la energía potencial de los reactivos que debe suministrarse para transformarlos en productos. La energía cinética de las moléculas en colisión puede proporcionar este incremento necesario. Además, las moléculas requieren energía para distorsionar o estirar sus enlaces, facilitando su ruptura y la formación de nuevos enlaces. Por lo tanto, es esencial que las moléculas superen las fuerzas electrónicas estéricas y repulsivas a medida que se acercan [139].

Una energía de activación baja es preferible, ya que la probabilidad de que una reacción se complete depende directamente de este valor. Una menor energía de activación aumenta la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción [170].

La Figura 69 ilustra la energía de activación para los compuestos puros y una aproximación para la mezcla propuesta. Se observa que el rango de energía de activación para los compuestos puros es bastante similar, aunque el SrCO_3 presenta un margen de error mayor. En la mezcla propuesta, al inicio de la reacción, se exhibe un comportamiento intermedio entre el CaCO_3 y el SrCO_3 . Un cambio notable se produce en una fracción de 0.3, donde finaliza la reacción del CaCO_3 y comienza la del SrCO_3 . A una fracción de 0.7, se registra una caída significativa en la energía de activación, lo que incrementa la probabilidad de que la mezcla reaccione y logre una tasa de conversión superior a la de los compuestos puros.

Para que la mezcla se convierta en una alternativa práctica en el almacenamiento de energía solar térmica, serán necesarios estudios adicionales sobre su estabilidad y ciclicidad.

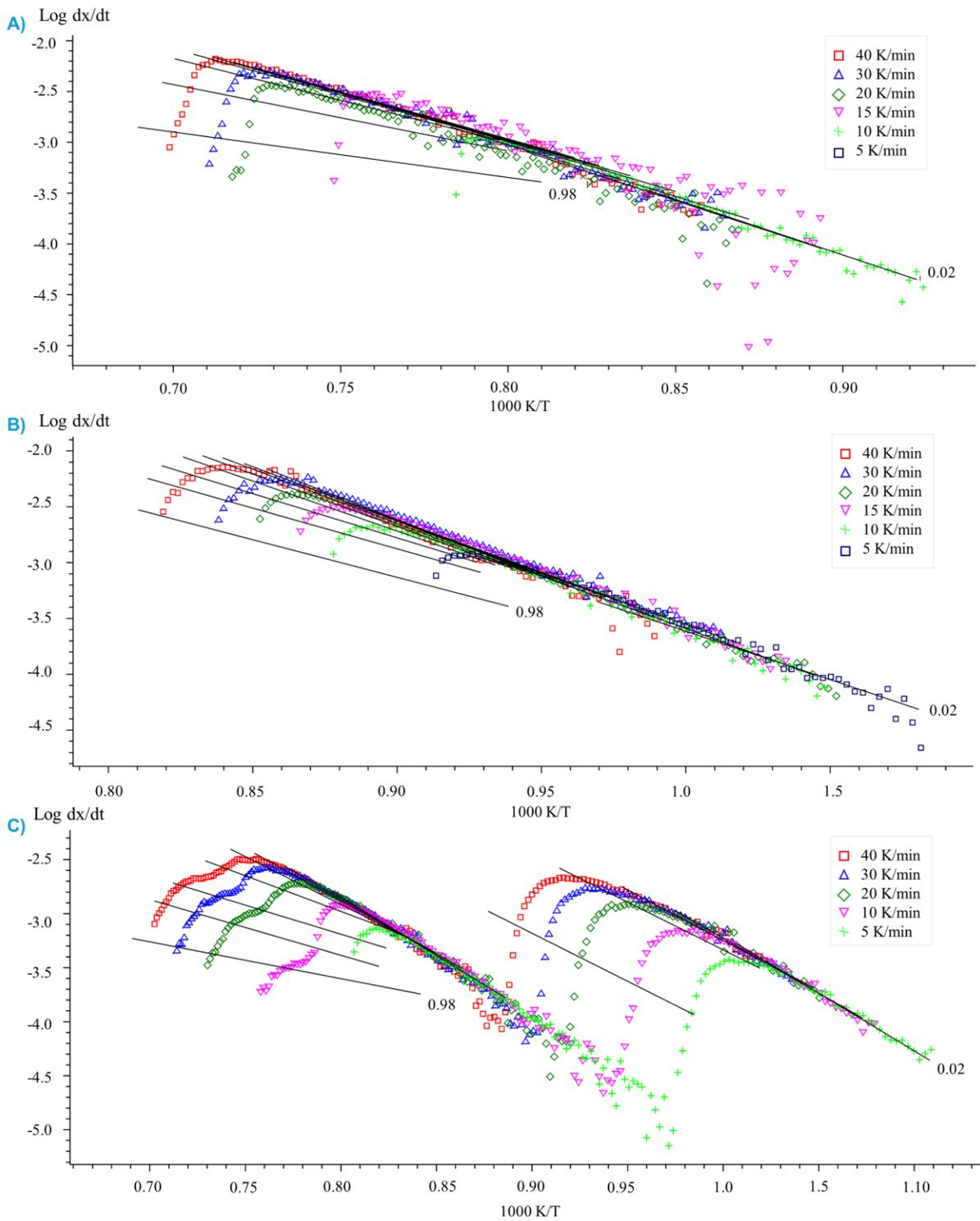


Figura 68.- Gráfica de Friedman: A) SrCO_3 ; B) CaCO_3 ; C) SrCa_{20} .

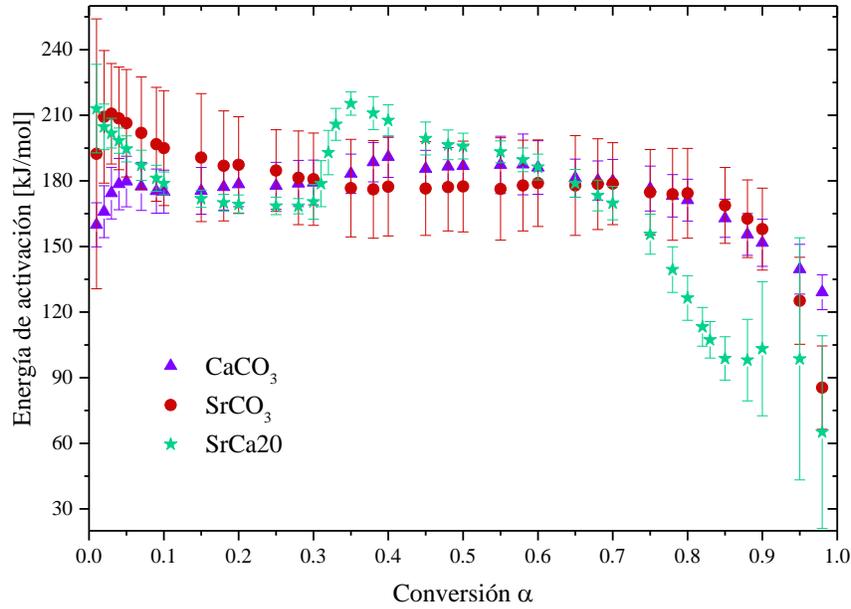


Figura 69.- Energía de activación en función de la evolución de la reacción, para el CaCO_3 , SrCO_3 y SrCa_2O .

7.3.2 Mezcla de SrCO_3 con SnO_2

Como se mostró en la Figura 61 la mezcla de carbonato de estroncio con estaño valencia IV presenta una gran estabilidad, lo que dio origen a su estudio con más detalle para mejorar la conversión efectiva de esta mezcla. Con esta mezcla se esperaba que tuviera un comportamiento como el que se muestra en la Ec. (86), ya que de acuerdo con sus curvas de equilibrio el óxido de estaño no reacciona hasta una temperatura mayor a 1500°C como se muestra en la Figura 70. Sin embargo, se encontró que se formaron dos compositos que se estudian más adelante.

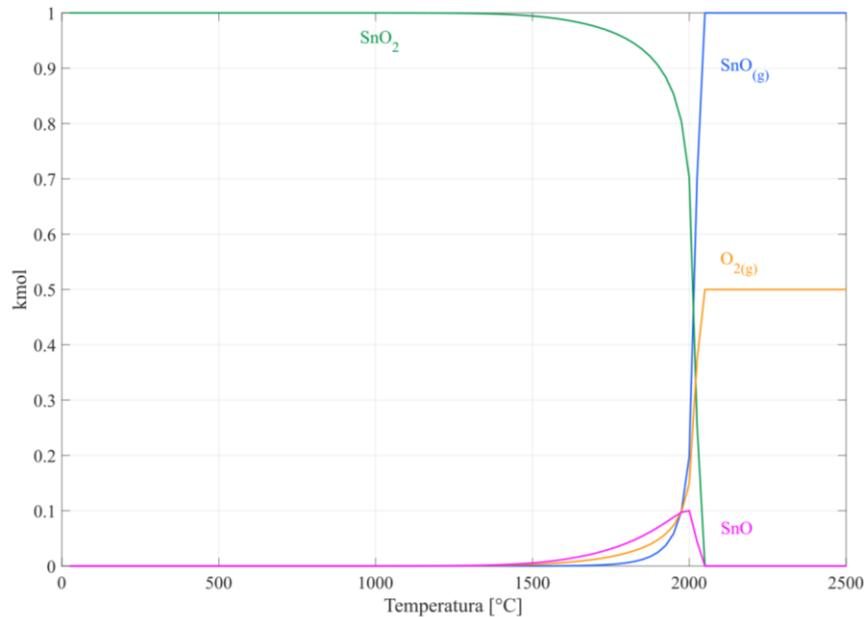
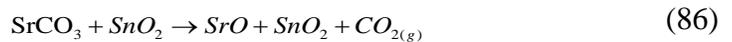


Figura 70.- Curvas de equilibrio del SnO_2 . Elaboración propia con datos del software HSC Chemistry.

Se evaluaron otras composiciones de mezclas para ver si se podía incrementar la conversión efectiva. Se propusieron mezclas al 10 y 15 % wt de aditivo y comparar sus resultados con la del 20% wt, utilizando las mismas condiciones del compuesto puro, es decir, $T_{cal}=1200^{\circ}\text{C}$ y $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$.

Del termograma para cada una de las mezclas, que se presenta en la Figura 71A, se observa que la mezcla con 15 % wt de aditivo (SrSnO15) se obtiene una mejor reactividad; presenta una mayor tasa de disociación y recombinación, alcanzando la pérdida de masa teórica de la mezcla, que se asocia a la cantidad de CO_2 que puede absorber, de acuerdo con los valores que se presentaron en la Tabla 17. Para el caso particular de esta mezcla la cantidad teórica de CO_2 que puede reaccionar es del 25.33% y experimentalmente alcanzó 25.11%, es decir, tiene una ligera desviación del 0.87%, que, comparada con la mezcla inicial de SrSnO20, tiene una desviación de 12.84%. Además, en la Figura 71B, se observa que la mezcla SrSnO15 tiene una mayor reactividad, y en el cuarto ciclo la conversión efectiva es muy cercana a la de la mezcla SrSnO10, que en un inicio presentaba mejor desempeño, pero decrece rápidamente. De esta forma, la mezcla SrSnO15 promete ser estable a mayor número de ciclos y con una mayor conversión efectiva.

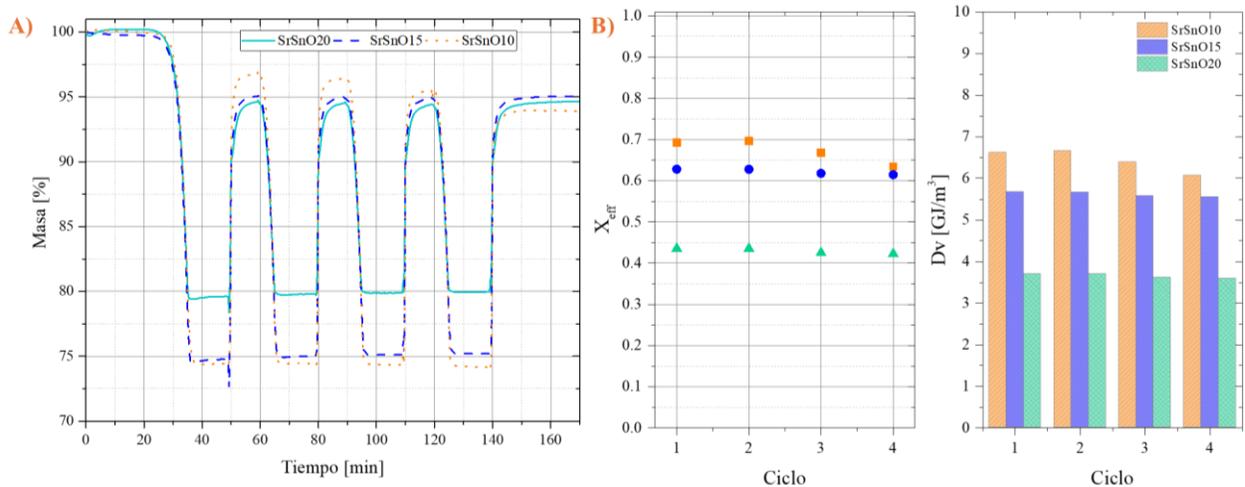


Figura 71.- Evaluación de mezclas SrCO₃/SnO₂, $T_{cal}=1200^{\circ}\text{C}$ y $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$; A) termograma; y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento.

En la Figura 72 se muestran los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) de estas muestras sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en carbonatación. La Figura 72A muestra la microscopia de la mezcla SrSnO10 y es la que mayor grado de sinterización presenta, si bien tiene una tasa de conversión efectiva elevada, está decaerá rápidamente en un mayor número de ciclos. La Figura 72B muestra la microscopia de la mezcla SrSnO15, se observa que presenta menor grado de aglomeración y sinterización. La Figura 72C muestra la microscopia de la mezcla SrSnO20 y al igual que la SrSnO10 presenta un grado importante de sinterización y aglomeración. Por lo tanto, la mezcla SrSnO15 promete ser la más estable.

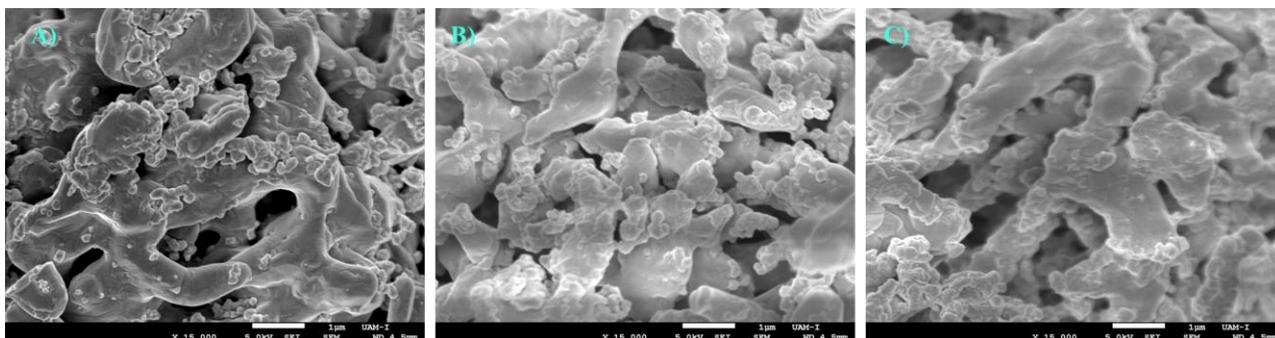


Figura 72.- Micrografías SEM de las distintas mezclas sometidas a 4 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación a X15.000: A) mezcla SrSnO10; B) mezcla SrSnO15; C) mezcla SrSnO20.

Para corroborar la reactividad de la mezcla SrSnO15, se sometió a 9 ciclos. El termograma que se presenta en la Figura 73A, muestra la ciclicidad de esta mezcla y se observa un mejor desempeño que con el SrCO₃ puro, y tiene una buena estabilidad. En la Figura 73B se muestra que la X_{eff} en el primer ciclo es de 60.98 % y para el noveno ciclo alcanza un 59.47 %. Recordando el obtenido con el SrCO₃ puro éste fue de tan solo un 11.67 %. Con ello, se tiene una mejora sustancial al obtener un incremento en puntos porcentuales del 47.8 %.

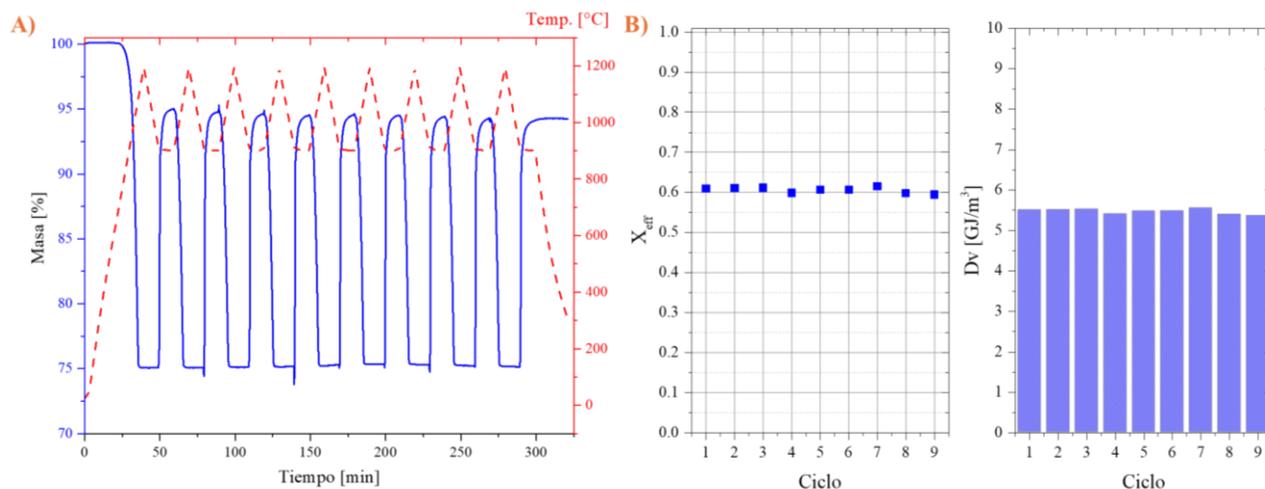


Figura 73.- SrSnO15 en 9 ciclos; A) Termograma; y B) conversión efectiva y densidad de almacenamiento.

Para corroborar la estabilidad de la mezcla SrSnO15, se realizaron imágenes de SEM en diferentes ciclos. La Figura 74 muestra las imágenes de SEM con una resolución de X15.000 a; A) sin procesar, B) después de 4 y C) después de 9 ciclos. En la muestra sin procesar se observa claramente que las partículas de SrCO₃ tienen forma de prismas cilíndricos, y las partículas más pequeñas son el SnO₂. Una vez que se somete la muestra a 4 ciclos, se observa un grado de aglomeración y sinterización, pero aún tiene muchas partículas dispersas que impiden un grado de sinterización mayor. Después de 9 ciclos se observa un comportamiento similar, es decir, no hay grandes cambios en la sinterización y aglomeración, que justo son reflejo de la reactividad del material en su conversión efectiva mostrada.

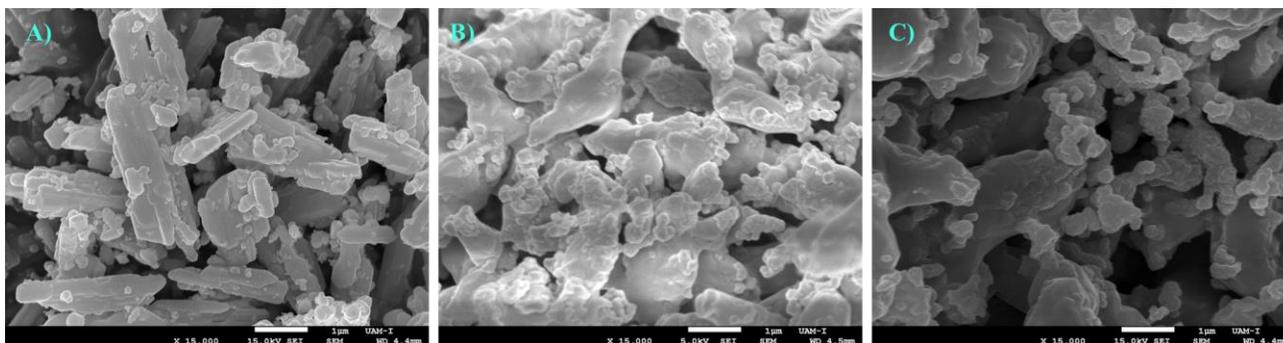


Figura 74.- Micrografías SEM de la mezcla SrSnO15 con una $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$ a X15.000: A) mezcla sin procesar; B) después de 4 ciclos; C) después de 9 ciclos de calcinación/carbonatación terminando en carbonatación.

El análisis de esta nueva mezcla se ha realizado utilizando los mismos parámetros de operación del material puro. Sin embargo, en aras de incrementar su desempeño se realiza la variación de la T_{carb} para ver si se puede mejorar aún más su reactividad. En la Figura 75 se analiza el comportamiento de la conversión efectiva en un solo ciclo. Se observa que con una $T_{carb}=950^{\circ}\text{C}$ se tiene la mayor conversión $X_{eff}=0.65$, seguido por la $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$ con $X_{eff}=0.61$, que es muy cercana a la que se obtiene con la T_{carb} de operación del material puro ($T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$, $X_{eff}=0.60$). A una temperatura de 800°C decrece considerablemente la conversión y no es una opción viable. Se observa que, con una temperatura de carbonatación de 850, 900 y 950°C se pueden tener buenos resultados. Por ello, se realiza un análisis a mayor número de ciclos.

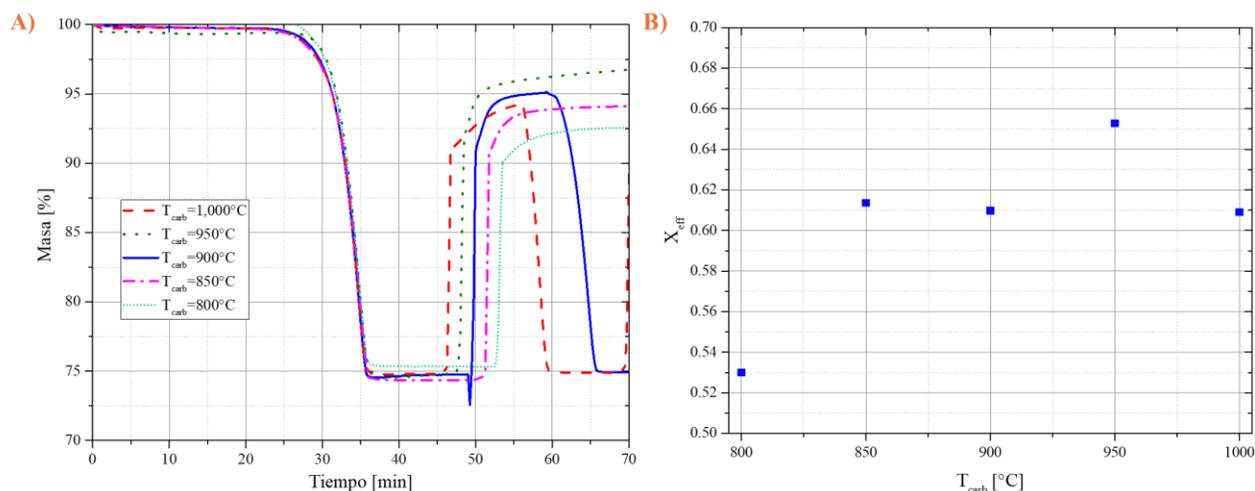


Figura 75.- Mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} ; A) termograma; y B) conversión efectiva.

En la Figura 76A se muestra los resultados obtenidos para la variación de la T_{carb} en 9 ciclos en función de la conversión efectiva y su densidad de almacenamiento. Se muestra que con una $T_{carb}=950^{\circ}\text{C}$ se tiene el mejor desempeño seguido de una $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$ y finalmente una $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, son valores muy cercanos entre ellos que no permite dilucidar cuál de estas es la mejor. Para seleccionar la temperatura de carbonatación con mejor desempeño se evalúan en 27 ciclos. En la Figura 76B se muestran los resultados obtenidos, y se observa que se tiene el comportamiento opuesto, ahora la T_{carb} que presenta el mejor desempeño es a 850°C , seguida de una $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$ y finalmente con una $T_{carb}=950^{\circ}\text{C}$. Se observa que la conversión a una temperatura, $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$, decrece paulatinamente, por lo tanto, es la que tiene un mejor desempeño a un mayor número de ciclos.

Adicionalmente, en la Figura 76B, se observa que el material ya no es tan estable como parecía. Considerando una $T_{carb}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestra que a partir del doceavo ciclo empieza a tener una caída importante en la conversión efectiva, alcanzando en el último ciclo $X_{eff,27}$ un valor de 36.41%.

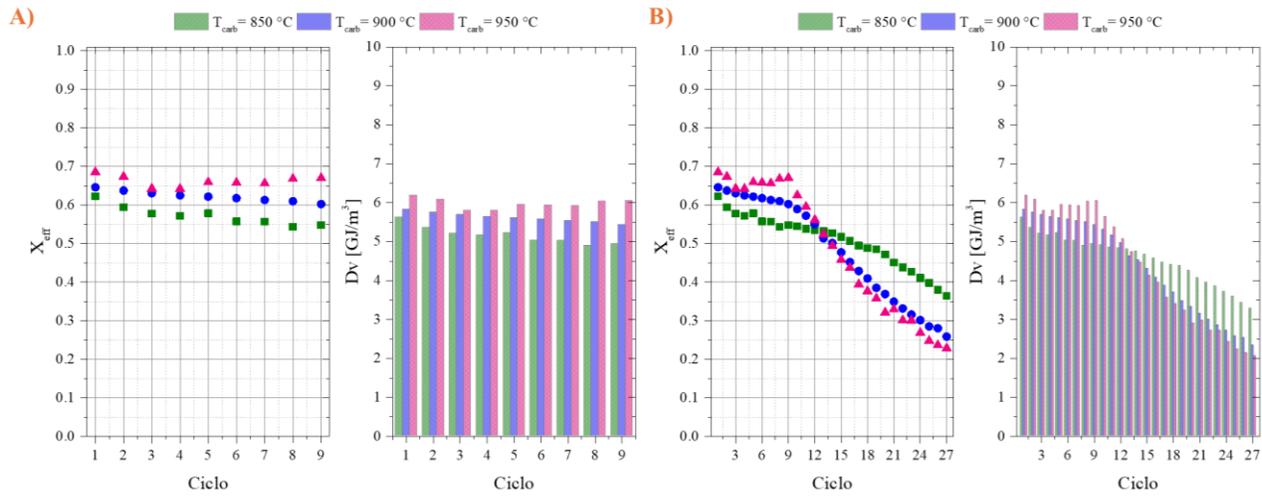


Figura 76.- Evaluación de la conversión efectiva y densidad de almacenamiento de la mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} ; A) en 9 ciclos; y B) en 27 ciclos.

Se realiza difracción de rayos X a la mezcla SrSnO15 con diferentes temperaturas de carbonatación, para tratar de dilucidar que fenómenos están ocurriendo y que hace que se pierda la reactividad de la mezcla. En la Figura 77 se muestran los resultados después de 27 ciclos: a) la muestra sin procesar; b) a una $T_{carb}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) a una $T_{carb}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; y d) a una $T_{carb}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observa que en todas las muestras se tiene la formación de Sr_2SnO_4 , y la única variación es el grado de hidratación de las muestras, que se puede asociar a la cantidad de SrO presente en cada una de estas. Note que la hidratación se da por la exposición del óxido de estroncio al medio ambiente después de sacar la muestra del TGA. En la **Figura 117 del Apéndice E** se analiza el comportamiento del carbonato de estroncio con imágenes de SEM, y se observa cómo se hidrata fácilmente el óxido de estroncio presente en la muestra. Razón por la cual en estos difractogramas se tiene presencia de hidróxidos.

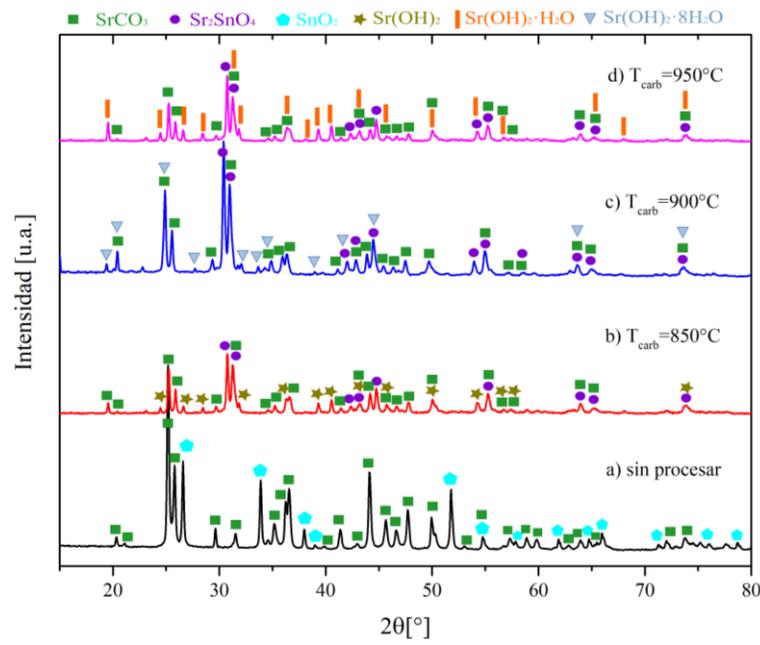


Figura 77.- Difracción de rayos X después de 27 ciclos de la mezcla SrSnO15; a) sin procesar; b) $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$; c) $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$; d) $T_{carb}=950^{\circ}\text{C}$. Los patrones de referencia utilizados: SrCO_3 00-005-0418, SnO_2 00-041-1445, Sr_2SnO_4 00-024-1241, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 00-019-1276, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 00-028-1222, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 00-001-1263.

Las imágenes de SEM, de cada una de las muestras presentadas en difracción de rayos X, se observan en la Figura 78. Estas muestras son analizadas con dos resoluciones X5.000 y X15.000. En general, todas presentan un elevado grado de sinterización y aglomeración, que comparado con la muestra inicial (ver Figura 74A), ya no están definidos los prismas cilíndricos, y están fusionadas las partículas que la vuelven una sola densificada, y por ello no se logra ver la hidratación de la muestra como en el caso del carbonato de estroncio puro. El proceso de sinterización resulta en una reducción tanto del área superficial como de la porosidad de la muestra, lo cual es predecible dada la alta temperatura de operación durante la ciclicidad. Como consecuencia, la difusión de CO_2 en la muestra podría disminuir con cada ciclo adicional si el crecimiento de partículas se vuelve excesivo. No obstante, la muestra con $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$ (Ver Figura 78A) se observa la presencia de canales porosos dentro de aglomerados más grandes, lo que podría facilitar el flujo de CO_2 y es coherente con la alta reactividad observada con respecto a las otras temperaturas de carbonatación.

Para dilucidar qué es lo que está afectando a la reactividad del material se realiza un análisis de sensibilidad a la mezcla SrSnO15 con una $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$. Mediante difracción de rayos X en cada etapa de ciclo, es decir, a cada etapa de calcinación y carbonatación, en al menos los primeros 5 ciclos que nos lleva a un total de 11 difractogramas, de acuerdo con la Figura 47 descrita en la metodología (capítulo 6.1.2.3).

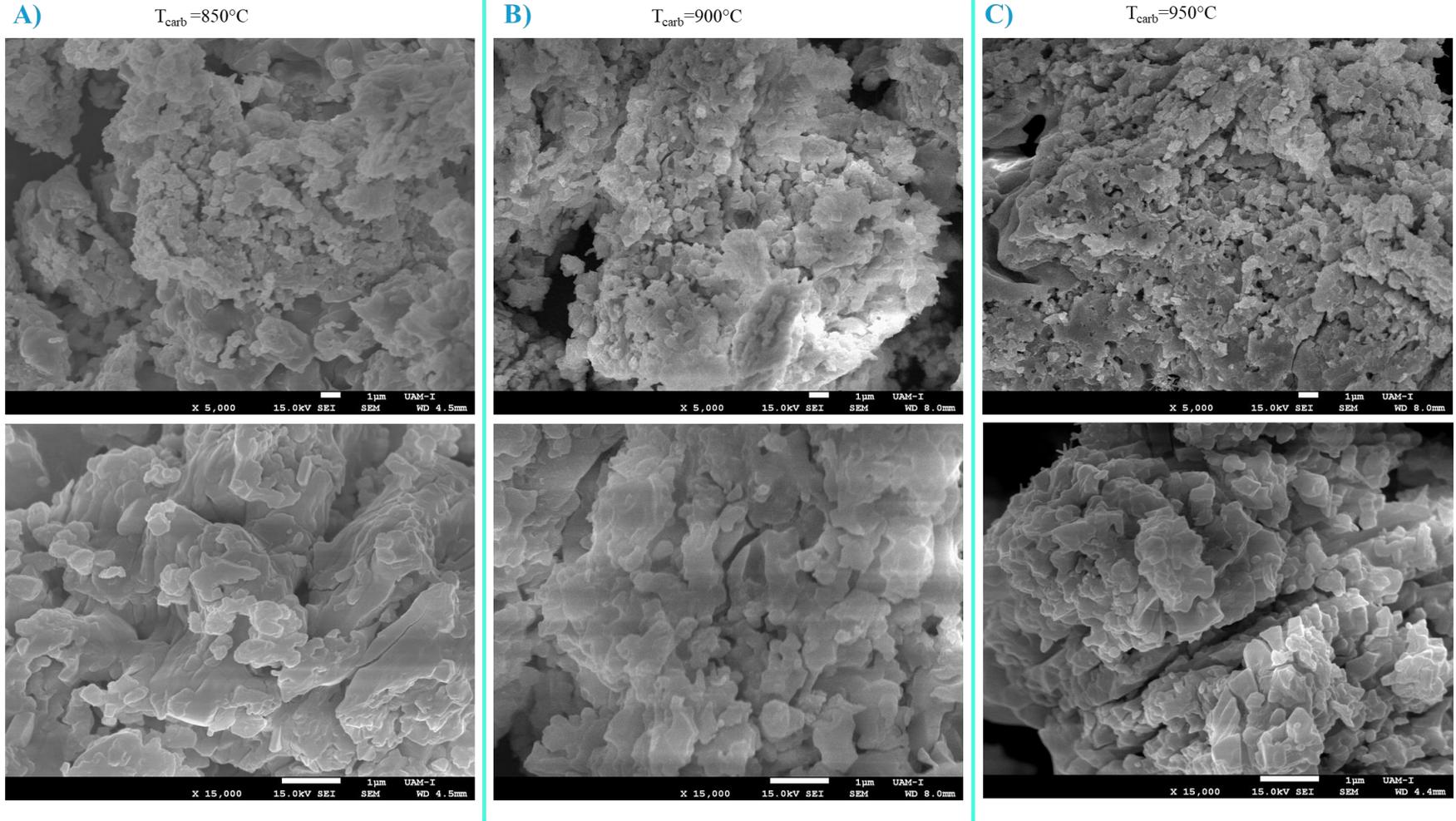


Figura 78.- Micrografías SEM de la mezcla SrSnO15 a diferente T_{carb} sometidas a 27 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en la carbonatación a X5.000 y X15.000: A) $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$; B) $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$; C) $T_{carb}=950^{\circ}\text{C}$.

Para una mejor visualización de estos resultados en la Figura 79A se presentan los resultados de la etapa 1 a la 5 y la Figura 79B de la etapa 6 a la 11. En estas figuras se observan claramente las etapas de calcinación y carbonatación con la aparición y desaparición del carbonato de estroncio. Es relevante observar la formación de estanato de estroncio (SrSnO_3) y espinela (Sr_2SnO_4). Además, las muestras extraídas durante las etapas de calcinación tienden a hidratarse con el entorno, dando lugar a la formación de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, como se discutió previamente. También se observa que a medida que pasan los ciclos la formación de estos dos compositos van incrementando, donde uno de ellos o ambos estabiliza al carbonato de estroncio. Sin embargo, alcanza un punto máximo de estabilización y uno de estos o ambos lo desestabiliza.

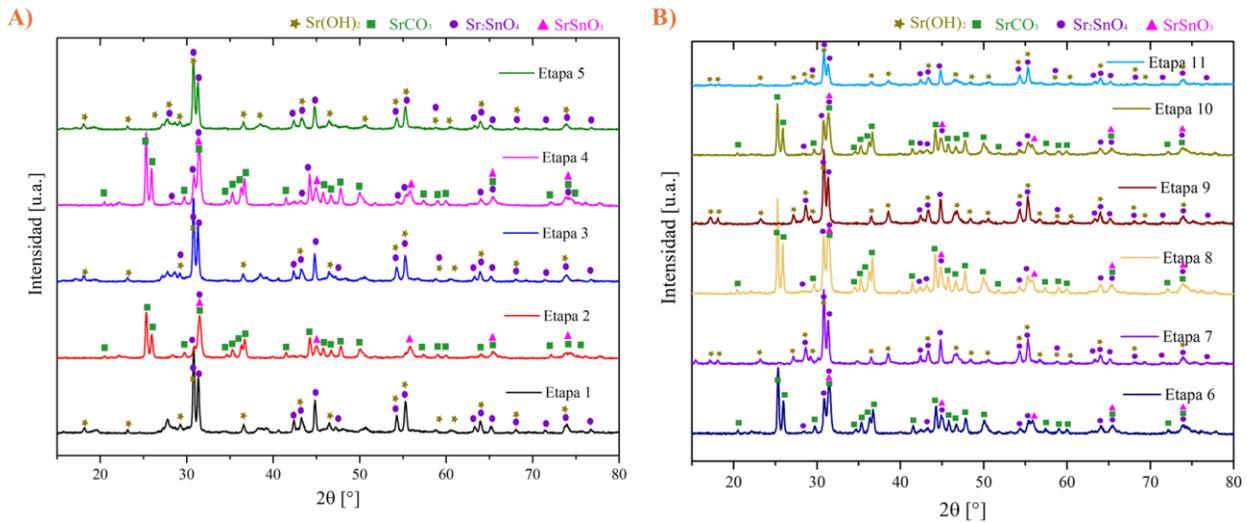
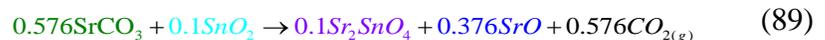


Figura 79.- Difracción de rayos X a la mezcla SrSnO_{15} a cada paso de calcinación-carbonatación con $T_{\text{cal}}=1200$ y $T_{\text{carb}}=850^\circ\text{C}$; A) etapa uno a cinco; y B) etapa seis a once. Los patrones de referencia utilizados: SrCO_3 00-005-0418, SrSnO_3 00-003-0715, Sr_2SnO_4 00-024-1241, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 00-027-0847.

Se buscó en la literatura las propiedades de los compositos que se están formando, para dilucidar cual de estos estabiliza el sistema. Trabajar a elevadas temperaturas favorece la formación de estos compositos. Según U. Kumar et al [171], SrSnO_3 se forma alrededor de 800°C , como se muestra en la ecuación (87), mientras que Sr_2SnO_4 se forma alrededor de $1,000^\circ\text{C}$, según la ecuación (88). Dado que las temperaturas de operación son elevadas, la reacción en el compuesto propuesto puede considerarse como una combinación de las ecuaciones (87) y (88). Este proceso estequiométrico para la calcinación de la mezcla SrSnO_{15} se describe en la ecuación (89). Para el balance, se ha considerado una masa de 100 g de la mezcla SrSnO_{15} . La formación de SrO no es despreciable, ya que se observa que hay 3.76 veces más SrO que Sr_2SnO_4 en la mezcla, base molar. Sin embargo, no se detecta en DRX debido a su fácil hidratación. Esta reacción se ilustra en la Figura 80, utilizando colores que corresponden a las ecuaciones descritas.



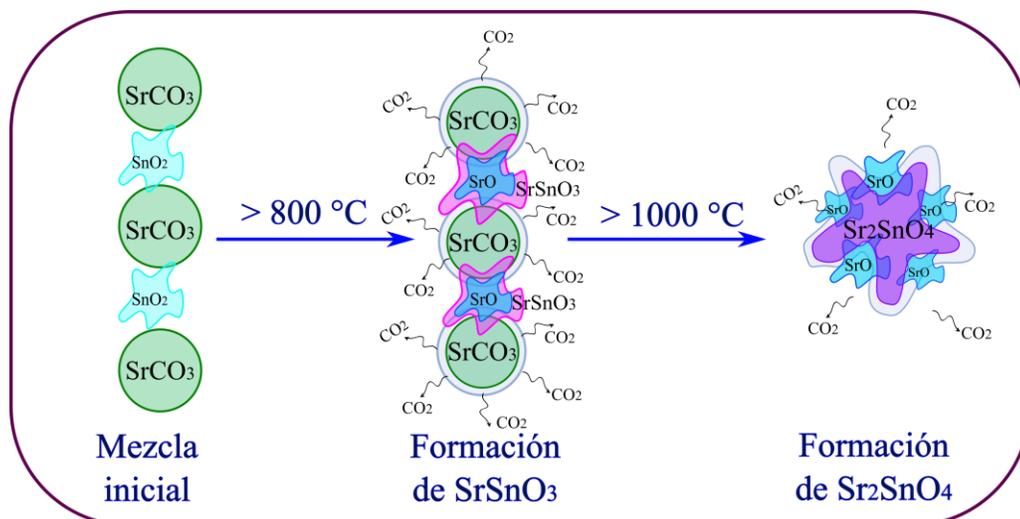


Figura 80.- Representación gráfica de la calcinación real de la mezcla SrSnO15.

Para continuar con el análisis de la mezcla se realizó una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España (ICMS), con el grupo de reactividad de sólidos a cargo del Dr. Pedro E. Sánchez Jiménez. Se realizaron diversos experimentos para poder caracterizar el material y dilucidar que está afectando o favoreciendo a la reacción.

Se realizaron experimentos a las mismas condiciones óptimas encontradas en México para la mezcla SrSnO15 ($T_{cal}=1200$ y $T_{carb}=850^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, se detectó que la influencia de la presión atmosférica modificó los parámetros de operación de la muestra, ya que el ICMS se encuentra a nivel de mar (1.013 bar) y la Ciudad de México está a 2250 msnm (0.78 bar), se ve afectada la presión de equilibrio. Por lo cual, se realizaron varios experimentos para encontrar la nueva temperatura de carbonatación en la que se tuvieran resultados similares a los obtenidos en México. Además, el gas inerte con el que suelen trabajar en el Instituto es nitrógeno y como se vio en el **Apéndice D**, se tienen ligeras variaciones en los resultados de termogravimetría según sea el gas empleado. Con ambas variables en cuenta, se encontró una variación de 50 °C en la temperatura de carbonatación de la mezcla, es decir, para los experimentos en el ICMS se tiene una $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$.

Definida la temperatura de carbonatación se realizaron experimentos con diferente número de ciclos, para procesar las muestras mediante difracción de rayos X. Los experimentos de la mezcla SrSnO15 se hicieron en una termobalanza de la marca Netzsch STA F5 Jupiter. Se analizó la muestra al cabo de 3, 10 y 20 ciclos de calcinación/carbonatación finalizando en carbonatación, lo cuales son puntos estratégicos donde se pudieran observar cambios importantes de acuerdo con los resultados obtenidos previamente. En la Figura 81 se muestran los resultados de difracción de rayos X donde: a) mezcla sin procesar; b) después de 3 ciclos; c) después de 10 ciclos; d) después de 20 ciclos. Se observa que después de 3 y 10 ciclos se tiene presencia del estannato de estroncio y la espinela (SrSnO₃ y Sr₂SnO₄), como las muestras terminan en carbonatación, la presencia de óxido de estroncio que no reacciona no se logra observar en DRX.

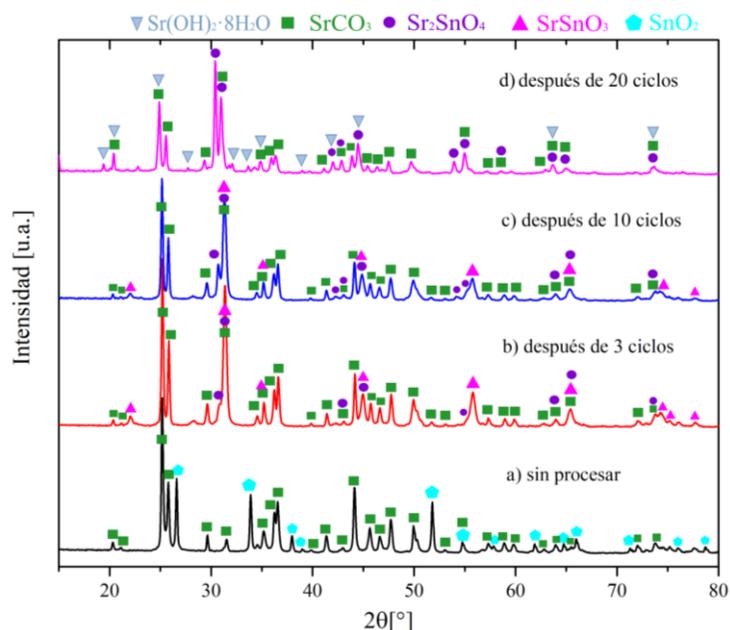


Figura 81.- TGA Netzsch Difracción de rayos X mezcla $SrSnO_{15}$ con $T_{cal}=1200^{\circ}C$ y $T_{carb}=900^{\circ}C$; a) sin procesar; b) después de 3 ciclos; c) después de 10 ciclos; d) después de 20 ciclos. Netzsch. Los patrones de referencia utilizados: $SrCO_3$ 00-005-0418, SnO_2 00-041-1445, Sr_2SnO_4 00-024-1241, $SrSnO_3$ 00-022-1442, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 00-001-1263

Posteriormente se realizaron experimentos en otro equipo de análisis térmico, SDT650 de la marca TA Instrument, en la que se pudo calcinar la muestra a una temperatura de $1100^{\circ}C$ y manteniendo la de carbonatación en $900^{\circ}C$. Se propuso realizar experimentos a 4, 20 y 30 ciclos de calcinación/carbonatación terminando en carbonatación, para realizar su análisis de difracción de rayos X. En la Figura 82 se muestran los resultados obtenidos, donde a) mezcla sin procesar; b) después de 4 ciclos; c) después de 20 ciclos; d) después de 30 ciclos. Se observa que después de 4 ciclos se tiene un comportamiento similar que en la Figura 81b, lo cual es de esperarse pues solo es un ciclo de diferencia. Sin embargo, para la muestra después de 20 ciclos en la Figura 82c, presenta una ligera hidratación sumado a la presencia de Sr_2SnO_4 y $SrSnO_3$. Con la reducción de $100^{\circ}C$ en la temperatura de calcinación retrasa la sinterización del material.

Con los resultados obtenidos hasta el momento, no es posible determinar con certeza si el estanato de estroncio es el material que estabiliza la mezcla. Sin embargo, se ha observado que, a medida que avanzan los ciclos, el $SrSnO_3$ reacciona con el SrO libre presente, formando la espinela Sr_2SnO_4 , de acuerdo con los intervalos de temperatura de operación. A medida que progresan los ciclos, la espinela se va estabilizando debido a las elevadas temperaturas, y se observa una disminución de la presencia del estanato. Cuanto más se forme la espinela, menos SrO libre queda disponible para la carbonatación. No obstante, la espinela parece ser ciclable, como se evidenció en los análisis de DRX presentados en la Figura 79. En la primera calcinación, solo se observan los picos característicos de la espinela, mientras que durante la carbonatación su presencia es mínima, pero aumenta progresivamente en cada ciclo. A pesar de estas observaciones, es complicado determinar la contribución específica de cada componente a la reactividad del material a lo largo de los ciclos.

En aras de fundamentar lo que se ha descrito, se propuso sintetizar la espinela, Sr_2SnO_4 , y el estanato, $SrSnO_3$, para ser evaluados por separado y tratar de ciclarlos a las mismas condiciones de la mezcla.

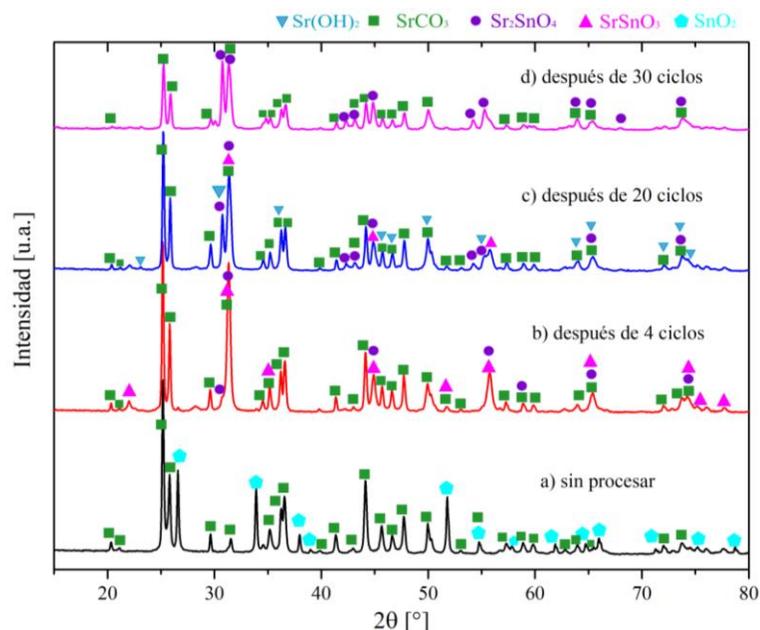


Figura 82.- Difracción de rayos X mezcla SrSnO₁₅ con $T_{cal}=1100^{\circ}\text{C}$ y $T_{carb}=900^{\circ}\text{C}$; a) sin procesar; b) después de 4 ciclos; c) después de 20 ciclos; d) después de 30 ciclos. Q650TAInstrument. Los patrones de referencia utilizados: SrCO₃ 00-005-0418, SnO₂ 00-041-1445, Sr₂SnO₄ 00-024-1241, SrSnO₃ 00-022-1442, Sr(OH)₂ 00-027-0847.

Primero se sintetizó el estanato de estroncio, de acuerdo con la metodología planteada en el artículo de U. Kumar et al [171], en la que se realiza la mezcla de forma estequiométrica como se muestra en la Ec. (81). Los autores reportan que se debe calcinar a una temperatura de 800 °C durante 8 horas. Sin embargo, al realizar difracción de rayos X en la muestra, no se logró sintetizar el estanato, como se observa en la Figura 83. Se observa que se tienen todos los compuestos y no sólo el SrSnO₃.

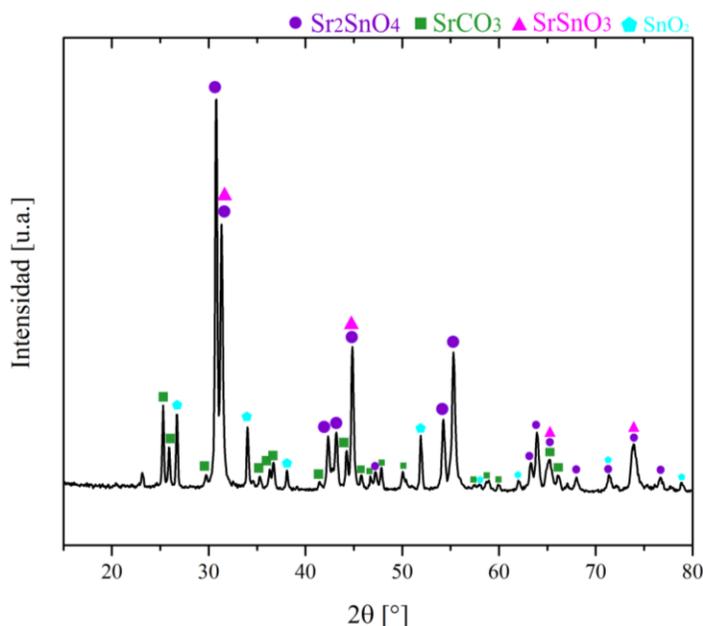


Figura 83.- Síntesis del SrSnO₃. Los patrones de referencia utilizados: SrCO₃ 00-005-0418, SnO₂ 00-041-1445, Sr₂SnO₄ 00-024-1241, SrSnO₃ 00-022-1442

En paralelo se sintetizó la espinela (Sr₂SnO₄) de acuerdo con su fórmula estequiométrica como se muestra en la Ec. (90). Para lograr sintetizar este compuesto se requiere de una calcinación a 1000

°C durante 8 horas. Realizando difracción de rayos X, se confirmó que se formó la espinela como se muestra en la Figura 84a, obteniendo los picos característicos de ésta.



Al tener buenos resultados en la síntesis de la espinela, se realizaron diversos experimentos para caracterizar su comportamiento. Primero se realizó un ciclo a las mismas condiciones de operación de la mezcla SrSnO15 ($T_{cal}=1100^\circ\text{C}$, $T_{carb}=900^\circ\text{C}$ y tasa de calentamiento de 20K/min) y se analizó su difracción de rayos X como se muestra en la Figura 84b. Se observan los picos característicos del SrCO₃, SrSnO₃ y Sr₂SnO₄, lo cual indica que la espinela reacciona a pesar de tener una estructura cristalina estable y se puede someter a ciclos. En segundo lugar, se sometió la espinela hasta una temperatura de 900 °C y se dejó en isoterma por 20 minutos en atmósfera de CO₂ para ver evaluar la rapidez de la reacción y si se tiene un incremento importante de la masa con mayor tiempo. En la Figura 85A se observa que la reacción tiene un comportamiento similar a un carbonato metálico MCO₃, es decir, la carbonatación ocurre a través de dos mecanismos distintos:

- a) Etapa Rápida Controlada por la Cinética: Al inicio del proceso, la carbonatación se lleva a cabo de manera relativamente rápida. Las moléculas de CO₂ se adsorben en la superficie libre de las partículas de MO. En esta fase inicial, la reacción está influenciada no solo por la cinética de la reacción en sí, sino también por factores como la masa y el calor en la superficie de las partículas. Esto significa que la carbonatación puede ser bastante eficiente durante esta etapa [172,173].
- b) Etapa Lenta Controlada por Difusión: A medida que avanza la carbonatación, se forma una delgada capa de MCO₃ en la superficie del MO. Esta capa actúa como una barrera, haciendo que la reacción pase a estar controlada por la difusión de las moléculas de CO₂ a través de esta capa de carbonato de estroncio. Este proceso limita el acceso de CO₂ a la superficie de MO que queda disponible, ralentizando así la reacción [174].

Como tercer experimento, se sometió la muestra de Sr₂SnO₄ a una tasa de calentamiento de 5K/min hasta alcanzar 1100 °C en una atmósfera de CO₂ (Figura 85B), para analizar su difracción de rayos X y evaluar la influencia de la temperatura. Bajo estas condiciones, en la Figura 84d se observa de manera más clara cómo la espinela reaccionó; además, a las temperaturas de operación se formaron SrSnO₃ y SrCO₃. La formación del carbonato de estroncio confirma que la espinela es ciclable y contribuye a la mezcla, aunque no se puede determinar con exactitud cuán favorable puede ser esta contribución.

Con estos resultados se hace un cuarto experimento en el que se cicla la espinela en al menos 17 ciclos para analizar la aportación que puede estar teniendo en la mezcla SrSnO15, se realiza a las mismas condiciones de ésta. En la Figura 86A se muestra el termograma de la espinela (Sr₂SnO₄), donde se ve que tiene un comportamiento bastante estable y que decrece lentamente en cada paso de ciclo. Con este análisis se puede comparar el flujo de calor en la reacción exotérmica, tanto de la espinela como de la mezcla SrSnO15, ya que ambos experimentos fueron realizados a las mismas condiciones. Cabe resaltar que es una comparación aproximada, pues la espinela está sintetizada de forma estequiométrica y en la mezcla SrSnO15 se desconoce la proporción en la que se encuentra presente ésta. En la Figura 86B se muestra la comparación del flujo de calor de estas dos muestras y se observa claramente que el pico de calor correspondiente a la reacción exotérmica en la mezcla SrSnO15 es mucho mayor que el de la espinela, se analizan solo los primeros 10 ciclos de ambas

muestras con ayuda del software TA Universal Analysis para obtener el área de cada uno de los picos de la reacción exotérmica, estos datos se muestran en la Tabla 21. Se muestra que inicialmente puede estar aportando aproximadamente un 30%. Sin embargo, con el paso de cada ciclo esta aportación decrece rápidamente, alcanzando en el décimo ciclo aproximadamente un 7.13%. Se estima que este decaimiento es asintótico y por eso siguen apareciendo picos característicos de la espinela en 30 ciclos como se mostró en la Figura 82d.

Adicionalmente, como se observa en los DRX de la espinela en la Figura 84d solo se forma el SrCO_3 y SrSnO_3 , que de manera estequiométrica el balance queda como se muestra en la ecuación (91). Para el experimento realizado, la masa que se ingresó fue de 9.8895 mg de Sr_2SnO_4 y teóricamente la ganancia debe ser del 12.29 %, repartido entre el SrCO_3 y SrSnO_3 . No obstante, se observa en la Tabla 21 como solo se alcanza el 9.20 % y va decreciendo en cada ciclo.

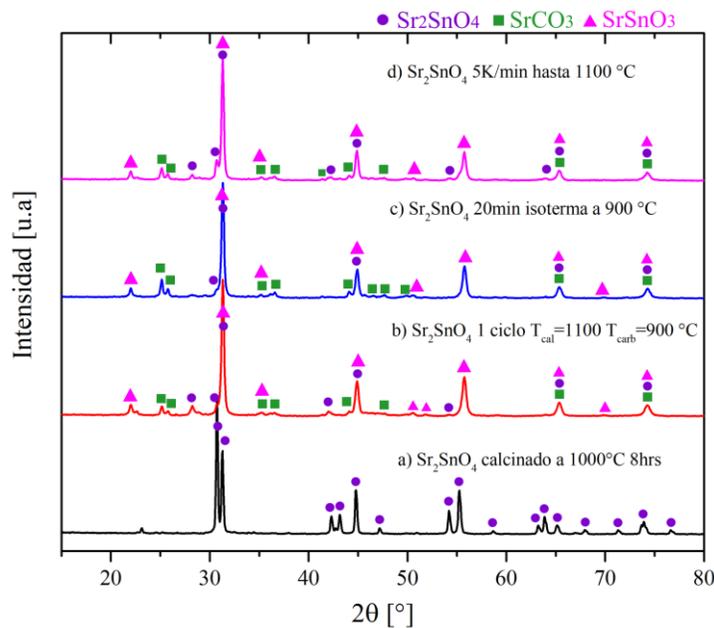


Figura 84.- Síntesis y caracterización del Sr_2SnO_4 . Los patrones de referencia utilizados: SrCO_3 00-005-0418, Sr_2SnO_4 00-024-1241, SrSnO_3 00-022-1442.

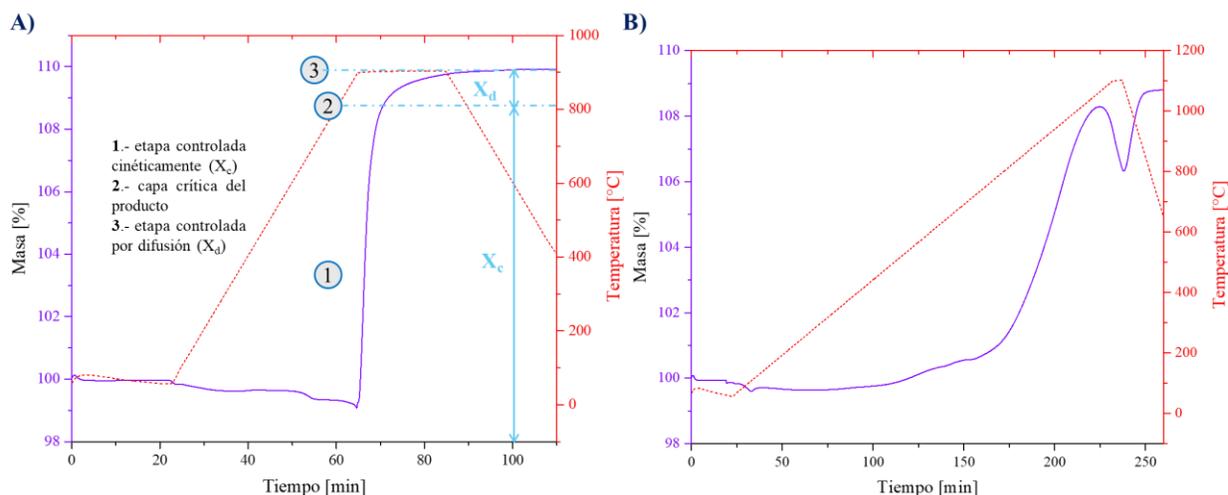


Figura 85.- Evaluación de la espinela (Sr_2SnO_4) en atmosfera de CO_2 ; A) sometida a 20 min de isoterma a $900^\circ C$; B) calentamiento a $5K/min$ hasta $1100^\circ C$.

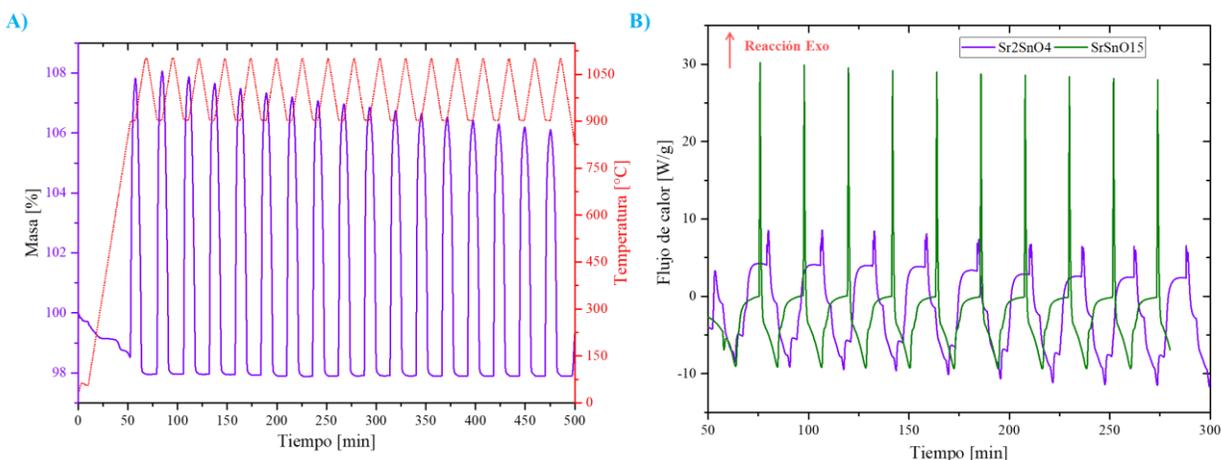


Figura 86.- Resultados; A) Termograma ciclicidad de la Sr_2SnO_4 en 17 ciclos; y B) Comparación del flujo de calor de Sr_2SnO_4 con respecto a la mezcla $SrSnO15$.

Tabla 21.- Comparación de flujo de calor de la espinela y la mezcla propuesta.

	Sr_2SnO_4	$SrSnO15$	% ~ de aportación de la Sr_2SnO_4 en la $SrSnO15$	Ganancia de masa [%]
ciclo	Calor reac Exo [m J/g s]			
1	9014	29777	30.27%	9.208
2	2734	26474	10.33%	10.09
3	3393	28674	11.83%	9.903
4	3195	31066	10.28%	9.690
5	2552	27171	9.39%	9.533
6	2079	29880	6.96%	9.405
7	2118	24669	8.59%	9.273
8	1811	29281	6.18%	9.175
9	2084	26562	7.85%	9.058
10	1931	27069	7.13%	8.951

Estos resultados han permitido dar un acercamiento al impacto que tiene cada uno de estos composites, si bien, no se logró sintetizar el estanato, se deja como trabajo a futuro por el tiempo limitado que se tuvo de la estancia de investigación en el Instituto de Sevilla. No obstante, los resultados con la espinela dieron apertura para realizar experimentos a presiones por debajo de la

atmosférica y poder reducir la temperatura de operación del sistema y evitar la formación de espinela, con ello poder observar el impacto en el desempeño de la muestra de estudio SrSnO15.

7.3.2.1 Experimentos a presiones subatmosféricas

Los experimentos se realizan en una termobalanza construida por el grupo de trabajo del Dr. Pedro Sánchez, como se describió en el capítulo de Metodología 6.1.2.1. Se realizaron varios experimentos a diferentes presiones, pero aquí se presentan los más relevantes.

Se realiza un experimento a una presión aproximada de 0.03 bar al carbonato de estroncio puro, para ver qué diferencias se logran apreciar a diferencia de los experimentos realizados a presión atmosférica. Con esta presión de operación se logra carbonatar y calcinar a la misma temperatura, que en este caso fue de 905 °C. En la Figura 87 se muestran los resultados de difracción de rayos X, se observa que reduciendo la presión y la temperatura se logran ver los picos característicos del SrO y con un menor grado de hidratación versus la muestra a presión atmosférica.

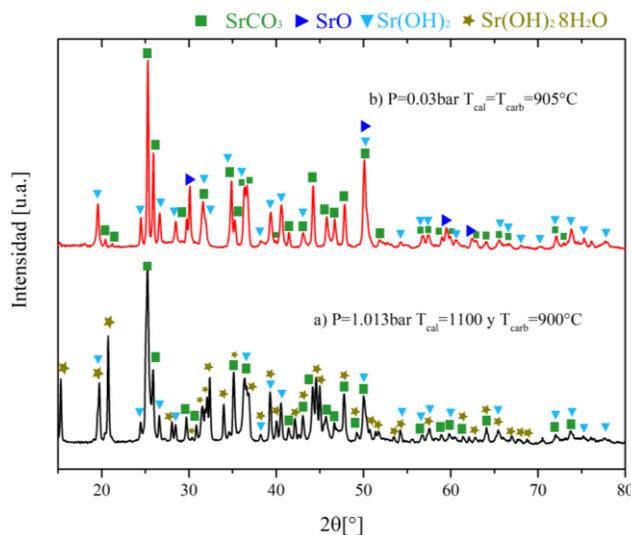


Figura 87.- SrCO₃; a) 9 ciclos; b) 4 ciclos balanza. Los patrones de referencia utilizados: SrCO₃ 00-005-0418, SrO 00-006-0520, Sr(OH)₂ 00-019-1276, Sr(OH)₂·8H₂O 00-027-1438.

Al mostrarse una mejora importante en las temperaturas de operación con el carbonato de estroncio, se realizaron experimentos a la mejor mezcla que es SrSnO15. Se propuso evaluar dos presiones: 0.03 bar y 0.1 bar, para ser comparadas con los resultados obtenidos a presión atmosférica. También se varió la temperatura de operación para evaluar la reactividad de la muestra.

En la Figura 88 se muestran los resultados obtenidos de los experimentos más relevantes a presión subatmosférica comparadas con los resultados a presión atmosférica. Se observa que con una presión de 0.1 bar se logra operar con una temperatura calcinación y carbonatación de 938°C. Con estas condiciones, al inicio tiene un ligero incremento en la conversión efectiva con respecto a la presión atmosférica. Sin embargo, después del diecisieteavo ciclo la conversión empieza a ser menor que las obtenidas a 1.013 bar.

Por otro lado, a una presión de 0.03 bar resulta más interesante su operación, pues se tiene un incremento sustancial en los primeros ciclos, con una conversión efectiva a P=1.013 bar de 0.56 a 0.73 con P=0.03 bar y una temperatura de calcinación/carbonatación de 900 °C. Sin embargo, después del catorceavo ciclo su conversión efectiva es menor a la de presión atmosférica.

En la Figura 89 se muestra la difracción de rayos X obtenidos: a) para una presión de 0.03 bar con $T_{cal} = T_{carb} = 900$ °C; b) para una presión de 0.1 bar con $T_{cal} = T_{carb} = 938$ °C; y c) para presión de 1.013 bar con $T_{cal} = 1,100$ °C y $T_{carb} = 900$ °C. La Figura 89a es la que presenta una mayor presencia de carbonato de estroncio y un poco de óxido de estaño sin reaccionar. La Figura 89b es la que presenta la menor cantidad de carbonato de estroncio, ya que la intensidad de los picos es menor con respecto a las otras muestras, adicionalmente tiene una presencia importante de Sr_2SnO_4 . Cabe resaltar que operando con presiones inferiores a la atmosférica no se presenta hidratación en las muestras como en el caso de la Figura 89c, correspondiente a una presión de 1.013 bar.

Estos resultados sugieren que una presión de 0.03 bar podría ser interesante para mejorar la reactividad del material al variar la temperatura. Se realizaron experimentos adicionales a 866 °C y 884 °C, donde la calcinación y carbonatación se llevaron a cabo a velocidades promedio de 8 y 3 minutos, respectivamente. Se puede estar evitando la formación de Sr_2SnO_4 , lo que permite evaluar el impacto del estanato en la conversión.

Si se asume que el óxido de estaño valencia IV no reacciona, se puede estimar la conversión efectiva máxima teórica que se puede alcanzar con la mezcla propuesta. Partiendo de 100 g de la mezcla de $SrSnO_{15}$, la reacción, tal como se muestra en la ecuación (92), en base molar, conduce a un valor de conversión efectiva máximo de 0.8524. Con una presión de 0.03 bar, la conversión efectiva en los primeros ciclos se aproxima a este valor teórico, alcanzando 0.7311. Además, en la Figura 88 se observa que con una temperatura de 884 °C se tiene el mejor desempeño, con el detalle de que la conversión efectiva al catorceavo ciclo casi es la misma que a condiciones atmosféricas. Para tratar de vislumbrar que está ocurriendo con la reacción se toma esta última temperatura y presión para ser estudiada a diferente número de ciclos estratégicos que nos permita observar lo que desestabiliza a la mezcla.

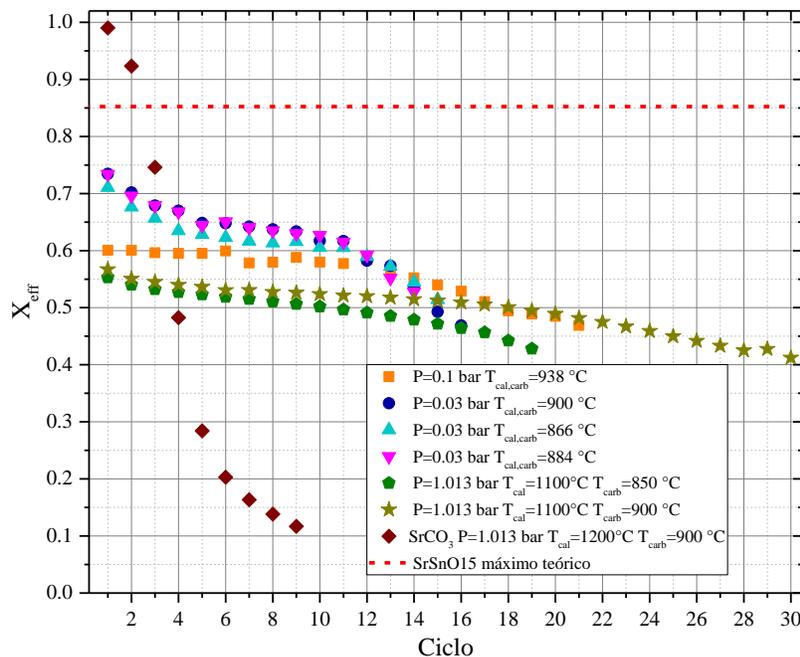


Figura 88.- Conversión efectiva de la mezcla $SrSnO_{15}$ a diferentes presiones y temperaturas de operación, comparado con el $SrCO_3$.

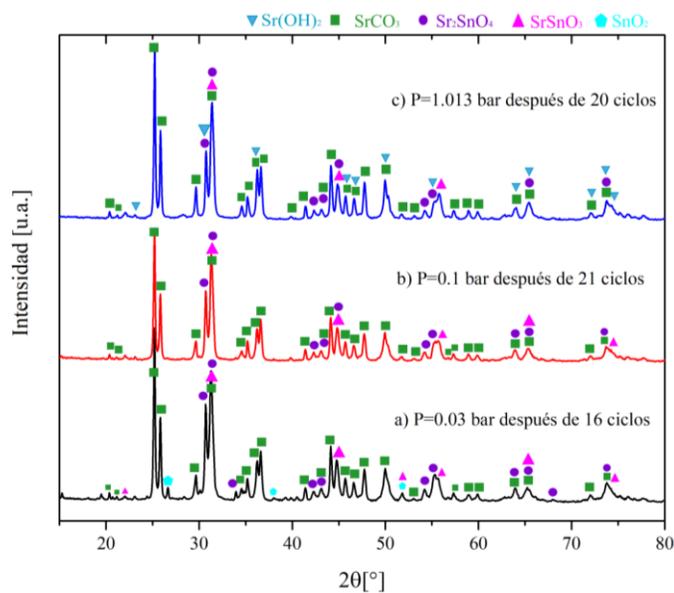


Figura 89.- Experimentos realizados en la Balanza en atmosfera de CO_2 120mm equivalentes a $39.12\text{cm}^3/\text{min}$. a) con $P=0.03\text{bar}$ y $T_{\text{cat}}=T_{\text{carb}}=900^\circ\text{C}$; b) con $P=0.1\text{ bar}$ y $T_{\text{cat}}=T_{\text{carb}}=938^\circ\text{C}$; c) con $P=1.013\text{ bar}$ y $T_{\text{cat}}=1,100^\circ\text{C}$ y $T_{\text{carb}}=900^\circ\text{C}$ (Equipo SDT650)

Observando el comportamiento de la conversión efectiva a una presión de 0.03 bar y una temperatura de 884°C , se seleccionó realizar experimentos a 2, 8, 12, 14 y 16 ciclos, para ser analizados mediante difracción de rayos X. En la Figura 90A se muestran los resultados de conversión efectiva y se logra apreciar la reproducibilidad de los experimentos. En la Figura 90B se muestra la difracción de rayos X para cada uno los experimentos a diferente número de ciclos, de la cual se pueden destacar las siguientes observaciones por cada compuesto presente en la reacción:

- La presencia de óxido de estaño (SnO_2) va decreciendo a cada paso de ciclo, lo cual indica que en los primeros ciclos sirve como espaciador al no reaccionar por completo e incrementando la conversión efectiva.
- El estanato de estroncio (SrSnO_3) tiene mayor presencia del ciclo 2 al 12, posteriormente este va decreciendo significativamente.
- La presencia de la espinela (Sr_2SnO_4) se manifiesta a partir del duodécimo ciclo, un punto crítico en la reacción, ya que es en este momento cuando la conversión efectiva comienza a decrecer con mayor rapidez. Alrededor de este ciclo, el estanato empieza a transformarse en espinela. A pesar de la temperatura de operación, la reducción de presión favorece esta transformación al extraer estroncio del óxido de estroncio presente.
- Finalmente, el carbonato de estroncio (SrCO_3) a medida que pasan los ciclos la intensidad de sus picos característicos va decreciendo y por ende la conversión efectiva.

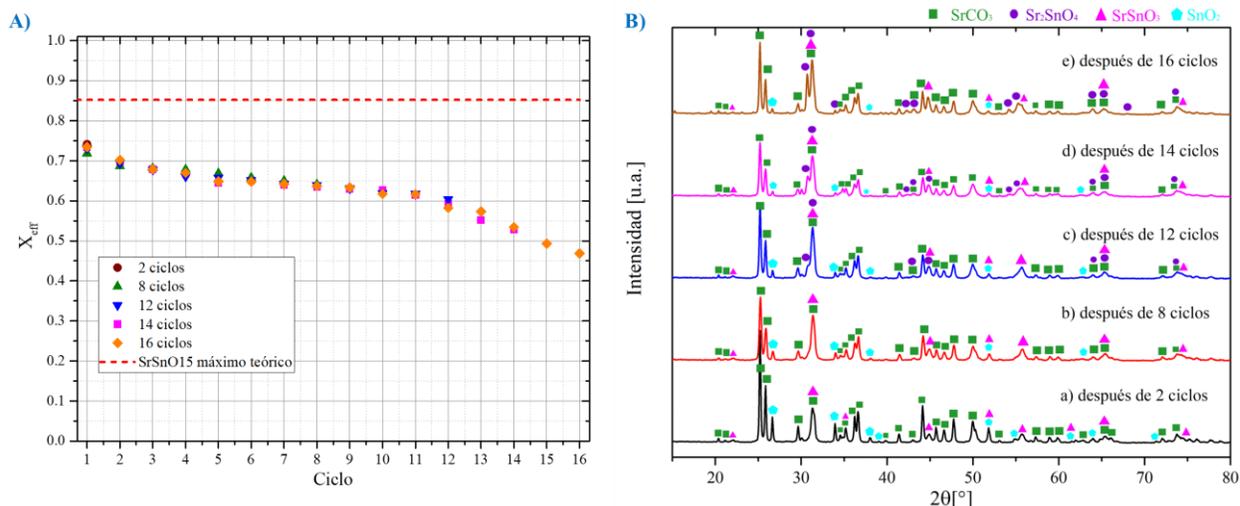


Figura 90.- Experimentos realizados en la Balanza en atmosfera de CO_2 120mm equivalentes a $39.12\text{cm}^3/\text{min}$, a una $P=0.03$ bar y $T_{\text{cal}}=T_{\text{carb}}=884$ °C; A) conversión efectiva y B) después de: a) 2 ciclos; b) 8 ciclos; c) 12 ciclos; d)14 ciclos; e) 16 ciclos.

Es importante señalar que no se evaluó la cinética de la mezcla SrSnO15 debido a su complejidad, ya que se forman dos compuestos en proporciones desconocidas. Además, los picos característicos de estos compuestos se solapan, lo que dificulta su cuantificación precisa y complica aún más el análisis cinético de la mezcla.

Con los resultados obtenidos, en la Tabla 22 presenta datos reportados por diversos autores que utilizan el carbonato de estroncio como compuesto base, mostrando resultados de mezclas evaluadas en 10 y hasta 20 ciclos. La mezcla de SrCO_3 con ZrO_2 , reportada por N. Amghar et al. (2023) [101], muestra una conversión efectiva del 69% después de 10 ciclos, en comparación con el 62% de la mezcla propuesta en este estudio. Las demás propuestas de los últimos cinco años presentan valores inferiores a los de la mezcla propuesta aquí.

Es relevante destacar que tanto la mezcla reportada por N. Amghar et al. como la estudiada en este trabajo comparten la formación de estanatos y espinelas, ya sean de circonio o estaño. Esto sugiere la necesidad de investigar más a fondo cómo evitar la formación de espinelas y permitir que los estanatos estabilicen el carbonato de estroncio durante un mayor número de ciclos de calcinación/carbonatación.

Con base en todos los resultados obtenidos, se concluye que la mejor mezcla es la de SrSnO15, operando en condiciones subatmosféricas a una presión de 0.03 bar y una temperatura de calcinación/carbonatación de 884 °C. Los resultados de conversión efectiva en estas condiciones demuestran el mejor desempeño y serán utilizados para la simulación de la integración del sistema con el campo solar y el ciclo de potencia.

Tabla 22.- Propuestas de mezclas para mejorar el carbonato de estroncio de los últimos cinco años.

Material	$X_{\text{eff,ciclo 1}}$	$X_{\text{eff,ciclo (Nth)}}$	Tasa de calentamiento [K/min]	T_{cal} [°C]	T_{carb} [°C]	Autor	Año
SrSnO15	0.60	0.59 (9)	30	1200; Ar	900; CO_2	Este trabajo	2024
SrSnO15	0.73	0.61(10)	10	900; CO_2	900; CO_2	Este trabajo	2024
SrSnO15	0.73	0.62 (10)	10	884; CO_2	884; CO_2	Este trabajo	2024
SrSnO15	0.57	0.49 (20)	20	1100; Ar	900; CO_2	Este trabajo	2024
SrCO_3	1	0.11 (10)	10	900; CO_2	900; CO_2	N. Amghar et al. [101]	2023
SrZr_{10}	0.86	0.69 (10)					

Material	$X_{\text{eff,ciclo 1}}$	$X_{\text{eff,ciclo (Nth)}}$	Tasa de calentamiento [K/min]	$T_{\text{cal}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{carb}} [^{\circ}\text{C}]$	Autor	Año
SrMg10	0.86	0.58 (10)					
SrSi10	0.44	0.41 (10)					
SrAl10	0.8	0.46 (10)					
AcSr	0.69	0.43 (10)					
AcSrMg10	0.86	0.67 (10)					
SrCO ₃	0.497	0.112 (20)	20	1400; CO ₂	1200; CO ₂	N. Amghar et al. [165]	2022
SrZr5	0.631	0.23 (20)					
SrZr10	0.723	0.23 (20)					
SrSi5	0.268	0.226 (20)					
SrSi10	0.324	0.239 (20)					
SrMg5	0.518	0.201 (20)					
SrMg10	0.651	0.226 (20)					
SrCO ₃	0.62	0.08 (10)	30	1050; Ar	1050; CO ₂	P. Ammendola et al. [175]	2021
Sr-A	~0.85	~0.38 (10)					
Sr-HA	~0.78	~0.20 (10)					
Sr-Z	~0.95	~0.42 (10)					
Sr-ZA	~0.82	0.55 (10)					
Sr-SrHA	~0.90	~0.38 (10)					
SrO	0.482	0.146 (10)	30	1050; Ar	1050; CO ₂	P. Ammendola et al [99]	2020
SrO/Al ₂ O ₃ 19/81%	0.43	0.329 (10)					
SrO/Al ₂ O ₃ 34/66%	0.315	0.357 (10)					
SrO/Al ₂ O ₃ 50/50%	0.203	0.165 (10)	10	1200; Ar	850; Ar	L. Fedunik, A. Bayon and S. Donne [176]	2019
P-CaOSrO-Al	0.78	0.175 (10)		1200; CO ₂	850; CO ₂		
P-CaOSrO-Al-CO ₂	0.7	0.405 (20)					

Nota: ~ Los valores son aproximados, pues son tomados de los gráficos reportados por los autores.

7.4 Integración del campo solar y ciclo de potencia

En el estado de Sonora se tiene una planta de ciclo combinado híbrida con un campo solar de tipo cilindro parabólico operada por CFE. Debido a ello, se propone hacer el análisis de una la planta termosolar de torre central en el municipio de Agua Prieta, Sonora, donde se tiene aproximadamente 7.6 kWh/m² día promedio anual de irradiancia directa. Con el sitio seleccionado, en la base de datos de la NSRDB se obtuvieron los valores de la irradiancia promedio anual de Agua Prieta; global (GHI), directa (DNI), y difusa (DHI) [29], como se muestra en la Figura 91. Existe un elevado potencial, lo que hace que sea una zona atractiva para una instalación de una planta termosolar.

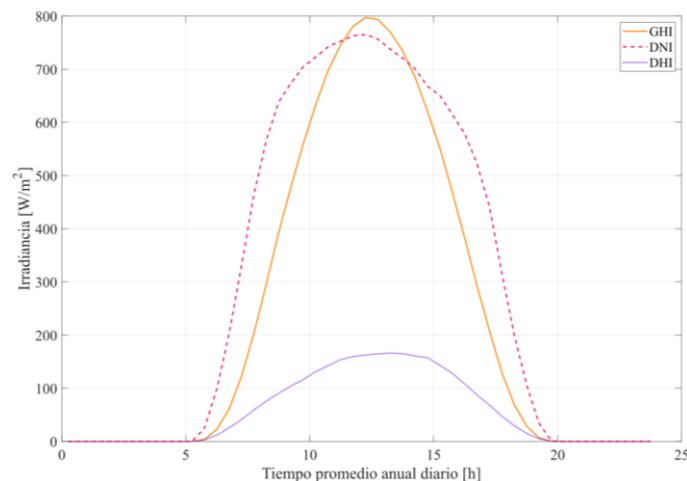


Figura 91.- Irradiancia solar en Agua prieta

Con ayuda del programa SAM se realiza la simulación para el dimensionado del campo de heliostatos y la altura de la torre, para poder generar 10 MWe. El análisis se realiza para una planta de torre central convencional con sales fundidas, y se toman los datos que reporta el software predefinido, pero con las condiciones medio ambientales de temperatura, irradiancia, precipitación, y humedad relativa; del municipio de Agua Prieta, con la potencia establecida. Para ser comparados con los resultados obtenidos con un ciclo Brayton que utiliza sCO₂ como fluido de trabajo y almacenamiento termoquímico.

Para el análisis del primer caso, se cargan los datos medio ambientales para el municipio de Agua Prieta al programa SAM.

El programa de SAM resuelve para un sistema de torre central con ciclo Rankine como se muestra en la Figura 92A, y se solicitan los parámetros iniciales, para la sección del ciclo de potencia, campo solar y almacenamiento. En la Figura 92B se muestra los parámetros que solicita el programa, en este caso, la irradiancia la selecciona el programa de acuerdo con los datos ingresados anteriormente y nos estima que se puede tener una potencia de 64 MWth en el receptor. Las temperaturas de las sales fundidas son determinadas para la mezcla eutéctica de 60% NaNO₃ / 40%KNO₃, para el tanque caliente y frío de 574 y 290 °C, respectivamente. Se proponen 12 horas de almacenamiento. Una potencia eléctrica de 10MWe con una eficiencia de conversión del 90%.

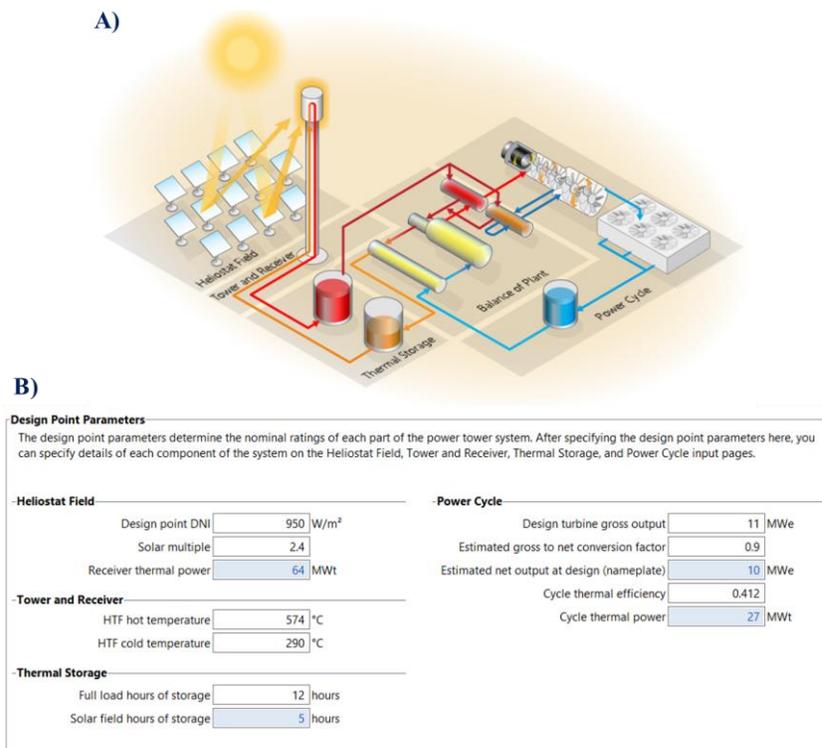


Figura 92.- A) Planta termosolar con ciclo Rankine y almacenamiento con sales fundidas (60% NaNO₃ 40%KNO₃); y B) datos de entrada para la simulación.

Con los datos de entrada se realiza la simulación para una optimización del número de helióstatos que se requieren, el tamaño de la torre central y del receptor. En la Figura 93 se muestra el diseño del campo de heliostatos para las condiciones de operación solicitadas. Y nos arroja una altura de la torre de ~ 65.36 m, con ~ 826 helióstatos, las dimensiones de cada uno de estos son de 12.2 m

de altura por 12.2 m de longitud con un área superficial de 144.375m², las dimensiones del receptor son de: ~ 7.22 m de altura y diámetro de ~ 5.13 m.

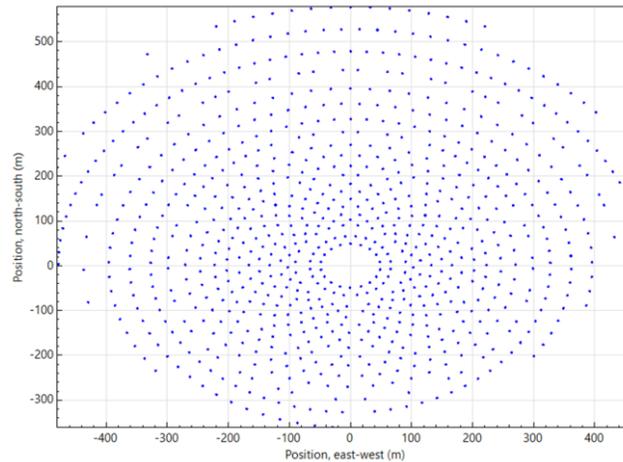


Figura 93.- Diseño del arreglo de heliostatos para una potencia térmica de 64 MW_{th}.

La simulación indica que, con esta configuración, se requiere satisfacer una potencia térmica de 26.7 MW_{th} para el intercambio entre el sistema de almacenamiento y el de potencia. La eficiencia térmica del ciclo es del 41.20%, considerando un periodo de almacenamiento de 12 horas y un flujo másico máximo de 64.55 kg/s de sales fundidas.

A partir de los datos generados por el programa, se ha graficado la potencia promedio anual generada a lo largo de 24 horas, así como la potencia térmica del almacenamiento durante los procesos de carga y descarga. En la Figura 94 se presentan estos resultados, que muestran la variación en la carga y descarga del sistema de almacenamiento con sales fundidas. Se observa que hay aproximadamente 5 horas de sol al día, las cuales son aprovechadas de manera eficiente. Sin embargo, también se evidencia que hay momentos en los que se requiere energía del sistema de almacenamiento, incluso cuando aún hay recurso solar disponible, para satisfacer las demandas del sistema de potencia.

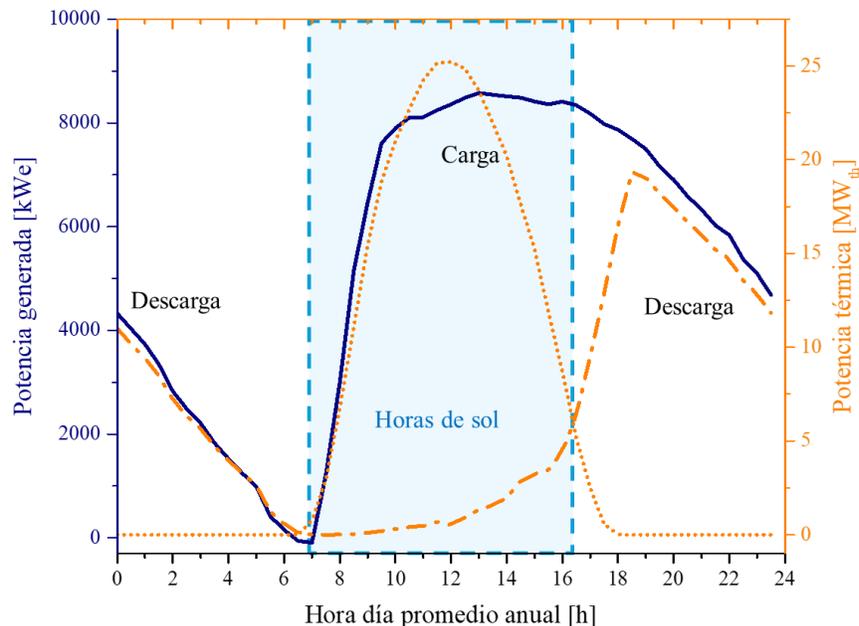


Figura 94.- Promedio anual en 24 horas de la potencia eléctrica generada y potencia térmica con sales fundidas y ciclo Rankine.

El análisis del ciclo de potencia se realiza utilizando el ciclo Brayton y el fluido de trabajo $s\text{CO}_2$, basado en la configuración presentada en la Figura 49 del capítulo 6.2. Los datos de entrada necesarios para la simulación realizada en Excel están detallados en la Tabla 19 del mismo capítulo. Las propiedades termodinámicas obtenidas para cada estado del ciclo se presentan en la **Tabla 34 del Apéndice F**. Con esta información, se puede calcular la potencia térmica requerida por el sistema de almacenamiento para intercambiar con el ciclo de potencia, así como la eficiencia térmica global.

El análisis muestra que se necesita una potencia térmica de $22.25 \text{ MW}_{\text{th}}$, y alcanza una eficiencia térmica del 45.25%, que es ligeramente mayor a la obtenida con el ciclo Rankine.

Para el análisis de la cantidad de material necesario para el almacenamiento termoquímico, se considera la mezcla SrSnO_{15} , que ha demostrado el mejor desempeño. No obstante, esta mezcla no ha mostrado una estabilidad adecuada a un elevado número de ciclos. Para fines comparativos, se utiliza una conversión efectiva promedio de 65%, que corresponde a una densidad de almacenamiento volumétrico promedio de 5.88 GJ/m^3 .

A partir de las propiedades de los materiales constituyentes de la mezcla SrSnO_{15} , que son carbonato de estroncio y óxido de estaño valencia IV, y basándonos en la literatura, sus respectivas densidades son de 3500 y 6950 kg/m^3 . Con la composición actual de estos materiales en la mezcla, se obtiene una densidad de 4017.5 kg/m^3 . Esto resulta en una densidad de almacenamiento de 1464.23 kJ/kg , lo que permitirá dimensionar el flujo másico requerido en el reactor exotérmico para recuperar la energía almacenada y utilizarla en el ciclo de potencia.

Para realizar el análisis del sistema propuesto, es necesario determinar primero la potencia eléctrica que debe cubrirse en un día promedio anual. Para ello, se estima un perfil de consumo basado en los datos obtenidos de la simulación del sistema convencional. El perfil de potencia estimado se presenta en la **Tabla 38 del Apéndice F**. Este perfil es esencial para calcular el número de helióstatos necesarios.

Mediante la simulación del sistema convencional con el programa SAM, se obtuvo una eficiencia de conversión de la potencia incidente en los helióstatos hacia la potencia realmente recibida en el receptor, que fue del 52.96%. La Figura 95 muestra el perfil de potencia incidente en los helióstatos y en el receptor. Se observa que una parte significativa de la potencia se pierde durante el trayecto al receptor, lo que implica que se necesitan más helióstatos para satisfacer las demandas del sistema.

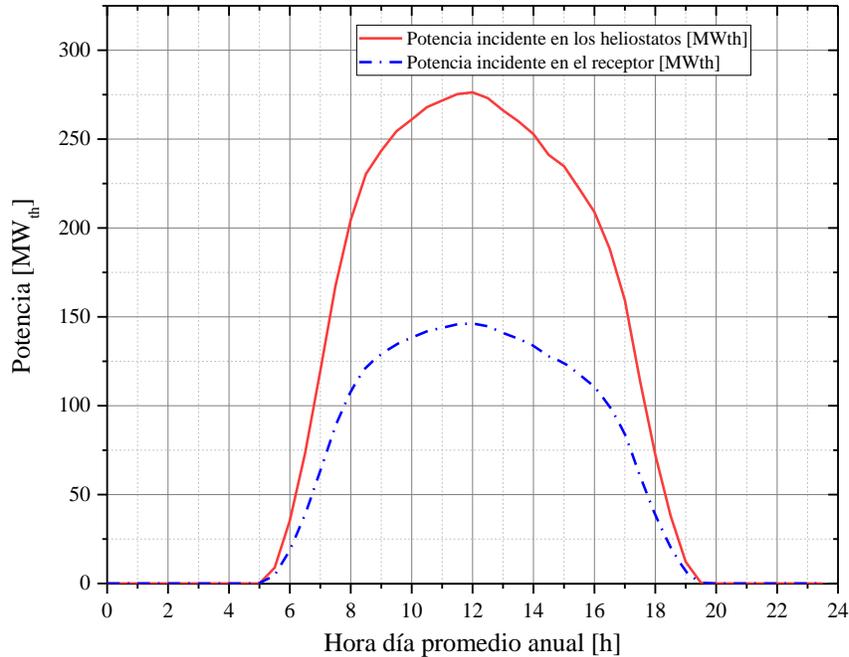


Figura 95.- Potencia incidente en los heliostatos y el receptor.

Para obtener el flujo másico del reactor endotérmico (**ver Figura 118A del Apéndice F**) se hace una primera iteración de la potencia incidente en el receptor con el número de heliostatos obtenidos en la simulación con el sistema convencional, que fueron 826. Con este número de heliostatos y aplicando las ecuaciones (79) y (80), nos da una potencia incidente en el receptor total de un día promedio anual de 916 MWth y un flujo másico para el reactor endotérmico de 153.91 kg/s.

Para determinar el flujo requerido en el reactor exotérmico (**ver Figura 118B del Apéndice F**), se utiliza el perfil de potencia eléctrica, lo que permite calcular la energía térmica necesaria en cada caso. Los resultados se presentan en la **Tabla 40 del Apéndice F**. Tras realizar los cálculos pertinentes, se obtiene un flujo total para el reactor exotérmico de 465.61 kg/s. Comparado con el flujo del reactor endotérmico de 153.91 kg/s, esto indica que no se puede satisfacer la demanda térmica.

Para abordar esta situación, se estima el número de heliostatos necesarios para el sistema. Esto se realiza mediante el cálculo del factor de incremento “y” en el número de heliostatos, utilizando las ecuaciones (82) y (83). El resultado es un total de 2498.78 heliostatos, que se redondea a 2500. Con esta cantidad ajustada de heliostatos, se recalculan los mismos parámetros correspondientes, obteniendo resultados que se muestran en la

Tabla 41 del Apéndice F, donde el sistema satisface al 100% las demandas eléctricas y térmicas.

Los resultados obtenidos para ambos reactores se resumen en la Figura 96, donde se observa el perfil de operación cuando se tiene el recurso solar y cuando se requiere que entre en funcionamiento el almacenamiento termoquímico, así como sus respectivos flujos másicos para que pueda operar las 24 horas del día.

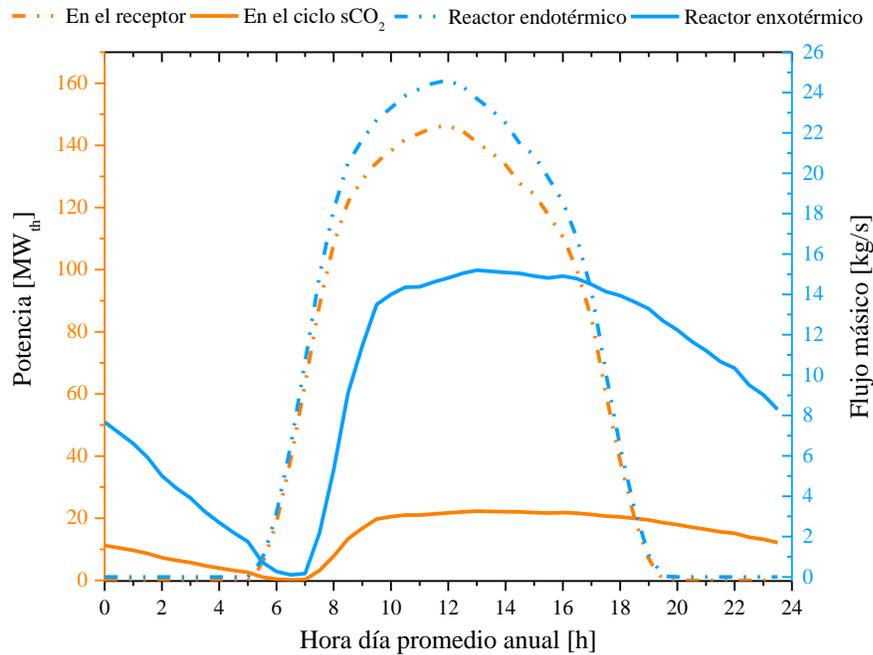


Figura 96.- Comportamiento de la potencia térmica en el receptor y el ciclo sCO₂, así como de los flujos másicos en un día promedio anual.

Para satisfacer una potencia de 10 MWe, el ciclo Rankine requiere una potencia térmica máxima de 26.69 MW_{th}, mientras que el ciclo Brayton con sCO₂ demanda 22.25 MW_{th}. La comparación de los flujos másicos a lo largo de un día promedio anual se presenta en la Figura 97, que resalta la ventaja del sistema propuesto con almacenamiento termoquímico, ya que permite reducir significativamente el tamaño del almacenamiento necesario para alcanzar la misma potencia eléctrica. Al comparar los flujos másicos entre un sistema convencional y uno con almacenamiento termoquímico, se observa una notable disminución en el tamaño de los tanques de almacenamiento y en la cantidad de material requerido para generar 10 MWe. Específicamente, el flujo másico necesario con almacenamiento termoquímico es solo el 23.54 % del flujo requerido en un sistema de sales fundidas.

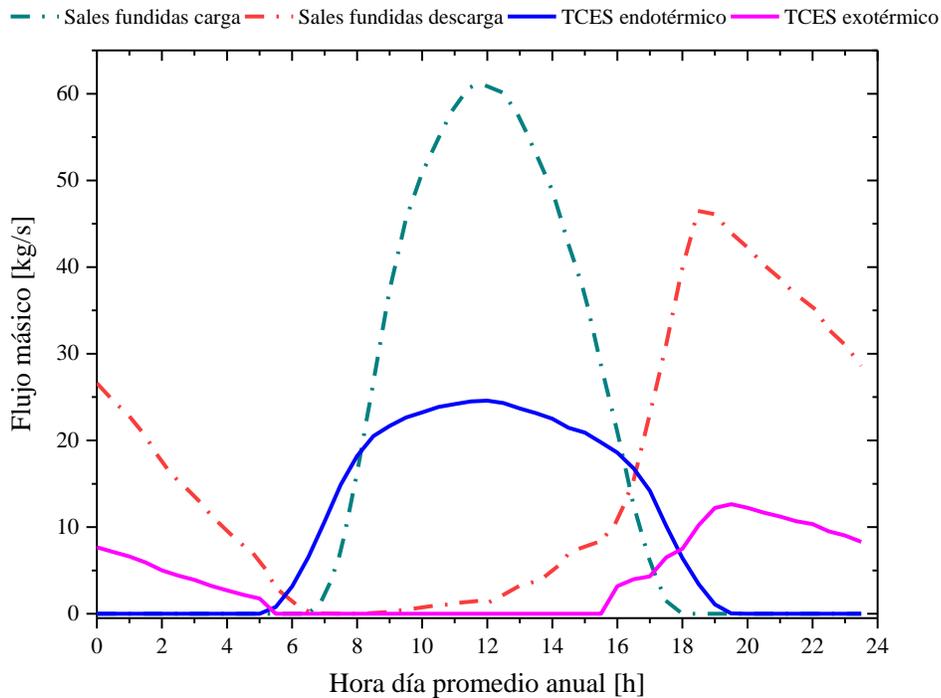


Figura 97.- Comparación del flujo másico a la carga y descarga, utilizando sales fundidas y termoquímico.

Se puede concluir que el almacenamiento termoquímico desempeña un papel crucial en la mejora de los sistemas de generación de potencia a partir de energía solar concentrada, haciéndolos más competitivos en comparación con las tecnologías que utilizan combustibles fósiles. Este tipo de almacenamiento permite una mayor densidad energética y eficiencia en la gestión de la energía, lo que se traduce en una reducción significativa en el tamaño y la cantidad de material necesario para el almacenamiento, con respecto a un sistema por calor sensible que utiliza sales fundidas.

Además, el almacenamiento termoquímico proporciona una capacidad de almacenamiento a largo plazo y una mayor flexibilidad operativa, permitiendo que las plantas solares concentradas mantengan un suministro continuo de energía incluso cuando la radiación solar no está disponible.

Al integrar almacenamiento termoquímico en los sistemas de energía solar concentrada, se puede lograr una mayor eficiencia global del sistema, optimizar la utilización de los recursos solares y ofrecer una alternativa más viable y económica en el mercado energético. Esto posiciona a la energía solar concentrada como una opción cada vez más atractiva frente a las tecnologías convencionales basadas en combustibles fósiles.

Capítulo 8. Conclusiones

En este trabajo se ofrece una visión integral del almacenamiento termoquímico de energía a alta temperatura para sistemas de torre central, organizando el estudio en tres áreas principales: almacenamiento de energía térmica, ciclo de potencia y campo solar.

Se examinan las plantas termosolares por su flexibilidad operativa derivado de su versatilidad en el uso de fluidos de trabajo, el ciclo de potencia, el almacenamiento de energía, y su capacidad para alcanzar temperaturas superiores a las de los sistemas convencionales. Las turbinas de vapor supercríticas y las turbinas de gas con CO₂ supercrítico representan tecnologías prometedoras, aunque requieren un análisis exhaustivo para mejorar su eficiencia y factor de capacidad. La eficiencia está limitada por el factor de Carnot, pero puede optimizarse mediante ciclos de recalentamiento y/o recompresión y operando a temperaturas más altas. También es crucial minimizar las pérdidas de calor mediante recuperadores de calor.

La intermitencia de la fuente solar y su ciclo día-noche generan variaciones en la generación potencia, afectando la estabilidad de la red eléctrica. Para mitigar este problema, se han propuesto diversos sistemas de almacenamiento de energía solar térmica, en su mayoría basados en el calor sensible de materiales. En este trabajo se revisan sistemas de almacenamiento termoquímico en varios intervalos de temperatura, destacando oportunidades de investigación para desarrollar nuevos arreglos de ciclos de potencia y sistemas de almacenamiento que reduzcan los costos por kWh generado. Se anticipa que estos avances aumenten la eficiencia global (solar-eléctrica) y el factor de planta.

Los sistemas de almacenamiento termoquímico (TCES) basados en reacciones sólido-gas emergen como una alternativa prometedora para reducir los costos de generación en plantas de energía solar de concentración. Se presentó una revisión de diversos materiales estudiados, clasificados según sus intervalos de temperatura para distintas aplicaciones. La Figura 50 ofrece una visión general de la selección de materiales, considerando el intervalo de temperatura y capacidad de almacenamiento, junto con los análisis experimentales y teóricos correspondientes. La Figura 51 detalla las características esenciales que deben tener los materiales para el almacenamiento termoquímico. Este trabajo se centra en la aplicación de materiales TCES para plantas termosolares de torre central, con la condición principal de que la temperatura de descarga de energía se encuentre en el intervalo de operación de turbinas de gas que utilizan CO₂ supercrítico o mezclas similares, entre 700 - 950 °C. Otros criterios clave incluyen la densidad de almacenamiento de energía, el rendimiento en carga y descarga, la estabilidad cíclica y la cinética química, que depende de las condiciones operativas.

La literatura revisada y los experimentos realizados revelan una amplia variedad de materiales y desafíos para lograr un desarrollo adecuado para plantas CSP. A menudo, los artículos científicos no proporcionan datos esenciales para comprender las diferencias entre los resultados de diferentes autores. Por ello, es crucial que las contribuciones incluyan todas las condiciones experimentales para evitar la repetición innecesaria de experimentos.

El principal desafío de los sistemas de almacenamiento termoquímico es la ciclicidad a elevadas temperaturas, que regularmente conllevan a problemas de sinterización, aglomeración y transferencia de masa, principalmente. Estos fenómenos afectan el rendimiento de conversión efectiva y dependen de la afinidad de cada compuesto. Técnicas como el soporte cerámico o espaciadores químicos podrían ser soluciones viables para estos problemas. En este trabajo se encontró que los estannatos de óxidos metálicos pueden tener una aportación importante al reducir estos fenómenos.

Como se mostró en el capítulo de resultados, los materiales propuestos, responden con claridad a la pregunta de investigación con respecto al ciclo termoquímico de almacenamiento de energía térmica con el que se pueda obtener una mayor conversión efectiva que permita reducir las dimensiones de estos sistemas. En este trabajo se encontraron dos mezclas que destacaron de todas las analizadas, la mezcla SrSnO15 y SrCa20 y que pueden lograr este objetivo. De estas, la SrCa20 presento buenos resultados, pero a menor número de ciclos, donde se pueden destacar los siguientes resultados:

- Las temperaturas ideales para calcinación y carbonatación son 1200 °C y 900 °C, respectivamente.
- La cinética de reacción de la mezcla de carbonato de estroncio con carbonato de calcio mostró una mejora significativa en comparación con los compuestos puros.
- La energía de activación de la mezcla es menor que la de los componentes puros, aumentando la probabilidad de reacción.
- Con la mezcla en proporción SrCa20, la tasa de conversión efectiva se incrementó notablemente en comparación con el primer ciclo.
- En el noveno ciclo, la conversión efectiva pasó del 11.68% para el carbonato de estroncio puro al 33.14% para la mezcla, marcando un avance significativo para este tipo de reacciones.
- La densidad energética volumétrica de la mezcla alcanzó 2,81 GJ/m³ tras nueve ciclos, en comparación con solo 1.24 GJ/m³ para el compuesto puro.

El estudio demuestra una mejora considerable en la tasa de conversión efectiva y la estabilidad del carbonato de estroncio cuando se mezcla con carbonato de calcio. El análisis por difracción de rayos X confirma que los compuestos en la mezcla son estables, sin formación de compuestos adicionales. No obstante, el SrO podría quedar encapsulado en el CaCO₃, lo que podría retrasar su completa reacción, una hipótesis que sugiere que esta encapsulación podría ralentizar la sinterización del material. Esto da apertura a pensar en nuevas formas de sinterización de los materiales, como puede ser en estructuras de monolitos, que actualmente el grupo de trabajo del Dr. Pedro Sánchez están desarrollando y que se han encontrado buenos resultados. Por lo cual, como trabajo a futuro es probar esta mezcla en este tipo de estructuras y ver si se puede tener una mejor estabilidad.

Por otro lado, la mezcla SrSnO15, que incorpora el óxido de estaño de valencia IV, se lograron importantes mejoras y se desarrolló un estudio de sensibilidad para dilucidar que es lo que estabiliza a la reacción y lo que la desestabiliza. A continuación, se enlistan los resultados más destacados:

- Condiciones óptimas de operación a presión atmosférica, con temperaturas de calcinación y carbonatación de 1200 °C y 900 °C, respectivamente.
- Estabilidad en la conversión efectiva: La conversión se mantuvo muy estable a lo largo de 9 ciclos, con valores de $X_{eff,1} = 0.60$ y $X_{eff,9} = 0.59$.
- Incremento en la densidad energética: La densidad energética del SrSnO15 es 4.33 veces superior a la del SrCO₃ en el noveno ciclo, con $D_{V_{SrSn15}} = 5.37$ GJ/m³ frente a $D_{V_{SrCO3}} = 1.24$ GJ/m³.
- Condiciones óptimas de operación a presión subatmosférica, con temperaturas de calcinación y carbonatación de 884 °C.

- Estabilidad en la conversión efectiva: se mantuvo relativamente estable a lo largo de 12 ciclos, con valores de $X_{eff,1} = 0.73$ y $X_{eff,12} = 0.59$.
- Incremento en la densidad energética: La densidad energética del SrSnO15 es 4.58 veces superior a la del SrCO₃ en el noveno ciclo, con $D_{V_{SrSn15}} = 5.68$ GJ/m³ frente a $D_{V_{SrCO3}} = 1.24$ GJ/m³.

La mezcla SrSnO15 muestra una prometedora estabilidad y alta densidad energética. El análisis por difracción de rayos X reveló la formación de compuestos: SrSnO₃ y Sr₂SnO₄, que parecen tener una naturaleza cíclica, apareciendo y desapareciendo en función del proceso de calcinación/carbonatación. Sin embargo, no se pudo determinar cuál de estos compuestos estabiliza el sistema, ya que sus picos característicos se solapan, dificultando la cuantificación precisa de sus proporciones en cada etapa de los ciclos.

Los resultados sugieren que el compuesto SrSnO15 es un material altamente efectivo para su uso en nuevas plantas de generación de energía de torre central. Su implementación podría solucionar la intermitencia del recurso solar y mejorar la eficiencia general de estos sistemas.

Es crucial analizar cada etapa del proceso para reducir la sinterización y aglomeración, y considerar la adición de separadores químicos adicionales. Alternativamente, explorar la síntesis de compuestos estables como los perovskitas podría prevenir los procesos de aglomeración y sinterización del carbonato de estroncio.

En conclusión, aunque el carbonato de estroncio muestra un potencial prometedor para el almacenamiento de energía térmica, se requiere más investigación para superar los desafíos asociados. Estos incluyen reducir la temperatura de reacción, acelerar la velocidad de reacción y optimizar el sistema para aplicaciones prácticas. A pesar de estos desafíos, los beneficios potenciales del carbonato de estroncio en el almacenamiento de energía térmica lo convierten en un área de investigación con gran potencial.

En la sección dedicada al ciclo de potencia, se analizaron los esquemas operativos actuales de las plantas de energía solar de concentración (CSP). También se presentó uno de los esquemas más avanzados propuestos hasta la fecha, que teóricamente puede alcanzar una eficiencia superior al 45% mediante el uso de una turbina de gas con recuperación de calor, etapa de recompresión y enfriamiento parcial.

Como se demostró, al integrar un sistema de almacenamiento termoquímico, con altas tasas de conversión efectiva, en el ciclo de potencia se reducen los flujos máxicos en la carga y descarga de la energía almacenada en comparación con un sistema de sales fundidas. Por ejemplo, el flujo máxico de la descarga se redujo en un 76.46%, y con esto se reduce sustancialmente el tamaño de los tanques de almacenamiento y los intercambiadores de calor. Además, se puede dimensionar el sistema para una operación continua las 24 horas del día.

Las plantas termosolares de nueva generación están previstas para el mediano plazo, y los avances logrados por los grupos de investigación mencionados en el capítulo 3 demuestran claramente la viabilidad de estos sistemas emergentes. Estos desarrollos representan una alternativa competitiva en la transición hacia un futuro energético sostenible.

Capítulo 9. Recomendaciones y perspectivas

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía térmica es un campo amplio y en constante evolución. Actualmente, los sistemas basados en calor sensible dominan las plantas de energía solar debido a sus avances tecnológicos significativos. No obstante, los sistemas termoquímicos están ganando terreno, destacándose por su alto potencial de aplicación. La creciente relevancia e interés en estos sistemas se refleja en la comunidad científica y tecnológica global.

En el Laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM, se han logrado avances notables en el desarrollo de sistemas basados en reacciones reversibles. En particular, se ha investigado el carbonato de estroncio, con un énfasis en la temperatura de inversión, la capacidad de almacenamiento y la conversión efectiva.

Se han propuesto diversas estrategias para mejorar estos parámetros, incluyendo el uso de dopantes químicos y espaciadores físicos. Estos enfoques han mostrado resultados prometedores, aumentando la tasa de conversión efectiva y mejorando el rendimiento en ciclos prolongados. Los resultados indican una mejora significativa en la conversión efectiva con mezclas de carbonato de estroncio-calcio y óxido de estroncio-estaño, mostrando incrementos de 2.83 y 5.05 veces en comparación con el compuesto puro al noveno ciclo, respectivamente.

Además, se ha observado que la mezcla de carbonatos de estroncio y litio tiene un buen desempeño, aunque el punto de fusión del carbonato de litio es de 700 °C, temperatura que es inferior a la de calcinación. Lo que da oportunidad a investigar otras formas de dopar el SrCO_3 con este material, pues se pueden obtener elevadas conversiones efectivas y poder estabilizarlo a un mayor número de ciclos.

Por otro lado, la mezcla de carbonato de estroncio con óxido de estaño ha demostrado ser la más estable, esta combinación sigue siendo una opción prometedora para sistemas de almacenamiento termoquímico. Puesto que el estanato de estroncio aparentemente ayudó a estabilizar las reacciones, y otros autores han reportado buenos resultados cuando se forman estanatos de otros óxidos metálicos. Habrá que investigar la correlación que existe entre estos, para poder encontrar un óxido metálico que presente un mejor desempeño, o bien, una nueva forma de sintetizar los materiales afines.

Como resumen en la Figura 98 se describen los objetivos y métodos para desarrollar tecnologías de almacenamiento de energía termoquímica, hasta llegar a su integración con sistemas de generación de potencia con concentración solar comercial. Actualmente se está en la escala laboratorio y se espera que en el corto plazo se logre avanzar a la escala piloto con el reactor solar M&M en el horno solar del IER-UNAM.

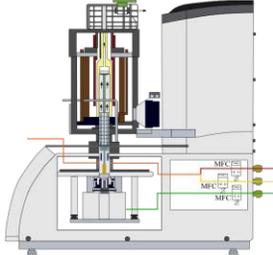
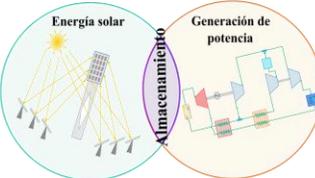
Análisis termogravimétrico (TGA)	Reactor a escala laboratorio	Reactor a escala piloto	Reactor a escala industrial	Integración del sistema
<p><i>Por qué:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Análisis termodinámico ■ Temperatura de inversión ■ Selección de los materiales según las necesidades ■ Condiciones ideales de funcionamiento <p><i>Cómo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Cambios de masa en diferentes temperaturas ■ Temperatura de reacción endo y exotérmica ■ Densidad de almacenamiento de energía ■ Conversión efectiva ■ Cinética de reacción química. ■ Rendimiento del ciclo 	<p><i>Por qué:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Mejorar conversión efectiva ■ Evaluación en el enésimo ciclo ■ Durabilidad ■ Estabilidad <p><i>Cómo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Optimizar condiciones de operación ■ Cinética de reacción química. ■ Transferencia de calor y masa. ■ Evaluación de degradación como sinterización, aglomeración, porosidad 	<p><i>Por qué:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Prueba/ensayo entre laboratorio y reactores a escala piloto ■ Evaluación en el enésimo ciclo ■ Durabilidad ■ Estabilidad <p><i>Cómo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Diseño ampliado con rendimiento equivalente a escala de laboratorio ■ Rendimiento del ciclo ■ Transferencia de calor y masa. ■ Evaluación de degradación como sinterización, aglomeración, porosidad 	<p><i>Por qué:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Maximizar el beneficio ■ Minimizar costo ■ Durabilidad ■ Estabilidad ■ Seguridad <p><i>Cómo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Escala completa con rendimiento equivalente a escala piloto y de laboratorio ■ Accesorios ■ Evaluación de costos ■ Optimización de procesos 	<p><i>Por qué:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Integración del sistema en la nueva generación de CSP ■ Diseño de bloque de energía ■ Nuevos fluidos de trabajo como sCO₂ ■ Minimizar costo ■ Rendimiento a largo plazo ■ Evaluación del ciclo de vida <p><i>Cómo:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Diseño y optimización del sistema ■ Rendimiento cíclico ■ Análisis tecnoeconómico ■ Estrategias de operación del sistema ■ Seguridad del proceso ■ Costo y beneficio
				



Figura 98.- Desarrollo de tecnología de almacenamiento de energía termoquímica integrada en una planta CSP.

Referencias

- [1] J. C. MacKay D. Sustainable energy without the hot air. 2008.
- [2] IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change 2013:33. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>.
- [3] FAO. Cambio climático 2017. <http://www.fao.org/climate-change/es/>.
- [4] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, (INECC) IN de E y CC. México Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero 1990-2015 INEGYCEI 2018.
- [5] Presidencia de la República. PLAN Nacional de Desarrollo 2019-2024. 2019.
- [6] Twidell J, Weir T. Renewable Energy Resources. Third Edit. 2015.
- [7] Kasaeian A, Bellos E, Shamaeizadeh A, Tzivanidis C. Solar-driven polygeneration systems: Recent progress and outlook. *Appl Energy* 2020;264:114764. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114764>.
- [8] Purohit I, Finance I, Ifc C, Group WB, Delhi N. Solar Thermal Power Generation. Elsevier Inc.; 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11865-2>.
- [9] Shahabuddin M, Alim MA, Alam T, Mofijur M, Ahmed SF, Perkins G. A critical review on the development and challenges of concentrated solar power technologies. *Sustain Energy Technol Assessments* 2021;47:101434. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101434>.
- [10] Solar PayBack. CALOR SOLAR PARA LA INDUSTRIA MÉXICO 2018.
- [11] Instituto Mexicano del Petróleo. Energía termosolar 2018. *Sener* 2018;I:83.
- [12] Comisión Federal de Electricidad. El proyecto 171 CC Agua Prieta II (con campo solar). 2004.
- [13] Turchi CS, Stekli J, Bueno PC. Concentrating solar power. Elsevier Ltd; 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100804-1.00011-6>.
- [14] Mehos M, Turchi C, Vidal J, Wagner M, Ma Z, Ho C, et al. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap 2017.
- [15] Siemens. We power the world with innovative gas turbines. *Siemens Gas Turbine Portf* 2017:60.
- [16] Khare S, Dell'Amico M, Knight C, McGarry S. Selection of materials for high temperature sensible energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2013;115:114–22. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.009>.
- [17] André L, Abanades S, Flamant G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;64:703–15. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.043>.
- [18] Zhang H, Baeyens J, Cáceres G, Degève J, Lv Y. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. *Prog Energy Combust Sci* 2016;53:1–40. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.10.003>.
- [19] Bajaj I, Peng X, Maravelias CT. Screening and property targeting of thermochemical energy storage materials in concentrated solar power using thermodynamics-based insights and

- mathematical optimization. *RSC Sustain* 2024;2:943–60. <https://doi.org/10.1039/d3su00244f>.
- [20] Abedin AH, Rosen MA. A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems. vol. 4. 2011.
- [21] Yan Y, Wang K, Clough PT, Anthony EJ. Developments in calcium/chemical looping and metal oxide redox cycles for high-temperature thermochemical energy storage: A review. *Fuel Process Technol* 2020;199:106280. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106280>.
- [22] Roper R, Harkema M, Sabharwall P, Riddle C, Chisholm B, Day B, et al. Molten salt for advanced energy applications: A review. *Ann Nucl Energy* 2022;169:108924. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108924>.
- [23] Sridharan K, Allen TR. Corrosion in Molten Salts. Elsevier Inc.; 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3>.
- [24] Mahmoudinezhad S, Mandø M, Arabkoohsar A. Design and techno-economic analysis of a molten-salt driven energy conversion system for sustainable process heat supply. *Renew Energy* 2023;219. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119510>.
- [25] Kato Y, Nomura T. Thermal and Thermochemical Storage. *Issues Environ Sci Technol* 2019;2019-Janua:210–27. <https://doi.org/10.1039/9781788015530-00210>.
- [26] Carrillo AJ, González-Aguilar J, Romero M, Coronado JM. Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials. *Chem Rev* 2019;119:4777–816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [27] Shultz A. Overview of DOE-supported R&D in concentrating solar-thermal technologies 2020:1–24.
- [28] Steinmann W-D. Thermal energy storage systems for concentrating solar power plants. *Conc. Sol. Power Technol*. 2nd ed., Elsevier Ltd.; 2021, p. 399–440. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819970-1.00008-6>.
- [29] NREL. NSRDB Data Viewer 2021. https://maps.nrel.gov/nsrdb-viewer/?aL=x8CI3i%255Bv%255D%3Dt%26VRLt_G%255Bv%255D%3Dt%26VRLt_G%255Bd%255D%3D1%26ozt_aP%255Bv%255D%3Dt%26ozt_aP%255Bd%255D%3D2&bL=clight&cE=0&IR=0&mC=20.797201434307%2C-100.38208007812499&zL=6 (accessed February 25, 2021).
- [30] Romero-Paredes H, Santamaria-Padilla A, Arancibia-Bulnes CA, Villafán-Vidales HI. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL REACTOR SOLAR MULTITUBULAR M&M. XVII Congr. Ibérico y XIII Congr. Iberoam. Energía Sol., 2020, p. 1283–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.34637/cies2020.2.5152> RESUMEN/RESUMO.
- [31] Moya EZ. Parabolic-trough concentrating solar power systems. *Conc. Sol. Power Technol. Princ. Dev. Appl.*, Elsevier; 2020, p. 219–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819970-1.00009-8>.
- [32] Platzer WJ, Mills D, Gardner W. Linear Fresnel Collector (LFC) solar thermal technology. *Conc. Sol. Power Technol. Princ. Dev. Appl.*, Elsevier; 2020, p. 165–217. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819970-1.00006-2>.
- [33] Vant-Hull LL. Central tower concentrating solar power systems. *Conc. Sol. Power Technol. Princ. Dev. Appl.*, Elsevier; 2020, p. 267–310. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819970-1.00019-0>.

- [34] Schiel W, Keck T. Parabolic dish concentrating solar power systems. *Conc. Sol. Power Technol. Princ. Dev. Appl.*, Elsevier; 2020, p. 311–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819970-1.00007-4>.
- [35] Pitz-Paal R. *Concentrating Solar Power*. Elsevier Ltd; 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102886-5.00019-0>.
- [36] Silvi C. Italian contribution to CSP with flat or almost flat reflectors. 30th ISES Bienn Sol World Congr 2011, SWC 2011 2011;2:952–62. <https://doi.org/10.18086/swc.2011.06.12>.
- [37] Consejería de Economía y Hacienda, organización Dirección General de Industria E y MF de la E de la C de M. Guía técnica de la energía Solar Termoeléctrica. 2012.
- [38] Ministerio de Energia de Chile. Sistema de torre solar 2014:73.
- [39] Ho CK. Advances in central receivers for concentrating solar applications. *Sol Energy* 2017;152:38–56. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.048>.
- [40] Alvarez Rivero M, Rodrigues D, Pinheiro CIC, Cardoso JP, Mendes LF. Solid–gas reactors driven by concentrated solar energy with potential application to calcium looping: A comparative review. *Renew Sustain Energy Rev* 2022;158:112048. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112048>.
- [41] Ho CK. Advances in central receivers for concentrating solar applications. *Sol Energy* 2017;152:38–56. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.048>.
- [42] Romei A, Gaetani P, Giostri A, Persico G. The role of turbomachinery performance in the optimization of supercritical carbon dioxide power systems. *J Turbomach* 2020:1–39. <https://doi.org/10.1115/1.4046182>.
- [43] Dostal V, Hejzlar P, Driscoll MJ. High-performance supercritical carbon dioxide cycle for next-generation nuclear reactors. *Nucl Technol* 2004;154:265–82. <https://doi.org/10.13182/NT154-265>.
- [44] Penkuhn M, Tsatsaronis G. Systematic evaluation of efficiency improvement options for sCO₂ Brayton cycles. *Energy* 2020;210. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118476>.
- [45] Padilla RV, Soo Too YC, Benito R, Stein W. Exergetic analysis of supercritical CO₂ Brayton cycles integrated with solar central receivers. *Appl Energy* 2015;148:348–65. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.090>.
- [46] Crespi F, Sánchez D, Rodríguez JM, Gavagnin G. A thermo-economic methodology to select sCO₂ power cycles for CSP applications. *Renew Energy* 2020;147:2905–12. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.023>.
- [47] US Department of Energy. Solar Research Spotlight: Concentrating Solar- Thermal Power. 2018.
- [48] Boretti A, Castelletto S. High-temperature molten-salt thermal energy storage and advanced-Ultra-supercritical power cycles. *J Energy Storage* 2021;42:103143. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103143>.
- [49] Ding W, Bauer T. Progress in Research and Development of Molten Chloride Salt Technology for Next Generation Concentrated Solar Power Plants. *Engineering* 2021;7:334–47. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.06.027>.
- [50] Chen R, Romero M, González-Aguilar J, Rovense F, Rao Z, Liao S. Design and off-design

- performance comparison of supercritical carbon dioxide Brayton cycles for particle-based high temperature concentrating solar power plants. *Energy Convers Manag* 2021;232. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113870>.
- [51] Sun E, Xu J, Li M, Li H, Liu C, Xie J. Synergetics: The cooperative phenomenon in multi-compressions S-CO₂ power cycles. *Energy Convers Manag X* 2020;7:100042. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100042>.
- [52] Linares JI, Montes MJ, Cantizano A, Sánchez C. A novel supercritical CO₂ recompression Brayton power cycle for power tower concentrating solar plants. *Appl Energy* 2020;263:114644. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114644>.
- [53] Çengel, Yunus A. Boles, Michael A. Kanoğlu M. *Thermodynamics an Engineering Approach*. Ninth edit. 2019.
- [54] Wu S, Zhou C, Doroodchi E, Nellore R, Moghtaderi B. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. *Energy Convers Manag* 2018;168:421–53. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.017>.
- [55] Sadeghi G. Energy storage on demand: Thermal energy storage development, materials, design, and integration challenges. *Energy Storage Mater* 2022;46:192–222. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.017>.
- [56] Releases SLN. “We’ve Got the Power”: Sandia technology test delivers electricity to the grid 2022. https://newsreleases.sandia.gov/brayton_power/ (accessed August 21, 2022).
- [57] Scarabeusproject. SCARABEUS, CONCEPT AND AMBITION 2021. <https://www.scarabeusproject.eu/concept-and-ambitions/> (accessed June 5, 2021).
- [58] Imdea Energía. SHARP-sCO₂: Solar Hybrid Air-sCO₂ Power Plants 2022. <https://energia.imdea.org/porfolio/sharp-sco2-solar-hybrid-air-sco2-power-plants/> (accessed July 19, 2023).
- [59] Synhelion. Synhelion inaugurates DAWN – the world’s first industrial plant for the production of solar fuels. June 20 2024. <https://synhelion.com/news/synhelion-inaugurates-dawn> (accessed June 25, 2024).
- [60] SFERA. SFERA III Solar Facilities for the European Research Area 2023. <https://sfera3.sollab.eu/> (accessed May 12, 2023).
- [61] HELIOSCSP. Successful Thermochemical Solar Power Projects Around the World 2023. <https://helioscsp.com/successful-thermochemical-solar-power-projects-around-the-world/> (accessed July 21, 2023).
- [62] PROMES CNRS. Stockage et Chimie Solaire (SCS) 2023. <https://www.promes.cnrs.fr/recherche/thematiques/stockage-et-chimie-solaire-scs/> (accessed July 18, 2023).
- [63] Jose. New Supercritical Carbon Dioxide funded by Horizon Europe, and with several partners from within SCARABEUS 2023. <https://www.scarabeusproject.eu/2023/02/15/new-supercritical-carbon-dioxide-funded-by-horizon-europe-and-with-several-partners-from-within-scarabeus/> (accessed July 16, 2023).
- [64] Palacios A, Barreneche C, Navarro ME, Ding Y. Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective. *Renew Energy* 2020;156:1244–65. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.127>.

- [65] Yan Y, Wang K, Clough PT, Anthony EJ. Developments in calcium/chemical looping and metal oxide redox cycles for high-temperature thermochemical energy storage: A review. *Fuel Process Technol* 2020;199:106280. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106280>.
- [66] Frazzica A, Cabeza LF. *Recent Advancements in Materials and Systems for Thermal Energy Storage*. 2019.
- [67] Khamlich I, Zeng K, Flamant G, Baeyens J, Zou C, Li J, et al. Technical and economic assessment of thermal energy storage in concentrated solar power plants within a spot electricity market. *Renew Sustain Energy Rev* 2021;139:110583. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110583>.
- [68] Fernandes D, Pitié F, Cáceres G, Baeyens J. Thermal energy storage: “How previous findings determine current research priorities.” *Energy* 2012;39:246–57. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.024>.
- [69] Zhang H, Kong W, Tan T, Baeyens J. High-efficiency concentrated solar power plants need appropriate materials for high-temperature heat capture, conveying and storage. *Energy* 2017;139:52–64. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.129>.
- [70] Goldstein M. *Some physical chemical aspects of heat storage*. Italy: 1961.
- [71] Wentworth WE, Chen E. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Sol Energy* 1976;18:205–14. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(76\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0038-092X(76)90019-0).
- [72] Guy E. *Solar Heat Storage Using Chemical Reactions*. *J Solid State Chem* 1977;22:51–61.
- [73] De Maria G, D’Alessio L, Coffari E, Paolucci M, Tiberio CA. Thermochemical storage of solar energy with high-temperature chemical reactions. *Sol Energy* 1985;35:409–16. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(85\)90129-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(85)90129-X).
- [74] Ortiz C, Valverde JM, Chacartegui R, Perez-Maqueda LA, Giménez P. The Calcium-Looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in Concentrating Solar Power plants. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;113:109252. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109252>.
- [75] Xu TX, Tian XK, Khosa AA, Yan J, Ye Q, Zhao CY. Reaction performance of CaCO₃/CaO thermochemical energy storage with TiO₂ dopant and experimental study in a fixed-bed reactor. *Energy* 2021;236. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121451>.
- [76] Feng Q, Hu Y, Liu D, Fu R. Incorporation of CaZrO₃ into calcium-based heat carriers for efficient solar thermochemical energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2024;266. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112700>.
- [77] Santamaría Padilla A, Romero-Paredes Rubio H. A thermochemical energy storage materials review based on solid-gas reactions for supercritical CO₂ solar tower power plant with a Brayton cycle. *J Energy Storage* 2023;73:108906. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108906>.
- [78] Chen X, Jin X, Liu Z, Ling X, Wang Y. Experimental investigation on the CaO/CaCO₃ thermochemical energy storage with SiO₂ doping. *Energy* 2018;155:128–38. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.016>.
- [79] Sun H, Li Y, Bian Z, Yan X, Wang Z, Liu W. Thermochemical energy storage performances of Ca-based natural and waste materials under high pressure during CaO/CaCO₃ cycles. *Energy Convers Manag* 2019;197:111885. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111885>.
- [80] Ortiz C, Chacartegui R, Valverde JM, Alovísio A, Becerra JA. Power cycles integration in concentrated solar power plants with energy storage based on calcium looping. *Energy Convers*

- Manag 2017;149:815–29. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.029>.
- [81] Stanmore BR, Gilot P. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Process Technol* 2005;86:1707–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023>.
- [82] Dennis JS, Hayhurst AN. The effect of temperature on the kinetics and extent of SO₂ uptake by calcareous materials during the fluidised bed combustion of coal. *Symp Combust* 1985;20:1347–55. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(85\)80626-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(85)80626-3).
- [83] García-Labiano F, Abad A, Diego LF De, Gayán P, Adánez J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations 2002;57:2381–93.
- [84] Maya JC, Chejne F, Gómez CA, Bhatia SK. Effect of the CaO sintering on the calcination rate of CaCO₃ under atmospheres containing CO₂. *AIChE J* 2018;64:3638–48. <https://doi.org/10.1002/aic.16326>.
- [85] Butler JW, Jim Lim C, Grace JR. Kinetics of CO₂ absorption by CaO through pressure swing cycling. *Fuel* 2014;127:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.058>.
- [86] H. Borgwardt R. Sintering of nascent calcium oxide. *Chem Eng Sci* 1989;44:53–60. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85232-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85232-7).
- [87] Hu Z, Lu K. Evolution of pores and tortuosity during sintering. *J Am Ceram Soc* 2014;97:2383–6. <https://doi.org/10.1111/jace.13080>.
- [88] Sun P, Grace JR, Lim J, Anthony EJ. The effect of CaO Sintering on Cyclic CO₂ capture in Energy Systems. *AIChE J* 2007;53:215–28. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [89] Raganati F, Ammendola P. Review of Carbonate-Based Systems for Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power Applications: State-of-the-Art and Outlook. *Energy and Fuels* 2023;37:1777–808. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03853>.
- [90] Sarrión B, Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, Pérez-Maqueda LA, Valverde JM. Role of calcium looping conditions on the performance of natural and synthetic Ca-based materials for energy storage. *J CO₂ Util* 2018;28:374–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.018>.
- [91] Benitez-Guerrero M, Valverde JM, Sanchez-jimenez PE, Perejon A, Perez-maqueda LA. Calcium-Looping performance of mechanically modified Al₂O₃-CaO composites for energy storage and CO₂ capture n.d.:1–17.
- [92] Antzara AN, Arregi A, Heracleous E, Lemonidou AA. In-depth evaluation of a ZrO₂ promoted CaO-based CO₂ sorbent in fluidized bed reactor tests. *Chem Eng J* 2018;333:697–711. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.192>.
- [93] Broda M, Kierzkowska AM, Müller CR. Influence of the calcination and carbonation conditions on the CO₂ uptake of synthetic Ca-based CO₂ sorbents. *Environ Sci Technol* 2012;46:10849–56. <https://doi.org/10.1021/es302757e>.
- [94] Sánchez Jiménez PE, Perejón A, Benítez Guerrero M, Valverde JM, Ortiz C, Pérez Maqueda LA. High-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants. *Appl Energy* 2019;235:543–52. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.131>.
- [95] Møller KT, Ibrahim A, Buckley CE, Paskevicius M. Inexpensive thermochemical energy storage utilising additive enhanced limestone. *J Mater Chem A* 2020;8:9646–53. <https://doi.org/10.1039/d0ta03080e>.

- [96] Anwar R, Navrátil J, Vijayaraghavan RK, McNally PJ, Otyepka M, Błoński P, et al. Upcycling natural Limestone waste for thermochemical energy storage by utilising tailored CaZrO₃ nanoadditives. *Mater Adv* 2023;4:1905–15. <https://doi.org/10.1039/d2ma01083f>.
- [97] Meroueh L, Yenduru K, Dasgupta A, Jiang D, AuYeung N. Energy storage based on SrCO₃ and Sorbents—A probabilistic analysis towards realizing solar thermochemical power plants. *Renew Energy* 2019;133:770–86. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.071>.
- [98] Rhodes NR, Barde A, Randhir K, Li L, Hahn DW, Mei R, et al. Solar Thermochemical Energy Storage Through Carbonation Cycles of SrCO₃/SrO Supported on SrZrO₃. *ChemSusChem* 2015;8:3793–8. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501023>.
- [99] Ammendola P, Raganati F, Miccio F, Murri AN, Landi E. Insights into utilization of strontium carbonate for thermochemical energy storage. *Renew Energy* 2020;157:769–81. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.048>.
- [100] Vieira AP, Williamson K, Humphries TD, Paskevicius M, Buckley CE. A new strontium based reactive carbonate composite for thermochemical energy storage. *J Mater Chem A* 2021;9:20585–94. <https://doi.org/10.1039/d1ta04363c>.
- [101] Amghar N, Sánchez-Jiménez PE, Ortiz C, Pérez-Maqueda LA, Perejón A. Efficient SrO-based thermochemical energy storage using a closed-loop pressure swing. *Appl Therm Eng* 2023;235. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121411>.
- [102] NASA. POWER Data Access Viewer 2020. <https://power.larc.nasa.gov/data-access-viewer/> (accessed May 20, 2020).
- [103] International Renewable Energy Agency. IRENA Director-General, Adnan Z. Amin Visits World's Largest CSP Site in Morocco 2018. <https://www.irena.org/newsroom/articles/2018/Aug/IRENA-Director-General-Visits-Worlds-Largest-CSP-Site-in-Morocco>.
- [104] SENER. Planta termosolar CCP Noor Ouarzazate I. 2015.
- [105] SENER. Planta termosolar CCP Noor Ouarzate II. 2018.
- [106] SENER. Planta termosolar torre central Noor Ouarzazate III. 2020.
- [107] SENER. Planta termosolar torre central Noor Ouarzazate III: Galería de imágenes 2021. <https://www.energy.sener/es/proyecto/planta-termsolar-torre-central-nooro-iii> (accessed January 29, 2021).
- [108] Zoller S, Koepf E, Nizamian D, Stephan M, Patané A, Haueter P, et al. A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H₂O and CO₂. *Joule* 2022;6:1606–16. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.06.012>.
- [109] IRNEA. Renewable Power Generation Costs in 2020. 2020.
- [110] Salgado-Pizarro R, Calderón A, Svobodova-Sedlackova A, Fernández AI, Barreneche C. The relevance of thermochemical energy storage in the last two decades: The analysis of research evolution. *J Energy Storage* 2022;51. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104377>.
- [111] Zhang H, Huys K, Baeyens J, Degève J, Kong W, Lv Y. Thermochemical Energy Storage for Power Generation on Demand. *Energy Technol* 2016;4:341–52. <https://doi.org/10.1002/ente.201500261>.
- [112] Suryanarayana C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced

- Materials. Research 2019;2019. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- [113] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Prog Mater Sci* 2014;65:67–123. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005>.
- [114] González-Roubaud E, Pérez-Osorio D, Prieto C. Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;80:133–48. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.084>.
- [115] Fereres S. Solar Thermal Energy Systems. 2018. <https://doi.org/10.2174/9781681087191118030003>.
- [116] Moens L, Blake DM. Mechanism of hydrogen formation in solar parabolic trough receivers. *J Sol Energy Eng Trans ASME* 2010;132:0310061–5. <https://doi.org/10.1115/1.4001402>.
- [117] Harald Mehling LFC. Heat and cold storage with PCM. vol. 3. 2008.
- [118] Flamant G. Concentrating Solar Thermal Energy: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc.; 2022.
- [119] Barrasso M, Langella G, Amoresano A, Iodice P. Latest Advances in Thermal Energy Storage for Solar Plants. *Processes* 2023;11. <https://doi.org/10.3390/pr11061832>.
- [120] Alva G, Lin Y, Fang G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* 2018;144:341–78. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.037>.
- [121] Farid MM, Khudhair AM, Razack SAK, Al-Hallaj S. A review on phase change energy storage: Materials and applications. *Energy Convers Manag* 2004;45:1597–615. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>.
- [122] Raud R, Jacob R, Bruno F, Will G, Steinberg TA. A critical review of eutectic salt property prediction for latent heat energy storage systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;70:936–44. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.274>.
- [123] Koochi-Fayegh S, Rosen MA. A review of energy storage types, applications and recent developments. *J Energy Storage* 2020;27:101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- [124] Tareen WUK, Dilbar MT, Farhan M, Nawaz MA, Durrani AW, Memon KA, et al. Present status and potential of biomass energy in pakistan based on existing and future renewable resources. *Sustain* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/su12010249>.
- [125] Samylingam I, Kadirgama K, Aslfattahi N, Samylingam L, Ramasamy D, Harun WSW, et al. Review on thermal energy storage and eutectic nitrate salt melting point. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2021;1078:012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1078/1/012034>.
- [126] Tripathi BM, Shukla SK, Rathore PKS. A comprehensive review on solar to thermal energy conversion and storage using phase change materials. *J Energy Storage* 2023;72:108280. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108280>.
- [127] Sun M, Liu T, Sha H, Li M, Liu T, Wang X, et al. A review on thermal energy storage with eutectic phase change materials: Fundamentals and applications. *J Energy Storage* 2023;68:107713. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107713>.
- [128] Shanmugavalli P, Rajaraman R. Materials Today: Proceedings Thermal performance enhancement methods of phase change materials for thermal energy storage systems – A review 2023.
- [129] Khan MI, Asfand F, Al-Ghamdi SG. Progress in research and technological advancements of

- thermal energy storage systems for concentrated solar power. *J Energy Storage* 2022;55:105860. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105860>.
- [130] Ong TC, Sarvghad M, Bell S, Will G, Steinberg TA, Yin Y, et al. Review on the challenges of salt phase change materials for energy storage in concentrated solar power facilities. *Appl Therm Eng* 2024;238:122034. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.122034>.
- [131] Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, Cabassud M, Cognet P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:591–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.014>.
- [132] Carrillo AJ, González-Aguilar J, Romero M, Coronado JM. Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials. *Chem Rev* 2019;119:4777–816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [133] Richards G. Physical chemistry. *Nature* 2020;272:101–2. <https://doi.org/10.1038/272101a0>.
- [134] Kemp RB. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Volume 4 From Macromolecules To Man Edited By. 2018.
- [135] Le Parlouër P. Chapter 2 in the book Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis. vol. 154. 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_15.
- [136] Hill JO, for Thermal Analysis IC. For Better Thermal Analysis and Calorimetry. International Confederation for Thermal Analysis; 1991.
- [137] Menczel JD, Prime RB. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. Wiley; 2009.
- [138] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim Acta* 2011;520:1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [139] Keszei E. Reaction Kinetics An Introduction. 2021.
- [140] Pérez-Maqueda LA, Sánchez-Jiménez PE, Criado JM. Kinetic analysis of solid-state reactions: Precision of the activation energy calculated by integral methods. *Int J Chem Kinet* 2005;37:658–66. <https://doi.org/10.1002/kin.20115>.
- [141] García AC, Latifi M, Chaouki J. Kinetics of calcination of natural carbonate minerals. *Miner Eng* 2020;150:106279. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106279>.
- [142] Muhich CL, Weston KC, Arifin D, Mcdaniel AH, Musgrave CB, Weimer AW. Extracting kinetic information from complex gas-solid reaction data. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:4113–22. <https://doi.org/10.1021/ie503894f>.
- [143] L’Vov B V. Thermochemical approach to solid-state decomposition reactions against the background of traditional theories. *J Therm Anal Calorim* 2009;96:487–93. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9372-9>.
- [144] Morrison G. Effect of water upon the critical points of carbon dioxide and ethane. *J Phys Chem* 1981;85:759–61. <https://doi.org/10.1021/j150607a007>.
- [145] Giauque WF, Egan CJ. Carbon dioxide. The heat capacity and vapor pressure of the solid. The heat of sublimation. Thermodynamic and spectroscopic values of the entropy. *J Chem Phys* 1937;5:45–54. <https://doi.org/10.1063/1.1749929>.
- [146] Kennedy JT, Thodos G. The transport properties of carbon dioxide. *AIChE J* 1961;7:625–31.

<https://doi.org/10.1002/aic.690070419>.

- [147] Chase MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Ed. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998, Monograph 9(Part I and Part II). J Phys Chem Ref Data 1998;Monograph:Part I&II.
- [148] Jäger A, Span R. Equation of state for solid carbon dioxide based on the Gibbs free energy. J Chem Eng Data 2012;57:590–7. <https://doi.org/10.1021/je2011677>.
- [149] Stephenson RM, Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. 1987. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>.
- [150] Li H. Thermodynamic properties of CO₂ mixtures and their applications in advanced power cycles with CO₂ capture processes. 2008.
- [151] Musgrove G, Wright S., Ridens B, K. B, Friedman P, Anderson M. Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles. 2018.
- [152] Sarrión B, Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, Amghar N, Chacartegui R, Manuel Valverde J, et al. Calcination under low CO₂ pressure enhances the calcium Looping performance of limestone for thermochemical energy storage. Chem Eng J 2021;417. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127922>.
- [153] Moreno V, Arcenegui-Troya J, Enrique Sánchez-Jiménez P, Perejón A, Chacartegui R, Manuel Valverde J, et al. Albero: An alternative natural material for solar energy storage by the calcium-looping process. Chem Eng J 2022;440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135707>.
- [154] Dyreby JJ, Klein SA, Nellis GF, Reindl DT. Modeling off-design and part-load performance of supercritical carbon dioxide power cycles. Proc ASME Turbo Expo 2013 2013:1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1115/GT2013-95824>.
- [155] Neises T, Turchi C. Supercritical carbon dioxide power cycle design and configuration optimization to minimize levelized cost of energy of molten salt power towers operating at 650 °C. Sol Energy 2019;181:27–36. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.078>.
- [156] Monjurul Ehsan M, Guan Z, Klimenko AY, Wang X. Design and comparison of direct and indirect cooling system for 25 MW solar power plant operated with supercritical CO₂ cycle. Energy Convers Manag 2018;168:611–28. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.072>.
- [157] Ehsan MM, Duniam S, Guan Z, Gurgenci H, Klimenko A. Seasonal variation on the performance of the dry cooled supercritical CO₂ recompression cycle. Energy Convers Manag 2019;197:111865. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111865>.
- [158] Saeed M, Khatoon S, Kim MH. Design optimization and performance analysis of a supercritical carbon dioxide recompression Brayton cycle based on the detailed models of the cycle components. Energy Convers Manag 2019;196:242–60. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.110>.
- [159] Sunku Prasad J, Muthukumar P, Desai F, Basu DN, Rahman MM. A critical review of high-temperature reversible thermochemical energy storage systems. Appl Energy 2019;254:113733. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113733>.
- [160] Wang X, Liu Q, Lei J, Han W. Thermodynamic analyses of the solar thermal energy driven Rankine cycle with CO₂-H₂O binary mixture as a working fluid. Energy Procedia 2019;159:274–9. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.12.062>.
- [161] Earnest CM, Miller ET. An assessment of barium and strontium carbonates as temperature and enthalpy standards. J Therm Anal Calorim 2017;130:2277–82. <https://doi.org/10.1007/s10973->

017-6539-2.

- [162] Benitez-Guerrero M, Sarrion B, Perejon A, Sanchez-Jimenez PE, Perez-Maqueda LA, Manuel Valverde J. Large-scale high-temperature solar energy storage using natural minerals. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2017;168:14–21. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.013>.
- [163] Raganati F, Ammendola P. Review of Carbonate-Based Systems for Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power Applications: State-of-the-Art and Outlook. *Energy and Fuels* 2023;37:1777–808. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03853>.
- [164] Amghar N, Sánchez Jiménez PE, Pérez Maqueda LA, Perejón A. Thermochemical energy storage using calcium magnesium acetates under low CO₂ pressure conditions. *J Energy Storage* 2023;63. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106958>.
- [165] Amghar N, Ortiz C, Perejón A, Valverde JM, Maqueda LP, Sánchez Jiménez PE. The SrCO₃/SrO system for thermochemical energy storage at ultra-high temperature. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2022;238. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111632>.
- [166] Yan T, Wang RZ, Li TX, Wang LW, Fred IT. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;43:13–31. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.015>.
- [167] Bayon A, Bader R, Jafarian M, Fedunik-hofman L, Sun Y, Hinkley J, et al. Techno-economic assessment of solid e gas thermochemical energy storage systems for solar thermal power applications 2018;149:473–84. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.084>.
- [168] Zare Ghorbaei S, Ale Ebrahim H. Carbonation reaction of strontium oxide for thermochemical energy storage and CO₂ removal applications: Kinetic study and reactor performance prediction. *Appl Energy* 2020;277:115604. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115604>.
- [169] Zare Ghorbaei S, Ale Ebrahim H. Carbonation reaction of strontium oxide for thermochemical energy storage and CO₂ removal applications: Kinetic study and reactor performance prediction. *Appl Energy* 2020;277:115604. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115604>.
- [170] Scott Fogler H. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Fifth. 2019.
- [171] Kumar U, Yadav D, Thakur AK, Srivastav KK, Upadhyay S. Investigation on phase formation of Sr₂SnO₄ and effect of La-doping on its structural and optical properties. *J Therm Anal Calorim* 2019;135:1987–99. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7432-3>.
- [172] Dean CC, Blamey J, Florin NH, Fennell PS. Chemical Engineering Research and Design The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation , cement manufacture and hydrogen production 2010;9:836–55. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.013>.
- [173] Valverde JM, Raganati F, Quintanilla MAS, Ebri JMP, Ammendola P, Chirone R. Enhancement of CO₂ capture at Ca-looping conditions by high-intensity acoustic fields. *Appl Energy* 2013;111:538–49. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.012>.
- [174] Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:260–79. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.10.001>.
- [175] Ammendola P, Raganati F, Miccio F, Murri AN, Landi E. Preliminary screening of SrO-based composites for thermochemical energy storage. *Chem Eng Trans* 2021;86:1051–6. <https://doi.org/10.3303/CET2186176>.
- [176] Fedunik-Hofman L, Bayon A, Donne S. Calcium, strontium and barium carbonate mixtures for

- calcination-carbonation thermochemical energy storage. *AIP Conf. Proc.*, vol. 2126, American Institute of Physics Inc.; 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5117751>.
- [177] Pan ZH, Zhao CY. Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications. *Energy* 2017;130:155–73. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.102>.
- [178] Peng X, Yao M, Root TW, Maravelias CT. Design and analysis of concentrating solar power plants with fixed-bed reactors for thermochemical energy storage. *Appl Energy* 2020;262:1–16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114543>.
- [179] Ortiz C, Chacartegui R, Valverde JM, Carro A, Tejada C, Valverde J. Increasing the solar share in combined cycles through thermochemical energy storage. *Energy Convers Manag* 2021;229:113730. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113730>.
- [180] André L, Abanades S. Recent advances in thermochemical energy storage via solid–gas reversible reactions at high temperature. *Energies* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13225859>.
- [181] Li S, Liu J, Tan T, Nie J, Zhang H. Optimization of LiNO₃–Mg(OH)₂ composites as thermochemical energy storage materials. *J Environ Manage* 2020;262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110258>.
- [182] Han X, Wang L, Ling H, Ge Z, Lin X. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt , manganese , and copper oxides. *Renew Sustain Energy Rev* 2022;158:112076. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112076>.
- [183] Dizaji HB, Hosseini H. A review of material screening in pure and mixed-metal oxide thermochemical energy storage (TCES) systems for concentrated solar power (CSP) applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;98:9–26. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.004>.
- [184] Wu S, Zhou C, Doroodchi E, Nellore R, Moghtaderi B. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. *Energy Convers Manag* 2018;168:421–53. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.017>.
- [185] Liu J, Baeyens J, Deng Y, Wang X, Zhang H. High temperature Mn₂O₃/Mn₃O₄ and Co₃O₄/CoO systems for thermo-chemical energy storage. *J Environ Manage* 2020;267:110582. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110582>.
- [186] Lei F, Dyal A, AuYeung N. An in-depth investigation of BaO₂/BaO redox oxides for reversible solar thermochemical energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2021;223:110957. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110957>.
- [187] Zaki A, Carrasco J, Bielsa D, Faik A. Tunable Redox Temperature of a Co_{3-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) Continuous Solid Solution for Thermochemical Energy Storage. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:7010–20. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14369>.
- [188] Yilmaz D, Darwish E, Leion H. Investigation of the combined Mn-Si oxide system for thermochemical energy storage applications. *J Energy Storage* 2020;28:101180. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101180>.
- [189] Miller MA, Petrasch J, Randhir K, Rahmatian N, Klausner J. Chemical energy storage. Elsevier Inc.; 2021. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819892-6.00005-8>.
- [190] Deng Y, Liu J, Li S, Dewil R, Zhang H, Baeyens J, et al. The steam-assisted calcination of limestone and dolomite for energy savings and to foster solar calcination processes. *J Clean*

Prod 2022;363. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132640>.

- [191] Bellan S, Kodama T, Gokon N, Matsubara K. A review on high-temperature thermochemical heat storage: Particle reactors and materials based on solid–gas reactions. *WIREs Energy Environ* 2022;1–23. <https://doi.org/10.1002/wene.440>.
- [192] Liu L, Zhou Z, Zhou Y, Peng D, Liu X, Xu M. $\text{Co}_2.8\text{Mg}_0.2\text{O}_4$ as a promising thermochemical energy storage material with lower reduction onset temperature and higher energy density. *J Energy Storage* 2022;55:105594. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105594>.
- [193] Wang B, Wang Z, Dou B, Ma Y, Liang Y. The investigation of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskite doping cobalt oxide thermochemical energy storage system. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2022;136. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104406>.
- [194] Xu Y, Lu C, Luo C, Wang G, Yan X, Gao G, et al. Thermochemical energy storage by calcium looping process that integrates CO_2 power cycle and steam power cycle. *Fuel Process Technol* 2023;242:107656. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107656>.
- [195] Sarkar J, Bhattacharyya S. Optimization of recompression S- CO_2 power cycle with reheating. *Energy Convers Manag* 2009;50:1939–45. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.04.015>.
- [196] Wright S a, Radel RF, Vernon ME, Rochau GE, Pickard PS. Operation and Analysis of a Supercritical CO_2 Brayton Cycle. SANDIA Rep SAND2010-0171 2010:101.
- [197] Turchi CS, Ma Z, Neises TW, Wagner MJ. Thermodynamic study of advanced supercritical carbon dioxide power cycles for concentrating solar power systems. *J Sol Energy Eng Trans ASME* 2013;135:1–7. <https://doi.org/10.1115/1.4024030>.
- [198] Singh R, Miller SA, Rowlands AS, Jacobs PA. Dynamic characteristics of a direct-heated supercritical carbon-dioxide Brayton cycle in a solar thermal power plant. *Energy* 2013. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.11.029>.
- [199] Dyreby J, Klein S, Nellis G, Reindl D. Design considerations for supercritical carbon dioxide brayton cycles with recompression. *J Eng Gas Turbines Power* 2014;136. <https://doi.org/10.1115/1.4027936>.
- [200] Al-Sulaiman FA, Atif M. Performance comparison of different supercritical carbon dioxide Brayton cycles integrated with a solar power tower. *Energy* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.070>.
- [201] Pham HS, Alpy N, Ferrasse JH, Boutin O, Quenaut J, Tothill M, et al. Mapping of the thermodynamic performance of the supercritical CO_2 cycle and optimisation for a small modular reactor and a sodium-cooled fast reactor. *Energy* 2015;87:412–24. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.022>.
- [202] Reyes-Belmonte MA, Sebastián A, Romero M, González-Aguilar J. Optimization of a recompression supercritical carbon dioxide cycle for an innovative central receiver solar power plant. *Energy* 2016;112:17–27. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.013>.
- [203] Osorio JD, Hovsopian R, Ordonez JC. Dynamic analysis of concentrated solar supercritical CO_2 -based power generation closed-loop cycle. *Appl Therm Eng* 2016;93:920–34. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.039>.
- [204] Luu MT, Milani D, McNaughton R, Abbas A. Analysis for flexible operation of supercritical CO_2 Brayton cycle integrated with solar thermal systems. *Energy* 2017;124:752–71. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.02.040>.

- [205] Wang K, He YL, Zhu HH. Integration between supercritical CO₂ Brayton cycles and molten salt solar power towers: A review and a comprehensive comparison of different cycle layouts. *Appl Energy* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.099>.
- [206] Milani D, Luu MT, McNaughton R, Abbas A. A comparative study of solar heliostat assisted supercritical CO₂ recompression Brayton cycles: Dynamic modelling and control strategies. *J Supercrit Fluids* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.009>.
- [207] Binotti M, Astolfi M, Campanari S, Manzolini G, Silva P. Preliminary assessment of sCO₂ cycles for power generation in CSP solar tower plants. *Appl Energy* 2017;204:1007–17. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.121>.
- [208] Wang K, Li MJ, Guo JQ, Li P, Liu Z Bin. A systematic comparison of different S-CO₂ Brayton cycle layouts based on multi-objective optimization for applications in solar power tower plants. *Appl Energy* 2018;212:109–21. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.031>.
- [209] Wang X, Liu Q, Lei J, Han W, Jin H. Investigation of thermodynamic performances for two-stage recompression supercritical CO₂ Brayton cycle with high temperature thermal energy storage system. *Energy Convers Manag* 2018;165:477–87. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.03.068>.
- [210] Neises T, Turchi C. Supercritical carbon dioxide power cycle design and configuration optimization to minimize levelized cost of energy of molten salt power towers operating at 650 °C. *Sol Energy* 2019;181:27–36. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.078>.
- [211] Ma Y, Morozuk T, Liu M, Yan J, Liu J. Optimal integration of recompression supercritical CO₂ Brayton cycle with main compression intercooling in solar power tower system based on exergoeconomic approach. *Appl Energy* 2019;242:1134–54. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.155>.
- [212] Yang J, Yang Z, Duan Y. Part-load performance analysis and comparison of supercritical CO₂ Brayton cycles. *Energy Convers Manag* 2020;214:112832. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112832>.
- [213] Zhou A, Li X song, Ren X dong, Song J, Gu C wei. Thermodynamic and economic analysis of a supercritical carbon dioxide (S-CO₂) recompression cycle with the radial-inflow turbine efficiency prediction. *Energy* 2020;191:116566. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116566>.
- [214] Prime RB, Bair HE, Gallagher PK. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA). *Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl.*, 2009, p. 241–317.

Apéndice A

Tabla 23. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los carbonatos utilizados en el almacenamiento de energía termoquímica.

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado				
CaCO ₃ /CaO	886.10	-	859.85	879.85	1655.75	1764	178	TGA, packed bed reactor, chemical heat pump	2014	P. Pardo et, al. [131]
		836.85	-	-		-	176	-	2015	T. Yan et, al. [166]
		885	807	766		1656	165.832	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]
		-	890	-		1800	177	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	989	650		39.01 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
		-	725-950	650-1000		3 - 4 GJ/m ³	-	-	2019	C. Ortiz, et al. [74]
		894.85	-	-		-	1779	Numerical simulation	2020	X. Peng, et al. [178]
		896	1000	950		-	178	TGA, Conversion of CaO 15%, Thermoflex and Aspen Plus simulation	2021	C. Ortiz et al. [179]
PbCO ₃ /PbO	311.10	-	449.85	299.85	314.01	324	88	TGA, packed bed reactor, chemical heat pump	2014	P. Pardo et, al. [131]
		291.85	-	-		-	55.1	-	2015	T. Yan et, al. [166]
		-	300	-		298.8	88.3	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
MgCO ₃ /MgO	304.19	396.85	-	-	1173.99	-	125	-	2015	T. Yan et, al. [166]
		-	397	-		2098.8	125	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	900	550		19.12 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
SrCO ₃ /SrO	1214.96	1107.85	-	-	1366.22	-	234	-	2015	T. Yan et, al. [166]
		1220	1122	1006		1371.6	202.349	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]
		-	1200	1150		51.32 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
		-	1150-1200	900-1150		4 GJ/m ³	-	-	2019	C. Ortiz, et al. [74]
ZnCO ₃ /ZnO	121.21	132.85	-	-	544.91	-	67	-	2015	T. Yan et, al. [21]
		-	133	-		700	67	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
BaCO ₃ /BaO	1557.37	-	1400	1300	835.76	47.76 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]

Tabla 24. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los hidróxidos utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado				
Ca(OH) ₂ /CaO	517.52	-	449.85	399.85	1353.66	1404	104	TGA, packed bed reactor, chemical heat pump	2014	P. Pardo et al. [131]
		-	440	-		1400	111.8	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	700	505		101.97 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
		-	400-500	280-600		1.6 GJ/m ³	-	-	2019	C. Ortiz, et al. [74]
		-	475	-		1400	109.2	-	2020	André, Abanades [180]
		504.85	-	-		1409	-	Numerical simulation	2020	X. Peng, et al. [178]
Mg(OH) ₂ /MgO	265.21	-	149.85	99.85	1334.73	1404	81	TGA, packed bed reactor, chemical heat pump	2014	P. Pardo et al. [131]
		-	325	340		1396	-	TGA	2020	S. Li et al. [181]
		-	325	-		1400	84.2	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
Sr(OH) ₂ /SrO	746.39	578.85	-	-	727.87	-	126	-	2015	T. Yan et al. [166]
		-	579	-		1000	126	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	600	525		97.09 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
Ba(OH) ₂ /BaO	1009.67	-	988	-	546.63	600	105	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	700	520		77.61 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]

Tabla 25. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los hidruros utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado				
MgH ₂ /Mg	288.50	-	379.85	229.85	3030.93	2880	75	Experimental, packed bed reactor	2014	P. Pardo et al. [131]
		-	279	-		2800.8	74.5	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	250-500	250-500		2.1 GJ/m ³	-	-	2019	C. Ortiz, et al. [74]
CaH ₂ /Ca	1018.37	-	1100 - 1400	-	3857.09	4426	-	-	2022	X. Han et al. [182]

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado				
LiH/Li	937.91	-	947	-	8386.13	11098.8	88	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
NaH/Na	426.44	-	462	-	2426.29	3700.8	88	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]

Tabla 26. - Resumen de las principales reacciones de investigación de los óxidos utilizados en el almacenamiento termoquímico de energía.

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores		
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado						
Co ₃ O ₄ /CoO	933.22	869-899	-	-	842.39	864	205	TGA, packed bed reactor	2014	P. Pardo et, al. [131]		
		935	890	875		817.2	196.532	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]		
		-	905	-		800	195	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]		
		-	772 Ar	700-880 (Air)		400	205	-	-	-	2018	H.B. Dizaji, H. Hosseini [183]
		-	840-930 Air									
		-	630-850 N ₂									
		-	790 - 910	460 - 885		399.6 - 849.6	-	-	2018	S. Wu et al. [184]		
		-	905	885		102.45 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]		
		-	800-950	800-950		1.6 GJ/m ³	-	-	2019	C. Ortiz, et al. [74]		
		-	943	927		844	-	-	2019	A.J. Carrillo, et al. [132]		
		-	950	875		844	-	TGA, self-made Co ₃ O ₄	2020	J. Liu et al. [185]		
		-	905	885		844	-	-	2021	F. Lei et al. [186]		
		-	885 - 926.9	804.5 - 910		495 - 600	-	-	2022	X. Han et al. [182]		
BaO ₂ /BaO	884.46	689-779	-	-	432.64	468	77	TGA	2014	P. Pardo et, al. [131]		
		737.85	-	-		-	80.9	-	-	2015	T. Yan et, al. [166]	
		-	738	-		500.4	75	-	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]	
		-	738	704		468	-	-	-	2018	H.B. Dizaji, H. Hosseini [183]	
		-	754 - 900	670		388.8 - 525.6	-	-	-	2018	S. Wu et al. [184]	
		-	980	690		46.09 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]		
		-	714	704		474	-	TGA	2019	A.J. Carrillo, et al. [132]		
		-	980	690		-	474	-	-	2021	F. Lei et al. [186]	

Reacción	Temperatura de inversión[°C]		T Carga [°C]	T Descarga [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]		Entalpía de reacción [kJ/mol]	Experimental, piloto o proceso completo	Año	Autores
	Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado			Nuestro valor calculado teóricamente	Reportado				
CuO/Cu ₂ O	1118.85	1024.85	-	-	809.87	-	143.1	-	2015	T. Yan et, al. [166]
		1115	1018	1009		810	64.446	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]
		-	1025	-		1000.8	79.5	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	958 Ar 1030-1045 Air	1009-1030 (Air)		650-1000	79.5	-	2018	H.B. Dizaji, H. Hosseini [183]
		-	1000 - 1025	700		810	-	-	2018	S. Wu et al. [184]
		-	1100	900		113.43 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
		-	1042	1021		811	-	TGA	2019	A.J. Carrillo, et al. [132]
		-	1100	900		-	811	-	2021	F. Lei et al. [186]
		-	1042.5	1021.1		652	-	-	2022	X. Han et al. [182]
MnO ₂ /MnO	528.98	952.85	-	-	480.87	-	133.9	-	2015	T. Yan et, al. [166]
MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	528.98	-	-	-	-	500.4	42	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	999.66	915	903	733	202.10	190.8	90.038	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]
		-	928	-		201.6	31.9	-	2017	Z.H. Pan, C.Y. Zhao [177]
		-	710 Ar 840-950 Air 620 N ₂	730-790 (Air)		100-200 kJ/kg	31.9	-	2018	H.B. Dizaji, H. Hosseini [183]
		-	820 - 1120	700		111.6 - 230.4	-	-	2018	S. Wu et al. [184]
		-	989	650		32.69 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]
		820 - 840	-	650		185	-	TGA, Self-made Mn ₂ O ₃	2020	J. Liu et al. [185]
		820.85	-	-		-	202	Numerical simulation	2020	X. Peng, et al. [178]
		-	928 - 948	667 - 793		161.69 - 231	-	-	2022	X. Han et al. [182]
Li ₂ O ₂ /Li ₂ O	141.54	186.85	-	-	746.17	-	38.4	-	2015	T. Yan et, al. [166]
Na ₂ O ₂ /Na ₂ O	1159.74	926.85	-	-	1596.17	-	99.6	-	2015	T. Yan et, al. [166]
SrO ₂ /SrO	388.23	142.85	-	-	281.93	-	48.1	-	2015	T. Yan et, al. [166]
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	1401.99	1360	1361	1345	496.38	486	232.613	TGA and DSC	2016	L. André, et al. [17]
		-	1154 Ar 1392 Air	1345-1395 (Air)		500-600 kJ/kg	-	-	2018	H.B. Dizaji, H. Hosseini [183]
		-	1290 - 1392	1374		558 - 597.6	-	-	2018	S. Wu et al. [184]
		-	1100	900		175.54 MJ/m ³	-	-	2018	A. Bayon et al. [167]

Tabla 27.- Resumen de las principales reacciones de investigación de mezclas utilizadas en el almacenamiento de energía termoquímica.

Reacción	Equipo	Temp. Carga [°C]	Temp. Oxi [°C]	Densidad de almacenamiento [kJ/kg]	Año	Autores
$\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$	-	-	-	275 - 455	2018	S. Wu et al. [184]
$\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3-\delta}$	-	-	-	320 - 554		
$\text{CuO}+\text{Co}_3\text{O}_4$ at.% Cu=0.03–0.97	-	865 - 893	779 - 1033	2 - 476		
$\text{CuO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ at.% Cu=0.33–0.67	-	1037 - 1039	994 - 1038	30 - 330		
$\text{CuO}+\text{Mn}_2\text{O}_3$ at.% Cu=0.33–0.87	-	913 - 967	930 - 936	8 - 175		
$\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ at.% Mn=0.05–0.2	-	943 - 973	-	291		
$\text{CaTi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (CTM28)	-	900	-	390		
$\text{CaAl}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (CAM28)	-	750	-	370		
$\text{LiMn}_2\text{O}_4+\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow 3\text{LiMnO}_2 + 0.5\text{O}_2$	TGA	970	886	~200	2019	A. J. Carrillo et al. [132]
$6(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_3 \rightarrow 4(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_3\text{O}_4+\text{O}_2$	TGA	990	895	271		
$\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{2.7} + 0.15\text{O}_2$	Packed bed reactor	1000	500	555		
$6(\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_2\text{O}_3 \rightarrow 4(\text{Cu}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	TGA	1037	-	333		
$(\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.66})_3\text{O}_4 \rightarrow 3(\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.66})\text{O} + 0.5\text{O}_2$	Fixed bed	1500	-	1070		
$\text{Co}_2\text{sMn}_{0.5}\text{O}_4$	TGA	980	-	-	2020	A. Zaki, et al. [187]
Co_2MnO_4	TGA	1129	-	-		
$\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TGA	1230	-	-		
$\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$	TGA	1320	-	-		
CoMn_2O_4	TGA	1428	-	-		
Mn_3O_4	TGA	1700	-	-		
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ with 1wt% LiNO_3	TGA	289	330	-		
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ with 10wt% LiNO_3	TGA	269	340	1,220	2020	J. Liu et al. [185]
Mn_2O_3 (9.5% Al)	TGA	840	650	-		
98% Mn_3O_4 y 2% SiO_2	-	780	640	-	2020	D. Yilmaz, et al. [188]
94% Mn_3O_4 y 6% SiO_2	-	930	730	-		
90% Mn_3O_4 y 10% SiO_2	-	730	580	-		
70% Mn_3O_4 y 30% SiO_2	-	650	560	-		
$\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	TGA, packed bed	1000	800	-		
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$	TGA, packed bed	1050	650	-		
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Fe}$	TGA	1050	800	-		
$\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Fe}$	TGA	1050	750	-		
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	TGA	1250	400	250	2021	M. A. Miller et al. [189]
$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$	TGA	1000	500	555		
$\text{CaTi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	TGA	1250	400	370		
$\text{CaAl}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	TGA	1250	400	390		
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Dolomite with and without steam	TGA/DSC	750 - 900	700 - 850	-	2022	Y. Deng et al. [190]
CaCO_3 Limestone with and without steam	TGA/DSC	750 - 900	700 - 850	-		
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 5% Fe	-	921	848	454	2022	X. Han et al. [182]
10% Fe	-	931	896	365		
13% Fe	-	927.7	916.5	433		
25% Fe	-	933	914	224		
33% Fe	-	934	927.9	165		
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 2% Mn	-	902	906	499.09		
7% Mn	-	914	975	380		

Apéndice B

Tabla 28.- Antecedentes de empleo de concentración solar de torre central con CO2 supercrítico.

Autores	Año	Medio de intercambio de calor	Sales fundidas empleadas	Número de tanques / temperaturas	Tiempo de almacenamiento [hrs]	Ciclo empleado	Fracción de flujo desviado SR	TET [°C] / Presión [bar]	TEC [°C]	Eficiencia térmica [%]	Software empleado
V. Dostal et al. [43]	2004	-	-	-	-	CB con RC	0.2 - 0.4	550 - 700 / 300	32 a 50	45.3 - 53	-
J. Sarkar, S. Bhattacharyya [195]	2009	-	-	-	-	CB con RC y RH	0.1 - 0.33	550 - 750 / 200 - 300	35 a 50	36.7 - 49.8	-
Wright SA et al. [196]	2010	-	-	-	-	CB con RC	0.4	400 - 750 / 200 - 300	32 A 40	45.5 - 48.3	FORTRAN y REFPROP
Craig S. Turchi et al. [197]	2013	-	-	-	-	CB con RC+IC y CB con PC	0.58 - 0.70	700 / 250	45 a 65	49 - 52%	-
R. Singh et al. [198]	2013	-	-	-	-	CB simple	-	350 / 200	32	20.7	Dymola (Dassault Systemes)
Dyreby et al. [199]	2014	-	-	-	-	CB con RC	0.1 - 0.4	700 / 200	55	47 - 51	FORTRAN y REFPROP
F.A. Al-Sulaiman, M. Atif [200]	2015	-	-	-	-	CB con RC	-	750	-	40	EES
R.V. Padilla et al. [45]	2015	Solar-CO ₂	-	-	-	CB con RC + RH, MC con IC	-	500- 850 / 250	-	55	EES
H.S. Pham et al. [201]	2015	-	-	-	-	CB con RC	0.31 - 0.44	497 - 515 / 253	35	42.6 - 43.9	-
M.A. Reyes-Belmonte et al. [202]	2016	-	-	-	-	CB con RC	0.25	630 - 730 / 248	40	42.8 - 49.2	MATLAB y REFPROP
J.D. Osorio et al. [203]	2016	Solar-Sales fundidas	-	-	3.6 - 8	CB con 3 etapas de compresión; y 2, de recalentamientos	-	572 / 200	32.9 - 54.2	44.37 - 48.13	EES, REFPROP, MATLAB

Autores	Año	Medio de intercambio de calor	Sales fundidas empleadas	Número de tanques / temperaturas	Tiempo de almacenamiento [hrs]	Ciclo empleado	Fracción de flujo desviado SR	TET [°C] / Presión [bar]	TEC [°C]	Eficiencia térmica [%]	Software empleado
M.T. Luu et al. [204]	2017	Solar-CO2	No emplea sales fundidas	-	9 - 15	CB con RC + RH + IC	0.63	600-750 / 250	-	52.9	Aspen Plus y SAM
K. Wang et al. [205]	2017	Solar-Sales fundidas	mixture of 60 wt% NaNO3 and 40 wt% KNO3	2 / hot 565 cold 290 °C	-	CB con RC + RH	0.71 - 0.88	/ 250	35	47.17 - 51.6	HFLCAL
D. Milani et al. [206]	2017	Solar-Sales fundidas	60% NaNO3 and 40% KNO3	2 / -	15 - 17	CB con RC	-	500 - 650 / 250	-	48.10	SAM-Excel-Aspen y REFPROP
M. Binotti et al. [207]	2017	Solar-Sales fundidas	67% KCl, 33% MgCl2	2 / -	13	CB con RC + PC + IC	-	740 – 780 / 250	40	42-50	Excel, REFPROP y Matlab
K. Wang et al. [208]	2018	Solar-Sales fundidas	60 wt% NaNO3 and 40 wt% KNO3)	2 / hot 565	-	CB con IC y CB con PC	0.75	565 / 250	-	47 - 51.6	HFLCAL
X. Wang et al. [209]	2018	Solar-Sales fundidas	8.1 wt.% NaCl +31.3 wt.% KCl +60.6 wt.% ZnCl2	2 / hot 729 °C cold 654 °C	-	CB con RC + IC + RH	0.55	700 / -	31.85	44.38	SAM
Xiaohe Wang et al. [160]	2019	Solar-Sales fundidas	8.1 wt.% NaCl +31.3 wt.% KCl +60.6 wt.% ZnCl2	2 / -	-	CB con RC	-	550 -800 / 250	-	-	-
T. Neises, C. Turchi [210]	2019	Solar-Sales fundidas	55 % MgCl2, 24.5 % NaCl, 20.5% KCl	2 / hot 650 °C	10	CB con RC + PC + SC	0.3-0.4	630 / 250	45	44-48	SAM, SolarPilot

Autores	Año	Medio de intercambio de calor	Sales fundidas empleadas	Número de tanques / temperaturas	Tiempo de almacenamiento [hrs]	Ciclo empleado	Fración de flujo desviado SR	TET [°C] / Presión [bar]	TEC [°C]	Eficiencia térmica [%]	Software empleado
Y. Ma, et al. [211]	2019	Solar-Sales fundidas	60% NaNO ₃ 40% KNO ₃	2 / hot 565 °C cold 386 °C	10	CB con RC + IC + RH	0.67 - 0.73	550 / 248.8	45	47.94	SAM, MATLAB y REFPROP
J.I. Linares, et al. [52]	2020	Solar-Sales fundidas	55 % MgCl ₂ / 20.5% KCl/ 24.5% NaCl (387-800°C)	2 / hot 700 °C cold 590 °C	-	Wet cooling CB con RC + RH	-	688 / 300	35	54.64	SolarPilot, SAM, EES
				2 / hot 700 °C cold 595 °C		Dry cooling CB con RC + IC + RH	-	688 / 300	50	52.56	
F. Crespi et al. [46]	2020	Solar-Sales fundidas	FLiNaK (46.5% LiF, 11.5% NaF and 42% KF)	2 / -	10	CB con PC	0.547 - 0.619	800 - 1000 / 250 - 400	-	58	SAM, Thermoflex
E. Sun, et al. [51]	2020	-	-	-	-	CB con RC + RH	-	550 - 700 / 200 - 300	32	52.54	REFPROP
M. Penkuhn, G. Tsatsaronis [44]	2020	-	-	-	-	CB con RC + IC + RH+ SC	-	600 - 700 / 200 - 300	32 - 40	44.47	Aspen Plus, REFPROP
J. Yang, Z. Yang*, Y. Duan [212]	2020	-	-	-	-	CB; CB + RC; CB + RH; CB + IC	0.6447 - .6453	550 / 250	35	36; 38; 43; 44	-
A. Zhou et al [213]	2020	-	-	-	-	CB + RC	0.65 - 0.90	700 / 250	32 - 50	42.44 - 44.81	-
R. Chen et al. [50]	2021	Solar-Partículas de carburo de silicio	-	2 / hot 700°C cold 460 °C	-	CB con RC + PC + IC + SC + RH	0.25, 0.32, 0.35	700 / 250	20 - 40	43 - 52	MATLAB y REFPROP

Apéndice C

Análisis de curvas de equilibrio y función de Gibbs

Se realiza el análisis teórico de las curvas de equilibrio y de la función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Con este análisis se podrá visualizar los compuestos que tengan un mejor desempeño y se pueda pasar a la etapa de experimentación mediante un análisis termogravimétrico, utilizando la termobalanza (TGA) del laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM-I. En la Figura 99 se muestra la tabla periódica indicando algunos de los materiales más estudiados y reportados en la literatura. De esa gama de compuestos se hace la selección de 15 de ellos a partir del análisis de la Figura 50, donde se muestran todos los materiales en función de la temperatura de inversión y densidad de almacenamiento. Adicionalmente, los criterios de selección que se plantean en la Figura 51, son de gran utilidad para hacer un primer acercamiento a los posibles candidatos. Lo que redujo la gama de materiales a los que se presentan en la Tabla 29. Se muestra la selección de 15 materiales para analizar sus curvas de equilibrio y jerarquizar los de mayor potencial. De tal manera que se pueda acotar los materiales de estudio.

Entre los candidatos se tienen óxidos, carbonatos, hidróxidos e hidruros. En este punto los sulfatos se descartan por su alta corrosividad y que hace complejo su manejo en escala laboratorio. A continuación, se realiza el análisis para cada uno de los materiales seleccionados.

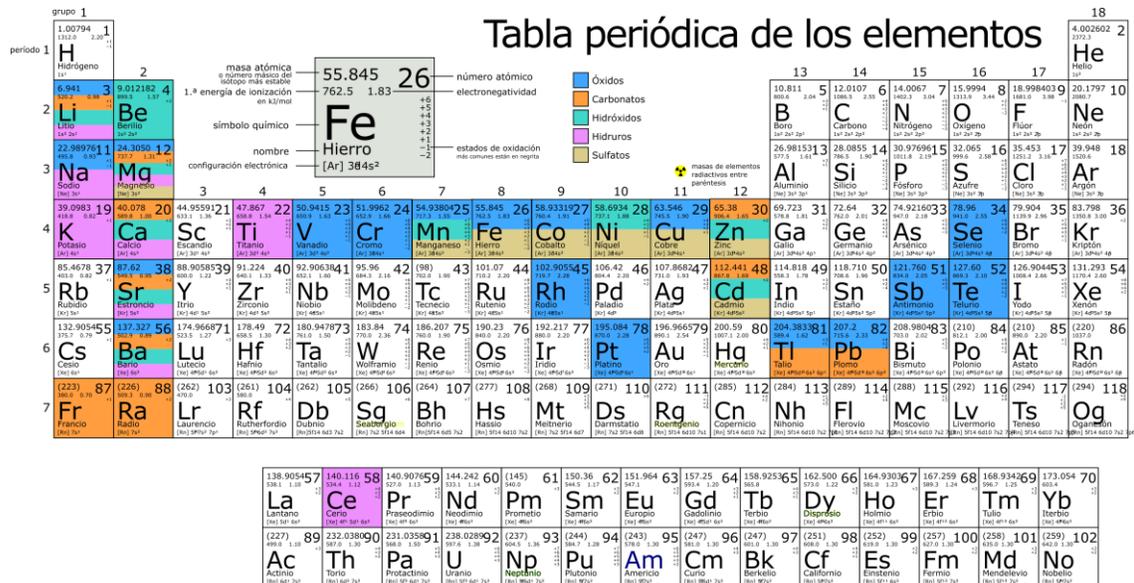


Figura 99.- Materiales de los más estudiados y reportados por diversos autores.

Tabla 29.- Compuestos seleccionados para su análisis teórico.

#	Reactivo /Producto	Temperatura de Inversión [°C]	Densidad gravimétrica de almacenamiento [kJ/kg]	Entalpía de reacción [kJ/mol]	Reacción
1	BaO ₂ /BaO	884.463	432.640	73.258	2BaO ₂ = 2BaO + O _{2(g)}
2	Rh ₂ O ₃ /Rh ₂ O	973.835	982.141	249.276	Rh ₂ O ₃ = Rh ₂ O + O _{2(g)}
3	Co ₃ O ₄ /6CoO	933.216	842.389	202.845	2Co ₃ O ₄ = 6CoO + O _{2(g)}
4	CuO/Cu ₂ O	1118.850	809.870	64.421	4CuO = 2Cu ₂ O + O _{2(g)}
5	Na ₂ O ₂ /Na ₂ O	1159.740	1596.174	124.467	2Na ₂ O ₂ = 2Na ₂ O + O _{2(g)}
6	SeO ₂ /Se	1127.913	1657.477	183.912	SeO ₂ = Se + O _{2(g)}
7	CaCO ₃ /CaO	886.101	1655.749	165.723	CaCO ₃ = CaO + CO _{2(g)}
8	SrCO ₃ /SrO	1214.956	1366.222	201.694	SrCO ₃ =SrO + CO _{2(g)}
9	Ba(OH) ₂ /BaO	1009.668	546.634	93.663	Ba(OH) ₂ = BaO + H ₂ O(g)

10	LiOH/Li ₂ O	1063.917	1117.244	26.756	2LiOH = Li ₂ O + H ₂ O _(g)
11	CaH ₂ /Ca	1018.368	3857.086	162.367	CaH ₂ = Ca + H _{2(g)}
12	BaH ₂ /Ba	1128.911	1406.969	196.055	BaH ₂ = Ba + H _{2(g)}
13	SrH ₂ /Sr	1023.062	2041.996	183.036	SrH ₂ = Sr + H _{2(g)}
14	CeH ₂ /Ce	973.636	1508.068	214.350	CeH ₂ = Ce + H _{2(g)}
15	LiH /Li	937.910	8386.134	66.661	2LiH = 2Li + H _{2(g)}

Óxidos

De acuerdo con la Tabla 29 se observa que se tienen 6 óxidos que pueden ser interesantes para ser empleados como medio de almacenamiento termoquímico. El peróxido de bario tiene una temperatura de inversión buena, sin embargo, tiene una densidad de almacenamiento baja comparada con la de otros óxidos. Este óxido se utilizó como ejemplo en el capítulo 5.3.1 en la Figura 33, donde se muestran sus curvas de equilibrio y de función de Gibbs, entalpía y entropía. Se observa que es un compuesto estable, ya que no tiene cambio de fase en las temperaturas de estudio. La mayor tasa de disociación ocurre cercano a los 800 °C, donde se tiene prácticamente el 50 % del peróxido de bario disociado entre óxido de bario y oxígeno.

El siguiente óxido es el de Rodio. En la Figura 100 se muestran sus curvas de equilibrio, se observa que al disociarse también se produce óxido de rodio atómico. En la mayor tasa de disociación se tiene presente en un 10 %, lo cual puede generar que la reacción exotérmica no se lleve a cabo una buena tasa de conversión, pero puede ser un buen candidato para estudiar con mayor detalle.

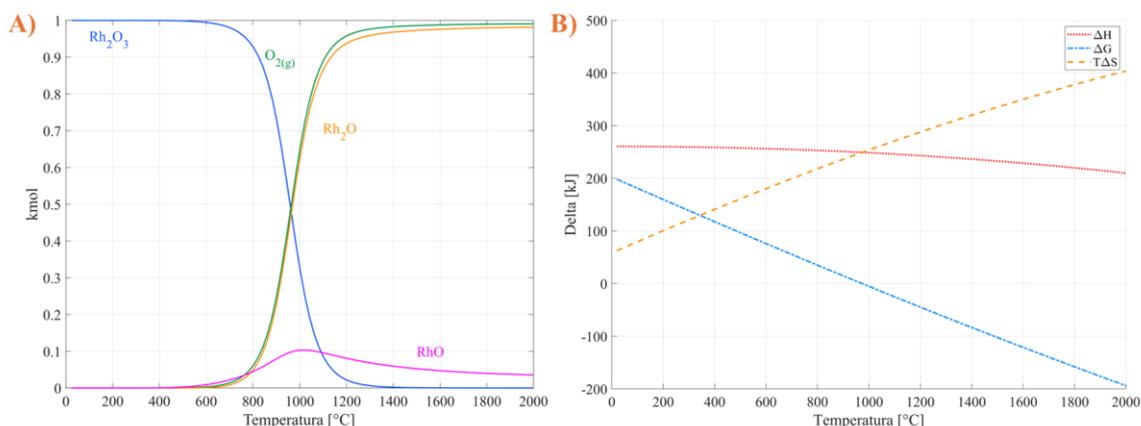


Figura 100.- Óxido de Rodio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El óxido de cobalto presenta una complicación mayor al tener un cambio de fase a líquido como se muestra en la Figura 101. Al existir un cambio de fase no quiere decir que no pueda ser utilizado como almacenamiento termoquímico, solo se hace más complejo el sistema para realizar las etapas de carga y descarga. En este trabajo se pretende emplear el compuesto que presente la mayor facilidad posible de llevar a cabo los procesos de carga y descarga. El cambio drástico en la diferencial de entalpía y entropía en la Figura 101B es debido a la extrapolación de los datos para este compuesto.

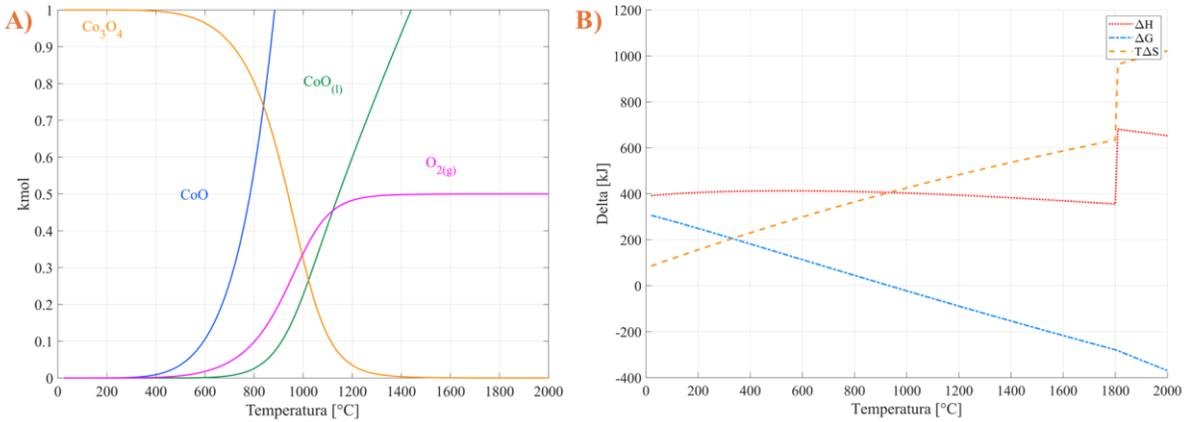


Figura 101.- Óxido de cobalto, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El óxido de sodio tiene varios cambios de fase antes de llegar a la temperatura de inversión, lo cual complica su manejo en un reactor solar, todos estos cambios de fase se ven reflejados en la Figura 102. El Na_2O_2 cambia de fase a una temperatura de 675 °C, de sólido a líquido. El Na_2O_2 también cambia de fase a una temperatura de 1,132 °C, muy cercana a la temperatura de inversión.

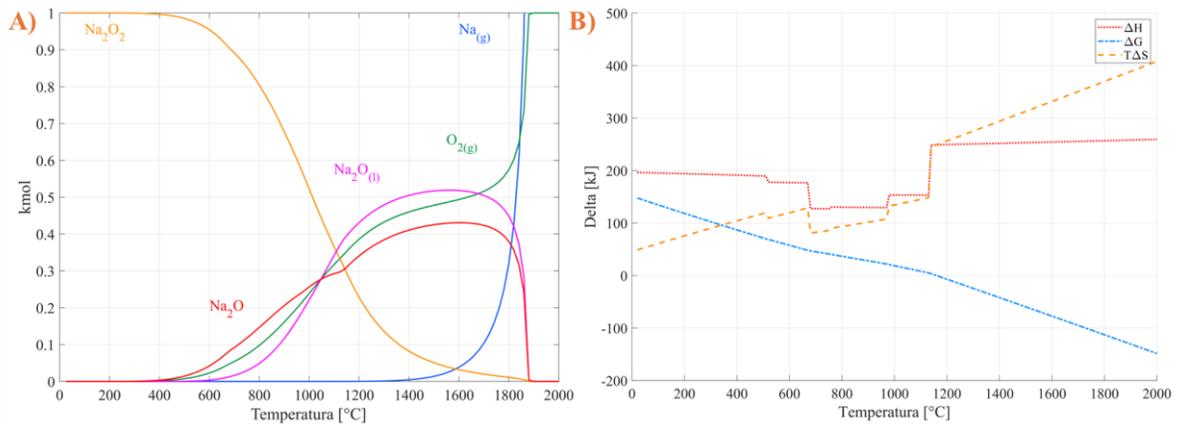


Figura 102.- Óxido de sodio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El óxido de Selenio presenta una alta densidad de almacenamiento de energía. Sin embargo, éste tiene un cambio de fase (a gas), lo cual hace que el sistema sea más complejo de llevarse a cabo. En la Figura 103 se observa claramente el cambio de fase. tanto en las curvas de equilibrio como en la función de Gibbs al tener una perturbación en el delta de entalpía y de entropía, que se interpretan como un cambio de fase y que ocurre a muy bajas temperaturas.

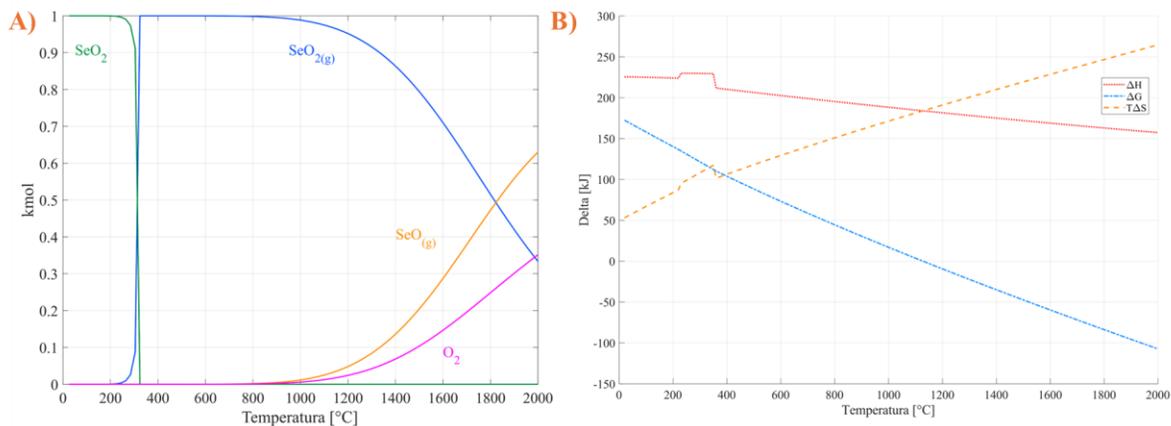


Figura 103.- Óxido de selenio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

Con los resultados obtenidos para los óxidos, se descartan varios de ellos. Como se busca que las reacciones endo y exo térmicas se lleven a cabo en una sola etapa, es decir, sin reacciones secundarias, los únicos óxidos que cumplen con este criterio son: óxido de cobre y óxido de rodio. Sin embargo, este último presenta el problema de ser un material altamente tóxico y cancerígeno, por esa razón se descarta. Por lo tanto, solo se realizará un análisis más detallado para el óxido de cobre y ser comparado con los demás compuestos que se selección más adelante.

Carbonatos

Al igual que en el caso de los óxidos, se están analizando los carbonatos como una alternativa viable para el almacenamiento de energía. Entre los carbonatos, destacan dos candidatos prometedores: el carbonato de calcio y el carbonato de estroncio, los cuales se describen en la Figura 52 en el capítulo 7.1. Otro candidato interesante es el carbonato de bario, que presenta una alta densidad de almacenamiento de energía; sin embargo, su temperatura de inversión es muy elevada, aproximadamente 1500 °C. Además, en las curvas de la función de Gibbs (ver Figura 104B) se observa un cambio de fase a baja temperatura, alrededor de 800 °C. Por lo tanto, los carbonatos de calcio y estroncio son de mayor interés para este estudio.

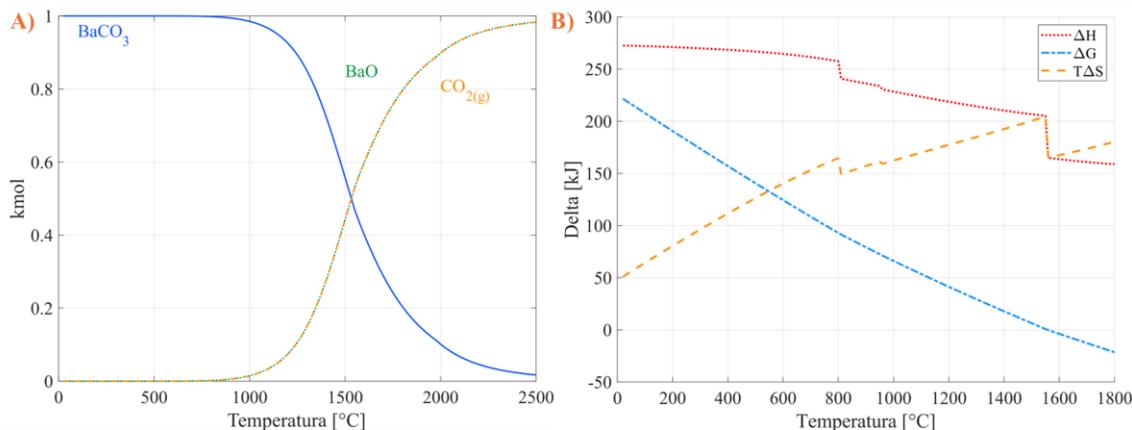


Figura 104.- Carbonato de Bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

Hidróxidos

En la Figura 105 se muestra las curvas de equilibrio para el hidróxido de bario. Se observa que a una temperatura cercana a los 1,000 °C se tiene la mayor disociación de este hidróxido, que concuerda con lo que se observa en la Figura 105B en dónde la energía libre Gibbs es cero a una temperatura de 1,000 °C, siendo esta la temperatura de inversión. En esta misma Figura se observa que a una temperatura de 400 °C hay un pequeño salto en el comportamiento del delta de entalpía y entropía, esto es debido a que ocurre un cambio de fase de sólido a líquido del Ba(OH)₂. Este cambio de fase hace que el sistema sea más complejo, por lo tanto, no sería un compuesto adecuado para el almacenamiento de energía solar térmica.

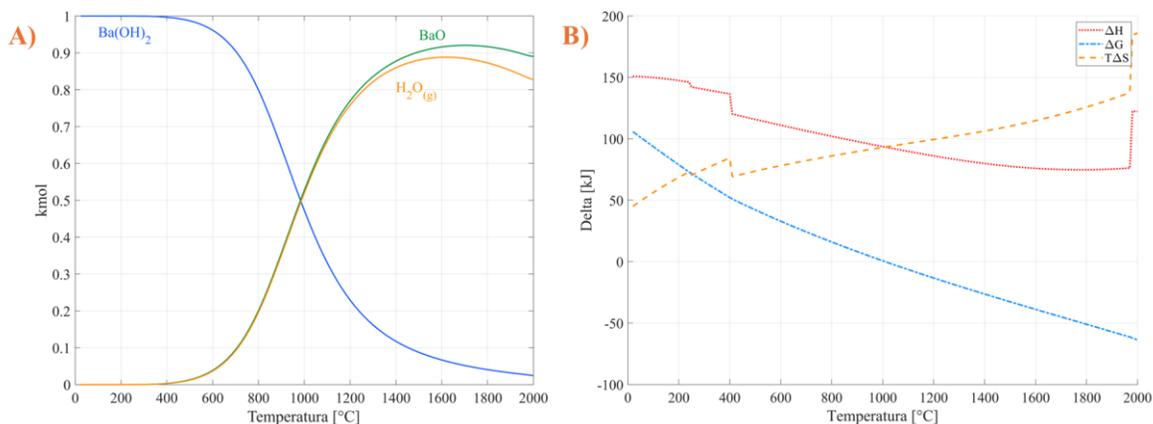


Figura 105.- Hidróxido de bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

En la Figura 106 se muestran sus curvas de equilibrio y de función de Gibbs, entalpía y entropía para el hidróxido de litio. En la Figura 106B se observa que a una temperatura de 473 °C hay un salto en el comportamiento del delta de entalpía y entropía, esto es debido a que ocurre un cambio de fase de sólido a líquido del LiOH, el otro salto que se observa a 1450 °C es debido a la extrapolación del programa. Por lo tanto, todo lo que se observa después de esa temperatura no es válido. Se observa que tiene un comportamiento similar al Ba(OH)₂, por lo tanto, éste compuesto también queda descartado.

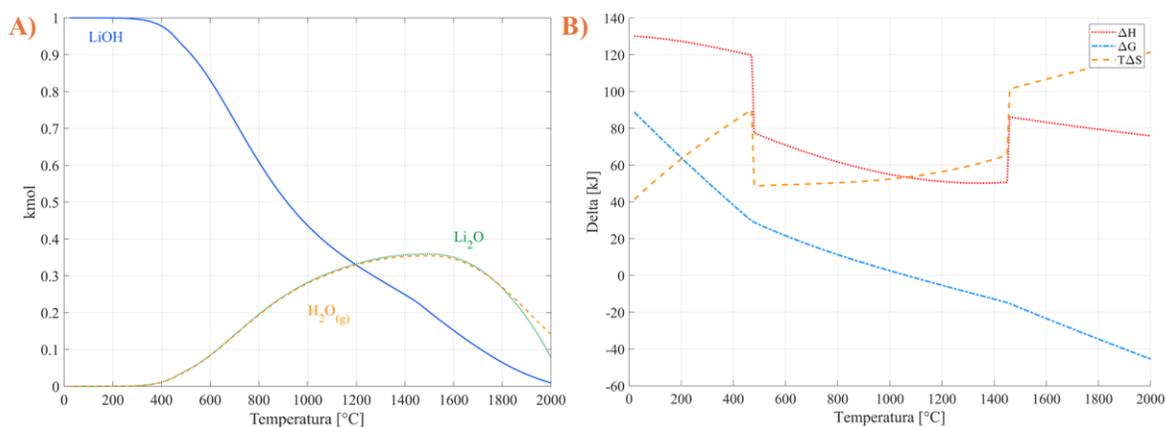


Figura 106.- Hidróxido de litio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

Hidruros

Para el hidruro de calcio se observa en la Figura 107 que cercana a la temperatura de inversión hay un cambio de fase para el Ca de sólido a gas a una temperatura de alrededor de 1,000 °C. Esto puede genera que el sistema sea más complejo para separar el hidrógeno y el calcio, y poder recombinarlos cuando se necesite de la energía almacenada. Puede ser un buen candidato al tener una alta densidad de almacenamiento. Sin embargo, se debería tener cuidado con el cambio de fase del calcio.

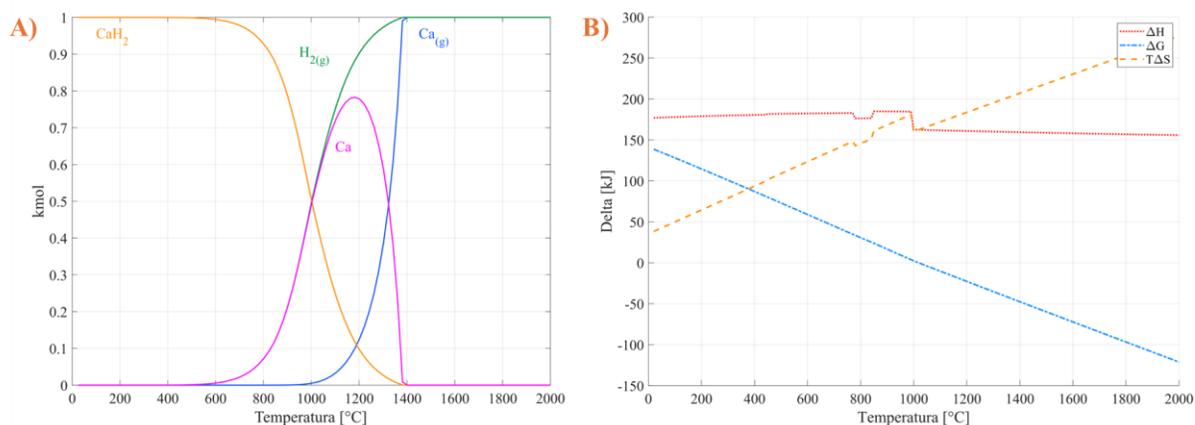


Figura 107.- Hidruro de calcio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

En el caso del hidruro de bario, como se muestra en la Figura 108, su comportamiento es muy similar al del hidruro de calcio. Se observa un primer cambio de fase del BaH₂ de sólido a sólido a una temperatura aproximada de 600 °C. Posteriormente, la transición de sólido a líquido ocurre alrededor de los 1200 °C, tal como se ilustra en la Figura 108B en las curvas de la función de Gibbs. Además, se registra un cambio de fase del bario de sólido a gas a aproximadamente 820 °C. Debido a la presencia de múltiples cambios de fase, este material se descarta para su estudio en este trabajo.

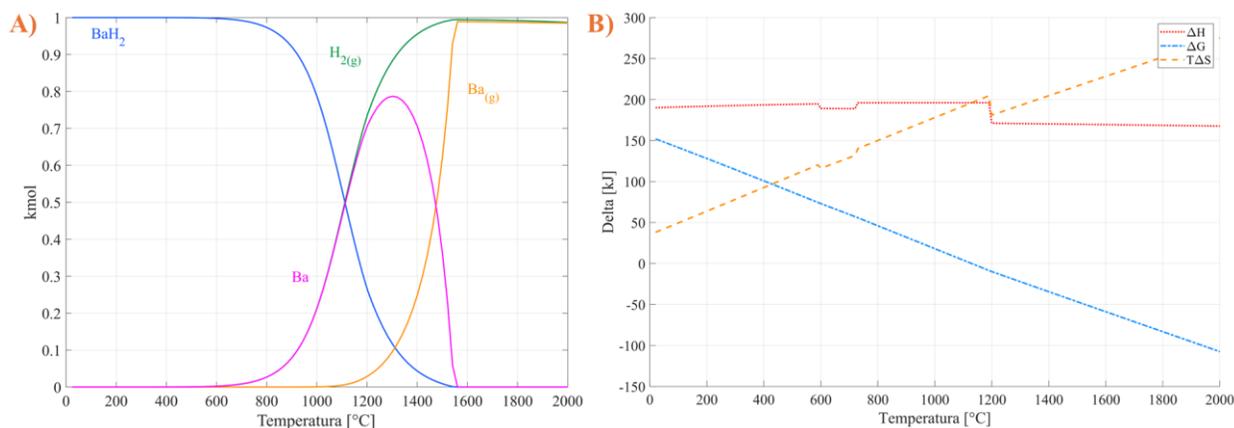


Figura 108.- Hidruro de bario, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El hidruro de estroncio exhibe un comportamiento muy similar al del hidruro de calcio y al del bario (ver Figura 109). Se observan varios cambios de fase: el primero ocurre de sólido a sólido a una temperatura de 855 °C, y el segundo, de sólido a líquido, se presenta a 1050 °C, como se muestra en

la Figura 109B. Por esta razón, al igual que los otros hidruros, también se descarta para su estudio debido a los múltiples cambios de fase.

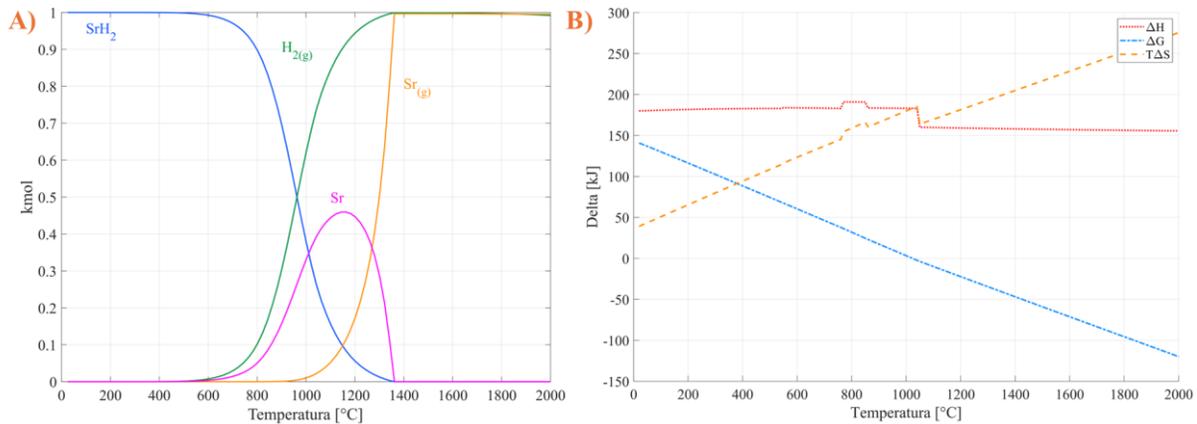


Figura 109.- Hidruro de estroncio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El hidruro de cerio muestra un comportamiento más estable en comparación con los compuestos analizados previamente, ya que no presenta cambios de fase, como se observa en la Figura 110. Sin embargo, es un material considerado tóxico, por lo que se requiere precaución en su manipulación, ya que puede causar irritación en la piel y en las vías respiratorias. Por esta razón, se descarta su uso, ya que se priorizan materiales de baja toxicidad.

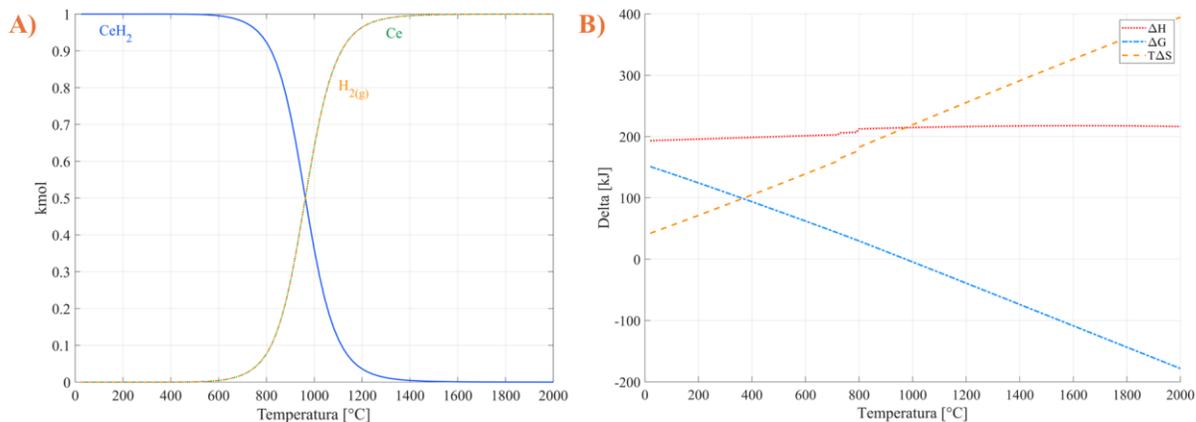


Figura 110.- Hidruro de cerio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

El hidruro de litio presenta varios cambios de fase: el primero se produce de sólido a sólido a temperatura ambiente (25 °C), mientras que el segundo, de sólido a líquido, ocurre a 692 °C, como se muestra en la Figura 111B. Dado que estos cambios tienen lugar a temperaturas inferiores a las de inversión, se descarta su estudio, considerando que es un material complejo.

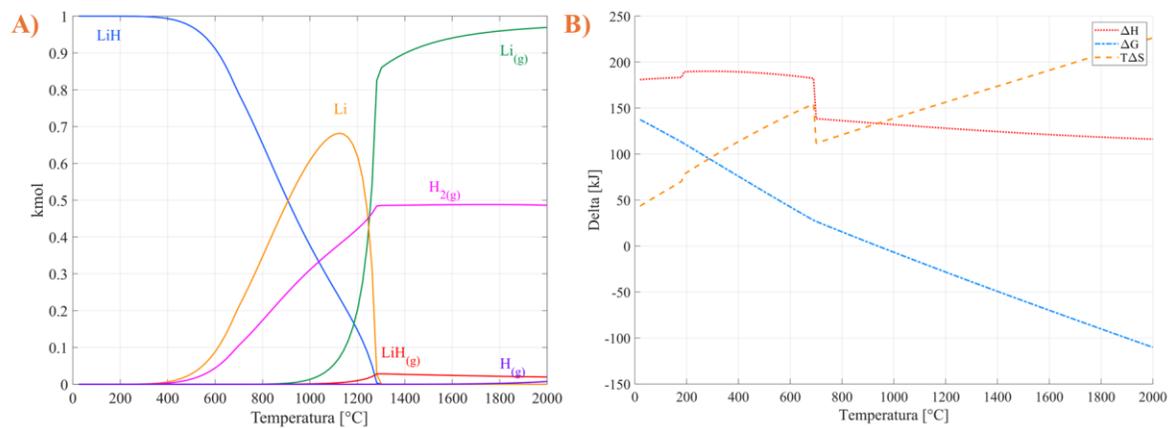


Figura 111.- Hidruro de litio, A) curvas de equilibrio y B) función de Gibbs, entalpía y entropía en función de la temperatura. Elaboración propia con datos del HSC Chemistry.

Apéndice D

Cinética química materiales puros y evaluados con diferentes gases inertes

Los experimentos se realizan en una termobalanza de la marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter, el cual tiene dos hornos, uno de carburo de silicio (baja temperatura, hasta 1,550 °C) y un horno de tungsteno (alta temperatura, hasta 2,500 °C), como se muestra en la Figura 112, acompañado de un diagrama esquemático. Debido a las temperaturas de operación de los compuestos estudiados, se utiliza el horno de baja temperatura.

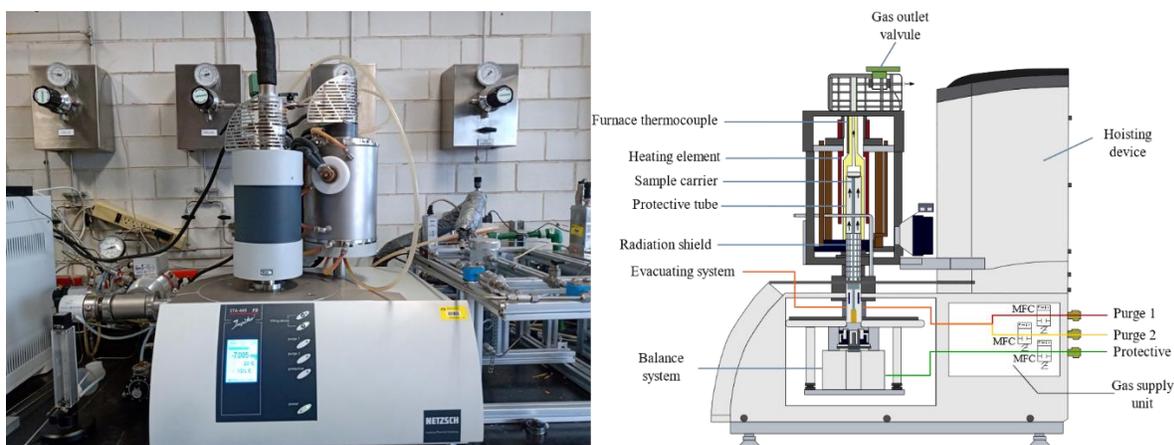


Figura 112.- Termobalanza marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter instalada en el laboratorio de Termoquímica Solar de la UAM-I

Para determinar los parámetros de operación de la ciclicidad de las reacciones es necesario conocer el comportamiento de la cinética de cada uno de estos. La preparación de la muestra, el gas inerte a utilizar, la tasa de calentamiento, entre otros, son parámetros que afectan el comportamiento de los resultados a obtener.

Trabajar con una atmósfera inerte diferente, genera cambios significativos en los resultados termogravimétricos, debido a la diferencia de conductividad térmica (ver Tabla 30). Como ejemplo se muestra en la Figura 113 cómo se desplaza el punto de equilibrio dependiendo del gas inerte que se utilice para el carbonato de calcio a la presión atmosférica de la Ciudad de México (0.78 bar). Se muestra que, utilizando helio, la reacción se lleva a cabo a menor temperatura, seguido del nitrógeno y el argón, que corresponde a la conductividad térmica de cada gas.

Tabla 30.- Conductividad térmica para cada gas inerte en $W / m K$ at $20^{\circ} C$ [214]

Gas inerte	Conductividad térmica
Argón	0.018
Nitrógeno	0.023
Helio	0.138

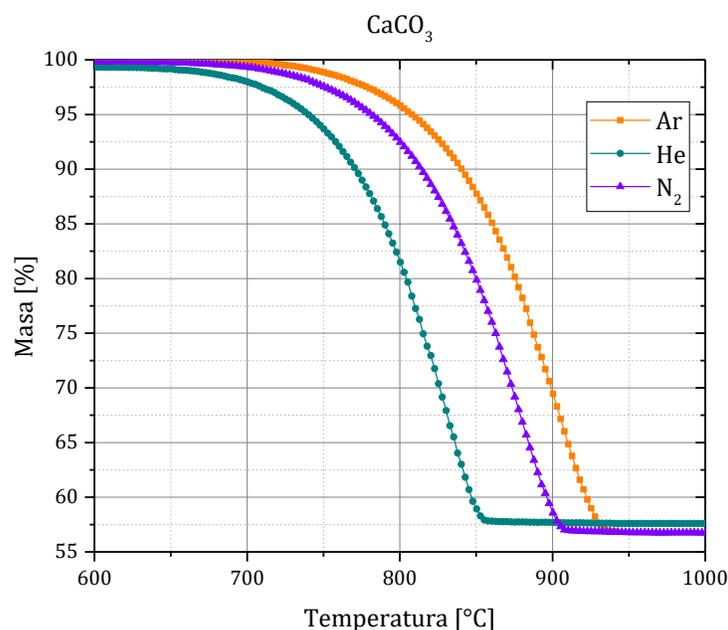


Figura 113.- Comportamiento de disociación del CaCO₃ con diferentes gases como atmosfera inerte. Praxair Ar 5.0 ultra alta pureza, Helio 4.5 K and nitrogen 99.5%.

Para realizar la caracterización de cada compuesto, en la Tabla 31 se muestran los parámetros utilizados para cada uno de ellos.

Tabla 31.- Parámetros usados en la experimentación de cada compuesto

Compuesto	CaCO ₃	SrCO ₃	CuO
Marca y pureza	Sigma-Aldrich ≥99.0%	Sigma-Aldrich ≥99.9% trace metals basis	Sigma-Aldrich ≥99.0%
CAS	471-34-1	1633-05-2	1317-38-0
Crisol utilizado	Alumina	Alumina	Alumina y platino
Masa promedio utilizada en cada experimento [mg]	20.9 ± 0.3	11.93 ± 0.3	35.7 ± 0.3
Atmosfera inerte	Argon (Ar) PurityPlus UAP 5.0 de marca Criogas con una pureza de 99.999%		
Flujo de gas	Purge 1 (Ar) 20 ml/min Protective (Ar) 30 ml/min		
Heating rate [K/min]	5, 10, 15, 20, 30 and 40		
Temperatura máxima [°C]	950	1150	1200

Para el caso del carbonato de calcio, se realizó su estudio bajo diferentes atmósferas inertes como se mostró en la Figura 113. Los resultados mostrados fueron a una tasa de calentamiento de 30 k/min y un flujo en purge 1 y protective de 20 y 30 ml/min respectivamente. Se observaron cambios significativos por lo cual se realizó la variación de la tasa de calentamiento para cada gas inerte de la misma forma como se planteó en la Tabla 31. Con esto se obtuvo la energía de activación y el factor de frecuencia del carbonato de calcio bajo diferentes atmósferas inertes con el método de Arrhenius y con el método de Friedman (ver Tabla 32).

Tabla 32.- Ecuaciones usadas para el método de Arrhenius y Friedman

Arrhenius	Friedman
$k_A(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ <p>Donde: k_A= the rate constant</p>	$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) f(\alpha) \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT}\right)$

A= pre- exponential factor or frequency factor E= activation energy [kJ / mol] R= gas constant = 8.3145 [kJ /mol K] T= absolute temperature, K	Derivative and then logarithm for Friedman analysis: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha)f(\alpha)] - \frac{E(\alpha)}{R} \frac{1}{T}$ $\alpha: \text{the degree of reaction}$
---	--

En la Figura 114 se muestra el análisis de Arrhenius para el carbonato de calcio a diferentes atmosferas inertes. Con la pendiente de cada conjunto de datos se obtiene la energía de activación y la ordenada al origen nos da el valor del factor pre-exponencial como se muestran en la Tabla 33. Con esto se observa que utilizando nitrógeno se obtiene la menor energía de activación, seguido del helio y finalmente el argón.

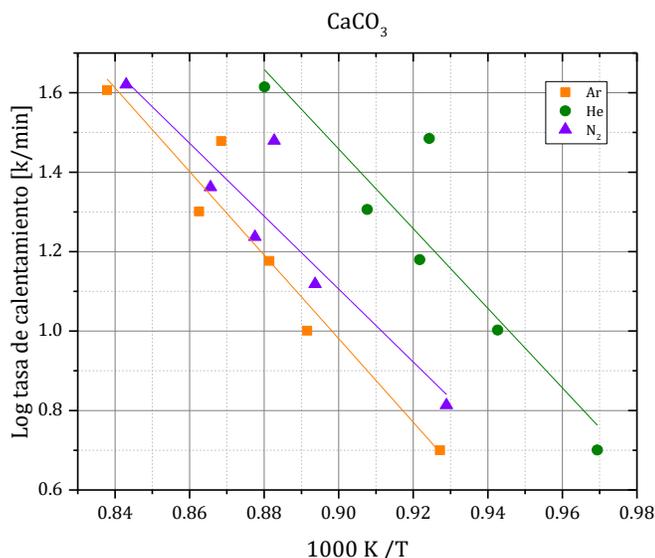


Figura 114.- Análisis de Arrhenius con diferentes atmosferas inertes

Tabla 33.- Energía de activación para cada compuesto

	Ea [kJ/mol]	±	Ea inferior[kJ/mol]	Ea superior[kJ/mol]	log (A/s^-1):
CaCO ₃ Ar	184.03	25.44	158.59	209.47	6.28
CaCO ₃ He	175.42	38.43	136.99	213.85	6.32
CaCO ₃ N ₂	158.67	32.37	126.3	191.04	5.18

El método de Friedman es un modelo isoconversional diferencial que ajusta los datos de conversión con respecto al tiempo en función de la temperatura y el grado de conversión. Es una modificación al modelo de Arrhenius. El modelo de Friedman permite observar de forma gráfica como cambia la pendiente en cada grado de conversión a diferentes tasas de calentamiento. Así, en la Figura 115, nos permiten observar la variación de esas pendientes acorde con el gas inerte empleado. Se puede apreciar que con el Helio se obtiene una definición mejorada del proceso en la disociación química, seguido del argón y el nitrógeno. Con la pendiente obtenida en cada grado de conversión se obtiene la variación de la energía de activación en función de la conversión. En la Figura 116 se muestra cómo cambia la energía de activación con la conversión, con los diferentes gases de arrastre empleados. Con helio, como gas de arrastre, se obtiene la menor energía de activación. Con el argón y el nitrógeno se tiene un comportamiento muy similar; en algunos puntos prácticamente coinciden. Sin embargo, es comparable con el análisis de Arrhenius. Con atmosfera inerte de helio se obtienen los mejores resultados de disociación del CaCO₃. Por lo tanto, el gas inerte utilizado juega un papel importante.

En las experiencias subsecuentes se decidió por utilizar el argón como gas de arrastre, principalmente porque en un proceso industrializado influyen los costos de operación y el argón es de los más económicos y da buenos resultados.

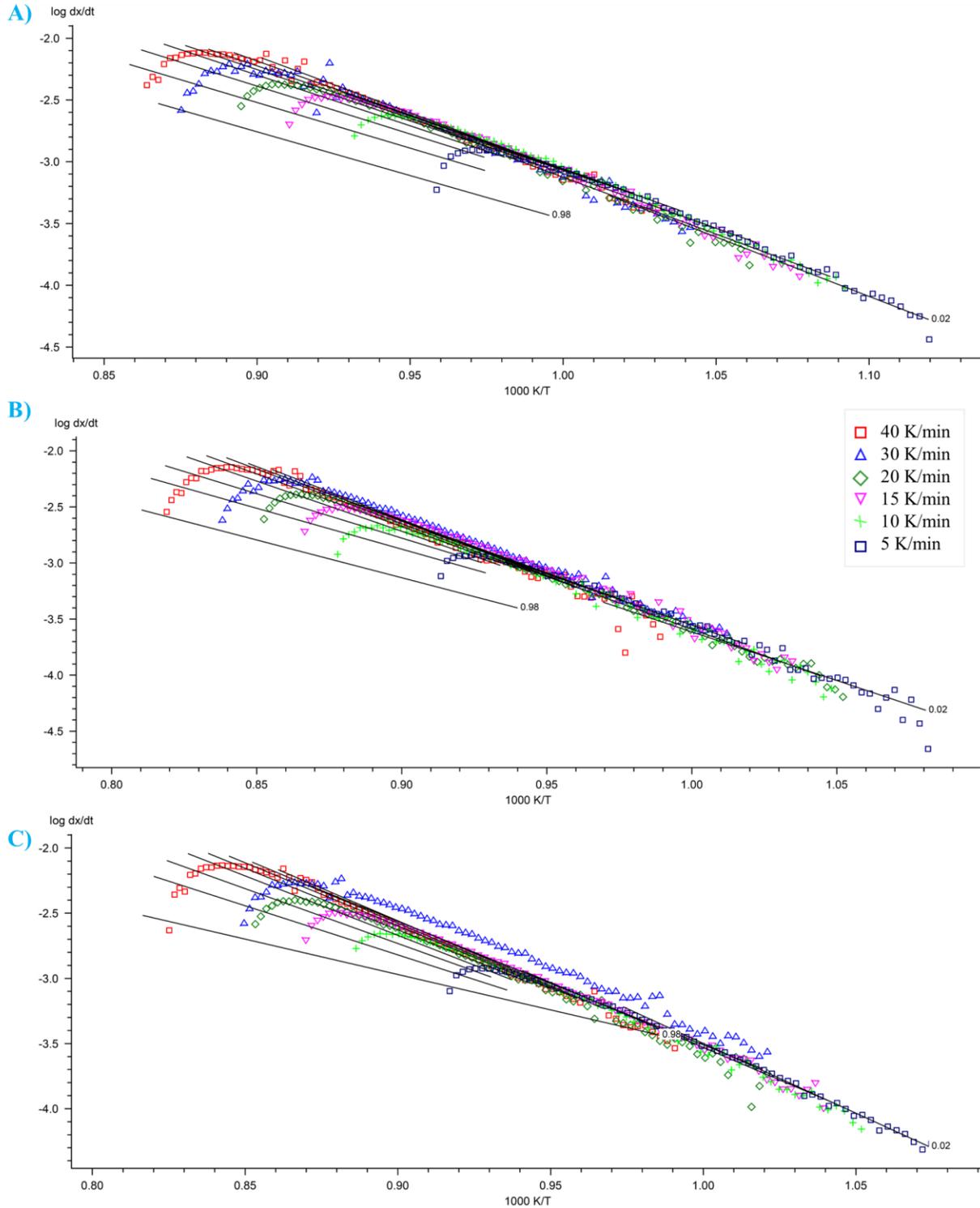


Figura 115.- Gráfica de Friedman del carbonato de calcio con diferente gas inerte: A) helio; B) argón; C) nitrógeno.

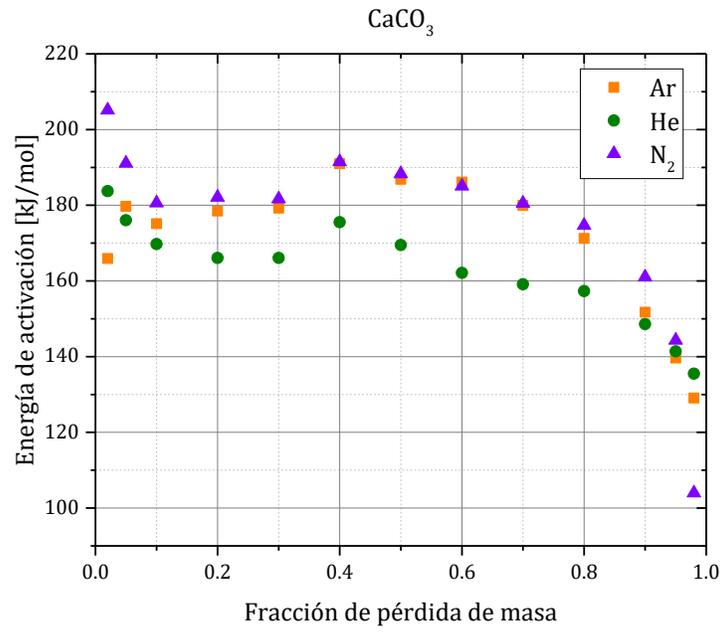


Figura 116.- Energía de activación del carbonato de calcio en función del gas inerte.

Apéndice E

El carbonato de estroncio es un material estable no higroscópico, sin embargo, al calcinarse y formarse el óxido de estroncio, este si es muy higroscópico. Por ende, al finalizar el experimento y entrar en contacto con el medio ambiente se hidrata rápidamente. Por ello, al realizar difracción de rayos X a las muestras se tiene un alto contenido de hidróxido de estroncio. En la Figura 117 de microscopía se observa el carbonato de estroncio sin procesar, al ser calcinado y después de 4 ciclos. Se observa en la Figura 117B que el material está hidratado, pues a diferencia del material sin procesar se ve inflado y se observan como fibras que se pueden asociar a dicha hidratación. Posteriormente en la Figura 117C se muestra el material con un grado de sinterización y aglomeración y un poco hidratado, razón por la cual en difracción de rayos X no se logra observar el óxido de estroncio, pues se hidrato.

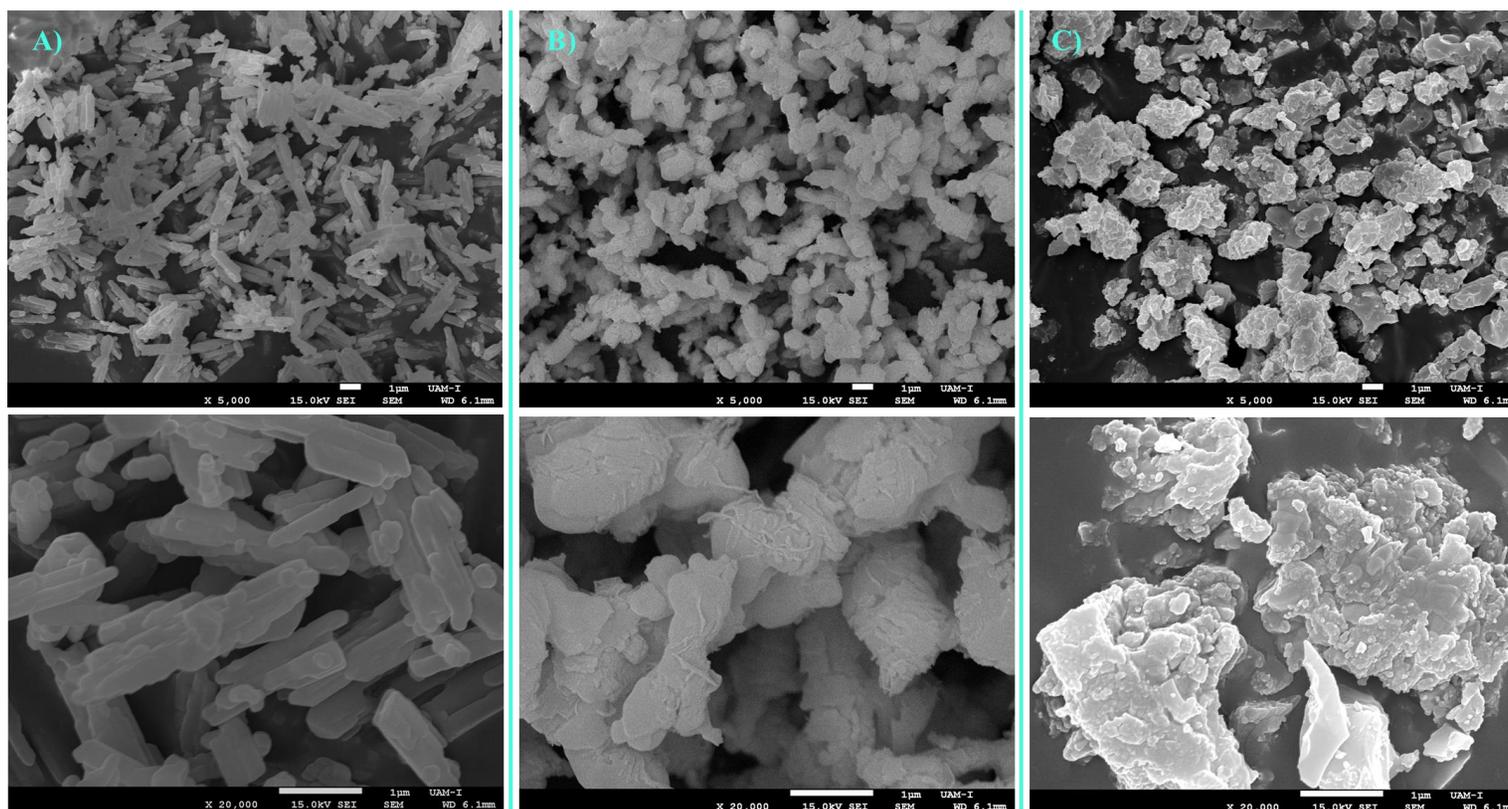


Figura 117.- Micrografías SEM de SrCO_3 a X5.000 y X20.000: A) muestra sin procesar; B) calcinación; C) después de 4 ciclos de calcinación/carbonatación, terminando en carbonatación.

Apéndice F

Propiedades termodinámicas del ciclo de sCO₂

Propiedades termodinámicas para cada estado, correspondiente para el arreglo propuesto en el capítulo 6.2 Figura 49.

Tabla 34.- Propiedades termodinámicas del ciclo Brayton con sCO₂.

Propiedades para el CO ₂ supercrítico CB PC						
	Input code	P [bar]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]	Flujo [kg/s]
Estado 1	PT	99	40	314.619	1.361804	44.46
Estado 2s	PS	250	69.7597	336.574	1.361804	-
Estado 2	PH	250	70.9761	339.29	1.369703	44.46
Estado 3	-	250	127	460.965	1.697812	44.46
Estado 3s'	PS	250	125	456.302	1.686129	23.94
Estado 3'	PH	250	127	460.965	1.697812	23.94
Estado 3''	-	250	127	460.965	1.697812	68.40
Estado 4	PT	250	441.447	896.201	2.516546	68.40
Estado 5	PT	250	700	1221.58	2.904927	68.40
Estado 6s	PS	78	530.127	1020.99	2.904927	68.40
Estado 6	PH	78	541.831	1035.03	2.922281	68.40
Estado 7	PH	78	144.863	576.891	2.153708	68.40
Estado 8	PT	78	80	493.638	1.936626	68.40
Estado 9	PT	78	40	410.136	1.683317	68.40
Inlet Air Precooler	PT	1.013	20	419.402	3.863517	167.98
Outlet Air Precooler (balance)	PT	1.013	55.5471	455.193	3.978752	167.98
Estado 10s	PS	99	57.0685	417.652	1.683317	68.40
Estado 10	PH	99	57.3448	418.58	1.686129	68.40
Estado 10'	-	99	57.3448	418.58	1.686129	23.94
Estado 10''	-	99	57.3448	418.58	1.686129	44.46
Inlet Air Cooler	PT	1.013	20	419.402	3.863517	229.22
Outlet Air Cooler (balance)	PT	1.013	41.0884	440.628	3.933437	229.22

Los respectivos balances de materia y energía para el enfriador y pre-enfriador del ciclo propuesto se muestran en la Tabla 35. Los resultados globales del ciclo propuesto se muestran en la Tabla 36, donde destaca la eficiencia térmica del ciclo que fue de 45.25%. Las ecuaciones utilizadas para obtener estos resultados se pueden consultar en la Tabla 37.

Tabla 35.- Resultados de balance de materia y energía para el enfriador y pre-enfriador del ciclo Brayton con sCO₂.

Balances de materia y energía	Enfriador
Calor de 10"-1 [kW]	4622.136
Qcooler [kW]	4865.407
hinletAir,precooler [kJ/kg]	419.402
houtletAir,precooler [kJ/kg]	440.628
ToutletAir,precooler [°C]	41.088
Balances de materia y energía	Pre-enfriador
Calor de 9- 8 [kW]	5711.520
Qair [kW]	6012.127
hinletAir,precooler [kJ/kg]	419.402
houtletAir,precooler [kJ/kg]	455.193
ToutletAir,precooler [°C]	55.547

Tabla 36.- Resultados globales del ciclo Brayton con sCO₂.

Resultados globales

Wrecompresor [kW]	1,014.68
Wmaincompresor [kW]	1,096.76
Wprecompresor [kW]	577.59
Wcompresión total [kW]	2,689.03
Wturbina [kW]	12,759.62
Wneto [kW]	10,070.59
Calor requerido del almacenamiento [kW]	22,255.82
Eficiencia térmica del ciclo	45.25%

Tabla 37.- Ecuaciones utilizadas para los parámetros calculados con las propiedades termodinámicas del ciclo evaluado.

Parámetro	Ecuación
Potencia del recompresor [kW]	$\dot{W}_{recompresor} = \dot{m}_{10'} (h_{3'} - h_{10'})$
Potencia del compresor principal [kW]	$\dot{W}_{maincompresor} = \dot{m}_1 (h_2 - h_1)$
Potencia del precompresor [kW]	$\dot{W}_{precompresor} = \dot{m}_9 (h_{10} - h_9)$
Potencia de compresión total [kW]	$\dot{W}_{compresor, total} = \dot{W}_{recompresor} + \dot{W}_{maincompresor} + \dot{W}_{precompresor}$
Potencia de la turbina [kW]	$\dot{W}_{turbina} = \dot{m}_5 (h_5 - h_6)$
Potencia neta [kW]	$\dot{W}_{neta} = \dot{W}_{turbina} - \dot{W}_{compresor, total}$
Calor requerido del almacenamiento [kW]	$\dot{Q}_{sCO_2} = \dot{m}_4 (h_5 - h_4)$
Eficiencia térmica del ciclo	$\eta = \frac{\dot{W}_{neta}}{\dot{Q}_{sCO_2}}$
Calor de 10" - 1 [kW]	$\dot{Q}_{10''-1} = \dot{m}_{10''} (h_{10''} - h_1)$
Calor en el cooler [kW]	$\dot{Q}_{cooler} = \frac{\dot{Q}_{10''-1}}{\eta_{recuperador}}$
Calor de 9 - 8 [kW]	$\dot{Q}_{9-8} = \dot{m}_9 (h_8 - h_9)$
Calor del Aire [kW]	$\dot{Q}_{air} = \frac{\dot{Q}_{9-8}}{\eta_{recuperador}}$

Dimensionamiento de la integración del sistema de torre central solar

Para la integración del sistema se hace énfasis en la localización del reactor endotérmico y exotérmico. En la Figura 118 se muestra un detalle de la zona del reactor endotérmico y exotérmico, que se presentan en el diagrama esquemático de la Figura 12A. Estos reactores son los de interés para poder realizar la integración de todo el sistema.

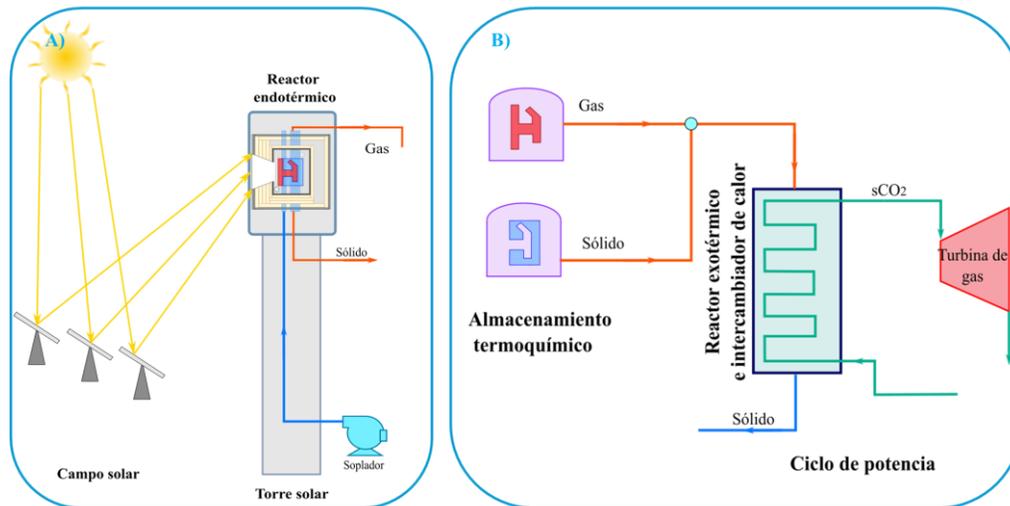


Figura 118.- A) Reactor endotérmico y B) Reactor exotérmico.

Con el uso del programa SAM y en el análisis de una planta de torre central solar con ciclo Rankine y sales fundidas como medio de almacenamiento, se utiliza el perfil de potencia que nos arroja el software para poder normalizar estos datos de 0 a 1, y posteriormente conocer la potencia que se debe generar a lo largo de un día promedio anual, pero ahora utilizando un ciclo Brayton con $s\text{CO}_2$. En la Tabla 38 se muestran los resultados obtenidos. Con el perfil de potencia se puede calcular la potencia térmica que requiere el sistema, y así estimar la cantidad de material de almacenamiento termoquímico que se requiere para satisfacer la demanda eléctrica.

Con el cálculo de las propiedades termodinámicas del arreglo propuesto en estado estacionario, para una potencia de 10 MWe, se obtuvo que se requieren 22.25 MW_{th} , para que la turbina de $s\text{CO}_2$ nos entregue esa potencia nominal. Se aplica una regla de tres para calcular hora con hora la cantidad de energía térmica que se requiere suministrar al sistema. Adicionalmente, con la densidad de energía de almacenamiento de nuestro material SrSnO_{15} se puede obtener el flujo másico que se requiere para satisfacer las necesidades del ciclo de potencia, utilizando la ecuación (81).

Tabla 38.- Obtención del perfil de potencia generada para una hora del día (promedio anual).

Hora del día (promedio anual)	Potencia generada por el sistema convencional [kW]	Potencia Normalizada	Perfil de potencia para generar 10MWe
0	4330.68	0.5049	5.05
0.5	4029.4	0.4698	4.70
1	3732.5	0.4352	4.35
1.5	3342.92	0.3897	3.90
2	2827.69	0.3297	3.30
2.5	2485.38	0.2898	2.90
3	2208.07	0.2574	2.57
3.5	1827.24	0.2130	2.13
4	1522.14	0.1775	1.77
4.5	1243.03	0.1449	1.45
5	990.117	0.1154	1.15
5.5	418.168	0.0488	0.49
6	151.988	0.0177	0.18
6.5	58.1482	0.0068	0.07
7	94.2506	0.0110	0.11
7.5	1224.69	0.1428	1.43
8	2994.3	0.3491	3.49
8.5	5142.39	0.5995	6.00
9	6469.5	0.7542	7.54

Hora del día (promedio anual)	Potencia generada por el sistema convencional [kW]	Potencia Normalizada	Perfil de potencia para generar 10MWe
9.5	7612.46	0.8875	8.87
10	7900.92	0.9211	9.21
10.5	8101.35	0.9445	9.44
11	8109.54	0.9454	9.45
11.5	8246.76	0.9614	9.61
12	8360.82	0.9747	9.75
12.5	8486.42	0.9894	9.89
13	8577.45	1.0000	10.00
13.5	8543.88	0.9961	9.96
14	8512.1	0.9924	9.92
14.5	8486.65	0.9894	9.89
15	8412.78	0.9808	9.81
15.5	8358.94	0.9745	9.75
16	8410.14	0.9805	9.80
16.5	8340.19	0.9723	9.72
17	8180.22	0.9537	9.54
17.5	7980.23	0.9304	9.30
18	7868.2	0.9173	9.17
18.5	7691.75	0.8967	8.97
19	7496.58	0.8740	8.74
19.5	7157.31	0.8344	8.34
20	6904.01	0.8049	8.05
20.5	6586.3	0.7679	7.68
21	6328.78	0.7378	7.38
21.5	6023.26	0.7022	7.02
22	5837.76	0.6806	6.81
22.5	5370.37	0.6261	6.26
23	5092.05	0.5937	5.94
23.5	4685.97	0.5463	5.46

Primero se hace la estimación de la potencia incidente en el mismo número de heliostatos que se utilizaron en el sistema convencional, que son 826. Con la irradiancia disponible en el sitio y aplicando las ecuaciones (79) a (81) se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 39. Se obtiene una potencia incidente en el receptor total de 916 MW_{th}, así como un flujo total en el reactor endotérmico de 153.91 kg/s.

Tabla 39.- Potencia incidente en el receptor y flujo másico en el reactor endotérmico con un numero de heliostatos de 826.

Hora del día (promedio anual)	Irradiancia directa en Agua Prieta - DNI [W/m ²]	Potencia incidente en los heliostatos [MW _{th}]	Potencia incidente en el receptor [MW _{th}]	Flujo másico en el reactor endotérmico [kg/s]
0	0	0	0	0
0.5	0	0	0	0
1	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0
2	0	0	0	0
2.5	0	0	0	0
3	0	0	0	0
3.5	0	0	0	0
4	0	0	0	0
4.5	0	0	0	0
5	0	0	0	0
5.5	24.459	2.917	1.545	0.260
6	98.161	11.706	6.200	1.042
6.5	202.819	24.187	12.809	2.153
7	331.255	39.503	20.921	3.516
7.5	464.096	55.345	29.311	4.927
8	566.608	67.570	35.785	6.015
8.5	638.304	76.120	40.313	6.776

Hora del día (promedio anual)	Irradiancia directa en Agua Prieta - DNI [W/m ²]	Potencia incidente en los heliostatos [MW _{th}]	Potencia incidente en el receptor [MW _{th}]	Flujo másico en el reactor endotérmico [kg/s]
9	674.422	80.427	42.594	7.159
9.5	704.980	84.072	44.524	7.484
10	723.260	86.251	45.679	7.678
10.5	742.385	88.532	46.887	7.881
11	752.683	89.760	47.537	7.990
11.5	762.863	90.974	48.180	8.098
12	765.391	91.276	48.340	8.125
12.5	756.549	90.221	47.781	8.031
13	737.410	87.939	46.572	7.828
13.5	720.555	85.929	45.508	7.649
14	700.336	83.518	44.231	7.434
14.5	668.019	79.664	42.190	7.091
15	650.430	77.566	41.079	6.905
15.5	615.202	73.365	38.854	6.531
16	578.777	69.021	36.554	6.144
16.5	521.909	62.240	32.962	5.540
17	441.476	52.648	27.882	4.687
17.5	315.472	37.621	19.924	3.349
18	200.543	23.916	12.666	2.129
18.5	105.976	12.638	6.693	1.125
19	33.598	4.007	2.122	0.357
19.5	0.986	0.118	0.062	0.010
20	0	0	0	0
20.5	0	0	0	0
21	0	0	0	0
21.5	0	0	0	0
22	0	0	0	0
22.5	0	0	0	0
23	0	0	0	0
23.5	0	0	0	0

Para obtener el flujo que se requiere en el reactor exotérmico, se obtiene a partir del perfil de potencia eléctrica y que se puede calcular la energía térmica requerida en cada caso. Con esta potencia conocida se puede utilizar la ecuación (82) y obtener el flujo másico. Los resultados se muestran en la Tabla 40. Se observa que se tiene un flujo total para el reactor exotérmico de 465.61 kg/s, que comparando con el flujo del reactor endotérmico que fue de 153.91 kg/s, no se puede satisfacer la demanda térmica. Para ello se estima el número de heliostatos que realmente requiere el sistema. Esto se hace obtenido el factor “y” de incremento en el número de heliostatos para poder satisfacer el sistema, utilizando las ecuaciones (82) y (83). Lo que nos lleva a un número de heliostatos de 2498.78, que se redondea a 2500. Con el número de heliostatos reales se vuelven a calcular los mismos parámetros y se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 41. Todo el proceso realizado se resume en el diagrama de flujo de la Figura 119.

Tabla 40.- Flujo de material de almacenamiento para satisfacer las necesidades de potencia eléctrica.

Hora del día (promedio anual)	Potencia térmica requerida para el ciclo de sCO ₂ [kW _{th}]	Flujo de SrSnO15 que se requiere para calentar el sCO ₂ [kg/s]
0	11236.77	7.67
0.5	10455.04	7.14
1	9684.68	6.61
1.5	8673.84	5.92
2	7336.98	5.01
2.5	6448.79	4.40
3	5729.26	3.91
3.5	4741.12	3.24

Hora del día (promedio anual)	Potencia térmica requerida para el ciclo de sCO₂ [kW_{th}]	Flujo de SrSnO15 que se requiere para calentar el sCO₂ [kg/s]
4	3949.48	2.70
4.5	3225.28	2.20
5	2569.05	1.75
5.5	1085.02	0.74
6	394.36	0.27
6.5	150.88	0.10
7	244.55	0.17
7.5	3177.69	2.17
8	7769.28	5.31
8.5	13342.91	9.11
9	16786.35	11.46
9.5	19751.97	13.49
10	20500.44	14.00
10.5	21020.49	14.36
11	21041.74	14.37
11.5	21397.79	14.61
12	21693.74	14.82
12.5	22019.63	15.04
13	22255.82	15.20
13.5	22168.72	15.14
14	22086.26	15.08
14.5	22020.23	15.04
15	21828.56	14.91
15.5	21688.86	14.81
16	21821.71	14.90
16.5	21640.21	14.78
17	21225.13	14.50
17.5	20706.22	14.14
18	20415.54	13.94
18.5	19957.71	13.63
19	19451.30	13.28
19.5	18571.00	12.68
20	17913.77	12.23
20.5	17089.41	11.67
21	16421.22	11.21
21.5	15628.49	10.67
22	15147.18	10.34
22.5	13934.45	9.52
23	13212.29	9.02
23.5	12158.64	8.30

Tabla 41.- Potencia incidente en el receptor y flujo másico en el reactor endotérmico con un número de helióstatos de 2500.

Hora del día (promedio anual)	Irradiancia directa en Agua Prieta - DNI [W/m²]	Potencia incidente en los helióstatos [MW_{th}]	Potencia incidente en el receptor [MW_{th}]	Flujo másico en el reactor endotérmico [kg/s]
0	0	0	0	0
0.5	0	0	0	0
1	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0
2	0	0	0	0
2.5	0	0	0	0
3	0	0	0	0
3.5	0	0	0	0
4	0	0	0	0
4.5	0	0	0	0
5	0	0	0	0

Hora del día (promedio anual)	Irradiancia directa en Agua Prieta - DNI [W/m²]	Potencia incidente en los heliostatos [MWth]	Potencia incidente en el receptor [MWth]	Flujo másico en el reactor endotermico [kg/s]
5.5	24.459	8.828	4.675	0.786
6	98.161	35.430	18.764	3.154
6.5	202.819	73.205	38.769	6.516
7	331.255	119.562	63.320	10.643
7.5	464.096	167.510	88.713	14.911
8	566.608	204.510	108.309	18.205
8.5	638.304	230.388	122.013	20.508
9	674.422	243.424	128.917	21.669
9.5	704.980	254.454	134.759	22.651
10	723.260	261.052	138.253	23.238
10.5	742.385	267.955	141.909	23.852
11	752.683	271.672	143.877	24.183
11.5	762.863	275.346	145.823	24.510
12	765.391	276.258	146.306	24.592
12.5	756.549	273.067	144.616	24.307
13	737.410	266.159	140.958	23.693
13.5	720.555	260.075	137.736	23.151
14	700.336	252.778	133.871	22.501
14.5	668.019	241.113	127.694	21.463
15	650.430	234.765	124.331	20.898
15.5	615.202	222.049	117.597	19.766
16	578.777	208.902	110.635	18.596
16.5	521.909	188.377	99.764	16.769
17	441.476	159.345	84.389	14.184
17.5	315.472	113.866	60.303	10.136
18	200.543	72.383	38.334	6.443
18.5	105.976	38.251	20.258	3.405
19	33.598	12.127	6.422	1.079
19.5	0.986	0.356	0.188	0.032
20	0	0	0	0
20.5	0	0	0	0
21	0	0	0	0
21.5	0	0	0	0
22	0	0	0	0
22.5	0	0	0	0
23	0	0	0	0
23.5	0	0	0	0

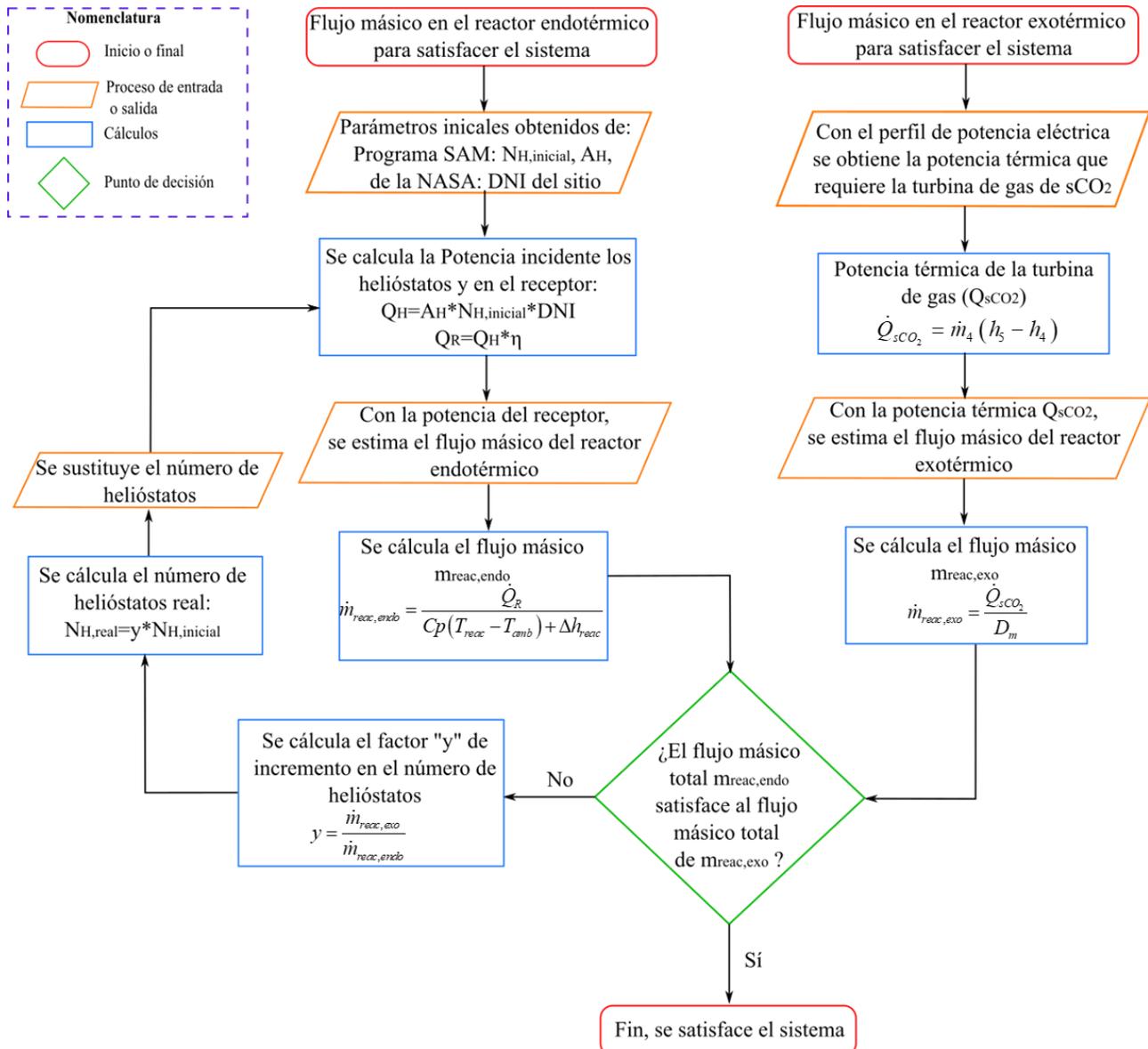


Figura 119.- Diagrama de flujo para la obtención de los parámetros de integración del sistema.



EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE ALMACENAMIENTO TERMOQUÍMICO PARA SU INTEGRACIÓN A UNA TORRE CENTRAL SOLAR CON CICLO BRAYTON ,CO₂

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 30 del mes de octubre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA
- DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES
- DRA. ALICIA BAYON SANDOVAL
- DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO
- DR. CARLOS ERNESTO ARREOLA RAMOS
- DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: ADRIANA SANTAMARIA PADILLA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



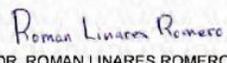
ADRIANA SANTAMARIA PADILLA
ALUMNA

REVISÓ



MTRA. ROSALIA BERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA



DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

VOCAL



DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES

VOCAL



DRA. ALICIA BAYON SANDOVAL

VOCAL



DR. VICTOR ALEJANDRO SUAREZ TORIELLO

VOCAL



DR. CARLOS ERNESTO ARREOLA RAMOS

SECRETARIO



DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA