

Trabajo de Fin de Grado Ingeniería de la Energía

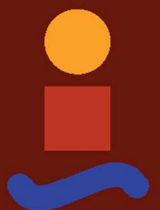
Sistemas de Almacenamiento Térmico en la Industria

Autor: Antonio Jesús Sánchez López

Tutora: Cristina Ríos Prieto

**Dpto. Termotecnia
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2021



Trabajo de Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Sistemas de Almacenamiento Térmico en la Industria

Autor:

Antonio Jesús Sánchez López

Tutora:

Cristina Ríos Prieto

Profesora Ayudante Doctor

Dpto. Termotecnia

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

Trabajo de Fin de Grado: Sistemas de Almacenamiento Térmico en la Industria

Autor: Antonio Jesús Sánchez López

Tutora: Cristina Ríos Prieto

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mi familia, a mis profesores, a mi tutora Cristina y a todas esas personas con las que he tenido la oportunidad de toparme en mi paso por la universidad. He extraído y seguiré extrayendo lecciones de cada uno de vosotros.

Este Trabajo de Fin de Grado constituye en esencia una revisión bibliográfica referente al estado del arte de distintas tecnologías de almacenamiento térmico, particularmente en aquellas que requieren de altas temperaturas. Estas tecnologías han sido clasificadas en función de la naturaleza del proceso de transmisión de calor implicado (sensible, latente y termoquímico). Extrayéndose en último lugar una serie de conclusiones acompañadas de un cuadro comparativo, en aras de evaluar la idoneidad en aplicaciones industriales.

Abstract

This Final Degree Project is essentially a bibliographical review of the state of art of various thermal storage technologies, particularly those requiring high temperatures. These technologies have been classified according to the nature of the heat transfer process involved (sensible, latent and thermochemical). Lastly, a series of conclusions have been drawn accompanied by a comparative table in order to assess their suitability for industrial applications.

Agradecimientos	7
Resumen	8
Abstract	9
Índice	10
Índice de Tablas	12
Índice de Figuras	13
1 Introducción	1
2 Tipos de Almacenamiento	7
2.1 <i>Configuración del sistema, circulación del medio de almacenamiento y proceso de carga y descarga</i>	7
2.2 <i>Modos de almacenamiento</i>	7
2.2.1. <i>Almacenamiento de calor sensible</i>	7
2.2.2. <i>Almacenamiento de calor latente</i>	8
2.2.3. <i>Almacenamiento de calor termoquímico</i>	9
3 Sistemas de almacenamiento de calor sensible	11
3.1 <i>Sales fundidas</i>	11
3.1.1 Sales termosolares	14
3.1.2 Sales HITEC XL	16
3.1.3 Sales HITEC	17
3.1.4 Estudio experimental de las propiedades termofísicas y la estabilidad de sales bajo la adición de nitrato de calcio en sales HITEC	19
3.1.5 Sales de carbonatos	29
3.1.6 Sales fluoradas	31
3.1.7 Sales de cloruros	31
3.1.8 Mejora de las propiedades termofísicas de sales fundidas con la adición de nanofluidos	32
3.2 <i>Termoclino (sensible)</i>	33
3.3 <i>Hormigón</i>	36
3.3.1 Análisis experimental de la conductividad térmica en hormigón según agregados	39
3.4 <i>Conclusiones sobre sistemas de almacenamiento de calor sensible</i>	49
4 Sistemas de almacenamiento de calor latente y termoquímico	51
4.1 <i>Almacenamiento en materiales de cambio de fase</i>	51
4.2 <i>Almacenamiento en acumuladores de vapor</i>	60
4.3 <i>Almacenamiento termoquímico</i>	62
4.4 <i>Conclusiones sobre almacenamiento térmico latente y termoquímico</i>	66
5 Conclusiones	67
Referencias	70

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Composición en peso, punto de fusión y de descomposición de las principales opciones comercializadas: sales de nitratos, cloruros, fluoruros y carbonatos [9]</i>	11
<i>Tabla 2: Densidad y calor específico en función de la temperatura para sales de nitratos y cloruros [9]</i>	11
<i>Tabla 3: Ratio de corrosión en los distintos materiales [57]</i>	30
<i>Tabla 4: Sales fluoradas potenciales para el almacenamiento de calor sensible [60]</i>	31
<i>Tabla 5: Sales de cloruros potenciales para el almacenamiento de calor sensible [60]</i>	31
<i>Tabla 6: Materiales candidatos a integrar un termoclino [68]</i>	35
<i>Tabla 7: Listado de fluidos HTF compatibles con el termoclino [68]</i>	35
<i>Tabla 8: Comparación entre ambas configuraciones [92]</i>	37
<i>Tabla 9: Conductividad térmica y coeficiente térmico de expansión en rocas y cementos con diferentes agregados a temperatura ambiente [95]</i>	39
<i>Tabla 10: Mezclas usadas en el experimento [95]</i>	40
<i>Tabla 11: Valores medios de conductividad térmica e incertidumbre para el primer proceso de calentamiento hasta los 600 °C [95]</i>	45
<i>Tabla 12: Parámetros del termoclino [111]</i>	52
<i>Tabla 13: Resultados de la experiencia en el termoclino [111]</i>	52
<i>Tabla 14: Listado de PCMs dispuestos múltiplemente en aplicaciones de bajas y altas temperaturas con sus respectivas temperaturas de fusión [117]</i>	54
<i>Tabla 15: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunas sales inorgánicas con potencial PCM [112]</i>	56
<i>Tabla 16: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunos eutécticos inorgánicos con potencial PCM [112]</i>	57
<i>Tabla 17: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunas aleaciones metálicas con potencial PCM [112]</i>	58
<i>Tabla 18: Temperaturas a las cuales se dan las reacciones y capacidad de almacenamiento en sulfatos metálicos considerando la generación de $SO_3(g)$, $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ [154]</i>	63
<i>Tabla 19: Temperatura de reacción y capacidad de almacenamiento en carbonatos metálicos [154]</i>	64
<i>Tabla 20: Temperatura de reacción y capacidad de almacenamiento en hidróxidos metálicos [154]</i>	64

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Previsión de crecimiento en la capacidad instalada de sistemas de almacenamiento térmico según las políticas acordadas en el Acuerdo de París [1]</i>	1
<i>Figura 2: Ejemplos prácticos de plantas termosolares que integran distintos tipos sistemas de almacenamiento [2]</i>	2
<i>Figura 3: Flexibilidad aportada al sistema eléctrico en la apuesta por el almacenamiento [4]</i>	3
<i>Figura 4: Previsión de crecimiento en sistemas de almacenamiento térmico fundamentados en sales fundidas [1]</i>	3
<i>Figura 5: Clasificación de las tecnologías de almacenamiento energético [4]</i>	4
<i>Figura 6: Estatus de distintas tecnologías de almacenamiento térmico en la generación [1]</i>	4
<i>Figura 7: Porcentaje de plantas CSP que integran sistemas de almacenamiento (izq.) y capacidad de almacenamiento (der.) [5]</i>	5
<i>Figura 8: Estatus de distintas tecnologías de almacenamiento térmico en aplicaciones industriales [1]</i>	5
<i>Figura 9: Representación esquemática de una planta CSP dotada de sistema de almacenamiento indirecto [10]</i>	12
<i>Figura 10: Representación esquemática de una planta CSP dotada de sistema de almacenamiento directo [11]</i>	12
<i>Figura 11: Proceso óptimo de diseño iterativo de los tanques de almacenamiento [12]</i>	13
<i>Figura 12: Carga y descarga en un sistema indirecto [13]</i>	13
<i>Figura 13: Esquema de control en un sistema de almacenamiento de doble tanque indirecto [14]</i>	14
<i>Figura 14: Sistema de control distribuido en el sistema de almacenamiento de una planta termosolar [13]</i>	14
<i>Figura 15: Secciones transversales de aleaciones sin recubrimiento (a, c) y con recubrimiento (b, d) luego de una exposición a sales termosolares a 600 °C durante 1000 h [23]</i>	15
<i>Figura 16: Análisis de corrosión luego de 1500 h a 390 °C en: a) acero al carbón, b) acero al carbón con tratamiento de grafito y c) acero al carbón con tratamiento de grafito y adición del 2 wt% de grafito [26]</i>	16
<i>Figura 17: Corrosión frente a tiempo para sales HITEC XL (15-43-42 wt%) [36]</i>	17
<i>Figura 18: resultados de la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva en acero al carbón en presencia de sales HITEC para: a) 450 °C, b) 600 °C y c) 680 °C durante 200 h [49]</i>	18
<i>Figura 19: Disposición del experimento [50]</i>	19
<i>Figura 20: Curvas DSC de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	21
<i>Figura 21: Curvas TG de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	21
<i>Figura 22: Calor específico de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	22
<i>Figura 23: Densidad de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	22
<i>Figura 24: Difusividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	23
<i>Figura 25: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]</i>	23
<i>Figura 26: Puntos de fusión de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]</i>	24
<i>Figura 27: Puntos de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]</i>	24

<i>Figura 28: Puntos de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]</i>	25
<i>Figura 29: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]</i>	25
<i>Figura 30: Curvas TG de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]</i>	26
<i>Figura 31: Punto de fusión de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]</i>	26
<i>Figura 32: Punto de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]</i>	27
<i>Figura 33: Calor específico de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]</i>	27
<i>Figura 34: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]</i>	28
<i>Figura 35: Efecto de los aditivos en el rango de trabajo del eutéctico [56]</i>	29
<i>Figura 36: Esquema de diseño de la planta piloto (izquierda) y banco de pruebas construido [57]</i>	30
<i>Figura 37: Imagen a microscopio de eutéctico LiK-CO_3 con nanopartículas dispersas, formando una subestructura similar a un tejido [49]</i>	32
<i>Figura 38: Planta CSP equipada con un sistema de almacenamiento termoclino [68]</i>	33
<i>Figura 39: Descripción de la operación en el interior de la termoclina [76]</i>	34
<i>Figura 40: Gradiente de temperaturas en el interior del tanque [76]</i>	34
<i>Figura 41: Diseño del elemento térmico que integró el módulo de almacenamiento en hormigón de HEATCRETE® para una planta piloto [92]</i>	36
<i>Figura 42: Baterías (20' arriba y 40' abajo) compuestas de 63 elementos dispuestos en serie y en paralelo [92]</i>	36
<i>Figura 43: Sistema de almacenamiento de 280 MWth compuesto de módulos de hormigón aislados [92]</i>	37
<i>Figura 44: Prototipo de módulo (sin aislamiento) desarrollado por Laing et al. [93]</i>	37
<i>Figura 45: Diagrama del prototipo de sistema de almacenamiento dispuesto por EnergyNEST, en donde se simuló la acción del sol mediante un horno eléctrico. Capacidad de almacenamiento: 2x500 kWh [92]</i>	38
<i>Figura 46: Construcción de los módulos de almacenamiento [92]</i>	38
<i>Figura 47: Elementos de hormigón extraídos de la batería térmica al final de la experiencia sin mostrar roturas o degradación [92]</i>	39
<i>Figura 48: Evolución de la conductividad térmica con la temperatura en diferentes agregados [95]</i>	40
<i>Figura 49: Evolución del calor específico con la temperatura en diferentes agregados [95]</i>	41
<i>Figura 50: Disposición a seguir del equipamiento y los materiales [95]</i>	42
<i>Figura 51: Disposición real del equipamiento y los materiales [95]</i>	42
<i>Figura 52: Ciclo térmico con las distintas etapas en distintos colores [95]</i>	43
<i>Figura 53: Evolución de la conductividad térmica para las mezclas [95]</i>	44
<i>Figura 54: Conductividad térmica de los distintos hormigones relativos a la experiencia y otros ya estudiados [95]</i>	45
<i>Figura 55: Evolución de la conductividad térmica hasta los 600 °C para la mezcla 3-B-C-S con diferentes velocidades de calentamiento [95]</i>	46
<i>Figura 56: Evolución de la conductividad térmica en procesos de calentamiento de 300 a 600 °C para mezclas de cemento aluminoso [95]</i>	47
<i>Figura 57: Porcentaje de variación entre sendos procesos de calentamiento [95]</i>	47
<i>Figura 58: Evolución de la conductividad térmica en procesos de enfriamiento de 600 a 300 °C (1C) y de 600 a 25 °C (2C) para mezclas de cemento aluminoso [95]</i>	48
<i>Figura 59: Porcentaje de variación entre los dos procesos de enfriamiento [95]</i>	48

<i>Figura 60: Esquema de planta CSP con almacenamiento por termoclino compuesto de PCMs encapsulados [111]</i>	51
<i>Figura 61: Representación esquemática del termoclino [111]</i>	52
<i>Figura 62: Esquema de planta CSP equipada con módulos de almacenamiento de PCMs [112]</i>	53
<i>Figura 63: Intercambiador de calor de carcasa y tubo con distintos PCMs [112]</i>	53
<i>Figura 64: Materiales considerados para almacenamiento de calor sensible y latente a altas temperaturas [112]</i>	55
<i>Figura 65: Configuración común de aletas dispuestas en un tubo [112]</i>	59
<i>Figura 66: Principales técnicas de mejora en sistemas de intercambio de calor que recurren a PCMs [131]</i>	59
<i>Figura 67: Esquema de planta CSP equipada de un sistema de almacenamiento activo directo de vapor [147]</i>	60
<i>Figura 68: Esquema de planta CSP equipada de almacenamiento por acumulación de vapor en configuración indirecta [147]</i>	60
<i>Figura 69: Esquema de acumulador de vapor de presión deslizante [147]</i>	61
<i>Figura 70: Acumulador de vapor provisto de PCM encapsulado [147]</i>	61
<i>Figura 71: Esquema de planta CSP equipada con acumuladores y separadores de vapor [151]</i>	62
<i>Figura 72: Concepto de carga/descarga en sistemas de almacenamiento termoquímico [154]</i>	62
<i>Figura 73: Esquema de un sistema de almacenamiento de calor termoquímico integrado en una planta CSP [2]</i>	63
<i>Figura 74: Esquema de sistema de almacenamiento termoquímico basado en amoníaco [176]</i>	65

1 INTRODUCCIÓN

En el mundo globalizado de hoy, la energía es la condición *sine qua non* de la economía, y la economía es el instrumento por el cual se cubren las necesidades materiales conforme se genera, administra y distribuye la riqueza. Todos los esfuerzos llevados a cabo por los distintos sistemas políticos buscan en primera y última instancia brindarles a sus conciudadanos el estado del bienestar. Desde los albores del siglo XIX, este cometido se ha visto plenamente ligado a la industrialización; un proceso perseguido con ahinco que ha traído evidentes mejoras en las condiciones de vida de las personas y que ha redefinido los que habrán de ser los retos de la humanidad en los tiempos venideros. Esta persecución continua revela la dependencia absoluta que guarda y guardará la economía hacia los recursos energéticos y su explotación, pero también hacia la lucha contra el cambio climático vistos sus efectos. Podemos aseverar, por tanto, que el principal cometido de la ingeniería será el de flexibilizar o mitigar esta dependencia en un marco compatible con el proceso de la descarbonización de la económica. Para que la transición energética sea efectiva, será preciso integrar sistemas que proporcionen flexibilidad y estabilidad a una red que verá incrementada su electrificación dada la creciente presencia de tecnologías energéticas de índole renovable. Es aquí donde los sistemas de almacenamiento y su optimización se antojan como variable fundamental para alcanzar la neutralidad climática que la Unión Europea fija para el año 2050. En la actualidad se disponen de alrededor de 234 GWh instalados en almacenamiento a lo largo del mundo. Para cumplir con los objetivos fijados en el Acuerdo de París, se estima que esta capacidad crecerá globalmente hasta los 800 GWh para el año 2030 [1].

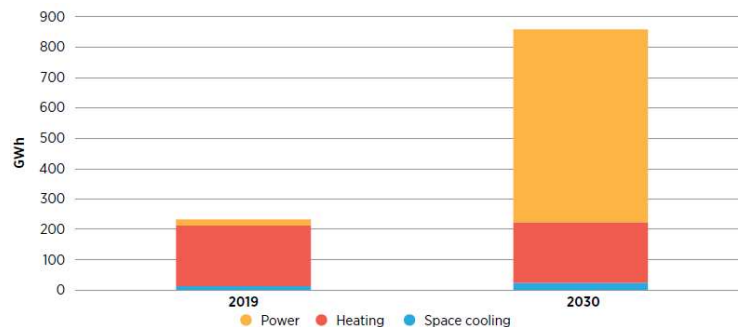


Figura 1: Previsión de crecimiento en la capacidad instalada de sistemas de almacenamiento térmico según las políticas acordadas en el Acuerdo de París [1]

Atendiendo a IRENA [1], se prevén unos 100 millones de empleos en el sector energético global hacia el año 2050, lo que supondría un incremento de más del 65% respecto al empleo que el sector ocupa hoy. La apuesta por la energía renovable y el almacenamiento pueden verse también como una palanca de generación de empleo, especialmente en el debilitado escenario económico posterior al COVID-19. El sector demandará la creación de empleo cualificado y la consolidación de nuevos perfiles profesionales, permitiendo exportar conocimiento y repercutiendo beneficios en las subsecuentes cadenas de valores en un sector en el que España ostenta el liderazgo industrial.

Project	Concept storage system	Max temperature (°C)	Thermal capacity	Start of operation
Eurelios	Two-tank molten salt, steam accumulator	430	0.5 MWh	1981
SSPS	Two-tank liquid sodium	530	1.0 MWh	1981
Nio central receiver	Steam accumulator	250	3.0 MWh	1981
Solar One	Thermocline with thermal oil	300	28 MWh	1982
CESA-1	Two-tank molten salt	340	3 MWh	1983
Themis	Two tanks thermal oil Two-tank molten salt	450	40 MWh	1984
TSA	Packed bed with air	700	1 MWh	1993
Solar Two	Two-tank molten salt	565	110 MWh	1996
Dahan	Thermal oil + steam accumulator	400	1 MW	2012
CSIRO	Packed bed with CO ₂	700	0.75 MWh _{th}	2014

Figura 2: Ejemplos prácticos de plantas termosolares que integran distintos tipos sistemas de almacenamiento [2]

En España, a 9 de febrero de 2021, el Consejo de Ministros aprobó la Estrategia de Almacenamiento Energético, que permite establecer una ambiciosa hoja de ruta acogida al *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030* en pos de alcanzar los objetivos vinculantes a la UE en la lucha contra la crisis climática. Las medidas incluidas en el Plan contemplan los siguientes resultados para 2030 [3]:

- Una reducción del 23% en las emisiones de gases de efecto invernadero respecto al año 1990.
- Un uso final de la energía que contemple el 42% de renovables.
- Una mejora del 39.5% en la eficiencia energética.
- Una presencia de energía renovable del 74% en la generación eléctrica.

La Estrategia aborda el despliegue de las distintas tecnologías de almacenamiento en el sistema eléctrico español, trazando una transformación del sistema eléctrico español en un escenario que contempla 20 GW y 30 GW de capacidad de almacenamiento instalada en 2030 y 2050 respectivamente, frente a los 8.3 GW disponibles a día de hoy. Si bien esta línea de acción enfrenta multitud de retos y dificultades, su acometimiento impulsará la actividad económica con la generación de empleo y el fortalecimiento de la industria mientras se palia el impacto derivado del cierre de centrales térmicas, la minería del carbón y el cese de la actividad nuclear.

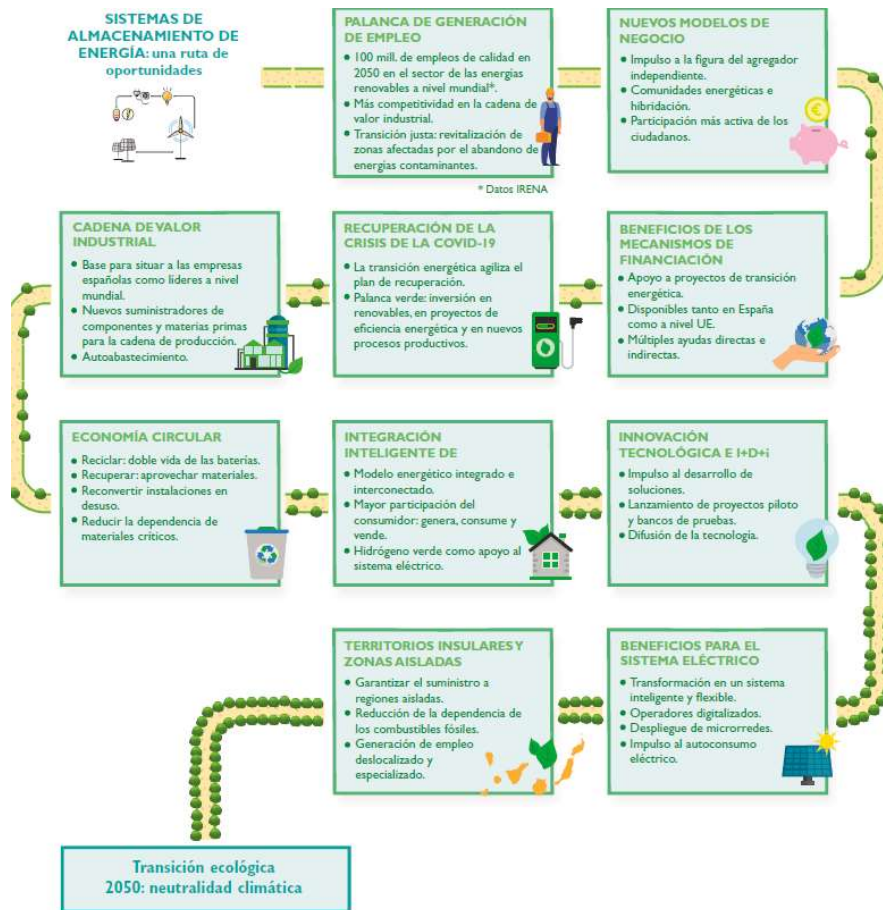


Figura 3: Flexibilidad aportada al sistema eléctrico en la apuesta por el almacenamiento [4]

La flexibilidad será requerida en el sistema eléctrico, lo que ocasionará un rediseño de los mecanismos del mercado en el lado de la oferta y la demanda; el almacenamiento energético se presenta como solución, constituyendo además el elemento habilitador del Plan. Las soluciones de almacenamiento a gran escala y distribuidas dotarán de mayor resiliencia, gestionabilidad y competitividad a las generadoras renovables en el mercado, paliándose la intermitencia de las fuentes renovables a la par que se facilita su integración en la red eléctrica. El desarrollo tecnológico de los sistemas de almacenamiento despejará la incertidumbre ligada a los sistemas futuros.

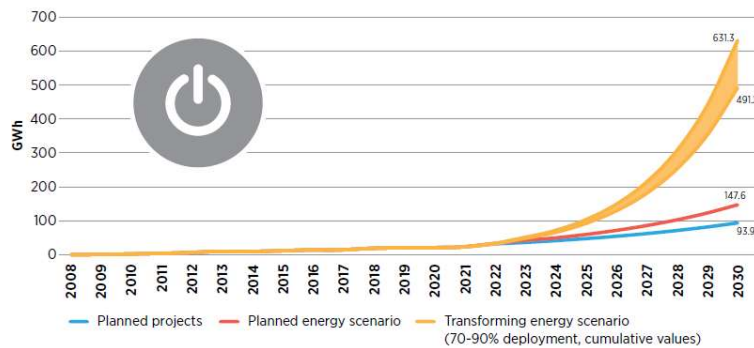


Figura 4: Previsión de crecimiento en sistemas de almacenamiento térmico fundamentados en sales fundidas [1]

A grandes rasgos, el almacenamiento energético engloba los métodos, sistemas y tecnologías que posibilitan la transformación y posterior conservación de la energía para un uso posterior. El almacenamiento de energía recurre a un conjunto amplio de tecnologías, muchas de las cuales en la actualidad presentan un amplio bagaje

y un sólido estado de madurez en la industria, existiendo otras de menor consolidación, que requieren avanzar significativamente en su estudio del lado de las prestaciones, el coste y la competitividad. Numerosos sectores tales como la generación eléctrica, la edificación y la producción de calor y frío industrial han optado por integrar soluciones de almacenamiento en los últimos años. Estas soluciones son variadas y se fundamentan en sistemas químicos, eléctricos, térmicos, electroquímicos o mecánicos. Este trabajo abordará particularmente los sistemas de almacenamiento térmico de alta temperatura.



Figura 5: Clasificación de las tecnologías de almacenamiento energético [4]

Los sistemas de almacenamiento térmico, que pueden serlo de calor o frío, incrementan por mucho el porcentaje de incidencia de energía renovable en la generación aprovechando los vertidos eléctricos para generar calor o frío, presentando además un gran potencial de hibridación con otras tecnologías que aumentan por mucho los índices de eficiencia de la planta.

Actualmente, en el sector de la generación, ganan especial relevancia las plantas de energía termosolar de concentración (CSP, siglas de *Concentrated Solar Power*, en adelante) dada la integración de sistemas de almacenamiento de sales fundidas que ha tomado lugar en ellas en las últimas décadas. Mediante procesos de carga (cuando se cede energía al sistema de almacenamiento) y descarga (cuando el sistema de almacenamiento devuelve la energía para la generación eléctrica) se intercambia calor sensible con altos índices de eficiencia. En estas plantas existe una región denominada campo solar donde incide la radiación que, mediante lentes o espejos, pasa a ser concentrada en una superficie que varía en función de la tecnología escogida (disco Stirling, reflectores Fresnel, cilindro-parabólico o torre central). Por el interior de esta superficie circula un fluido térmico caloportador (en adelante HTF, del inglés *Heat Transfer Fluid*) que absorbe la radiación captada, sirviendo de fuente calor para el ciclo termodinámico que tomará lugar en la planta, con la consecuente generación de energía eléctrica en el bloque de potencia.

Asimismo, el almacenamiento en hormigón comienza a implementarse y, dado su bajo precio, implicará una reducción considerable en el coste capital de las plantas CSP futuras. Numerosas tecnologías fundamentadas en transferencia de calor latente o termoquímico están siendo investigadas.

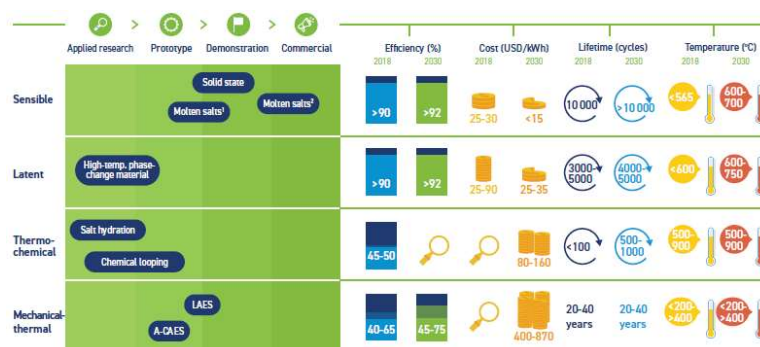


Figura 6: Estatus de distintas tecnologías de almacenamiento térmico en la generación [1]

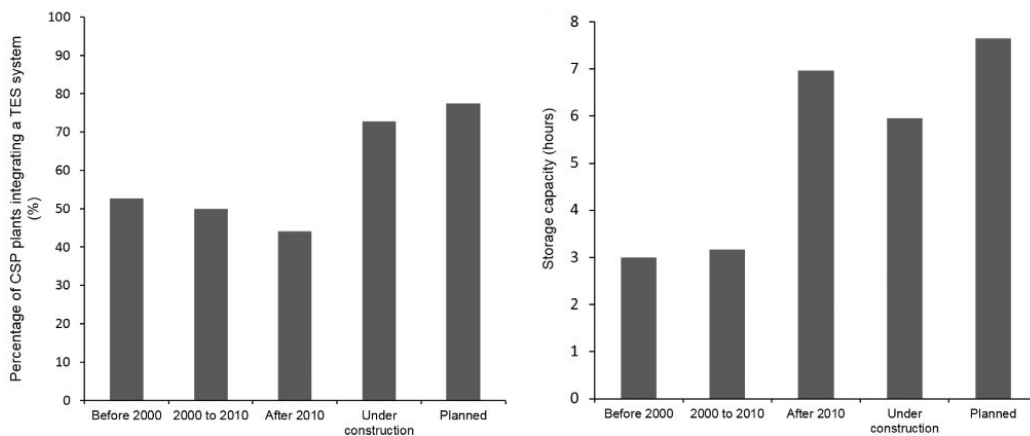


Figura 7: Porcentaje de plantas CSP que integran sistemas de almacenamiento (izq.) y capacidad de almacenamiento (der.) [5]

La producción de calor en los procesos industriales requiere de un porcentaje significativo de consumo eléctrico, lo que se traduce en una problemática más a abordar en el proceso de descarbonización. Los sistemas TES pueden almacenar tanto el calor producido por vía eléctrica como el procedente de un sistema de captación solar. Es preciso desacoplar el suministro de calor del consumo eléctrico, permitiéndose con ello una mayor flexibilidad y un uso más eficiente de la energía eléctrica a la par que se reduce la demanda global. Actualmente se apuesta por el almacenamiento de calor sensible en tanques de agua (TTES). Se estudia la integración de tecnologías de almacenamiento de calor sensible en sólidos, así como en PCMs de alta densidad energética y en sales hidratadas.



Figura 8: Estatus de distintas tecnologías de almacenamiento térmico en aplicaciones industriales [1]

2 TIPOS DE ALMACENAMIENTO

Con vistas a abordar el estado del arte de las distintas tecnologías de almacenamiento térmico, en este punto se hará una clasificación de los sistemas atendiendo al modo en que se configuran y a los mecanismos de transferencia de calor que intervienen en éstos.

2.1 Configuración del sistema, circulación del medio de almacenamiento y proceso de carga y descarga

Atendiendo a la configuración que presentan, los sistemas de almacenamiento térmico pueden ser:

-Sistemas directos: en caso de que el fluido caloportador que circula por el sistema de almacenamiento sea el mismo que circula por los captadores cilindroparábolicos y el resto de subsistemas que conforman la central CSP.

-Sistemas indirectos: si el fluido caloportador que circula por el sistema de almacenamiento no es el mismo que circula por los captadores cilindroparábolicos y el resto de subsistemas que conforman la central CSP.

En función de si el medio de almacenamiento circula o no por el sistema se tienen:

-Sistemas activos: cuando en el sistema circula dicho medio.

-Sistemas indirectos: cuando el medio de almacenamiento no circula por el sistema.

La transferencia de potencia térmica entre HTF y medio de almacenamiento distingue entre:

-Carga: cuando el HTF suministra dicha potencia al sistema para ser almacenada.

-Descarga: cuando el sistema de almacenamiento devuelve la potencia térmica al HTF.

2.2 Modos de almacenamiento

Atendiendo al modo en que se da la transferencia de calor en los sistemas de almacenamiento térmico, para los revisados en este proyecto se hará distinción entre tres tipos: por calor sensible, por calor latente y por calor termoquímico. En este apartado se describirá el fundamento de las tecnologías de almacenamiento, puesto que serán referenciados posteriormente a la hora de revisar el estado del arte.

2.2.1. Almacenamiento de calor sensible

Se define el calor sensible como la energía que transferida a un material provoca un aumento de temperatura en éste sin provocar cambios en su estructura molecular.

La potencia calorífica que puede transferir un flujo másico \dot{m} ($\frac{kg}{s}$) queda cuantificada por la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \approx \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Donde C_p ($\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C}$) es la capacidad calorífica y T_2 ($^\circ C$) y T_1 ($^\circ C$) aluden a la temperatura final e inicial del proceso respectivamente.

Para aplicaciones de alta temperatura en ciclos de vapor, el fluido más habitual son las sales fundidas por sus prestaciones en términos de capacidad y coste, por ello goza de amplia aceptación comercial en el sector de la energía solar de concentración. Existen soluciones de almacenamiento de calor sensible en materiales sólidos tales como hormigón o cerámicas, obteniéndose temperaturas que exceden los 700 °C.

2.2.2. Almacenamiento de calor latente

El calor latente es el liberado en un proceso de transición de fase, pudiéndose aprovechar esta energía ligada a procesos de solidificación, fusión o vaporización en sistemas de almacenamiento térmico.

Queda cuantificado por la siguiente expresión:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot L$$

Siendo $L \left(\frac{kJ}{kg}\right)$ el calor latente específico de la sustancia en cuestión, para unas condiciones de temperatura y presión concretas.

Existe una amplia variedad de materiales de transición de fase (PCM), siendo clasificados en tres grandes grupos: orgánicos, inorgánicos y eutécticos.

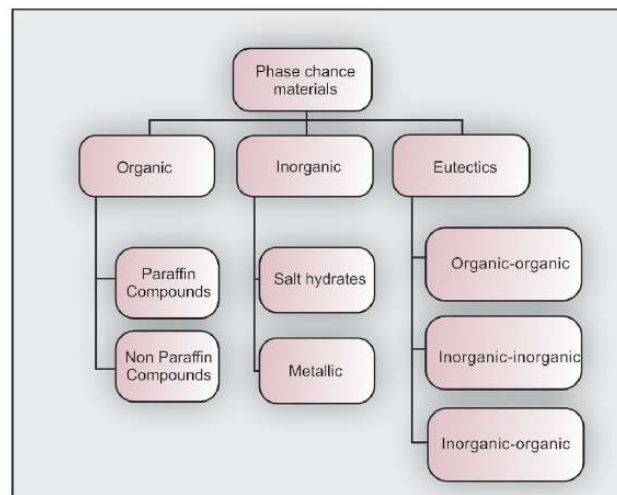


Figura 9: Clasificación de PCMs: orgánicos, inorgánicos y eutécticos [6]

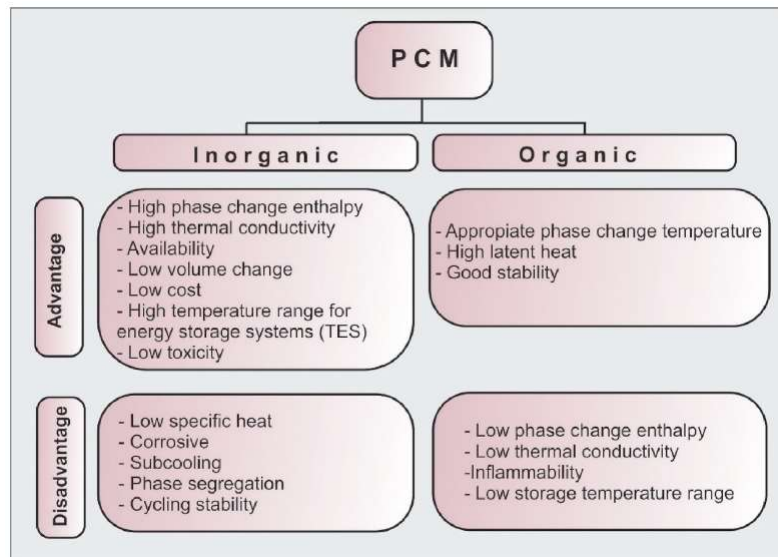


Figura 10: Ventajas y desventajas de PCMs orgánicos e inorgánicos [7]

Los PCMs orgánicos se clasifican a su vez en parafinas y en no-parafinas, con los inorgánicos haciéndolo en sales hidratadas y metales. En los materiales eutécticos se distingue entre orgánico-orgánico, inorgánico-inorgánico e inorgánico-orgánico.

Además de los sistemas de almacenamiento que recurren a PCMs, existen otros sistemas que almacenan la energía latente ligada a ciclos de vaporización/condensación en acumuladores de vapor.

2.2.3. Almacenamiento de calor termoquímico

Los sistemas de almacenamiento que se fundamentan en la transferencia de calor termoquímico recurren a ciclos repetidos de reacciones químicas.

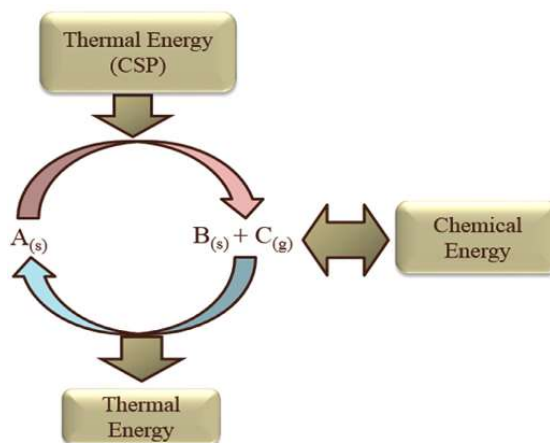


Figura 11: Principio de operación de los sistemas de almacenamiento de calor termoquímico [8]

El proceso de almacenamiento aplicado a una central CSP constaría de un componente $A_{(s)}$ que calentado es descompuesto en $B_{(s)}$ y $C_{(g)}$ en una reacción endotérmica. El producto $B_{(s)}$ almacena la energía térmica convertida en energía termoquímica a través de enlaces, siendo posible aislarlo de $C_{(g)}$ indefinidamente y de forma estable, presentando la ventaja de poder ser almacenado a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo sin experimentar pérdidas. En la descarga, $B_{(s)}$ vuelve a ser puesto en contacto con $C_{(g)}$ a baja temperatura para liberar la energía almacenada en un proceso exotérmico.

Hay una serie de criterios que son tenidos en cuenta a la hora de seleccionar los materiales que serán sometidos a estos ciclos en centrales CSP [8], entre los que sobresalen:

- Completa reversibilidad en la reacción y estabilidad de ciclo.
- Alta temperatura en la reacción (rango de 400–1200 °C).
- Rapidez y eficacia del lado de la cinética-química en la carga y en la descarga del proceso.
- Estabilidad en sus propiedades termo-físicas asegurada a largo plazo.
- Alta disponibilidad a bajo coste, para su aplicación a gran escala.
- Nula toxicidad del material y ausencia de reacciones secundarias o productos no deseados.

Por encima de los 400 °C, son deseables los óxidos metálicos (basados en Mn, Fe, Co, Cu y Ba), carbonatos de metales alcalino térreos, hidróxidos (de Ca, Sr y Ba) y sulfatos metálicos

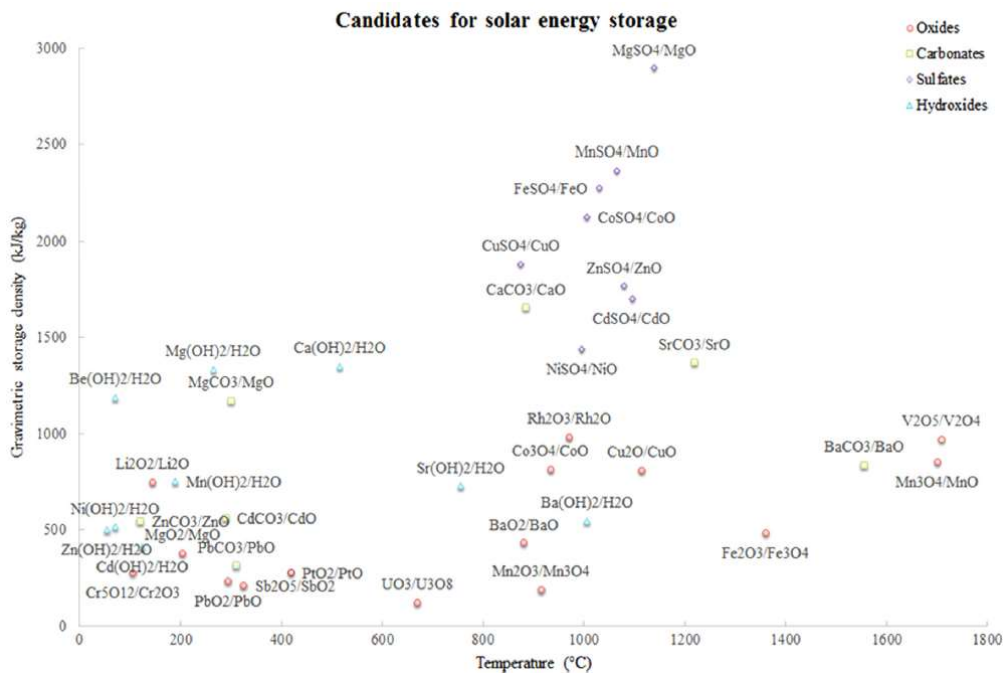


Figura 12: Candidatos potenciales obtenidos por simulación con software de análisis gravimétrico. El gráfico muestra la densidad energética frente a la temperatura de reacción exotérmica [8]

3 SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE CALOR SENSIBLE

En este capítulo se abordará el estado del arte referente a las tecnologías de almacenamiento de calor sensible.

3.1 Sales fundidas

Las sales fundidas presentan excelentes propiedades como fluido caloportador, disponen de buena estabilidad a altas temperaturas, baja presión de vapor, baja viscosidad, alta conductividad y no presentan toxicidad ni inflamabilidad, con mezclas basadas en nitratos, cloruros, fluoruros o carbonatos. Cada mezcla presenta una serie de variaciones en sus propiedades que repercutirán directamente en el coste capital, la elección de los materiales que conformarán el sistema de almacenamiento, el coste asociado a operación y mantenimiento o la propia viabilidad de dichas mezclas como medio de almacenamiento debido a factores limitantes como la corrosión o la degradación de sus propiedades termofísicas.

	%Weight	Fusion Temperature (°C)	Decomposition Temperature (°C)
Nitrate-based			
<i>Solar Salt</i>	60 NaNO ₃ -40 KNO ₃	240	565
<i>Hitec</i>	7 NaNO ₃ -53 KNO ₃ -40 NaNO ₂	142	450
<i>Hitec XL</i>	15 NaNO ₃ -43 KNO ₃ -42 Ca(NO ₃) ₂	130	450
LiNaKNO3	30 LiNO ₃ -18 NaNO ₃ -52 KNO ₃	118	550
LiNaKCaNO3	15.5 LiNO ₃ -8.2 NaNO ₃ -54.3 KNO ₃ -22 Ca(NO ₃) ₂	93	450
LiNaKNO3NO2	9 LiNO ₃ -42.3 NaNO ₃ -33.6 KNO ₃ -15.1 KNO ₂	97	450
Chloride-based			
KMgCl	62.5 KCl-37.5 MgCl ₂	430	>700
NaKMgCl	20.5 NaCl-30.9 KCl-48.6 MgCl ₂	383	>700
NaMgCaCl	39.6 NaCl-39 MgCl ₂ -21.4 CaCl ₂	407	650
NaKZnCl	7.5 NaCl-23.9 KCl-68.6 ZnCl ₂	204	>700
KMgZnCl	49.4 KCl-15.5 MgCl ₂ -35.1 ZnCl ₂	356	>700
Fluoride-based			
LiNaKF	29.2 LiF-11.7 NaF-59.1 KF	454	>700
NaBF	3 NaF-97 NaBF ₄	385	>700
KBF	13 KF-87 KBF ₄	460	>700
KZrF	32.5 KF-67.5 ZrF ₄	420	>700
Carbonate-based			
LiNaKCO3	32.1 Li ₂ CO ₃ -33.4 Na ₂ CO ₃ -34.5 K ₂ CO ₃	397	670

Tabla 1: Composición en peso, punto de fusión y de descomposición de las principales opciones comercializadas: sales de nitratos, cloruros, fluoruros y carbonatos [9]

	Density (kg/m ³)	Specific Heat Capacity (J/kg°C)
Nitrate-based		
<i>Solar Salt</i>	2090 - 0.636T	1443 + 0.172T
<i>Hitec</i>	1938 - 0.732T	1560 - 0.001T
<i>Hitec XL</i>	2240 - 0.827T	1542.3 - 0.322T
LiNaKNO3	2088 - 0.612T	1580
LiNaKCaNO3	1993 - 0.700T	1518
LiNaKNO3NO2	2074 - 0.720T	1135.3 + 0.071T
Chloride-based		
KMgCl	2125.1 - 0.474T	999
NaKMgCl	1899.2 - 0.4253T	1023.8
NaMgCaCl	4020.57 - 2.7697T	12,382.2 + 0.040568T ² - 42.78T
NaKZnCl	2625.44 - 0.926T	911.4 - 0.0227T
KMgZnCl	2169.6 - 0.5926T	866.4

Tabla 2: Densidad y calor específico en función de la temperatura para sales de nitratos y cloruros [9]

Su configuración puede ser directa o indirecta, presentando los sistemas directos la ventaja de poder prescindir del intercambiador que permite la transferencia de calor entre el HTF y las sales fundidas, con la consecuente eliminación de los costes asociados a la compra del intercambiador y a la limpieza periódica dada la pérdida de eficiencia por la deposición de sólidos procedentes de las sales. Para la elección de intercambiador se recurre a las normas TEMA y ASME.

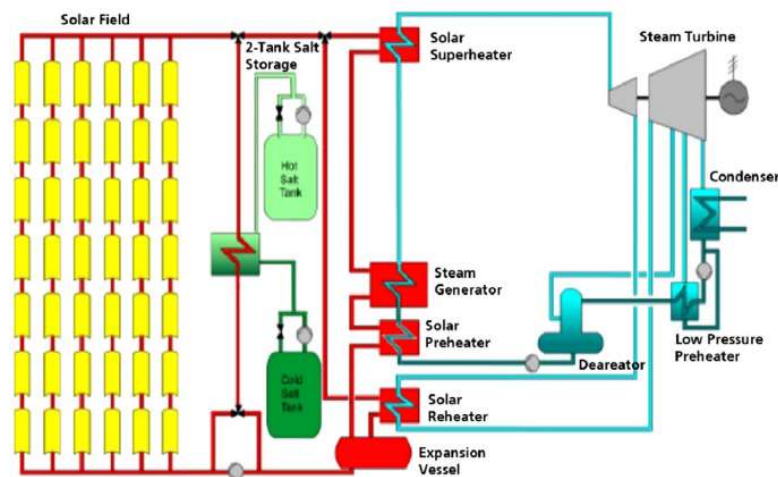


Figura 13: Representación esquemática de una planta CSP dotada de sistema de almacenamiento indirecto [10]

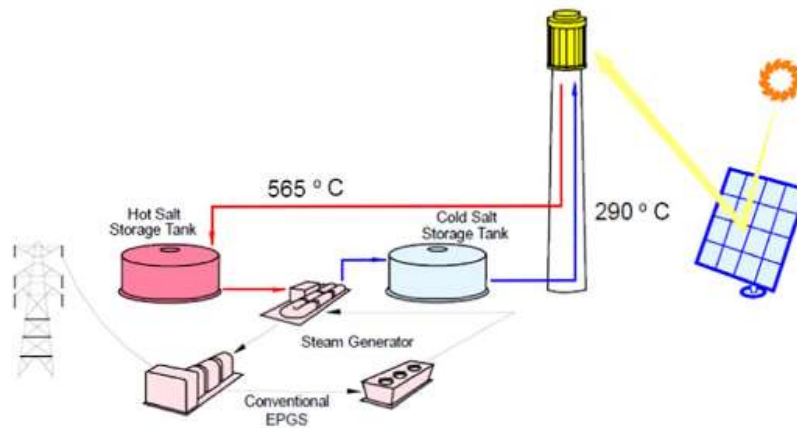


Figura 14: Representación esquemática de una planta CSP dotada de sistema de almacenamiento directo [11]

Los sistemas de sales fundidas disponen de dos tanques de idénticas dimensiones, necesarios para el proceso de carga/descarga; uno contendrá las sales a alta temperatura, con el otro haciéndolo a fría. Los tanques presentan forma cilíndrica y están compuestos de acero inoxidable resistente a altas temperaturas y a la corrosión galvánica que podría darse en el material en presencia de las sales. Su diseño se lleva a cabo acorde a la norma API 650, norma que fija la construcción de tanques soldados para el almacenamiento de petróleo a nivel del suelo, y se complementa con la norma ASME VIII para la selección de los materiales. En el techo y paredes de los tanques hay repartidas de conexiones en las que se sitúan elementos de medidas, bombas hidráulicas y resistencias térmicas, que mantienen las temperaturas mínimas en su interior, evitando la congelación en las sales y compensando las pérdidas térmicas producidas. Por razones de seguridad, en la parte superior de los tanques se inyecta un gas inerte, como puede ser el nitrógeno, que impide reacciones oxidativas, y se instala una boquilla de venteo que impedirá la generación de presiones internas al momento de la carga y la descarga. Cada tanque dispone de una bomba vertical centrífuga de eje largo en el fondo, con el motor situado por encima del techo del tanque. Esta bomba impulsará las sales por la red de tuberías que, al igual que los tanques, estarán compuestas de acero inoxidable. Debido a la complejidad ligada al sistema, es preciso dotar a las plantas de un sistema de control distribuido (DCS) en el que se dispondrá de mediciones de parámetros tales como temperatura, presión y caudal.

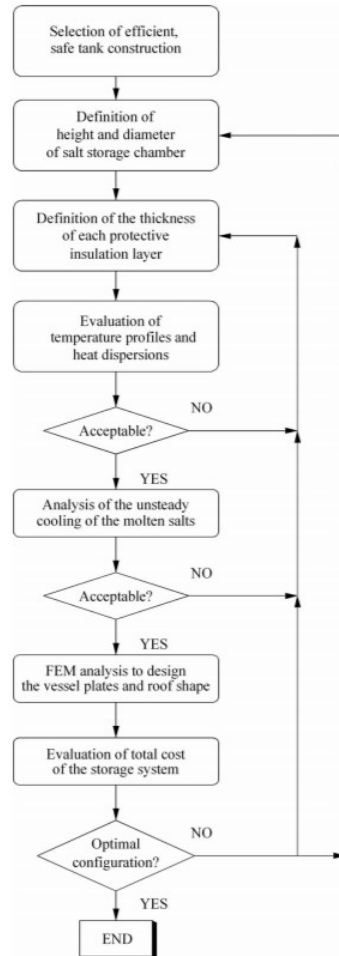


Figura 15: Proceso óptimo de diseño iterativo de los tanques de almacenamiento [12]

Para los sistemas indirectos, durante el proceso de carga completa, el HTF procedente del campo solar, con una temperatura ligeramente inferior a los 400 °C, es derivado al intercambiador de calor donde cederá su potencia calorífica a las sales que fluirán del tanque frío al caliente. En el proceso de descarga, se realiza el proceso inverso, cediendo las sales la potencia almacenada al HTF que generará vapor sobrecalentado en el bloque de potencia siguiendo un ciclo Rankine.

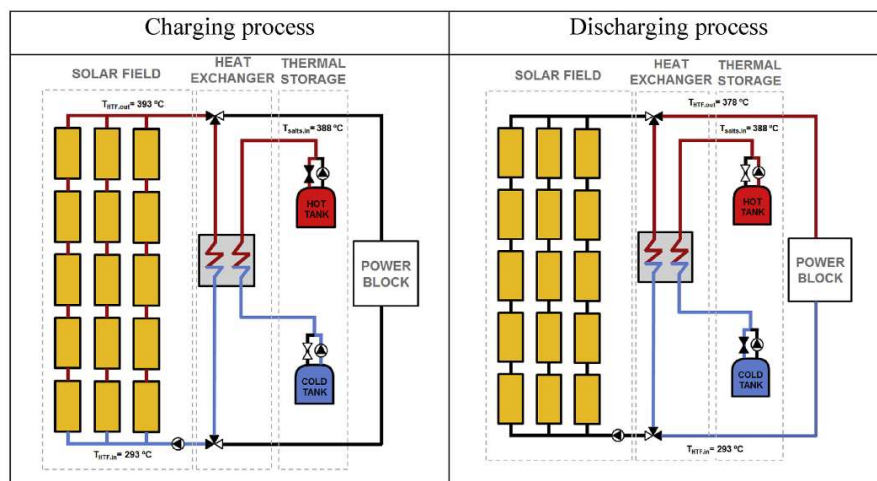


Figura 16: Carga y descarga en un sistema indirecto [13]

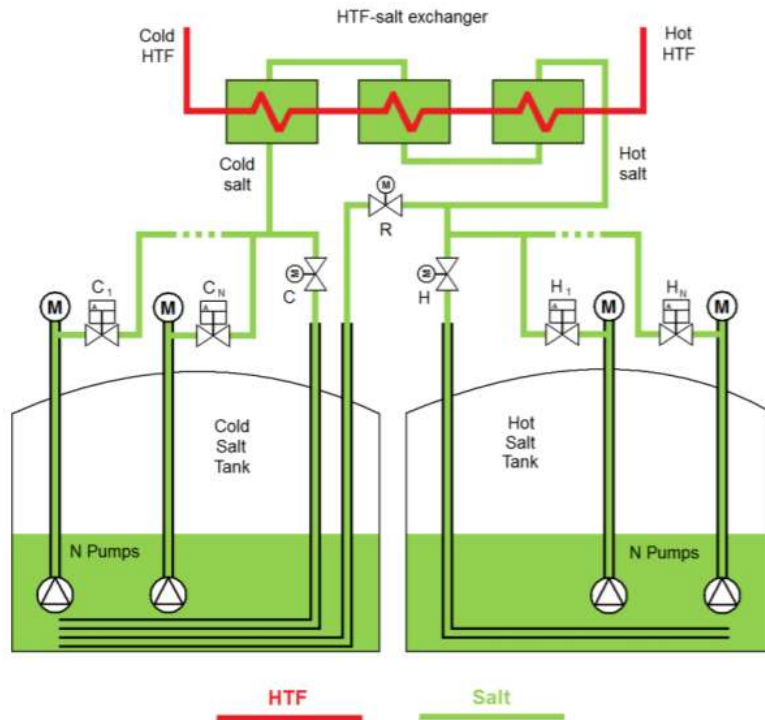


Figura 17: Esquema de control en un sistema de almacenamiento de doble tanque indirecto [14]

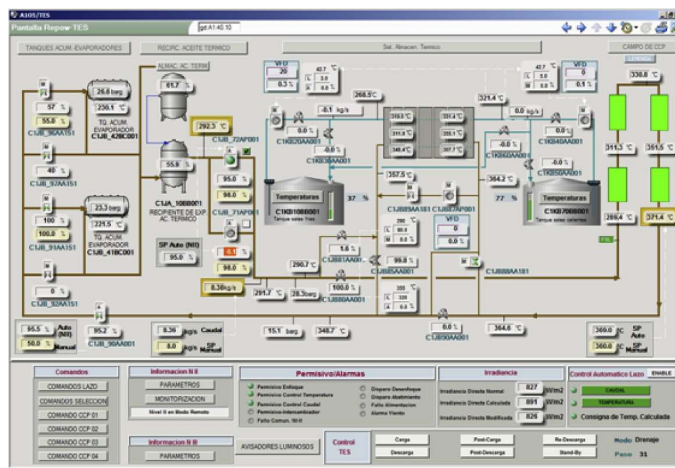


Figura 18: Sistema de control distribuido en el sistema de almacenamiento de una planta termosolar [13]

En los siguientes subapartados se incidirá en el estudio de las propiedades caloportadoras de distintas síntesis de sales fundidas, así como en la incidencia de estas propiedades en el sistema de almacenamiento, en especial la compatibilidad con los materiales.

3.1.1 Sales termosolares

La sal termosolar, compuesta de KNO_3 - $NaNO_3$ (40–60 wt %), supone el medio de almacenamiento más usado entre las sales fundidas nitrogenadas, gozando de gran aceptación comercial en plantas CSP [15]. Su calor

específico presenta una relación lineal con la temperatura en el rango de 250–565 °C con un valor aproximado de $1.54 \pm 0.077 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ calculado por Bauer et al. [15]. Más autores han indagado en el valor de sus principales propiedades termofísicas, Pacheco et al. [16] obtuvieron la relación de la viscosidad con la temperatura:

$$\mu [\text{mPa}\cdot\text{s}] = 22.71 - 0.12 \cdot T (\text{°C}) + 2.28 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 (\text{°C}) - 1.47 \times 10^7 \cdot T^3 (\text{°C})$$

En estudios recientes, se han reportado valores de 3.42 mPa·s [17] y $2.66 \pm 0.17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [18] a 500 °C.

Por su parte, la densidad muestra un decremento lineal con el aumento de la temperatura. Bauer et al. [15] obtuvieron la siguiente expresión para temperaturas comprendidas entre 260 y 593 °C:

$$\rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 2091 - 0.641 \cdot T (\text{°C})$$

El valor de la conductividad térmica ha sido aproximado a 0.55 W/(m·K) a 565 °C [19] y 0.58 W/(m·K) a 500 °C [20]. Con mediciones de 0.34 W/(m·K) a 275–375 °C [21] y 0.41 W/(m·K) a 260–380 °C [22].

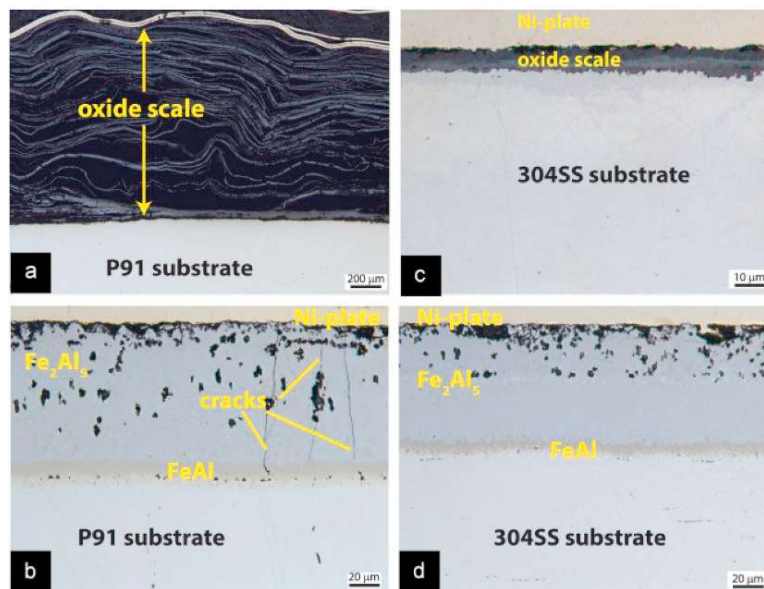


Figura 19: Secciones transversales de aleaciones sin recubrimiento (a, c) y con recubrimiento (b, d) luego de una exposición a sales termosolares a 600 °C durante 1000 h [23]

Por su potencial aplicabilidad en plantas CSP y en almacenamiento, se ha investigado la corrosión que ocasionan estas sales en distintos materiales con objeto de hallar soluciones que mejoren la durabilidad del sistema. Recientemente, Treewiriyakitja et al. [24] estudiaron la resistencia a la corrosión por acción de sales en acero inoxidable AISI 430 (18Cr-Fe) con recubrimiento de polvo de aluminio y sin él. Tras ser puestos en contacto durante 25 h a 600 °C, los resultados mostraron que las muestras sin recubrimiento ganaron una cantidad sustancial de masa respecto a aquellas que sí lo presentaban. Sin embargo, detectaron microrroturas y pequeños huecos en el acero con recubrimiento. Dorcheh y Galetz [25] comprobaron que las aleaciones de aluminio eran válidas a la hora de proteger sustratos de la acción de las sales. Experimentalmente, pusieron en contacto las sales a 600 °C con una aleación férrica-martensítica P91 y otra de austenítico 304 durante 1700 h. Con el recubrimiento de aluminuro Fe_2Al_5 expuesto a las sales, el sustrato de acero no se vio favorecido como puede verse en la Figura 13.

Se ha investigado un inhibidor, en forma de spray de grafito, que mitigara los efectos de la corrosión en acero al carbón (A516 Gr70) a una temperatura de 390 °C [26]. Este spray redujo la corrosión de 109 $\mu\text{m}/\text{año}$ a 66 $\mu\text{m}/\text{año}$ para el acero en presencia de sales $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (49–53 wt%). Se descubrió que una adición del 2 wt% de grafito en las sales podría disminuir hasta 6 veces la velocidad de corrosión, pasando de 109 $\mu\text{m}/\text{año}$ a 18

$\mu\text{m/año}$.

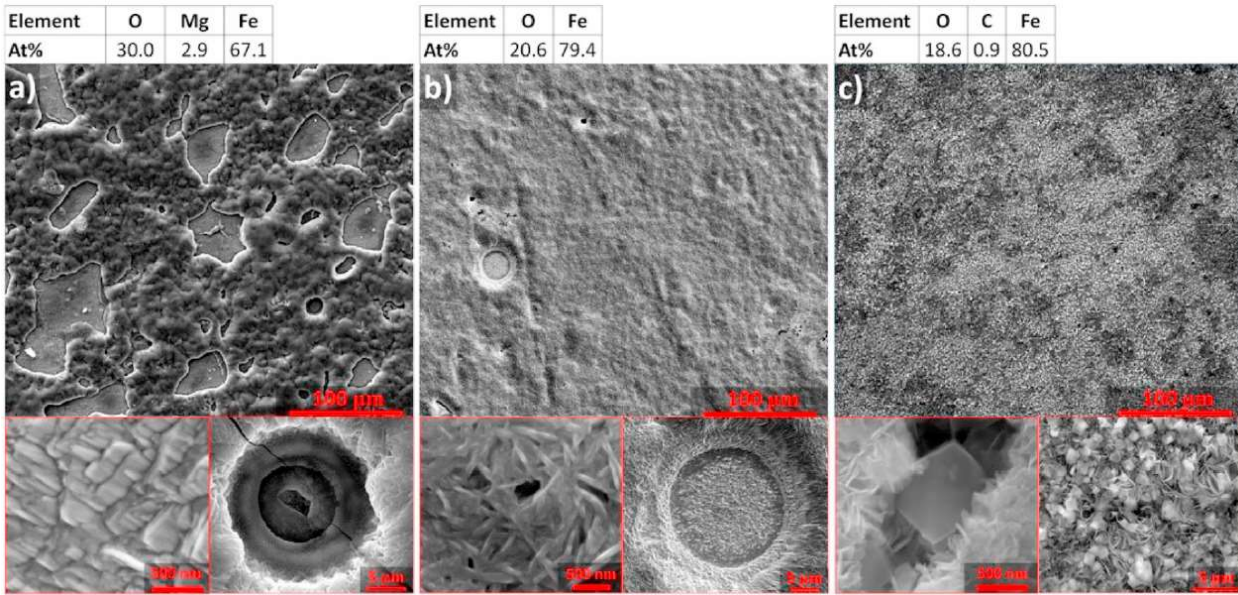


Figura 20: Análisis de corrosión luego de 1500 h a 390 °C en: a) acero al carbón, b) acero al carbón con tratamiento de grafito y c) acero al carbón con tratamiento de grafito y adición del 2 wt% de grafito [26]

3.1.2 Sales HITEC XL

Otra sal usada como medio de almacenamiento es la mezcla compuesta de NaNO_3 (7 wt%)- KNO_3 (45 wt%)- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (48 wt%), conocida como HITEC XL. Los valores reportados de calor específico, viscosidad y densidad a 300 °C han sido de 1.45 J/(g·K), 6.37 mPa·s y 1992 kg/m³, respectivamente [27]. Se halló un valor menor en el calor específico 1.31 J/(g·K) observado en el rango de 300–400 °C [28]. La conductividad térmica fue calculada, obteniéndose 0.52 W/(m·K) en el rango de 120–520 °C [29].

HITEC XL presenta una temperatura de fusión de 130 °C [30], también reportada a 133 °C [31]. Por ello, dispone de aceptación comercial y se usan de forma preferente respecto a sales termosolares y HITEC en las centrales CSP por evitar la congelación en los rangos de temperaturas en que se trabaja. No obstante, presentan menor estabilidad térmica debido a la presencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que causa un descenso en la temperatura máxima de operación [32]. Esta molécula también ocasiona una mayor absorción de agua, lo que afecta a sus propiedades termofísicas y a la ratio de corrosión [33].

En comparación a las sales termosolares, son menos corrosivas. Suponen una mejora en las condiciones operativas de las plantas y en el ciclo de vida, al presentar ratios de corrosión más bajos. En relación a esto, un estudio se llevó a cabo sobre aceros inoxidable (AISI 304 y 430), aceros al carbón (A1) y aleación de bajo-cromo (T22) inmersos en sales HITEC XL a 390 °C. Los resultados mostraron que los aceros inoxidable ofrecían el mejor desempeño. Goods et al. [34] analizó el comportamiento de aleaciones de acero inoxidable, aproximando los valores a 6-10 $\mu\text{m/año}$ a 570 °C.

Recientemente, Grosu et al. [35] estudiaron los mecanismos de corrosión implicados en acero al carbono A516 Gr70 sumergido en sales HITEC XL con una composición de NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (15-43-42 wt%). La mezcla fue sometida a ciclos de fatiga térmica, con y sin humedad, en presencia de aire y atmósferas inertizadas de hasta 500 °C. Propusieron como medida añadir un tratamiento de spray de grafito para mejorar las prestaciones del acero frente a la corrosión, dando como resultado una menor tasa al presentar dicho tratamiento (10 $\mu\text{m/año} \pm 1.6 \mu\text{m/año}$) que no haciéndolo (31.5 $\mu\text{m/año} \pm 1.6 \mu\text{m/año}$) en un rango de temperaturas de 300-500 °C en una atmósfera de aire. Estos hallazgos fueron en consonancia con lo corroborado experimentalmente por otros autores [36]. La protección por spray de grafito en los distintos aceros que componen los sistemas de

almacenamiento puede reducir en un tercio la velocidad de corrosión. Para las sales que presentan nanopartículas de dióxido de silicio, la reducción puede ser de hasta un 15 %.

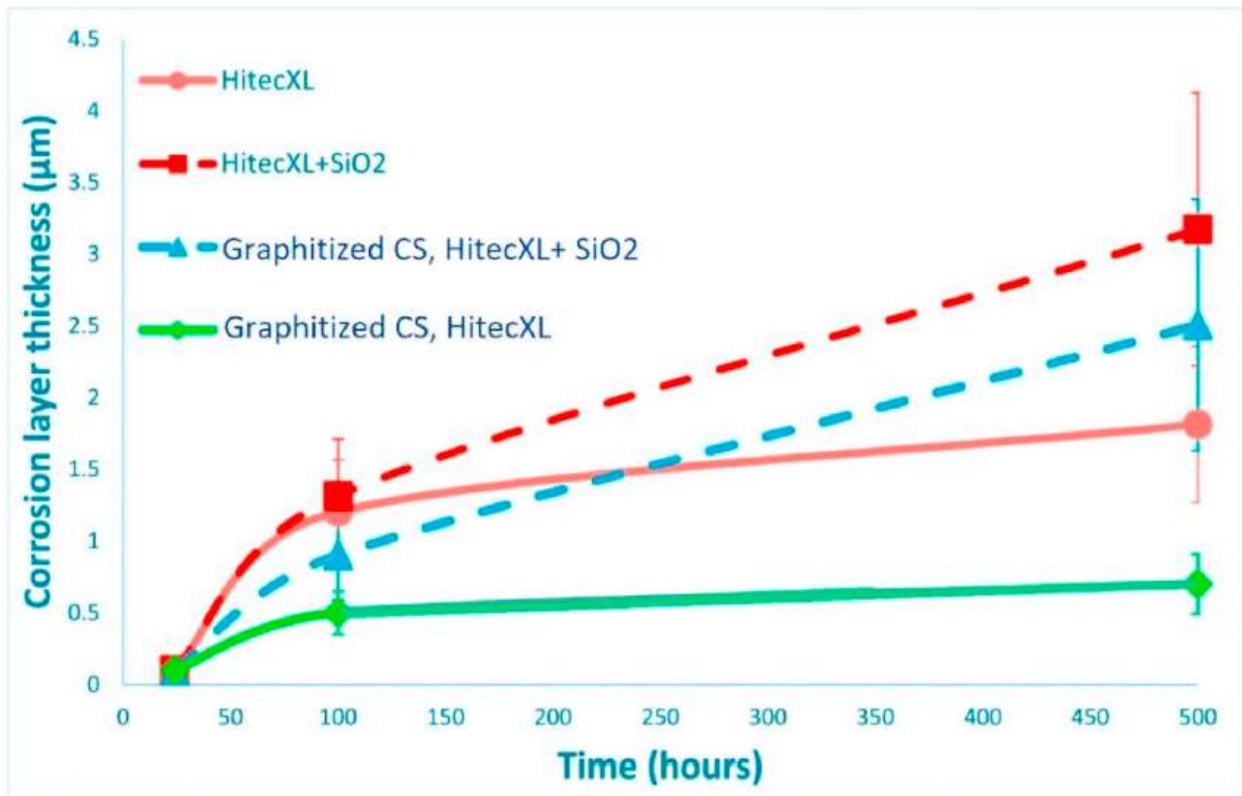


Figura 21: Corrosión frente a tiempo para sales HITEC XL (15-43-42 wt%) [36]

Otra investigación [37] incide en el comportamiento de la corrosión afectada por la humedad. El acero al carbón A516. Gr70 sumergido en la sal fundida presentó ratios de 11 µm/año y 31 µm/año para sales HITEC XL sin hidratar e hidratadas, respectivamente. La variación para aceros inoxidables en presencia de humedad no fue significativa, siendo de 7.0 µm/año y 7.6 µm/año para AISI 304 y de 4.6 µm/año y 4.7 µm/año en presencia de sales HITEC XL sin hidratar e hidratadas, respectivamente, a 310 °C durante 1500 h.

3.1.3 Sales HITEC

Las sales HITEC son una mezcla ternaria compuesta de $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$ (7-53-40 wt%). Presentan un calor específico de 1.55 J/(g·K) a 170–510 °C [38], con una viscosidad media que puede ajustarse a la siguiente expresión, presentando una desviación del 3.69 % [39]:

$$\mu \text{ [mPa} \cdot \text{s]} = 546,261 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)}^{-2.104}$$

Estudios recientes han reportado valores de 7.80 mPa·s a 300 °C y 4.97 mPa·s a 450 °C [40]. Con la densidad ajustándose a la siguiente expresión [41]:

$$\rho \text{ [kg/m}^3 \text{]} = 2084 - 0.732 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Con valores de conductividad térmica de $0.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [42], $0.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [43] y $0.61 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [44].

El punto de fusión de las sales HITEC es de $142 \text{ }^\circ\text{C}$ [45], siendo más bajo que el de las sales termosolares. Con el punto de descomposición a $530 \text{ }^\circ\text{C}$ [46] en atmósfera inertizada, Olivares [47] concluyó que la estabilidad de las sales puede ser ampliamente mejorada controlando la atmósfera, lo cual justifica la inyección de nitrógeno u otros gases inertes en los sistemas de almacenamiento.

Se ha estudiado la corrosión provocada por las sales HITEC en acero al carbón A516 y aceros con cromo T11 y T22 durante 2000 h a $390 \text{ }^\circ\text{C}$ [48]. Los resultados mostraron la presencia de una capa protectora de K_2CrO_4 en el acero T22, con una una capa de corrosión de $6.05 \mu\text{m}$. Todos los materiales fueron descritos como excelentes a la hora de enfrentar la corrosión de las sales HITEC, habiéndose de tener especialmente en cuenta el acero T22 por la protección ofrecida.

En estudios recientes, Zhu et al. [49] analizaron la corrosión debida a sales HITEC en acero inoxidable 316 a varias temperaturas: $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $680 \text{ }^\circ\text{C}$, usando medios electroquímicos. La corrosión incrementó por mucho en el rango de $600\text{-}680 \text{ }^\circ\text{C}$, causando las altas temperaturas la formación de Na_2O y K_2O que provocó a su vez la descomposición de la capa protectora de Cr_2O_3 .

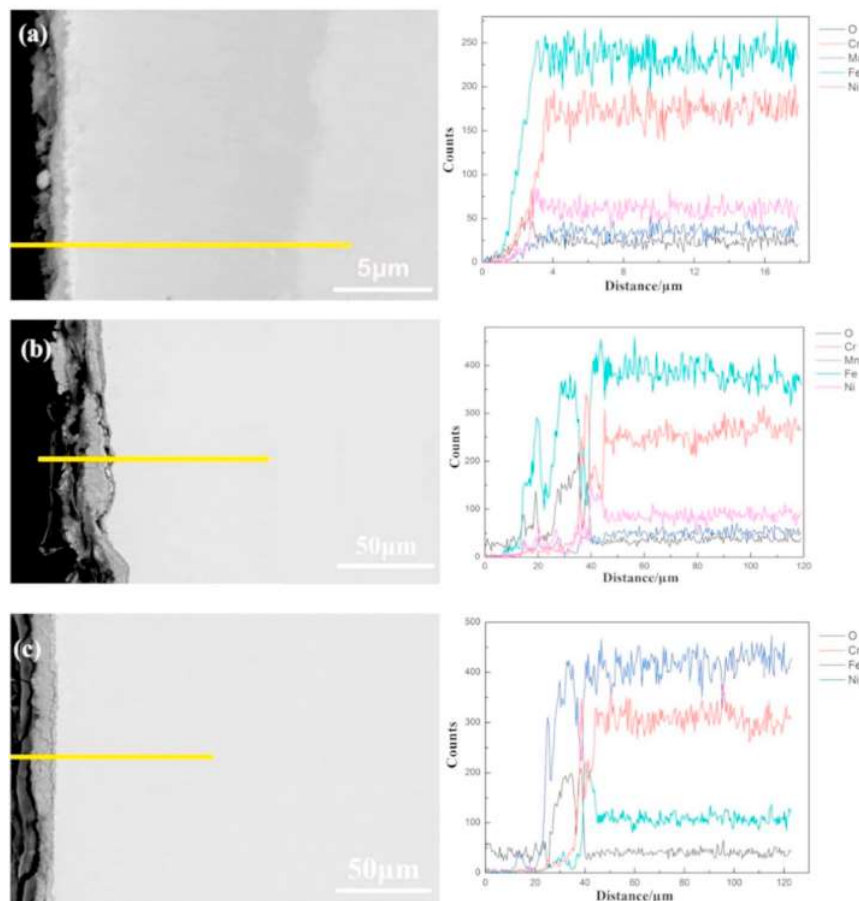


Figura 22: resultados de la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva en acero al carbón en presencia de sales HITEC para: a) $450 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y c) $680 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 200 h [49]

3.1.4 Estudio experimental de las propiedades termofísicas y la estabilidad de sales bajo la adición de nitrato de calcio en sales HITEC

Para optimizar el proceso de almacenamiento térmico, se ha estudiado la variación de las propiedades térmicas así como la estabilidad de sales HITEC bajo la adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50] de cara a evaluar su potencial aplicación en el almacenamiento de altas temperaturas.

Las sales HITEC presentan la siguiente composición en peso: 7 wt% NaNO_3 + 53 wt% KNO_3 + 40 wt% NaNO_2 . Con el añadido de nitrato de calcio, se obtuvo: 16.67 wt% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 44.17 wt% KNO_3 + 5.83 wt% NaNO_3 + 33.33 wt% NaNO_2 .

El proceso seguido constó de una serie de pasos que serán enumerados y brevemente descritos a continuación:

- 1) Se mezclaron los distintos componentes en el porcentaje en peso indicado, los cuales fueron dispuestos en un horno de secado, siendo éste un proceso a temperatura constante.
- 2) La mezcla se llevó rápidamente a 500 °C, a razón de 10 K/min, luego de haber sido expuesta durante 24 horas a una temperatura de 300 °C en un proceso previo a la fusión (en un horno de mufla, donde el agua presente fue eliminada).
- 3) Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente hasta que la sal solidificó en una masa blanca homogénea que fue procesada y convertida en polvo ultrafino. Este polvo fue dispuesto en un secador sellado, a la espera de realizar los subsecuentes experimentos.

Descripción del proceso de experimentación seguido para la obtención de las magnitudes enumeradas

-Punto de fusión y solidificación, calor latente de fusión: las muestras fueron testadas con un analizador térmico simultáneo (STA) en aras de obtener las curvas termogravimétricas (TG) y calorimétricas de barrido diferencial (DSC). La mezcla fue calentada de 40 °C a 500 °C (15 K/min) y enfriada de 500 °C a 100 °C (8 K/min) por exposición a N_2 bajo un caudal de 20 mL/min. Las magnitudes se obtuvieron a partir del análisis de las curvas DSC.

-Punto de descomposición: para su determinación, se recurrió al STA, calentándose la mezcla de 30 °C a 800 °C a razón de 10 K/min bajo un caudal de 50 mL/min de N_2 . El punto de descomposición se obtuvo a partir del análisis termogravimétrico, donde se estudió la relación existente entre la masa y la temperatura de las sales con el uso de una termobalanza, cuyo funcionamiento queda descrito en el siguiente gráfico

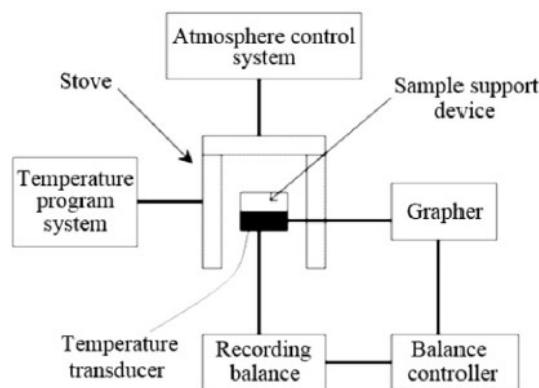


Figura 23: Disposición del experimento [50]

-Calor específico: fue obtenido a partir del STA, bajo la comparación con un zafiro estandarizado de calor específico conocido aplicándose los siguientes cálculos.

$$C_{p,st} = \frac{Hm_s}{hm_{st}} C_{p,s},$$

Donde en la anterior expresión $C_{p,st}$ es el calor específico de la muestra a testar en $J/(g \cdot K)$; $C_{p,s}$ el calor específico de la muestra de zafiro en $J/(g \cdot K)$; m_{st} y m_s las masas de las muestras a testar y de zafiro respectivamente en g; h y H las diferencias entre señal DSC entre las muestras a testar y de zafiro respectivamente con respecto al crisol vacío en μV .

-Densidad: fue obtenida a partir del principio de Arquímedes. Sabiendo que el empuje de un cuerpo sumergido en un líquido es igual a la fuerza gravitatoria ejercida por el volumen de líquido desalojado, se midió el volumen de una bola de platino para luego introducirla en el seno de una muestra de sales fundidas, estableciéndose así las distintas mediciones en función del volumen desplazado.

-Difusividad y conductividad térmica: la difusividad se obtuvo a partir de un analizador láser flash (LFA), calculándose la conductividad con la siguiente expresión.

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p,$$

Ecuación 4: Expresión de la conductividad en función de la difusividad, la densidad y el calor específico

Donde λ es la conductividad, ρ la densidad y C_p el calor específico.

-Estabilidad térmica: para evaluar la estabilidad a largo plazo de la mezcla, ésta se llevó a $565 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose esta temperatura en un horno de mufla durante 1200 h, tomándose muestras cada 100 h. Para testar la estabilidad durante los ciclos de trabajo ($200\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$), la muestra fue calentada hasta los $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para a continuación ser enfriada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego de ahí, rápidamente, calentada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sucesivamente hasta alcanzar un número de 120 ciclos, midiéndose el comportamiento de la muestra cada 20 ciclos.

Resultados y discusión

-Punto de fusión y solidificación: las curvas DSC arrojan que el punto de fusión de las nuevas sales es de $83.1 \text{ }^\circ\text{C}$ con un calor latente de 71.75 J/g , lo cual supone una disminución del 35.6% respecto al punto de fusión correspondiente a las sales HITEC ($129 \text{ }^\circ\text{C}$). El punto de cristalización es de $163.1 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que supone un incremento del 14.8% respecto a HITEC ($142 \text{ }^\circ\text{C}$).

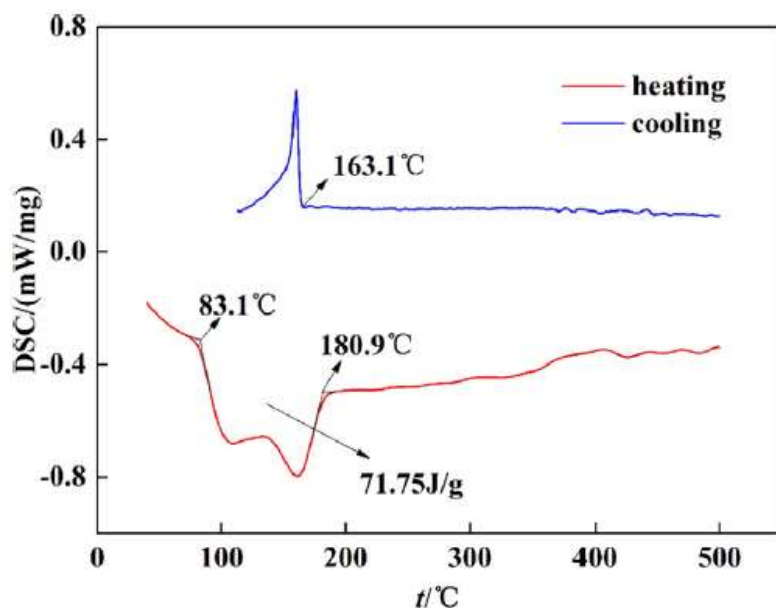


Figura 24: Curvas DSC de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

-Punto de descomposición: la temperatura de descomposición fue medida a partir del método de extrapolación de punto inicial, acorde a la norma ISO 11358, este punto fue directamente obtenido por un STA. Asimismo, el punto de descomposición también pudo obtenerse mediante el análisis de las curvas termogravimétricas mostradas en la Ilustración 15, las cuales determinaron la temperatura máxima de funcionamiento de las sales con el aditivo de nitrato de calcio.

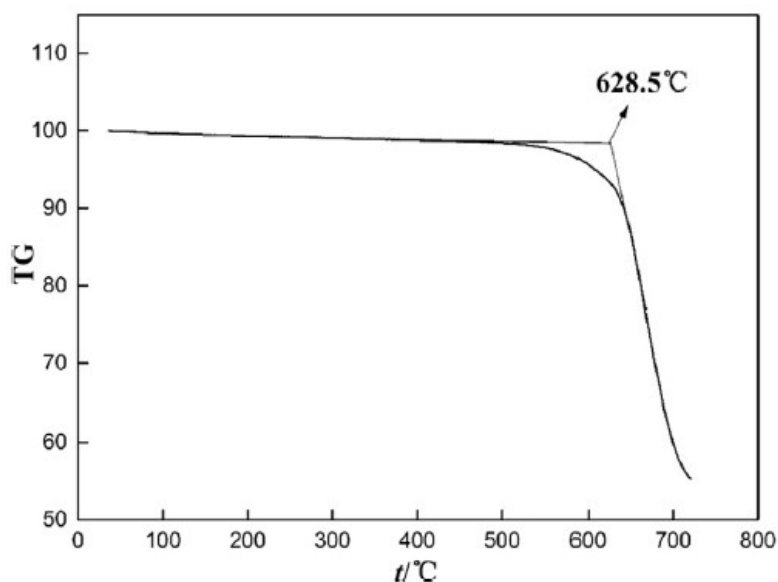


Figura 25: Curvas TG de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

En las curvas TG se obtuvo un punto de descomposición de aproximadamente 628.5 °C, lo cual implicó un aumento del 11.2% respecto a HITEC (535 °C). Añadir $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a la mezcla se tradujo en un nuevo rango de trabajo comprendido entre 200-565 °C, más alto que el correspondiente a HITEC (200-450 °C) y Solar (290-565 °C).

-Calor específico: el calor específico medio es aproximadamente $1.52 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, similar al correspondiente a Solar ($1.50 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$) y un 8.6% superior a HITEC ($1.40 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$). La siguiente expresión relaciona el C_p con la temperatura para un rango de $220\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ para la mezcla de sales HITEC con el aditivo de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

$$C_p = 1.77878 - 7.55155 \times 10^{-4} t \quad 220^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$$

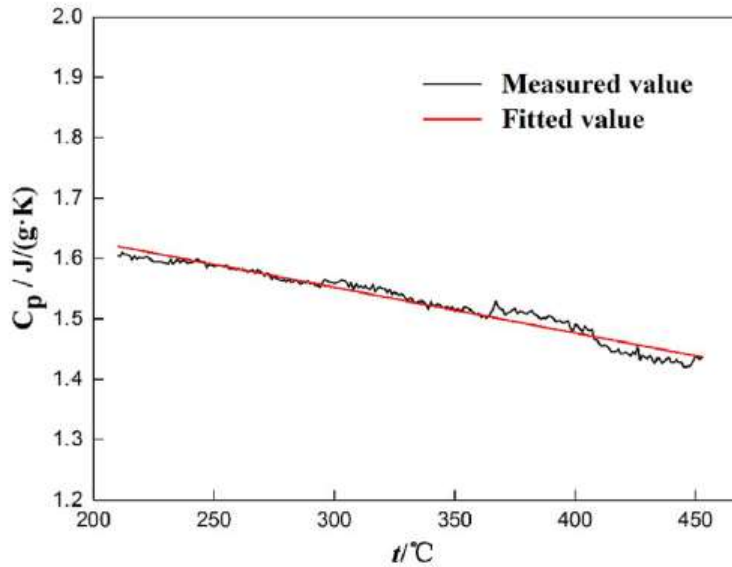


Figura 26: Calor específico de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

-Densidad: la densidad del compuesto guarda una relación lineal con la temperatura, ajustándose a la siguiente expresión.

$$\rho = 2022744 - 9.43393 \times 10^{-4} t \quad 220^\circ\text{C} \leq t \leq 450^\circ\text{C}$$

Para $500 \text{ }^\circ\text{C}$, la densidad de sales HITEC con el aditivo de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es de $1.752 \text{ g}/\text{cm}^3$, siendo ligeramente superior a la de HITEC ($1.723 \text{ g}/\text{cm}^3$) y Solar ($1.752 \text{ g}/\text{cm}^3$).

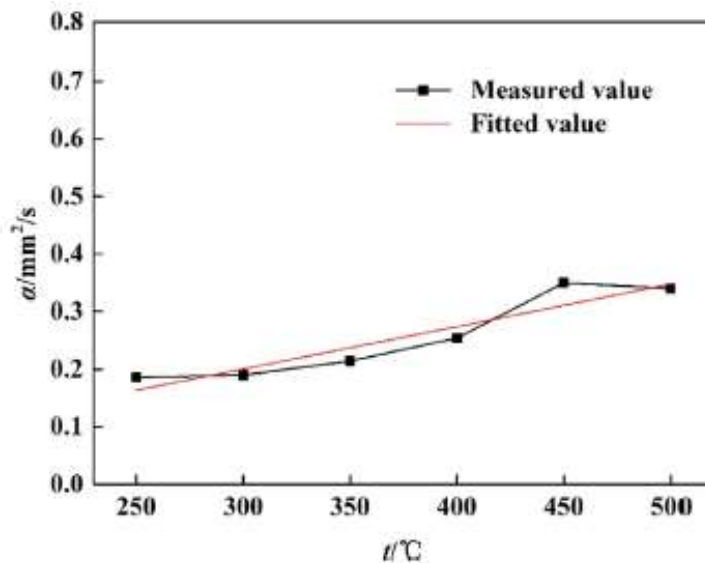


Figura 27: Densidad de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

-Difusividad y conductividad térmica: se obtuvieron ambas expresiones lineales en función de la temperatura.

$$\alpha = -0.02076 + 7.37143 \times 10^{-4} t \quad 250^{\circ}\text{C} \leq t \leq 500^{\circ}\text{C}$$

$$\lambda = 3.83349 - 0.02857 t + 8.07852 \times 10^{-5} t^2 - 7.24056 \times 10^{-8} t^3, \quad 250^{\circ}\text{C} \leq t \leq 500^{\circ}\text{C}$$

La conductividad media de la muestra fue de 0.665 W/(m·K), siendo un 26.0% y 87.1% superior a la de Solar (0.520 W/(m·K)) y Hitec (0.350 W/(m·K)) respectivamente.

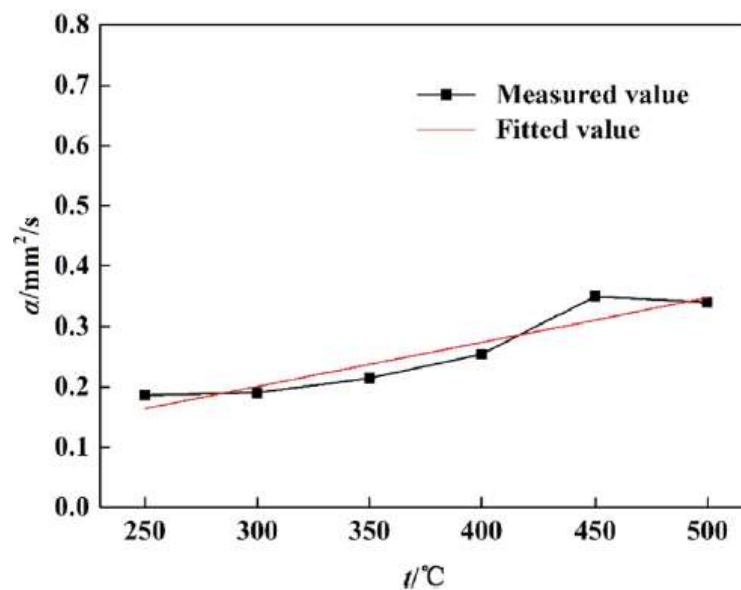


Figura 28: Difusividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

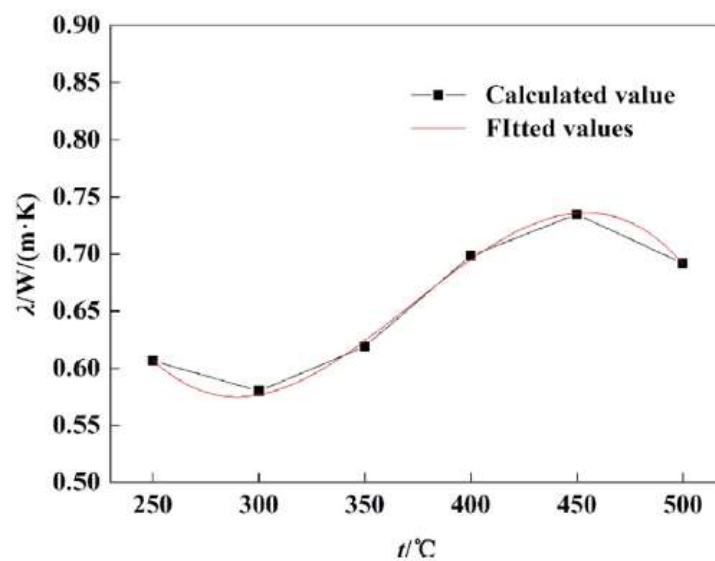


Figura 29: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [50]

-Estabilidad térmica a largo plazo: para verificar la estabilidad térmica, las sales con el aditivo fueron expuestas

a una temperatura de 565 °C durante 1200 h. Varias muestras fueron tomadas de las cuales se midieron sus propiedades termofísicas en intervalos determinados. Se concluyó con que las sales HITEC bajo la adición de nitrato de calcio ofrece buenas prestaciones del lado de la estabilidad.

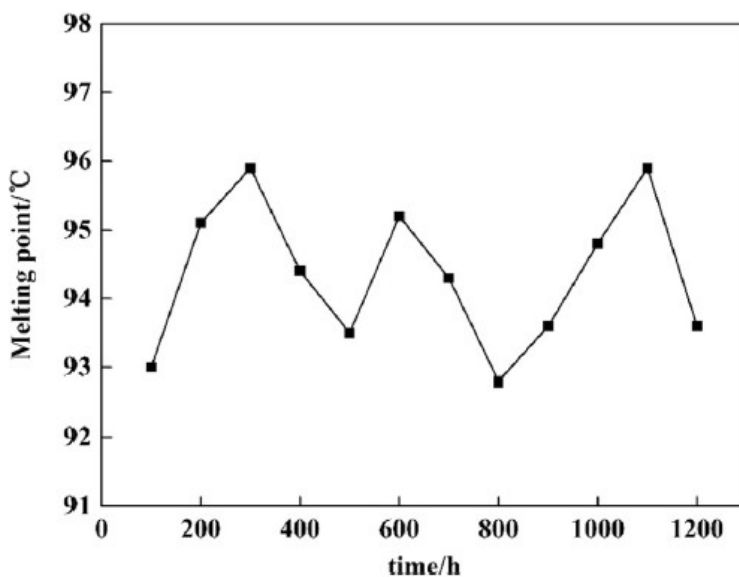


Figura 30: Puntos de fusión de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]

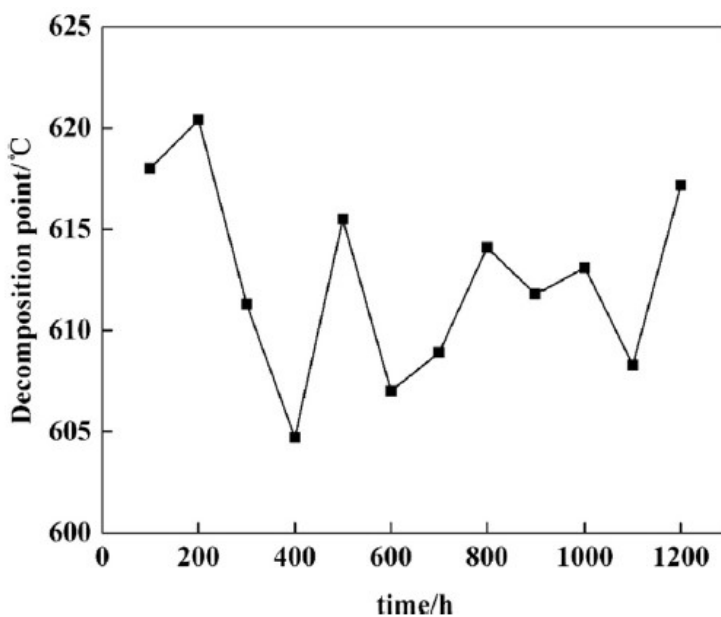


Figura 31: Puntos de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a 565 °C [50]

Luego de 1200 h, el punto de fusión de las sales HITEC con el aditivo de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ fluctúa de los 93.0 °C a los 95.9 °C, lo que supone un incremento de entre el 11.9% y el 15.4% respecto al inicial de 83.1 °C. El punto de descomposición, variando de 604.7 °C a 620.4 °C, disminuye entre un 1.3% y un 3.8% comparando el original de 628.5 °C.

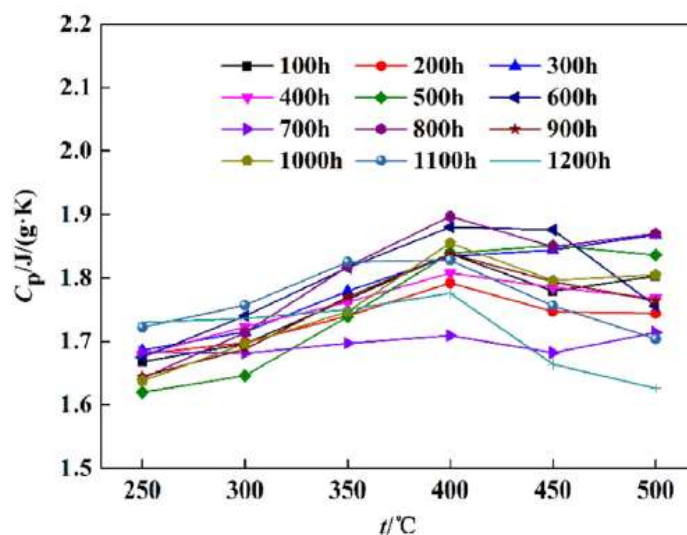


Figura 32: Puntos de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a $565\text{ }^\circ\text{C}$ [50]

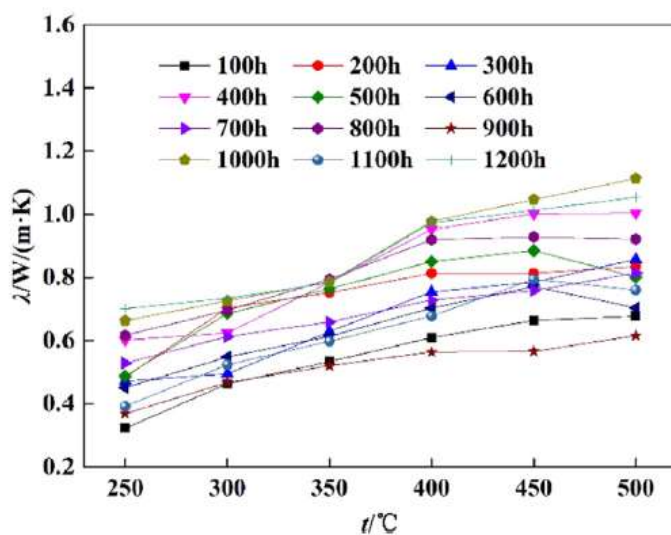


Figura 33: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sometidas a $565\text{ }^\circ\text{C}$ [50]

El calor específico de la muestra en estado líquido, en un rango de $250\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ varía entre $1.69\text{-}1.80\text{ J/g}$, haciéndolo la conductividad entre $0.51\text{-}0.88\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

-Estabilidad en ciclos de calentamiento-enfriamiento: para su estudio, la muestra se condujo a procesos de calentamiento y enfriamiento ($200\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$) durante 120 ciclos completos. Sus propiedades fueron medidas, ofreciendo buenos resultados.

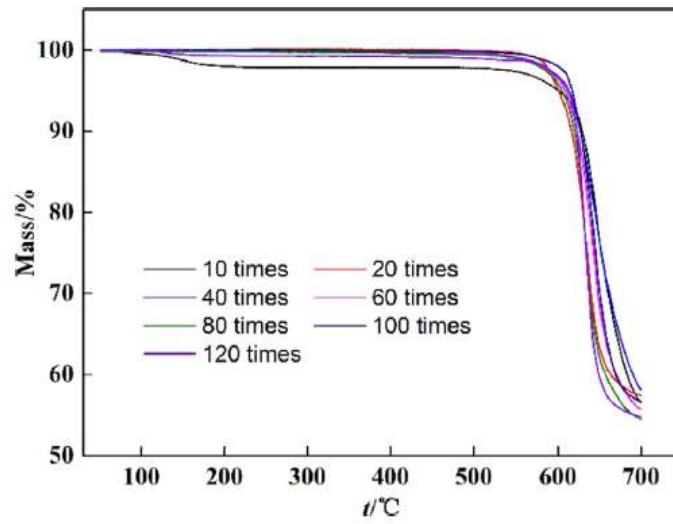


Figura 34: Curvas TG de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]

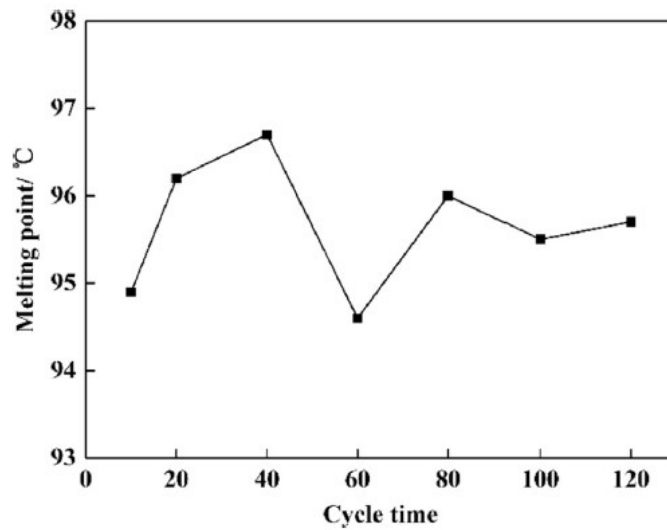


Figura 35: Punto de fusión de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]

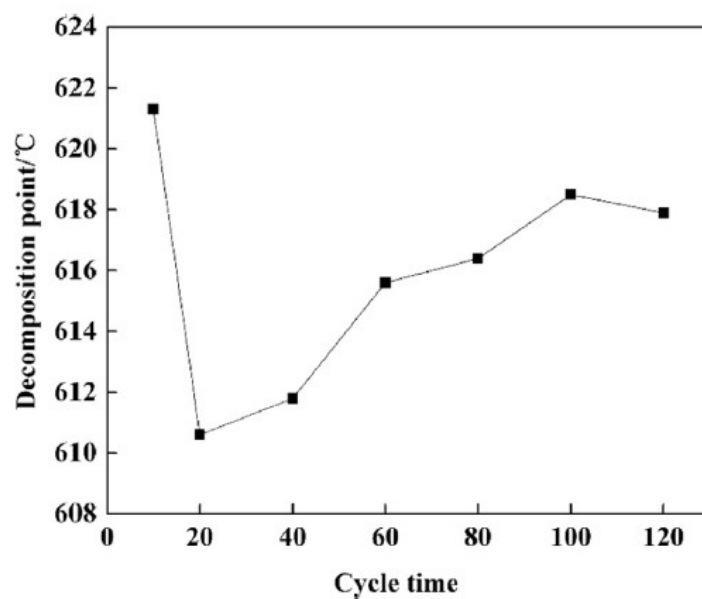


Figura 36: Punto de descomposición de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]

Luego de 120 ciclos, el punto de fusión es de 95.7%, traduciéndose en un incremento del 13.9%. El punto de descomposición es de 617.9 °C, lo que supone un descenso del 1.6%.

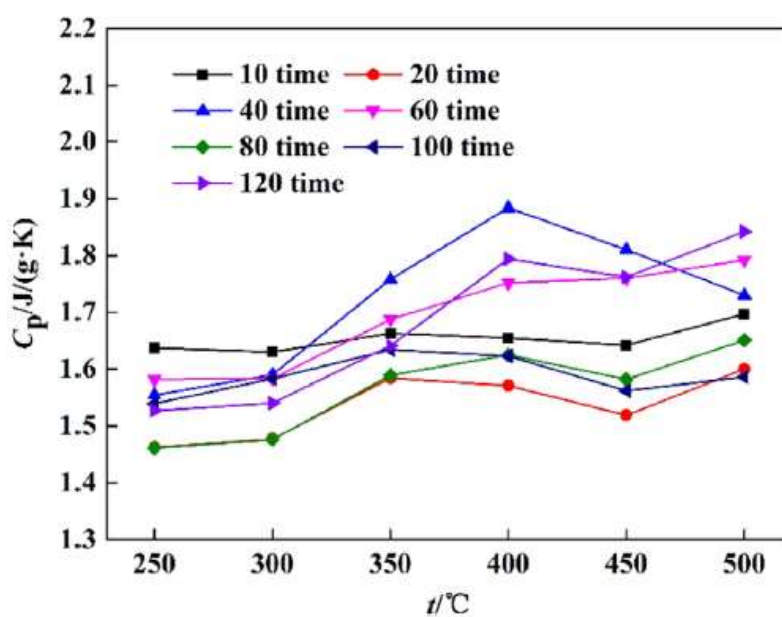


Figura 37: Calor específico de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]

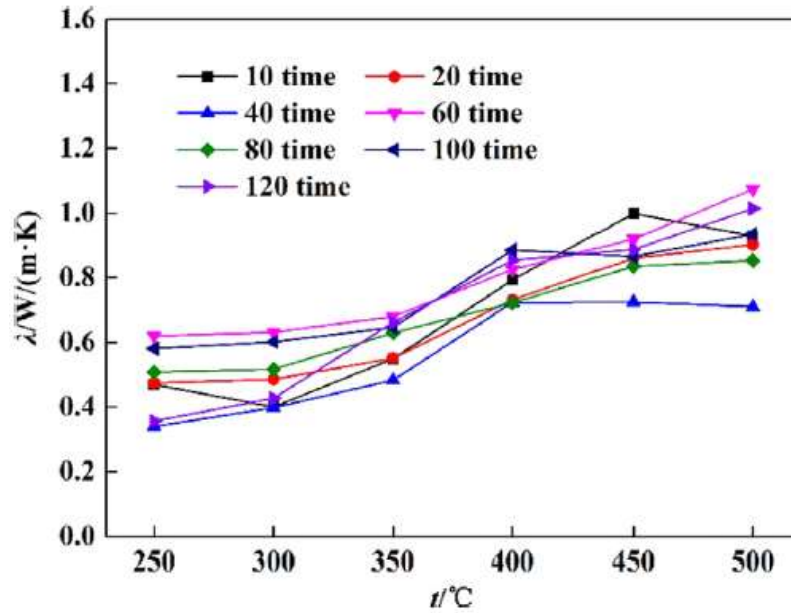


Figura 38: Conductividad térmica de sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en ciclos de calentamiento-enfriamiento [50]

El calor específico de la muestra en estado líquido, en un rango de 250-500 °C varía entre 1.53-1.69 J/g, haciéndolo la conductividad entre 0.56-0.79 W/(m·K).

-Coste de almacenamiento de calor sensible: el precio unitario de las sales puede obtenerse con la siguiente expresión. Donde M_i y PC_i representan la fracción másica de cada componente y su respectivo precio (\$/kg).

$$PC = \sum M_i \times PC_i,$$

Hallándose los valores medio del calor específico y el calor sensible, estaremos en condiciones de calcular el coste de almacenamiento de calor sensible. Donde en las expresiones que siguen, t_1 alude a la temperatura mínima de operación y t_2 a la máxima, ambas en °C.

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{t_1}^{t_2} C_p dt}{t_2 - t_1}$$

$$Q_{\text{sensible}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \bar{C}_p dt}{3600}$$

Hallándose los valores medio del calor específico y el calor sensible, estaremos en condiciones de calcular el coste de almacenamiento de calor sensible.

$$TC = \frac{PC}{Q_{\text{sensible}}}$$

Para el experimento, los materiales fueron provistos por Xiaxian Yunli Chemical Co., Ltd. Los costes de almacenamiento de calor sensible de sal Solar ($t_2 = 565$ °C, $t_1 = 290$ °C), HITEC ($t_2 = 450$ °C, $t_1 = 200$ °C) y HITEC con la adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($t_2 = 565$ °C, $t_1 = 200$ °C) fueron calculados, obteniéndose unos costes de 6.4, 5.0 y 3.7 \$(kW·h) respectivamente. Para las sales HITEC con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ el precio disminuye un 42.2% y un 26.0% respecto a las sales solares y a HITEC.

3.1.5 Sales de carbonatos

Las sales carbonatadas son ampliamente usadas en la industria como sustancias base, el carbonato sodio, el carbonato de potasio o el carbonato de calcio son algunos ejemplos. No obstante, solo la mezcla compuesta de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (LiNaK-CO_3) ha sido considerada en aplicaciones energéticas hasta hace poco. En 1958, Volkova [51] desarrolló un diagrama de fases de la mezcla ternaria LiNaK-CO_3 . La composición eutéctica (con una ratio másica de 32.1:33.4:34.5) presentaba un punto de fusión relativamente bajo (397°C), apto para aplicaciones de almacenamiento de calor sensible. El calor específico del eutéctico, C_p , resultó ser de $1.7\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ en el punto de fusión, siendo medido en temperaturas de hasta 827°C por Janz et al. [52] en 1963. La sal disponía de alto calor específico, buena estabilidad térmica y baja corrosión en comparación a las sales fluoradas y de cloruros, es por ello que se ha incidido en el estudio de LiNaK-CO_3 por su potencial aplicación en el almacenamiento de altas temperaturas. Wu et al. [53] estudiaron la viabilidad potencial de LiNaK-CO_3 como medio de almacenamiento en plantas CSP, llevando a cabo un estudio experimental sobre las propiedades termofísicas de 36 composiciones distintas. El estudio reveló que un incremento de Li y K en la mezcla eutéctica se traducían en un incremento del calor específico, teniéndose un valor medio de $2.4\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ para el rango de temperaturas comprendido entre $500\text{-}550^\circ\text{C}$. Siendo las relaciones másicas de 40:20:40.

Olivares et al. [54] evaluaron la estabilidad térmica del eutéctico de LiNaK-CO_3 . Midiendo la temperatura de descomposición en presencia de argón, aire y CO_2 , se obtuvieron 707°C , 673°C y 788°C respectivamente. En el caso de la atmósfera de CO_2 , la sal se mostró estable hasta la temperatura límite de la experiencia (1000°C), donde sufrió una importante y rápida pérdida de masa debido a la vaporización que se dio por encima de los 788°C . En un sistema aislado esta problemática no se daría.

Es importante reducir la temperatura de fusión de las sales en aplicaciones de almacenamiento para aumentar el rango de temperatura de trabajo, así como reducir el riesgo de que las sales pudieran congelarse en el interior de las tuberías. Se ha demostrado que la adición de hidróxidos implica la reducción del punto de fusión en sales carbonatadas debido a la interacción entre los iones hidróxidos y carbonatados en la mezcla [55]. Otro efecto debido a la adición de hidróxidos es la reducción del punto de descomposición, como puede verse en la siguiente Ilustración.

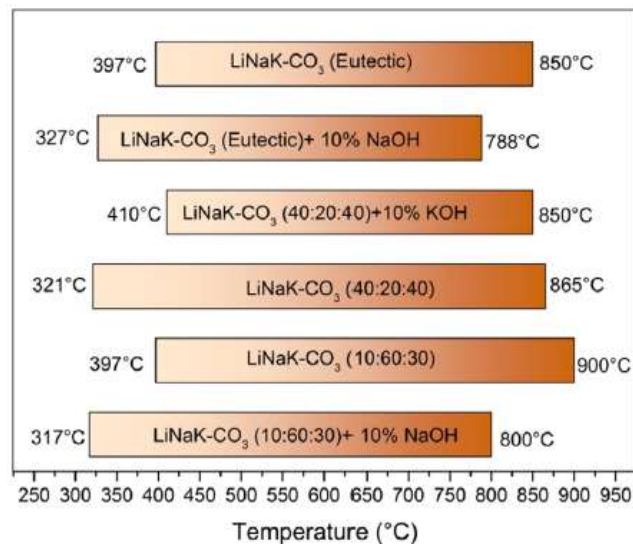


Figura 39: Efecto de los aditivos en el rango de trabajo del eutéctico [56]

C. Prieto et al. [57] evaluaron la aplicación de una mezcla eutéctica compuesta de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ como HTF y medio de almacenamiento en una planta piloto dispuesta por Abengoa. Esta planta integraba ciclos Brayton de CO_2 supercrítico, requiriendo temperaturas de alrededor de 700°C asumibles por el eutéctico [58]. Esta experiencia que acumuló más de 80 h de operación con temperaturas superiores a 650°C , si bien no se centró en el estudio del almacenamiento per se, permite extraer una serie de lecciones referentes al comportamiento de determinados materiales y elementos compartidos con un hipotético sistema de almacenamiento que integrara $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ como medio.

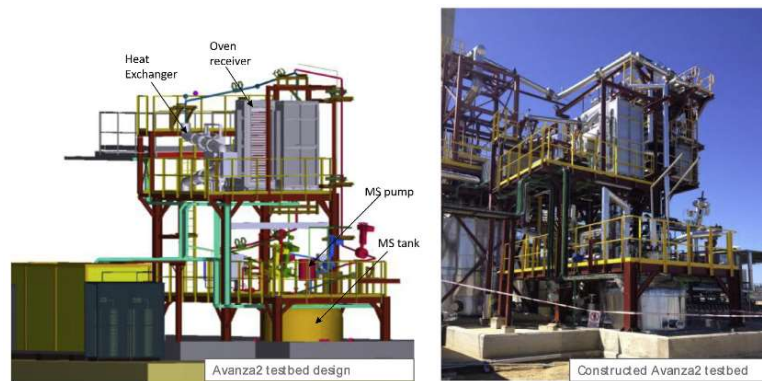


Figura 40: Esquema de diseño de la planta piloto (izquierda) y banco de pruebas construido [57]

El material escogido se testó en presencia de las sales, consistiendo en muestras de acero inoxidable 347H (tanque de sales y tuberías), acero inoxidable 310H (bombas y tuberías), Haynes 214 (tuberías), Hayner 230 (receptor) y Kanthal (receptor). Fue la aleación Kanthal la que mostró mayor resistencia a la corrosión, con el acero 347H sufriendo una mayor degradación.

Sample	Sample thickness		Corrosion rates
	After 1000 h	After 1300 h	
AISI 310	Avg. 40 μm Max. 60 μm	Avg. 60 μm Max. 80 μm	0.18–0.21 mm/year ^a
AISI 347	Avg. 60 μm Max. 80 μm	Avg. 90 μm Max. 130 μm	0.26–0.29 mm/year ^a
Haynes 230	Avg. 10 μm Max. 20 μm	Avg. 30 μm Max. 40 μm	0.06–0.10 mm/year ^a
Kanthal	Non-conclusive (shows higher thickness)	Non-conclusive (shows higher thickness)	0.03 mm/year ^b

^a Oxide layer thickness measurements by light microscopy (x200).

^b Oxide layer thickness measured by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS).

Tabla 3: Ratio de corrosión en los distintos materiales [57]

La bomba que impulsó las sales ofreció un rendimiento irregular, experimentando daños en las juntas de acoplamiento que requirieron sustitución. Asimismo, se encontraron residuos de acero 347H desprendido del depósito. Para su correcto desempeño, es preciso diseñar bombas que puedan trabajar a altas temperaturas en presencia de sales fundidas de carbonatos. Los caudalímetros tampoco funcionaron correctamente, siendo reseteados y reconfigurados con frecuencia. Por ello, se optó por medir los caudales a partir de las curvas operacionales de las bombas, obteniéndose caudales mayores a los esperados lo que podría haber provocado pérdidas adicionales de potencia térmica que no fueron medidas. Mientras que las pérdidas en las tuberías se ajustaron a los cálculos teóricos, en el tanque fueron superiores a lo esperado. Esto pudo deberse a un aislamiento insuficiente en el tanque prototipo.

En el tanque de sales se concluyó que era necesario un rediseño en bombas y juntas al encontrarse residuos sólidos y zonas erosionadas. Presumiblemente, la erosión se vio incrementada por la descomposición de las sales (resultando en óxidos de litio, sodio y potasio) cuyos productos presentan un potencial corrosivo mayor que la mezcla eutéctica. En la futura implantación a gran escala de las sales de carbonatos como medio de almacenamiento esto supondrá un problema a abordar.

Para mejorar la estabilidad de las sales en el tanque, cabría la posibilidad de inertizarlo con CO_2 [59], con la problemática medioambiental presentándose como un inconveniente.

3.1.6 Sales fluoradas

Las sales fluoradas han sido usadas como refrigerante en aplicaciones nucleares debido a su alta capacidad específica, conductividad y estabilidad en comparación a otras sales. Williams et al. [60] realizaron un estudio comparativo entre las principales sales candidatas a refrigerar reactores nucleares, siendo los requerimientos similares a aquellos de aplicaciones de almacenamiento de altas temperaturas. La Tabla 1 muestra una selección de estas sales.

Material (wt%)	T _{melt} (°C)	T _{boil} (°C)	C _p [700 °C] (J g ⁻¹ K ⁻¹)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	μ (cP)	Density (g cm ⁻³)
LiF-NaF-KF (29-12-59)	454	1600	1.89	0.92	2.9	2.02
NaF-NaBF ₄ (3.2-96.8)	385	700	1.51	0.63	0.9	1.75
KF-ZrF ₄ (32.5-67.5)	390	1450	1.04	0.32	5.1	2.8
NaF-KF-ZrF ₄ (4-27-69)	385	-	1.09	0.36	6.9	2.92

Tabla 4: Sales fluoradas potenciales para el almacenamiento de calor sensible [60]

De entre las principales desventajas del uso de sales fluoradas como medio de almacenamiento destacan la elevada corrosión que desencadenan, superior a la de las sales carbonatadas y de cloruros, además del precio considerando las alternativas. Fosberg et al. [61] analizaron la posibilidad de usar sales fluoradas como HTF en una central CSP, optando finalmente por grafito como material de almacenamiento debido al alto coste de las sales. El estudio, asimismo, realizó una comparativa entre sales fluoradas alcalinas, fluoroboratos y mezclas de fluoruros alcalinos y zirconio. Éste reveló la buena estabilidad de los fluoruros alcalinos (LiF-NaF-KF, por ejemplo), siendo además no tóxicos, presentando un elevado calor específico; por otra parte, dispusieron de un elevado punto de fusión. Los fluoroboratos presentaron los costes más bajos entre las tres clases con buen calor específico, pero sufriendo descomposición alrededor de los 700 °C liberando gases tóxicos como el BF₃. Las mezclas de fluoruros alcalinos y zirconio presentaron un bajo punto de fusión, pero el C_p más bajo de los tres casos.

3.1.7 Sales de cloruros

Las mezclas de sales de cloruros se presentan abundantes en la naturaleza y, por ello, a bajos costes, disponiendo también de buena estabilidad térmica. El punto de fusión es generalmente más bajo que en sales carbonatadas o fluoradas, siendo un poco más alto que el idóneo para aplicaciones de almacenamiento. En el mismo estudio mencionado en el punto 3.1.3, Williams et al. [60] identificaron una serie de sales binarias de cloruros candidatas a refrigerar reactores nucleares.

Material (wt%)	T _{melt} (°C)	C _p [700 °C] (J g ⁻¹ K ⁻¹)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	μ (cP)	Density (g cm ⁻³)
KCl-ZnCl ₂ (54-46)	432	0.88	0.83	-	-
KCl-MgCl ₂ (62.5-37.5)	435	1.15	0.81	1.4	1.66
NaCl-MgCl ₂ (46-54)	445	1.09	0.95	1.36	1.68
LiCl-KCl (45-55)	355	1.2	-	1.15	1.52
LiCl-RbCl (33-67)	313	0.89	-	1.30	1.88
CaCl ₂ -NaCl (67-33)	500	1.00	1.02	-	-

Tabla 5: Sales de cloruros potenciales para el almacenamiento de calor sensible [60]

Los puntos de fusión más bajos se dieron al adicionar Li en las mezclas (por ejemplo, LiCl-RbCl 313 °C, LiCl-KCl 355 °C), siendo comparativamente el coste más alto en los LiCl como desventaja.

En los últimos años, los estudios sobre sales de cloruros han volcado sus esfuerzos en desarrollar mezclas multicomponentes con cloruros como NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂. Con vistas a su aplicación en plantas CSP, Wei et al. [62] propusieron una mezcla eutéctica de NaCl, MgCl₂ y CaCl₂ (NaMgCa-Cl) con una relación másica de aproximadamente 39.6:39:21.4. Esta mezcla presentó el punto de fusión más bajo (424 °C) y el calor específico más alto (1.41 J/(g·K) a 617 °C) respecto a las mezclas binarias que excluían el Li.

Recientemente, Li et al. [63] y Wang et al. [64] investigaron la mezcla eutéctica NaCl-KCl-ZnCl₂ (NaKZn-Cl) como medio de almacenamiento en aplicaciones CSP. Li et al. [63] hallaron la temperatura de fusión para distintas proporciones másicas, siendo de 199 °C, 199 °C y 210 °C para 8.1:31.3:60.6, 10.0:15.1:74.9 y 7.5:23.9:68.6 respectivamente. Siendo unos resultados prometedores a falta de estudiar sus estabilidades térmicas.

En sus esfuerzos por sintetizar una mezcla de amplio rango de trabajo, Raade et al. [65] estudiaron la reducción en el punto de fusión de la mezcla eutéctica LiCl-KCl-NaCl (de 317 °C) al adicionarles sales de cloruros adicionales como CsCl, SrCl₂, CaCl₂ y BaCl₂. CsCl y SrCl₂ presentaron las reducciones más altas, sintetizándose finalmente un eutéctico de cinco componentes LiCl-NaCl-KCl-CsCl-SrCl₂ (proporción másica de 23.2:2.8:19.2:49.4:5.4) con un punto de fusión de 253 °C, ofreciendo buenas prestaciones a largo plazo superando los 700 °C. Por otro lado, el coste fue identificado como una desventaja debido a la presencia de CsCl y LiCl.

3.1.8 Mejora de las propiedades termofísicas de sales fundidas con la adición de nanofluidos

La adición de nanofluidos a las sales fundidas representa una técnica que mejora las prestaciones de los sistemas de almacenamiento, siendo estos nanofluidos Al₂O₃, SiO₂ y CuO, añadidos en pequeñas concentraciones que sin embargo provocan un gran impacto en sus propiedades térmicas. Shin y Banerjee [66] añadieron SiO₂ en una concentración del 1% en peso a una mezcla eutéctica de sales compuesta de BaCl₂, NaCl, CaCl₂ y LiCl (BaNaCaLi-Cl, de proporción másica 34.6:12.5:40.0:12.9), lo que se tradujo en un aumento del 14.5% en el C_p. Con una adición del 1.5% de SiO₂ en la misma mezcla eutéctica, la misma mezcla experimentó una mejora del 118-124% [67].

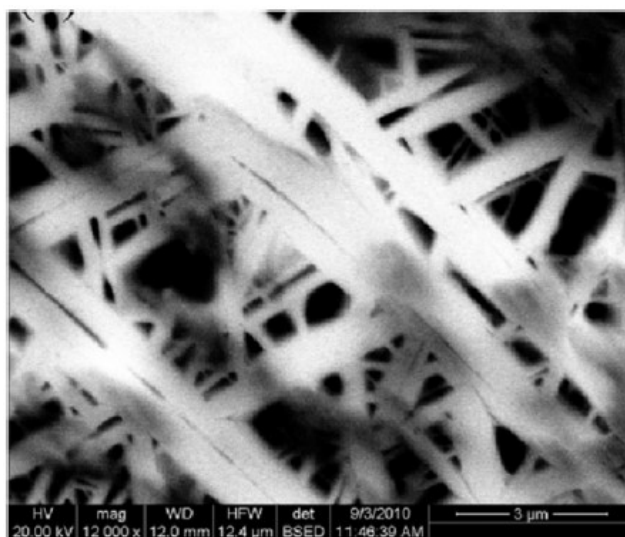


Figura 41: Imagen a microscopio de eutéctico LiK-CO₃ con nanopartículas dispersas, formando una subestructura similar a un tejido [49]

Shin y Banerjee [67] mostraron que el aumento del calor específico no era necesariamente proporcional a la masa de nanofluido adicionada. En muestras de eutéctico LiK-CO_3 con partículas dispersas de SiO_2 (de 2 a 20 nm), observaron un patrón a la hora de conformarse las estructuras moleculares en la sal que se asemejaba a un tejido. Los autores justificaron la mejora de las propiedades termofísicas mediante la formación de estas estructuras, debidas a la nucleación llevada a cabo por las nanopartículas aportadas.

3.2 Termoclino (sensible)

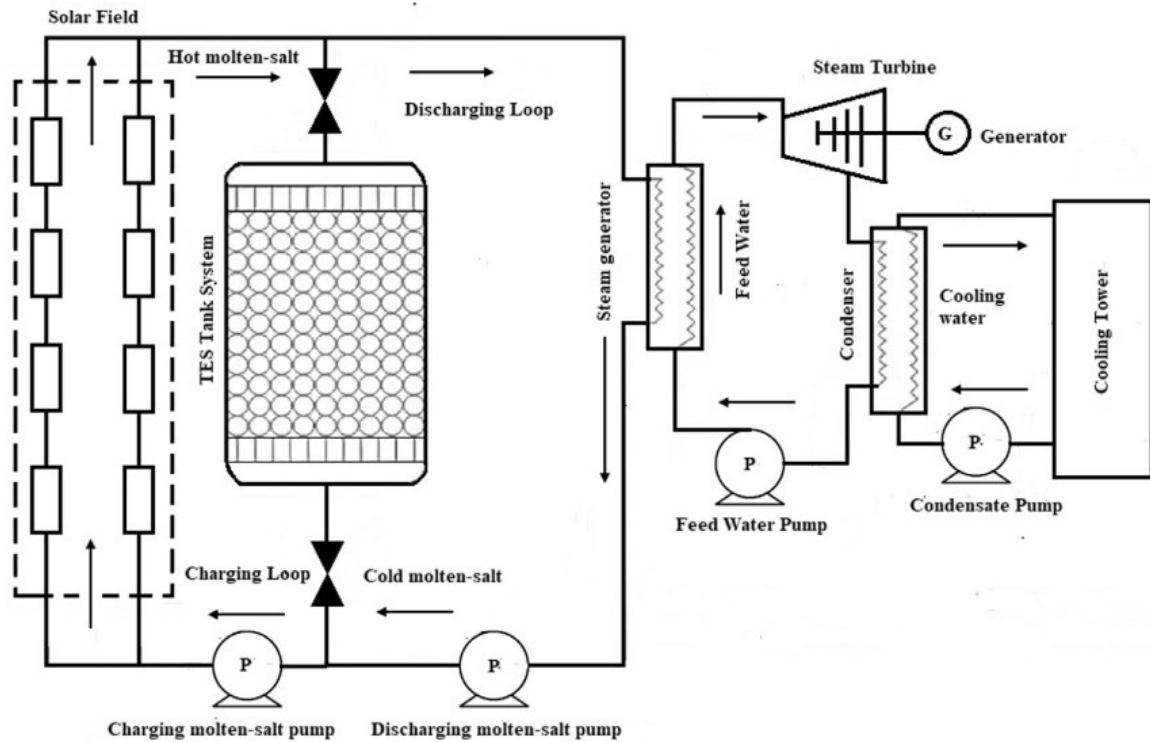


Figura 42: Planta CSP equipada con un sistema de almacenamiento termoclino [68]

Los sistemas de almacenamiento que recurren a los sólidos particulados presentan una configuración indirecta de un único tanque. En el interior de dicho tanque se depositan partículas de sólidos, entrando el HTF en contacto con estas partículas e intercambiando calor conforme se desplaza por los intersticios en los procesos de carga y descarga. Se han investigado como sólidos particulados hormigones y rocas naturales, además de desechos sólidos procedentes de la industria del acero y la minería [69] [70] [71]. La disponibilidad y el bajo coste que presentan estos materiales se traducen en una reducción sensible de los costes asociados al sistema de almacenamiento, y por ello, a los costes relativos a las plantas CSP y al resto de la generación renovable [72]. Respecto al coste de almacenamiento en sales fundidas, estos sistemas podrían suponer hasta un 33% de ahorro [73], prescindiendo además de la necesidad de disponer de un intercambiador de calor y de los problemas ligados a la solidificación de las sales.

El funcionamiento de estos sistemas se basa en el gradiente térmico que se da en el interior del tanque debido a la convección interior, con una zona caliente (superior) separada de otra fría (inferior) mediante una región denominada como termoclina. Durante el proceso de carga, el HTF entra en el tanque desde la parte superior, intercambiando calor con el material sólido, acumulando éste potencia calorífica. En el proceso de descarga, el fluido asciende desde la parte inferior del tanque. El descenso de temperaturas a la salida ha de ser tenido en cuenta, Mertens et al. [74] incidieron en la necesidad de hallar la temperatura de saturación ligada a la presión deslizante de funcionamiento de la turbina, puesto que dicha temperatura podría provocar que los álabes resultaran dañados debido a la presencia de humedad en el vapor. El tiempo que toma transferir calor y la eficiencia de este proceso son altamente dependientes de las propiedades presentes en el material sólido. A la hora de diseñar un termoclino, conviene tomar en cuenta que la energía almacenada es proporcional a la densidad y el calor específico del material; un incremento de la conductividad térmica vería elevada la velocidad con que

se daría el proceso. Se ha reportado que un termoclino compuesto de acero, ofrece mayor capacidad y ratio de transmisión que las rocas convencionales o el aluminio [75].

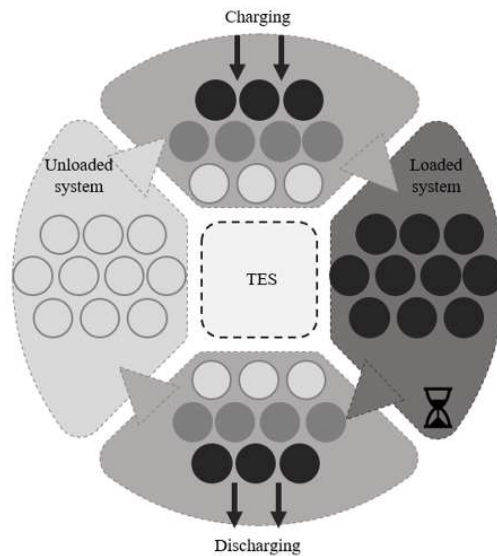


Figura 43: Descripción de la operación en el interior de la termoclina [76]

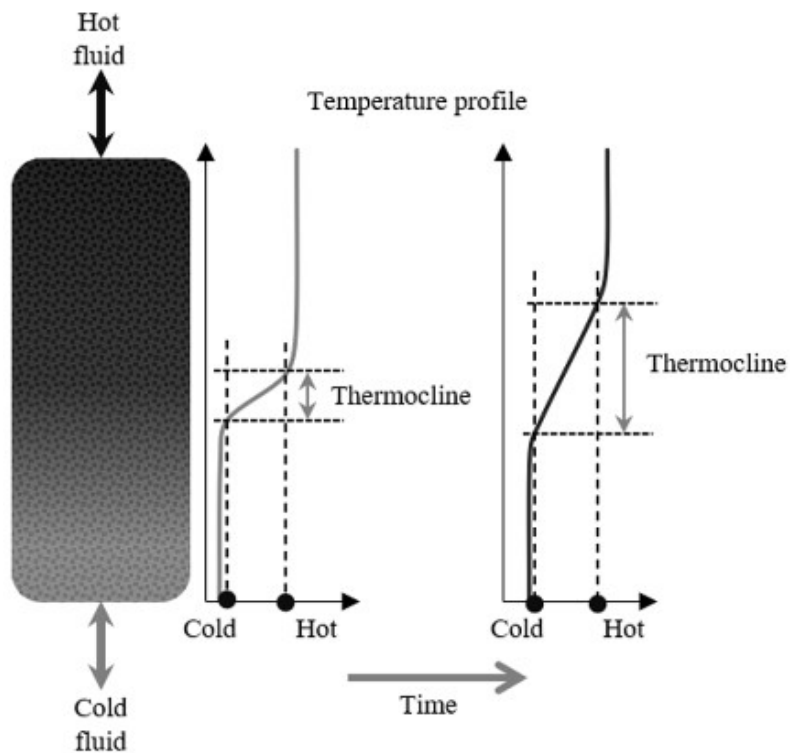


Figura 44: Gradiente de temperaturas en el interior del tanque [76]

En el proceso de descarga, el fluido asciende desde la parte inferior del tanque. El descenso de temperaturas a la salida ha de ser tenido en cuenta. Mertens et al. [74] incidieron en la necesidad de hallar la temperatura de saturación ligada a la presión deslizante de funcionamiento de la turbina, puesto que dicha temperatura podría provocar que los álabes resultaran dañados debido a la presencia de humedad en el vapor.

Las paredes del tanque generalmente suelen estar compuestas de varias capas de hormigón, material que ofrece

buena estabilidad mecánica conteniendo al termoclino, además de aislamiento térmico del ambiente exterior [77]. El interior es tal diseñado de forma el HTF se distribuya adecuada y uniformemente a lo largo de todo el volumen, mejorando por ello la eficiencia general del sistema. Ortega Fernández et al. [78] demostraron que una geometría cilíndrica en el tanque optimizaba el proceso, siendo la cónica aquella que ofrece mejores prestaciones mecánicas a largo plazo.

Material	ρ [kg/m ³]	c_p [J/gK]	ρc_p [kJ/m ³ K]	k [W/mK]	Temperature range [°C]	Cost [€/t]
Alumina	3960	0.8	3168	18	<1773	5000
Cast iron	7200	0.56	4032	37.0	200–400	880 [45]
Cast steel	7800	0.6	4680	40.0	200–700	4430 [45]
Concrete	2750	0.916	2516	1.0	200–400	44
Castable ceramics	3500	0.866	3031	1.35	100–390	4500 [47]
Htun Concrete	2720	1.928	5244	2.465	–	–
BOF-Slag ^a	3972	0.91	3614	2.15	180–320	0
Magnetite	5155	0.85	4382	2.7	180–320	135
River rock	2835	1.04	2948	2.1	180–320	90
Quartzite	2570	1.185	3046	3.5	100–400	0.5 [48]
Cipolin	2800	1.136	3181	1.6	100–400	–
EAF Slag 1 ^b	3430	0.933	3200	1.43	100–1100	80 [49]
EAF Slag 2 ^b	3770	0.912	3374	1.41	100–1100	80 [49]
IFS ^c	2583	0.738	1906	–	100–1000	–
C Slag ^b	3610	0.975	3520	1.75	100–1000	–
S Slag ^b	4260	0.858	3655	1.736	100–1000	–

^aBasic Oxygen Furnace Slag.

^bElectric Arc Furnace Slag.

^cInduction Furnace Slag.

Tabla 6: Materiales candidatos a integrar un termoclino [68]

Comúnmente, los sólidos que integran un termoclino suelen ser hormigón y cerámicas fundidas, materiales que ofrecen buenas propiedades térmicas y mecánicas a un coste relativamente bajo [79] [80]. Agregados como óxido de acero y alúmina (Al₂O₃) incrementan la temperatura de operación por encima de los 600 °C [81]. El uso de distintos agregados en el hormigón como humo de sílice o plastificante ha probado aumentar el calor específico de 0.801 J/(g·K) a 1.492 J/(g·K) [82].

Material	ρ [kg/m ³]	c_p [J/gK]	ρc_p [kJ/m ³ K]	k [W/mK]	μ [Pa s]	Temperature range [°C]	Cost [€/t]
Air*	0.5	1.075	0.537	0.05	3.4·10 ⁻⁵	–	-/-
CO ₂ (P = 150 bar)	144.2	1.261	181.8	0.06699	3.952·10 ⁻⁵	> 550	1240
Water	990	4.180	4138	0.64	5.8·10 ⁻⁴	0–100	–
Therminol VP-1	904	2.075	1876	0.11	0.37·10 ⁻³	12–400	25000
Therminol 66	845	2.380	2011	0.10	5.7·10 ⁻⁴	0–345	–
Xceltherml 600	736	2.643	1586	0.13	0.55·10 ⁻³	–29–316	–
JaCCO	802	2.509	2012	0.11	1.73·10 ⁻³	3–210	835
Vegetable oils	–	–	–	0.13–0.14	1.2–3.5·10 ⁻³	–11–250	400–1200
Solar salt	1835	1.510	2771	0.52	1.8·10 ⁻³	220–600	2.6 [60]

*Properties at average operating temperature.

Tabla 7: Listado de fluidos HTF compatibles con el termoclino [68]

Es preciso asegurar la compatibilidad entre HTF y los sólidos particulados que componen el interior del termoclino. Magnitudes tales como el calor específico, la viscosidad, la densidad y la estabilidad térmica han de ser analizadas minuciosamente [83] para evaluar dicha compatibilidad. En algunas configuraciones el HTF procedente del campo solar circula directamente por el medio de almacenamiento, en otras el HTF del sistema se encuentra en lazo cerrado y puede ser distinto, requiriendo de un intercambiador de calor. Se han estudiado aceites térmicos como Therminol VP-1 y Therminol-66 en contacto con los sólidos particulados del sistema de almacenamiento, ofreciendo buenas prestaciones y resultados acordes a lo esperado [84] [85] [86]. También se ha estudiado la compatibilidad con otros tipos de aceites, como el de jatrofa [87] y otros vegetales [88] que, si bien presentaron una excelente compatibilidad, presentaban límites en la temperatura de operación considerablemente inferior a los 400 °C que pueden alcanzar los aceites térmicos.

3.3 Hormigón

El almacenamiento térmico en hormigón comenzó a considerarse una vez fue necesario adoptar una alternativa más económica a las sales fundidas. El hormigón es un material de bajo coste y de fácil obtención cuya fabricación se rige por técnicas bien conocidas en la industria. Su resistencia mecánica, así como sus propiedades térmicas, pueden ser mejoradas en función de los agregados que se incorporen a la mezcla, lo cual abre todo un abanico de posibilidades en las soluciones de almacenamiento. Asimismo, su impacto medioambiental ha demostrado ser menor respecto al producido por sistemas de almacenamiento fundamentados en PCMs y sales [89]. Otra ventaja respecto a estas últimas es que los sistemas fundamentados en hormigón permiten en cualquier caso prescindir de un intercambiador de HTF/sales y bombas, reduciendo el tamaño del sistema.

Existen precedentes de estudios relativos a la viabilidad del hormigón como medio de almacenamiento [90] [91], enfocados a parametrizar las propiedades termofísicas de distintas mezclas para aumentar la capacidad de almacenamiento o diseñar las tuberías de metal que compondrían el sistema.

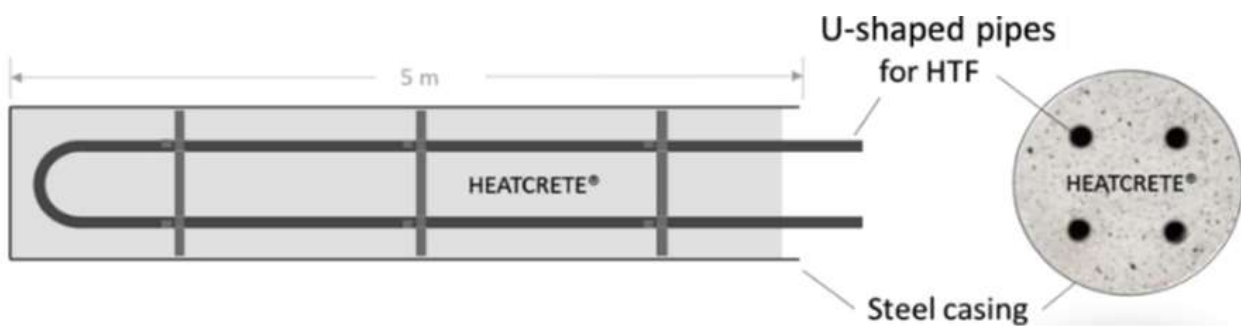


Figura 45: Diseño del elemento térmico que integró el módulo de almacenamiento en hormigón de HEATCRETE® para una planta piloto [92]

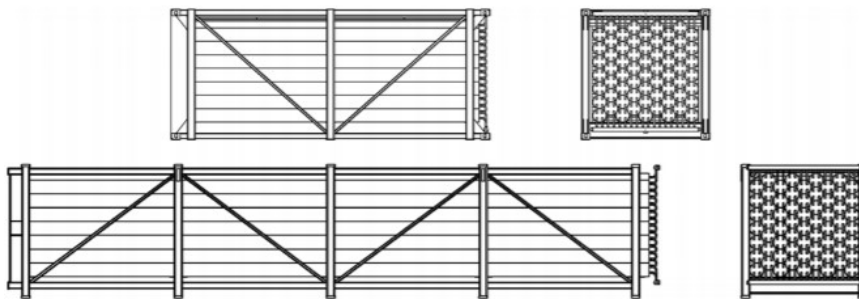


Figura 46: Baterías (20' arriba y 40' abajo) compuestas de 63 elementos dispuestos en serie y en paralelo [92]

Hoivik et al. [92] analizaron el desempeño a largo plazo de un sistema almacenamiento compuesto de módulos de un nuevo hormigón (HEATCRETE® vp1) con huecos en los que encajaban tuberías de acero por las que circuló HTF, en los procesos de carga y descarga. La disposición de estos elementos cilíndricos envueltos en una fina carcasa de acero (0.4 mm), en serie y en paralelo, conformó los módulos que integraron lo que se denominó como batería térmica. La configuración de estos elementos provocó que el HTF fluyera a través de dos tubos paralelos en forma de U, con una pérdida de temperatura comprendida entre los 3.0-10 °C en la carga/descarga. Esta pérdida tan baja se tradujo en una variación mínima de las propiedades termomecánicas en la dirección axial de los elementos, siendo más acusada en la dirección radial.



Figura 47: Sistema de almacenamiento de 280 MWh compuesto de módulos de hormigón aislados [92]



Figura 48: Prototipo de módulo (sin aislamiento) desarrollado por Laing et al. [93]

Otro prototipo de módulo de hormigón fue previamente estudiado por Laing et al. [93], consistiendo dicho prototipo en un gran bloque de hormigón de 9 m x 1.70 m x 1.30 m. No obstante, la configuración de baterías de elementos cilíndricos presenta menor tamaño general del sistema y menores pérdidas térmicas, además de mayor densidad energética. Hoivik et al. [92] comparó ambos sistemas para un almacenamiento de 1.55 GW, quedando los resultados recogidos en la siguiente tabla:

Design capacity	Basic module dimension	Number of modules	TES Footprint	TES Volume	System energy density	
					[kWh/m ³]	[kWh/m ²]
1550 MWh _{th}	[m]		[m ²]	[m ³]		
Concrete Blocks	2.6 × 4.0 × 18	125	15 000	90 000	17.2	103.3
40' modules w/72 elements	2.4 × 2.4 × 12	600	4 250	63 750	24.3	364.7

Tabla 8: Comparación entre ambas configuraciones [92]

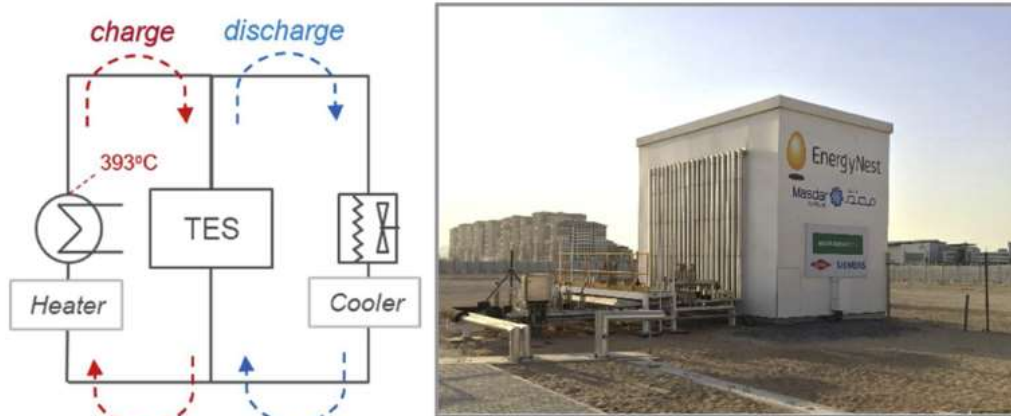


Figura 49: Diagrama del prototipo de sistema de almacenamiento dispuesto por EnergyNEST, en donde se simuló la acción del sol mediante un horno eléctrico. Capacidad de almacenamiento: $2 \times 500 \text{ kWh}$ [92]

Por tiempo de dos años, se dispuso de una planta piloto en el Masdar Institute Solar Platform (MISP) [94]. En esta planta, el HTF consistía en Dowtherm-A, que fue calentado hasta los 393 °C en un horno eléctrico simulando las condiciones generales de una planta CSP. Los módulos de almacenamiento fueron aislados con lana mineral en las paredes, así como en la parte superior, antes de añadir un revestimiento de acero en las paredes previo a la estructura. El sistema trabajó por unas 6000 h, en un total de de 279 ciclos de carga/descarga que mostraron estabilidad y unos resultados que se ajustaron a las simulaciones llevadas a cabo. El sistema no mostró ningún cambio reseñable en su desempeño a la finalización de la experiencia, sin microroturas o esconchado en el hormigón; tampoco separaciones entre el hormigón y las tuberías de acero dispuestas en su interior, por lo que la operación a gran escala y a largo plazo del hormigón como medio de almacenamiento quedó probada.

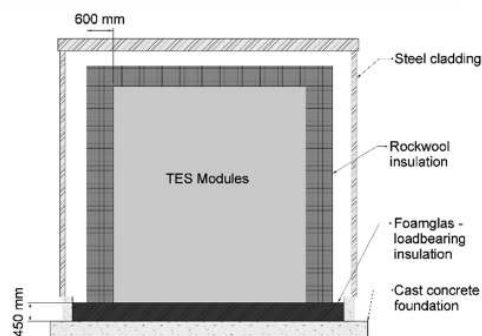


Figura 50: Construcción de los módulos de almacenamiento [92]



Figura 51: Elementos de hormigón extraídos de la batería térmica al final de la experiencia sin mostrar roturas o degradación [92]

3.3.1 Análisis experimental de la conductividad térmica en hormigón según agregados

Dado el potencial que representa el hormigón como sistemas de almacenamiento, T. Lucio-Martin et al. [95] realizaron un análisis experimental sobre distintos tipos de hormigón en los que se agregaban distintos compuestos. El objeto de la experiencia fue estudiar la incidencia de estos agregados sobre el valor de la conductividad térmica.

Type	Rock or concrete	Thermal conductivity [W/(m·K)]	CTE $\times 10^6$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
Siliceous	Rock	1.8–3.9	9.3
	Concrete	2.4–3.6 [OPC]	11.4
Basalt	Rock	1.7	6.4
	Concrete	1–1.6 [OPC]	9.3
Calcareous	Rock	1.2–1.4	5.5
	Concrete	1.9–2.8 [OPC]	8.6

Tabla 9: Conductividad térmica y coeficiente térmico de expansión en rocas y cementos con diferentes agregados a temperatura ambiente [95]

Un total de cinco mezclas de cemento aluminoso con distintos tipos de agregados fueron analizadas, presentando la misma ratio de agua/cemento y volumen agregado. Se usó cemento aluminoso debido a sus propiedades refractarias además de por la buena respuesta que ofrece a altas temperaturas y a ciclos de calentamiento. Los distintos agregados pueden consultarse en la siguiente tabla:

kg/m ³	1-C	2-B	3-B-C-S	4-CAL	5-S
Cement CAC	600	600	600	600	600
Water	258	258	258	258	258
Aggr. 1 - Basalt 0-6 mm	0	1568.5	691	0	0
Aggr. 2 - CAT 0.25-4 mm	1736.5	0	745	0	0
Aggr. 3 - Slag 0.25-2 mm	0	0	133	0	0
Aggr. 4 - Slag 3-7 mm	0	0	141	0	0
Aggr. 5 - Calcareous 0-6 mm	0	0	0	1456.4	0
Aggr. 6 - Siliceous 0-3 mm	0	0	0	0	1456.4
Polypropylene fibres	0	0	2	0	0
Plasticizer	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Water/cement (w/c)	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
Strength class	C70/ 85	C60/ 75	C45/ 55	C50/ 60	C40/ 50

Tabla 10: Mezclas usadas en el experimento [95]

Es interesante también, disponer de la evolución de la conductividad térmica y el calor específico con la temperatura en los principales agregados utilizados en la industria.

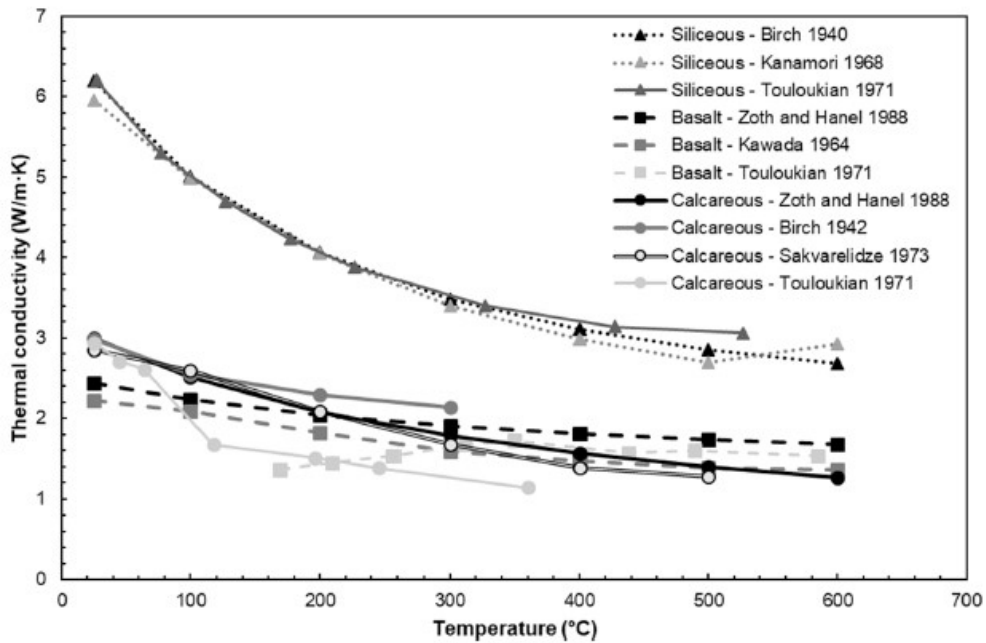


Figura 52: Evolución de la conductividad térmica con la temperatura en diferentes agregados [95]

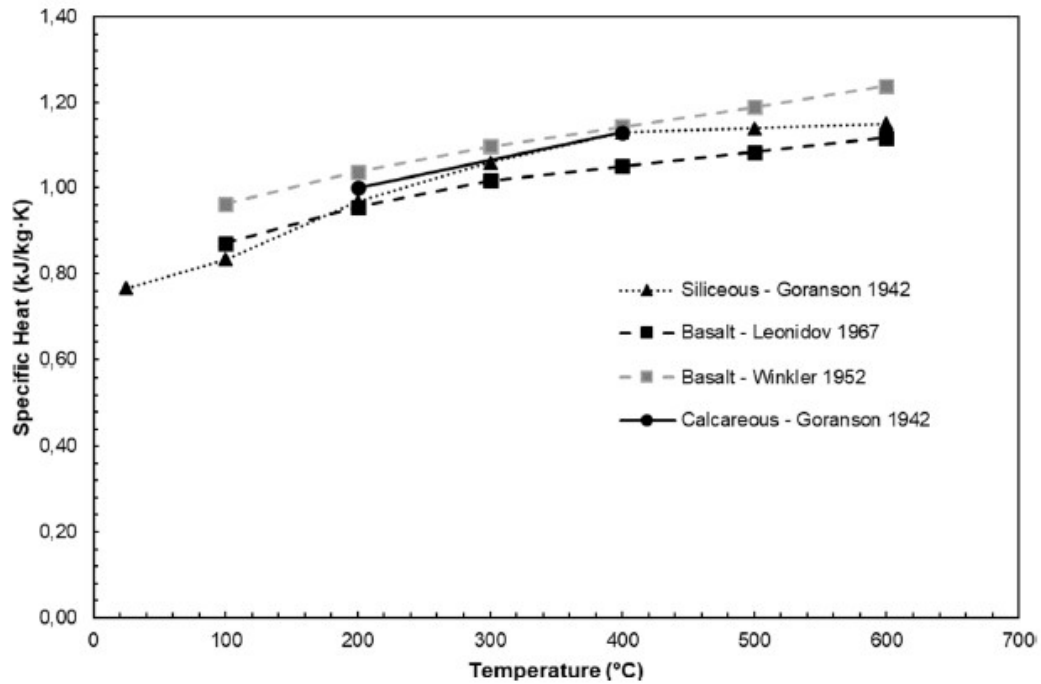


Figura 53: Evolución del calor específico con la temperatura en diferentes agregados [95]

Preparación

Se produjo un lote de cada composición de hormigón siguiéndose los siguientes pasos:

- 1) Mezclando materiales sólidos, agregados y cemento durante 5 minutos.
- 2) Introduciendo agua en la mezcla con un plastificante previamente diluido durante 1 minuto.
- 3) Mezclando durante 3 minutos.
- 4) Introduciendo fibras de polipropileno durante 1 minuto para mezclar durante otro minuto.

Las mezclas fueron dispuestas y compactadas en moldes prismáticos de 40 x 40 x 160 mm³. Debido a que los agregados más grandes (7 mm) representó menos de un 1/5 del ancho de la muestra de hormigón, la homogeneidad del material estuvo asegurada. Luego de 24 h, las muestras fueron desmoldadas y dejadas en una cámara al 95% de humedad relativa a 20 °C hasta proseguir con las pruebas.

Metodología

Descripción del sistema de medida

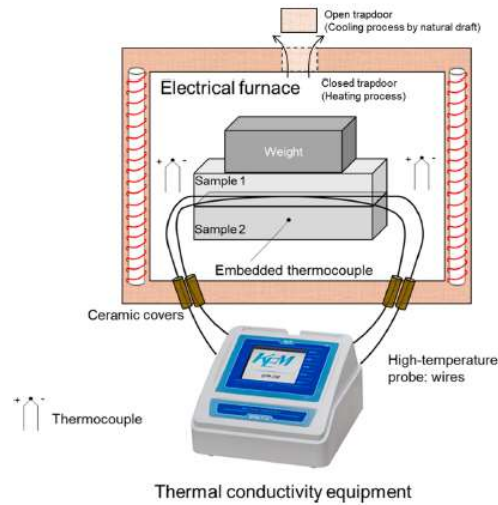


Figura 54: Disposición a seguir del equipamiento y los materiales [95]

El sistema de medida fue dispuesto tal y como se muestra en las Fig. 2 y 3. El horno eléctrico usado fue de *Eurotherm* con una potencia de 15 kW en un cámara MLR11 305/16, con una temperatura máxima alcanzable de 1100 °C. Para medir la conductividad, se recurrió a equipos de medida QTM-700 (con un error de ± 0.001 W/(m·K)), manufacturado por *Kyoto Electronics*. Su funcionamiento se sustenta en el método del cable caliente, midiendo el incremento de la temperatura asociado a la intensidad que recorre los cables, estando la sonda de conductividad térmica a alta temperatura localizada entre dos muestras de hormigón situadas en el interior del horno, como muestra la Fig. 3. Los cables, protegidos con un recubrimiento de cerámica en las inmediaciones de la puerta del horno, estaban conectados al equipo de medida exterior. Para controlar las mediciones, se dispuso un par termoelectrónico (K-type, con error de ± 0.1 °C) en el centro geométrico de la muestra. Otros dos sensores de temperatura fueron incrustados en el interior del horno en aras de cuantizar la evolución de la respuesta térmica mediante un registrador de datos Agilent 34970A.

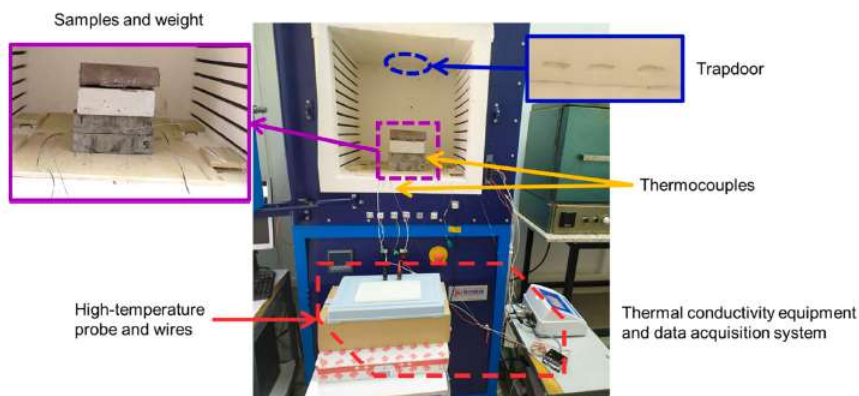


Figura 55: Disposición real del equipamiento y los materiales [95]

El equipo dispuso de dos sondas. Una para medir la temperatura ambiente y otra para medir temperaturas de hasta 1000 °C. La ausencia de métodos estandarizados de medida de temperaturas de hasta 600 °C hizo necesario diseñar un protocolo que tomara en cuenta los cambios fisicoquímicos que tomaron lugar en el interior del hormigón en los ciclos de calentamiento-enfriamiento para el par de muestras de 40 x 40 x 160 mm³.

Régimen térmico

Para evaluar la viabilidad del hormigón como sistema de almacenamiento térmico, es preciso estudiar la evolución de los parámetros térmicos a las temperaturas de operación, las cuales se ajustaron al rango de los 300-600 °C bajo el cual comúnmente trabajan los ciclos de sales de almacenamiento en plantas CSP. Por ello, la medición de la conductividad se dividió en tres etapas: secado, deshidratación y etapa de fatiga térmica.

En primer lugar, las muestras fueron secadas hasta los 105 °C por 72 h, tiempo que aseguró la pérdida de agua libre en muestras de idéntica geometría. A continuación, para el caso de las muestras con cemento aluminoso, se deshidrató la pasta de cemento en una etapa que fue de los 105 a los 300 °C. Por último, se estudió la fatiga térmica en ciclos de calentamiento-enfriamiento entre los 300 y 600 °C.

La conductividad térmica fue medida cada 100 °C, tomando como punto de partida la temperatura ambiente hasta alcanzar los 600 °C durante el primer proceso de calentamiento. En la primera etapa de enfriamiento, las muestras fueron llevadas a 300 °C usando el mismo intervalo de medida. Finalmente, las muestras fueron enfriadas hasta la temperatura ambiente, midiéndose la conductividad a 400, 200 y 25 °C.

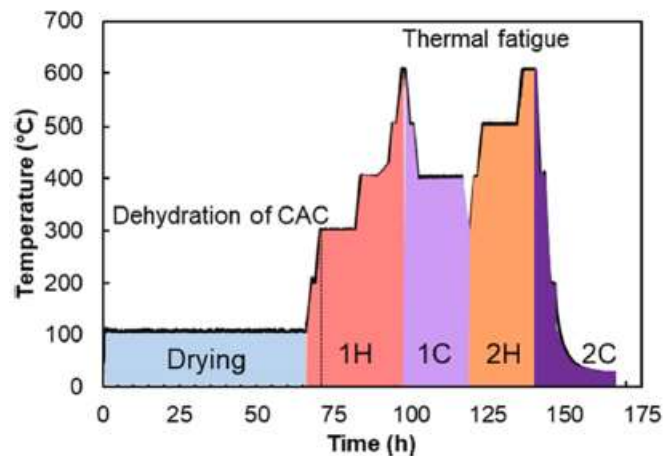


Figura 56: Ciclo térmico con las distintas etapas en distintos colores [95]

Se observa el ciclo térmico y las etapas seguidas en la Figura 52, constando de: proceso de secado (azul) y primer proceso de calentamiento hasta los 600 °C (1H), donde toma lugar la deshidratación (línea discontinua), seguido de la etapa de fatiga térmica con el primer proceso de enfriamiento hasta los 300 °C (1C). Un segundo calentamiento hasta los 600 °C se lleva a cabo (2H), para posteriormente dejarse enfriar hasta la temperatura ambiente (2C). La duración completa de la medida tomó 10 días.

Se midieron la conductividad térmica, la temperatura del horno y la temperatura en el centro de las muestras de hormigón.

Resultados y discusión

-Evolución de la conductividad térmica

Primer proceso de calentamiento

La Figura 53 muestra la evolución de la conductividad térmica medida en el primer proceso de calentamiento (1H), que fue de la temperatura ambiente a los 600 °C, para cada una de las muestras con sus correspondientes agregados.

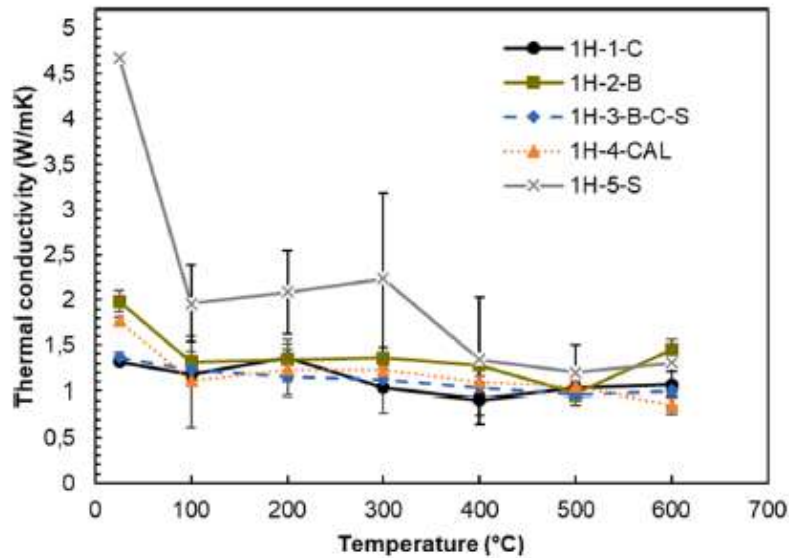


Figura 57: Evolución de la conductividad térmica para las mezclas [95]

Los resultados obtenidos muestran cómo la conductividad decrece con el aumento de la temperatura, esto es especialmente notable para la mezcla con sílice. La conductividad experimenta el mayor decrecimiento luego del proceso de secado a 105 °C durante 3 días. Esto es debido a que el aire (0.02551 W/(m·K)) sustituyendo al agua (0.607 W/(m·K)) en los poros del material, presentando menor conductividad. Adicionalmente, la temperatura provoca brechas de aire y micro cracking en el interior del material.

Para cuando las muestras fueron calentadas a un máximo de 600 °C, los cementos aluminosos experimentaron una disminución de la conductividad debida a la deshidratación de la pasta y a los cambios volumétricos que tomaron lugar dada la concentración del cemento y la expansión de los agregados. Los resultados prueban que la respuesta térmica del hormigón está influenciada por la respuesta de los agregados y el diseño de mezcla. El mayor decrecimiento de la conductividad se dio en la mezcla de sílice (5-S) cuando fue calentada a 100 °C, alcanzando valores cercanos a los 2 W/(m·K) en un descenso lineal, lo cual revela la importancia que tiene el conceder tiempo suficiente para que se den la homogenización de la temperatura y los cambios fisicoquímicos pertinentes en la muestra completa. El hormigón con agregados calcáreos (4-CAL) también experimentó un decrecimiento significativo al llegar a los 100 °C. Otros agregados más estables como el basalto (2-B) experimentaron la caída más baja en el valor de la conductividad cerca de los 100 °C para luego mantener un valor casi constante a lo largo de la experiencia.

La tendencia al decrecimiento en la conductividad térmica es consistente con otros experimentos llevados a cabo [96] [97] [98] [99], destacando el efecto de los agregados y el grado de saturación del hormigón. En este experimento, la mezcla con silicatos (5-S) experimentó la mayor dispersión, aunque fue probado que debido a la sonda. Otros estudios reportan un incremento en el valor de la conductividad al añadir grafito [100]. A continuación, se muestra la variación de la conductividad térmica en este experimento en comparación a otros estudios.

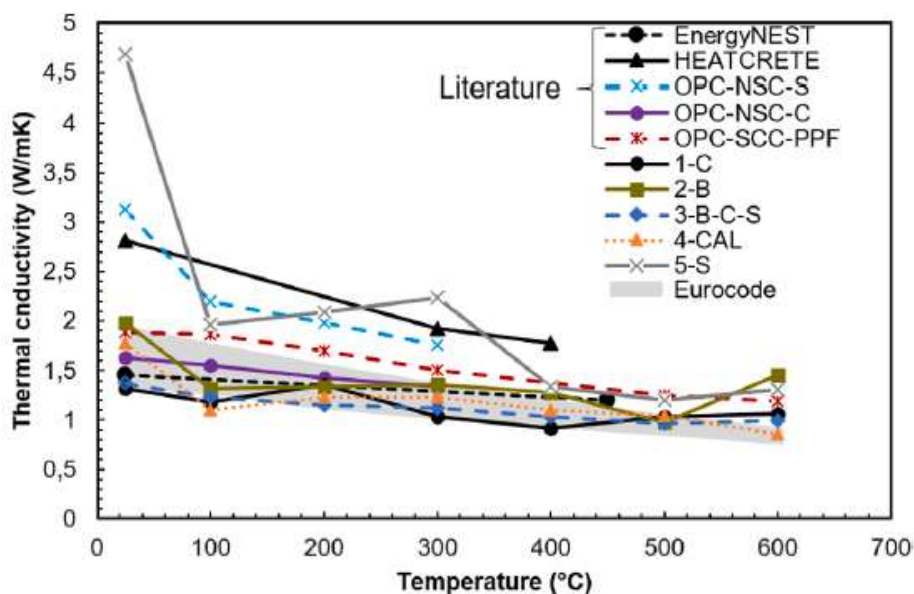


Figura 58: Conductividad térmica de los distintos hormigones relativos a la experiencia y otros ya estudiados [95]

Los proyectos HEATCRETE [101] y EnergyNEST [102], previamente detallado en este trabajo, incidieron en la evolución de la conductividad térmica por su trascendencia en el valor del coeficiente térmico de expansión (edificación). En ambas experiencias, el tipo de cemento y sus agregados no fueron especificados por sus responsables. Para el caso de HEATCRETE®, la conductividad fue medida luego de una exposición a 430 °C por 100 h, obteniéndose valores de entre 1.92-1.78 W/(m·K) a 300 y 400 °C, respectivamente; en EnergyNEST, la medición se hizo luego de un proceso simultáneo de secado y deshidratación a 400 °C, obteniéndose 1.2 W/(m·K) a 450 °C. Otros estudios representados son: a) dos hormigones de tipo NSC (Normal Strength Concretes) con cemento OPC y agregados de sílice y calcáreos, denominados respectivamente como OPC-NSC-S y OPC-NSC-C [103] y b) hormigón de tipo SCC (Self-Compacting Concrete) con fibras de polipropileno (OPC-SCC-PPF) [104]. La franja representada como Eurocode alude a los límites dados en Eurocode 2 [105], los cuales representan ensayos en condiciones de incendio siendo una de las fuentes más relevantes en lo que a estudios sobre conductividad térmica respecta.

Recapitulando, las mezclas 1-3 analizadas en la experiencia pueden rendir hasta los 600 °C sin experimentar variaciones acusadas de la conductividad térmica entre los 300-600 °C. Su respuesta térmica es casi constante bajo condiciones cíclicas de operación. Por otra parte, las mezclas que contienen agregados calcáreos y sílices, experimentan las mayores disminuciones en el valor de la conductividad (-30% para 4-CAL y -40% para 5-S) para temperaturas por encima de los 300 °C. Los resultados obtenidos para este ensayo muestran la nula idoneidad de estos hormigones en aplicaciones en las que el coeficiente de expansión térmica es un factor a tener en cuenta bajo condiciones de operación de hasta 600 °C.

Análisis de incertidumbre

Material	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
1-C	1.18 ± 0.20	1.35 ± 0.26	1.03 ± 0.17	0.92 ± 0.07	1.03 ± 0.22	1.06 ± 0.24
2-B	1.32 ± 0.52	1.34 ± 0.61	1.36 ± 0.32	1.28 ± 0.64	0.97 ± 0.16	1.45 ± 0.77
3-B-C-S	1.23 ± 0.47	1.15 ± 0.33	1.12 ± 0.24	1.04 ± 0.15	0.96 ± 0.11	0.99 ± 0.14
4-CAL	1.11 ± 0.28	1.23 ± 0.24	1.23 ± 0.13	1.09 ± 0.12	1.04 ± 0.10	0.86 ± 0.10
5-S	1.96 ± 0.45	2.08 ± 0.95	2.23 ± 0.68	1.34 ± 0.30	1.2 ± 0.10	1.30 ± 0.11

Tabla 11: Valores medios de conductividad térmica e incertidumbre para el primer proceso de calentamiento hasta los 600 °C [95]

La Tabla 11 muestra los valores medios medidos de conductividad térmica con sus respectivos rangos de incertidumbre para el primer proceso de calentamiento. El ensayo sobre el hormigón 5-S arrojó la mayor variación en la conductividad. Esto pudo deberse a la aparición de huecos de aire debido a las microrroturas que tomaron lugar en el material, afectando negativamente a la medición de la sonda. En cualquier caso, un estudio

previo mostró que las mezclas con sílice perdieron mayor masa durante el proceso de secado debido a la evaporación de agua, indicando que el alto valor de la conductividad térmica a temperatura ambiente estaba debido a la mayor presencia de humedad en su composición (Lucio-Martin *et al.*, 2019). La humedad pudo haber alterado los cables del ensayo y, por dicha razón, las medidas comprendidas entre los 100-600 °C mostraron la mayor variación en las sucesivas medidas.

Efecto de los agregados

Respecto a los agregados, es importante tener en cuenta no solo su efecto sobre la conductividad sino también sobre la expansión térmica. Aquellos agregados que presentan una mayor expansión inducen mayor riesgo de microrrotura. La relación $\Delta L/L_0$ experimentada hasta los 600 °C varía entre 0.5-1.5% según el tipo de agregado [97]. Las roturas se originan a partir de los 100 °C y con el aumento de la temperatura también lo hace la densidad de roturas [106]. La apariencia que muestran las roturas implica la creación de huecos en el interior del material, lo que implica la adición de una resistencia térmica extra en el sistema. En condiciones secas, dichos intersticios contienen aire (transferencia convectiva), cuya conductividad térmica difiere del medio sólido (transferencia conductiva) en varios órdenes de magnitud.

Los silicatos agregados mejoran la conducción, pero también aumentan la expansión, por ello son más proclives a la rotura bajo condiciones concretas. En esta experiencia, la mezcla 5-S sufrió un descenso acusado en el valor de la conductividad térmica entre los 300-400 °C, alcanzando valores similares al de composiciones con mayor estabilidad térmica y menor transferencia de calor por conducción debida a agregados. Por otra parte, la conductividad no sólo se ve afectada por la generación de huecos de aire, también lo hace por cambios en la estructura molecular cristalina de los agregados [107]

Efecto de la velocidad de calentamiento

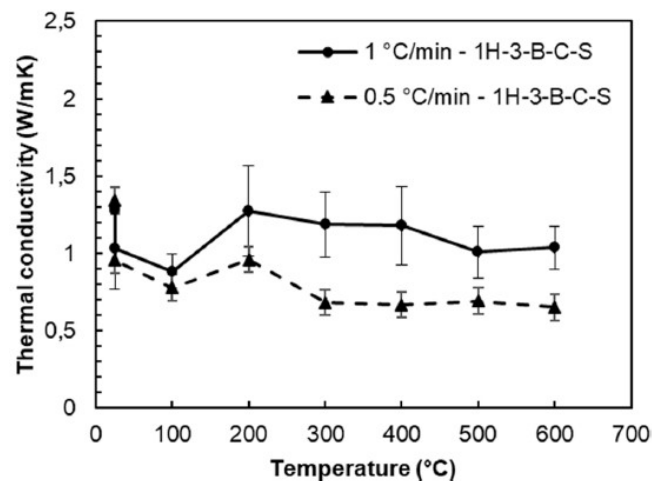


Figura 59: Evolución de la conductividad térmica hasta los 600 °C para la mezcla 3-B-C-S con diferentes velocidades de calentamiento [95]

Adicionalmente, se midió la respuesta que ofrecía la conductividad de la mezcla 3-B-C-S según la velocidad a la que ésta se calentaba, teniéndose 0.5 y 1 °C/min. En ambas ratios, la conductividad presentó la misma tendencia: 1) decrecimiento al calentar la muestra hasta los 100 °C, 2) ligero incremento a 200 °C, 3) decrecimiento a 300 °C, 4) ligero decrecimiento (valor casi constante) al alcanzar los 600 °C. Como conclusión, la velocidad de calentamiento influye en el valor de la conductividad, pero la tendencia de estas variaciones se mantiene independientemente de la ratio. Para este estudio, se fijó una velocidad de 1 °C/min, debido a su común uso.

Efecto del calentamiento en ciclos de fatiga térmica (300-600 °C)

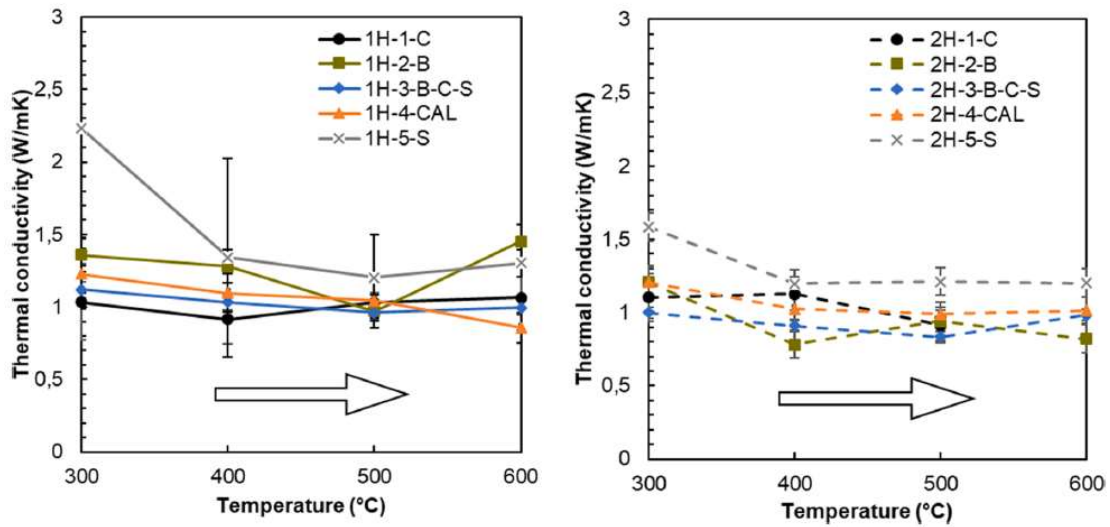


Figura 60: Evolución de la conductividad térmica en procesos de calentamiento de 300 a 600 °C para mezclas de cemento aluminoso [95]

La Figura 56 muestra la evolución de la conductividad durante dos procesos de calentamiento en todas las mezclas.

Las muestras siguen el mismo patrón durante el primer calentamiento (1H) y el segundo (2H). En el segundo proceso, la conductividad decrece hasta alcanzar el mismo valor obtenido a 600 °C durante el primer proceso. Las mezclas alcanzaron valores similares para los 600 °C en ambos procesos, pero la mezcla con agregado de sílice (5-S) decreció un 7% respecto a la conductividad térmica obtenida en el primer proceso. A pesar de la ligera diferencia, las mediciones experimentales muestran tendencias similares y estabilidad durante los ciclos de calentamiento.

Experimentalmente, se demuestra una pequeña degradación de la conductividad térmica que tiende a estabilizarse, aunque su comportamiento a largo plazo no queda cubierto en esta experiencia puesto que a partir del tercer ciclo de calentamiento no es viable la reproducción en el laboratorio (dada la degradación de los cables de las sondas de alta temperatura).

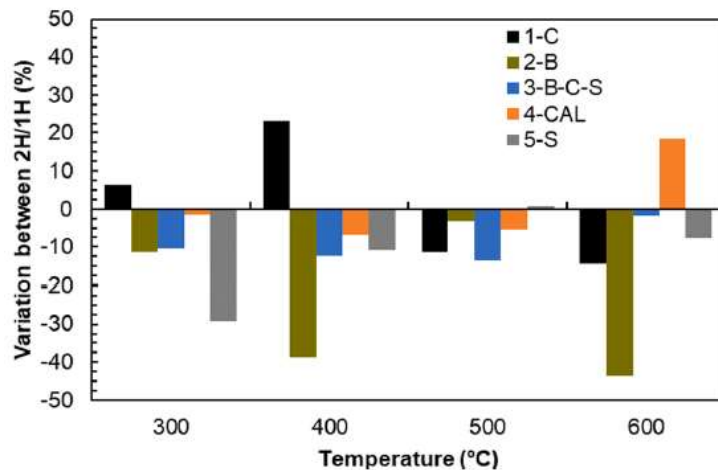


Figura 61: Porcentaje de variación entre sendos procesos de calentamiento [95]

Las variaciones entre sendos procesos de calentamiento quedan recogidas en la Ilustración 41 en %. Existe una estabilización entre los 400-500 °C con una variación menor al 10% en todos los casos exceptuando la composición que incluye basalto. Cuando la temperatura alcanza los 600 °C, la mezcla calcárea experimenta una variación significativa de casi el 20%, mientras que el resto de mezclas permanecen con cambios alrededor del 10%.

Efecto del enfriamiento en ciclos de fatiga térmica (600-300 °C)

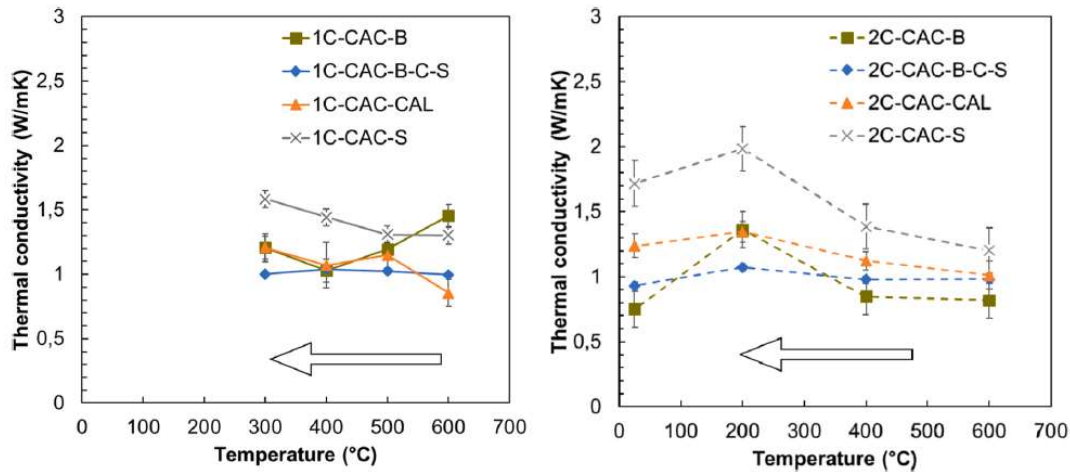


Figura 62: Evolución de la conductividad térmica en procesos de enfriamiento de 600 a 300 °C (1C) y de 600 a 25 °C (2C) para mezclas de cemento aluminoso [95]

La Figura 58 muestra la evolución de la conductividad térmica durante dos procesos distintos de enfriamiento. Para mezclas ternarias, la conductividad pudo asumirse constante durante los test de fatiga entre los 300 y 600 °C. A pesar de disponer de más agregados térmicamente estables, la mezcla de basalto (2-B) mostró valores dispersos debido al daño en los cables por la exposición a altas temperaturas durante las mediciones. La mezcla con agregados calcáreos (4-CAL) mostró la mayor variabilidad de la conductividad térmica. Cuando la temperatura descendió hasta los 300 °C, hubo un ligero incremento de la conductividad, siendo más acusado en las mezclas 4-CAL (40%) y 5-S (22%). En el segundo proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente (2C), las mezclas calcáreas y de sílice recuperaron en torno a un 15 y 30% del valor correspondiente de la conductividad térmica a 600 °C, mientras que la mezcla con basalto experimentó un descenso del 8%. La mezcla ternaria mostró valores casi constantes. Algunos estudios han reportado un valor casi constante de la conductividad térmica en distintos hormigones durante el proceso de enfriamiento [108] [104].

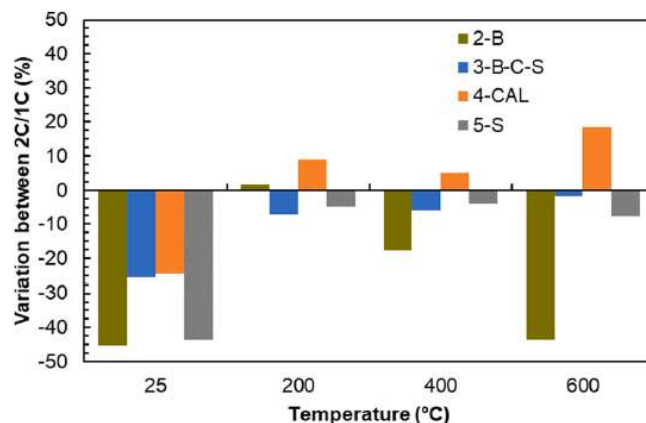


Figura 63: Porcentaje de variación entre los dos procesos de enfriamiento [95]

La Ilustración 43 muestra la variación porcentual entre los dos procesos de enfriamiento aludidos. La variación más significativa se dio a temperatura ambiente, antes y después del proceso, variando entre un 25 y 45% para las mezclas. Para temperaturas comprendidas entre los 200 y 400 °C, las variaciones estuvieron por debajo del 8% en las mezclas a excepción de aquellas que contenían basalto en su composición.

Conclusiones de la experiencia

En este ensayo, se midió la evolución de la conductividad térmica de distintas composiciones de hormigón expuestas a temperaturas de hasta 600 °C en sucesivos ciclos de calentamiento-enfriamiento. Particularmente, se analizó en detalle el efecto provocado por los agregados, la velocidad de calentamiento y la fatiga térmica bajo temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C. A partir de los resultados experimentales, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

-La conductividad térmica del hormigón a altas temperaturas depende de la mezcla y de los agregados. A temperatura ambiente, la conductividad oscila entre 1.2 y 2 W/(m·K) para la mayoría de hormigones estudiados. Usar agregados de sílice mejora la conductividad térmica hasta alcanzar valores cercanos a 5 W/(m·K).

-En todas las mezclas, la mayor pérdida de conductividad se da en la etapa de secado debido a la eliminación de agua libre. Cuando se alcanzan temperaturas de 600 °C, las mezclas con sílice experimentan el mayor descenso en el valor de la conductividad, mientras que aquellas que fueron ternarias y con agregados de CAT mostraron un comportamiento más estable.

-En el primer enfriamiento a 300 °C, la conductividad térmica de la mayoría de mezclas no varía significativamente, aunque en aquellas que contienen sílice y calcáreos recuperaron en torno a un 20 y 40% del valor correspondiente a 600 °C. En el segundo calentamiento, la conductividad térmica alcanza de nuevo los valores previos a las temperaturas equivalentes. El último proceso de enfriamiento a 200 °C provocó una recuperación en las mezclas contenedoras de silicatos, calcáreos y basalto en sus agregados, mientras que las otras mezclas mantuvieron el mismo valor del parámetro.

3.4 Conclusiones sobre sistemas de almacenamiento de calor sensible

Se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de los sistemas de almacenamiento sensible incidiéndose en las dos aplicaciones de mayor madurez tecnológica: sales fundidas y hormigón. La revisión se ha realizado desde dos aspectos:

1) la descripción de la configuración presente en los sistemas de almacenamiento de calor sensible de altas temperaturas, distinguiéndose entre: a) ejemplos prácticos de centrales CSP que incorporan las configuraciones pertinentemente descritas, implicando elevada madurez tecnológica y aceptación comercial b) configuraciones presentes en modelos prototipos que no han operado a escala industrial y precisan de mayor experimentación a efectos de evaluar la madurez tecnológica.

2) el estudio experimental de las propiedades termofísicas de fluidos caloportadores (sales) y hormigón como medios potenciales de almacenamiento y su compatibilidad, si procede, con materiales que usualmente conforman dichos sistemas de almacenamiento en centrales CSP.

La síntesis de este punto arroja con claridad la posición de liderazgo que presentan las sales fundidas en configuración de doble tanque como medio de almacenamiento, habiendo comenzado a implantarse estos sistemas en la primera generación de plantas termosolares en la década de los ochenta hasta hoy. Pese a la alta implantación de esta configuración en la industria y su alto grado de madurez tecnológica, con soluciones comerciales fiables en cuanto a sales (HITEC, HITEC XL y Thermo-Solar) y materiales, la necesidad de abaratar los costes promueve el estudio experimental de nuevas mezclas de sales con aditivos químicos y/o nanofluidos que permitan ampliar los rangos de temperaturas operativas de trabajo.

Esto supone una importante reducción de los costes asociados al mantenimiento requerido para evitar la congelación de las sales en el interior de los tanques (con las sales y eutécticos de nitratos presentando puntos de congelación inferiores al resto). Además la operación a mayor temperatura permite el uso a ciclos termodinámicos supercríticos que aumentan el rendimiento de la instalación. Este aumento de la temperatura lleva asociados nuevos análisis y desarrollos de materiales constructivos. El posible uso como fluidos

caloportadores de mezclas de sales de cloruros, fluoruros y de carbonatos obliga a diseñar estrategias que mitiguen los efectos corrosivos y amplíen la durabilidad de los materiales contenedores, así como de las nuevas mezclas de sales.

Por otro lado, la consideración de materiales sólidos como termoclinos y hormigones en sistemas de almacenamiento térmico se presenta como una alternativa certera a la hora de abordar alternativas económicas y accesibles a las sales. Existiendo literatura científica amplia que profundiza en el estudio de estos materiales por su aplicación en otras áreas de la ingeniería como la edificación en hormigones, sus bondades como medio de almacenamiento han quedado expuestas, presentando excelentes propiedades termofísicas y mecánicas, con buenos índices de conductividad térmica y estabilidad a largo plazo luego de sometimiento a ciclos continuados de fatiga térmica.

El estudio en hormigones ha de ir dirigido, además de a la síntesis de nuevas mezclas para altas temperaturas con agregados específicos, al diseño geométrico de los módulos de almacenamiento en aras de mejorar los índices de transferencia de calor en los procesos de carga/descarga y reducir las variaciones volumétricas que toman lugar en el material. Una vez se siga profundizando en su estudio, será necesario llevar a cabo más proyectos pilotos, insuficientes a día de hoy, para probar su rendimiento en entornos operativos que eleven el grado de madurez tecnológica y desemboquen en su fabricación y distribución comercial.

En termoclinos, donde se dispone de proyectos y plantas piloto precedentes, los esfuerzos han de ir focalizados a evaluar la compatibilidad entre los sólidos particulados que lo integran y distintos HTFs, evitando recurrir al aire por sus malas propiedades caloportadoras. Por otra parte, es necesario incidir en la conformación geométrica de los lechos y de las partículas sólidas que lo integran para asegurar el aprovechamiento máximo de los valores de conductividad térmica que presentan estos materiales, aumentar la velocidad en que se dan carga y descarga y minimizar las pérdidas energéticas. Otra problemática que se aborda en el diseño reside en la reducción de la zona denominada como termoclina, lo que se traducirá en un aumento de la densidad energética de estos sistemas conforme se promueva su estudio.

Una posibilidad interesante, que se aborda en la actualidad y que verá favorecida su fiabilidad en cuanto a elección de medio de almacenamiento reside en la realización de estudios comparativos entre las distintas alternativas de almacenamiento térmico sensible mediante modelado. El estudio de las propiedades de futuras síntesis de sales y hormigones, unido al desarrollo de herramientas aplicadas de cálculo diferencial, posibilitarán un mejor discernimiento en cuanto a las opciones de almacenamiento a escala industrial, acorde a factores económicos y meteorológicos (para la generación en CSP).

15 mm y 25 mm. Para todos los casos, se midieron los tiempos de carga/descarga, la eficiencia del sistema y los factores de capacidad y utilización.

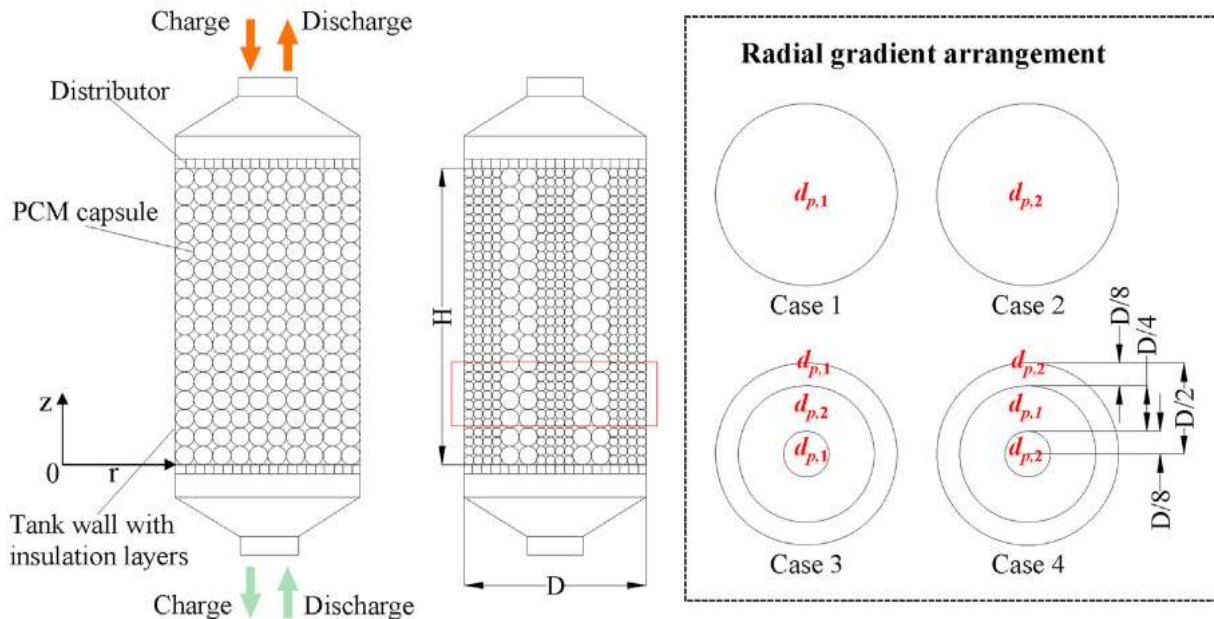


Figura 65: Representación esquemática del termoclino [111]

Parameter	Symbol	Value
LTES system		
Height of pack-bed	m	0.50
Diameter of pack-bed	m	0.30
Tank wall thickness	m	0.01
Insulation thickness	m	0.25
Phase Change Material ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$)		
Porosity	/	0.5
Density of PCM	kg/m^3	2310.0
PCM latent heat of fusion	kJ/kg	273.0
Melting temperature of PCM	$^\circ\text{C}$	395.1
Specific heat capacity for solid PCM	$\text{J/kg}\cdot\text{K}$	1540.0
Specific heat capacity for liquid PCM	$\text{J/kg}\cdot\text{K}$	1640.0
Thermal conductivity for solid PCM	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	1.69
Thermal conductivity for liquid PCM	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	1.60
Stainless steel and insulation layer		
Specific heat capacity for stainless steel	$\text{J/kg}\cdot\text{K}$	470
Thermal conductivity for stainless steel	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	35.0
Density for stainless steel	kg/m^3	7800
Specific heat capacity for insulation layer	$\text{J/kg}\cdot\text{K}$	960
Thermal conductivity for insulation layer	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	0.1
Density for insulation layer	kg/m^3	2000

Tabla 12: Parámetros del termoclino [111]

Performance parameter	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Charging/Discharging time (min)	85/70	104/84	100/75	101/84
Overall energy efficiency (%)	84.16	80.43	83.55	82.46
Capacity ratio (%)	86.32	81.29	85.21	82.58
Utilization ratio (%)	85.62	80.47	84.17	82.19

Tabla 13: Resultados de la experiencia en el termoclino [111]

Los resultados indicaron la necesidad de reducir el diámetro de las cápsulas para reducir la resistencia convectiva

entre éstas y el aire, para así reducir el tiempo requerido de fusión del PCM y aumentar la eficiencia del sistema.

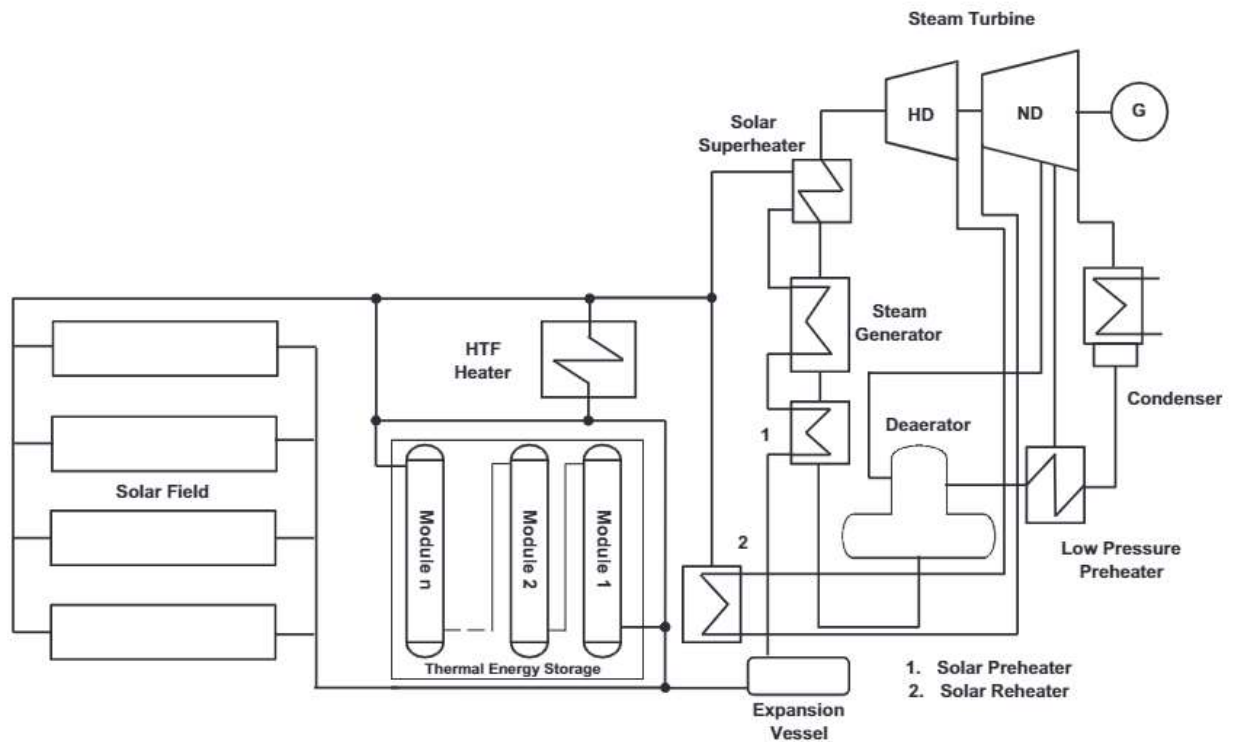


Figura 66: Esquema de planta CSP equipada con módulos de almacenamiento de PCMs [112]

Otra posibilidad de almacenamiento para centrales cilindroparabólicas fue explorada en un modelo que constó de múltiples módulos de distintos PCMs en cascada [113], ofreciendo una temperatura uniforme a la salida del sistema luego de un largo periodo de operatividad [114]. A modo de comparativa con sistemas de almacenamiento de sales fundidas en doble tanque, se halló que: 1) recurriendo a una menor cantidad de sales fundidas, los sistemas de almacenamiento en cascada presentaban la misma capacidad de almacenamiento, 2) los sistemas de almacenamiento en doble tanque requieren dos bombas extras, además de un sistema de calentamiento que mantenga las sales en estado líquido. Estas necesidades quedan eliminadas en los sistemas de almacenamiento en cascada.

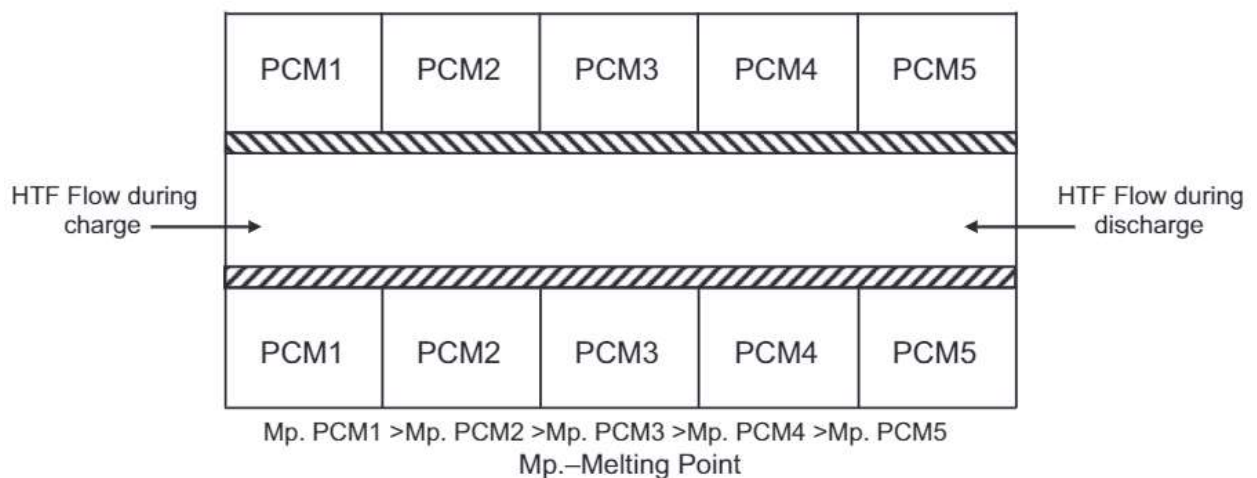


Figura 67: Intercambiador de calor de carcasa y tubo con distintos PCMs [112]

La posibilidad de contar con múltiples PCMs, con distintas temperaturas de fusión (carga) y solidificación

(descarga) cada uno, también ha sido explorada. Una técnica considerada es la de disponer un intercambiador de carcasa y tubo, en donde se localicen distintos PCMs [112], de tal forma que el descenso de la temperatura del HTF a lo largo del tubo no repercutiera en la eficiencia del sistema. El proceso de cesión de calor se daría de forma escalonada, con los PCMs localizados en orden decreciente atendiendo a su punto de fusión en el proceso de carga. Para el proceso de descarga, el HTF que fluiría en sentido inverso recibiría primero el calor latente del PCM con el punto de solidificación más bajo; recibéndolo en último lugar de aquel que contabilizara el más alto. Esta técnica fue estudiada por Farid y Kanzawa [115], quienes recurrieron a tres PCMs contenidos en cápsulas cilíndricas para intercambiar calor con aire, haciéndolo posteriormente Michels y Pitz-Paal [116] con tres PCMs y aceite térmico sintético en un intercambiador de carcasa y tubo. La experiencia devolvió resultados favorables, con gran parte de los materiales dispuestos experimentando cambios de fase.

Stage number	Phase change materials (melting temperature /°C)
$n = 3, 5$	MgCl ₂ /KCl/NaCl (380), KOH (360), KNO ₃ (335), KNO ₃ /KCl (320), NaNO ₃ (306)
$n = 3$	Paraffin waxes (20–80)
$n = 5$	LiF/CaF ₂ (767), LiF/MgF ₂ (735), NA(700), NA(650), NA(600)
$n = 3$	NaOH/NaCl (370), KCl/MnCl ₂ /NaCl (350), NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (318)
$n = 1,3$	RT31 (31), RT50 (50), RT82 (82), RT55 (55)
$n = 2,3$	CaCl ₂ ·6H ₂ O (29), paraffin C18 (27.5), RT25 (26.6)
$n = 2$	CaCl ₂ ·6H ₂ O (29), RT25 (26.6)
$n = 3$	Paraffin blends (7, 9, 11)
$n = 3$	K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (710), Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (550), Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (397)
$n = 1-3$	Paraffins (43, 51, 61)
$n = 1, 2$	LiF/CaF ₂ (767), K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (710), LiF/MgF ₂ (746)
$n = 2$	Hydroquinone, D-mannitol (150–200)
$n = 1, 3, 5$	NA (375), NA (360), NA (340), NA (320), NA (305)

Tabla 14: Listado de PCMs dispuestos múltiplemente en aplicaciones de bajas y altas temperaturas con sus respectivas temperaturas de fusión [117]

Es importante escoger adecuadamente los materiales que conformarán las cápsulas alojadas en la carcasa atendiendo a los puntos de fusión. Fang y Chen [118] llevaron a cabo un estudio para examinar el efecto ligado a distintas combinaciones de PCMs en el proceso de intercambio de calor. Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados pudieron ser extrapoladas a modelos con cinco o más PCMs, teniéndose que mayores cantidades de fusión, y por tanto de almacenamiento energético, se daban a mayores diferencias entre los puntos de fusión de los materiales; habiendo de seleccionarse óptimamente el PCM dispuesto en la zona central.

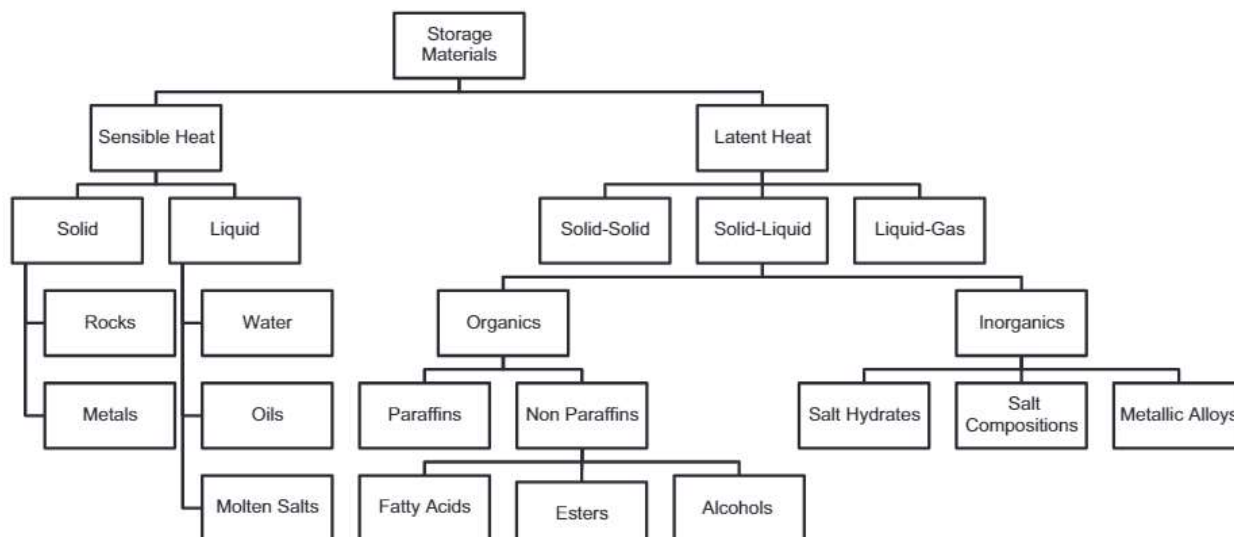


Figura 68: Materiales considerados para almacenamiento de calor sensible y latente a altas temperaturas [112]

Atendiendo a las propiedades termofísicas, distintos materiales han sido considerados para integrar futuros sistemas de almacenamiento de calor latente de alta temperatura. A diferencia del almacenamiento de calor sensible, no se dispone de abundante publicación científica para evaluar con precisión suficiente la respuesta en los materiales que componen un sistema de almacenamiento energético sometido a ciclos de fusión/solidificación de PCMs. No obstante, es posible mencionar algunas problemáticas que enfrentan y enfrentarán estos sistemas una vez se profundice en su estudio, impulsado por la necesidad de almacenar en los años venideros.

Entre los principales problemas, se encuentra la selección del recipiente que contendrá el material de cambio de fase. La estabilidad a largo plazo puede verse comprometida debido a corrosión química, así como una acusada degradación de sus propiedades termofísicas a causa de los extensivos ciclos térmicos a los que se exponen estos sistemas. Por ello, es preciso asegurar buena compatibilidad entre recipiente y PCM [119]. Algunos autores han estudiado la variación a largo plazo de las propiedades de PCMs así como el efecto sobre distintos recipientes [120], encontrando inconvenientes como pueden ser la deposición de partículas sólidas en áreas de intercambio de calor, segregación de fases, subenfriamiento y disminuciones importantes en los valores de la conductividad térmica, representando esto último uno de los principales problemas que afrontarán los sistemas de almacenamiento de calor latente en su implantación a gran escala [121].

Varios PCMs, entre los que destacan las sales hidratadas, no solidifican inmediatamente después de alcanzar la temperatura de solidificación, sino que comienzan a cristalizar a una temperatura inferior a la de transición de fase en un efecto conocido como subenfriamiento [122]. Para paliar este efecto, se ha propuesto la adición de agentes nucleantes en las sales, además de dotar a los contenedores recipientes de paredes interiores rugosas [123] [124]. Respecto a la prevención de segregación de fases, que propicia irreversibilidad en el proceso y disminuye la eficiencia del proceso, se ha propuesto el uso de HTF inmiscible en contacto directo con el PCM en el proceso de intercambio energético. Asimismo, dicha medida también previene el subenfriamiento [125] [126] [127].

Compound	Composition	Melting point (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃	77.2/16.2/6.6	318	290
LiCl/LiCrO ₄ /LiVO ₃ /LiF	41.5/35.1/16.4/7.0	340	177
LiCl/LiVO ₃ /LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄	42.0/17.4/16.2/11.6/11.6	363	284
K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	34.5/33.4/32.1 a	397	276
K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃ /	35/33/32 a	397	276
LiCl/LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄	51.5/16.2/16.2/16.2	402	291
LiOH/LiF	80/20	427	1163
LiVO ₃ /LiF/Li ₂ MoO ₄ /Li ₂ SO ₄	43.8/25/16.5/14.8	428	260
LiF/LiOH	80/20	430	528
NaCl/MgCl ₂	61.5/38.5 a	435	328
LiF/KF/NaF/BaF ₂	45.7/41.2/11.3/1.8	438	332
LiF/KF/NaF/KCl	42.5-45.5/41.0-43.0/10.7-11.5/2.8-3.0	440-448	682-692
KF/LiF/NaF/MgF ₂	55.1/27.1/11.9/5.9 a	449	699
KF/LiF/NaF	59.1/29.2/11.7 a	454	414
LiF/KF/NaF	46.5/42/11.5	454	325
KF/LiF/NaF	59/29/12 a	463	442
LiF/LiCl	73.6/26.4	485	403
KF/LiCl	50/50	487	344
K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	53/47 a	488	342
K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	53.4/46.6 a	488	391
KF/LiF	67/33 a	493	458
LiVO ₃ /Li ₂ MoO ₄ /LiF	53.0/29.0/18.0	493	297
Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	56/44 a	496	370
K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	72/28 a	498	263
K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	71.5/28.5 a	498	316
Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	55.7/44.3 a	498	393
K ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	65/35 a	505	344
Na ₂ MoO ₄ /NaBr/NaF	55/43/2 a	506	241
ZrF ₄ /NaF	79.9/20.1 a	510	255
K ₂ CO ₃ /KCl/NaF	62/21/17 a	520	274
KF/KCl/K ₂ CO ₃	23/40/37 a	528	283
K ₂ CO ₃ /KCl/KF	37/40/23 a	528	283
LiF/NaF/CaF ₂ /BaMoO ₄ /BaF ₂	36.1/34/18.5/8.1/3.3	536	653
Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄ /CaMoO ₄	59.8/36.7/3.5 a	538	406
Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	60/20/20 a	550	283

Tabla 15: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunas sales inorgánicas con potencial PCM [112]

Compound	Composition	Melting temperature (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)
KOH/LiOH	60/40 a	314	341
LiCl/KCl/BaCl ₂	54.2/39.4/6.4	320	170
KNO ₃ /KCl	96/4 a	320	150
LiCl/KCl/LiCO ₃ /LiF	47.4–47.7/46.8–47/3.2–3.4/2.1–2.4 a	340–343	375–380
KNO ₃ /KBr/KC	80/10/10 a	342	140
LiCl/NaCl/KCl	43/33/24 a	346	281
LiCl/KCl	58/42	348	170
MnCl ₂ /KCl/NaCl	45/28.7/26.3	350	215
Li ₂ MoO ₄ /LiVO ₃ /LiCl/Li ₂ SO ₄ /LiF	27.1–27.6/24.8–25.3/23.4–24.2/ 17.3–17.8/6.1–6.2 a	360–363	278–284
LiCl/LiVO ₃ /LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MO ₄	42.0/17.4/17.4/11.6/11.6	363	284
NaOH/NaC	80/20 a	370	370
MgCl ₂ /KCl/NaCl	60/20.4/19.6 a	380	400
MgCl ₂ /NaCl/KCl	57.0–53/22.5–26.5/18.5–22.5/a	385–393	405–410
MgCl ₂ /NaCl/KCl	45.4/33/21.6	385	284
KCl/MnCl ₂ /NaCl	45.5/34.5/20	390	230
MgCl ₂ /NaCl/KCl	50/30/20	396	291
MgCl ₂ /NaCl/KCl	51/27/22	396	290
K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃	34.5/33.4/32.1 a	397	276
KCl/MnCl ₂ /NaCl	37.7/37.3/25	400	235
LiCl/LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄	51.5/16.2/16.2/16.2	402	291
NaCl/MgCl ₂	56/44	430	320
KCl/ZnCl ₂	54/46 a	432	218
KCl/MgCl ₂	61/39 a	435	351
NaCl/MgCl ₂	56.2/43.8	442	325
LiCl/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄	58.5/23.6/17.9	445	327
MnCl ₂ /KCl	64/36	448	236
LiCl/LiVO ₃ /Li ₂ SO ₄	49.0/38.25/12.75	449	450
MnCl ₂ /KCl	65/35	450	237
NaCl/MgCl ₂	60/40	450	328
MgCl ₂ /NaCl	52/48 a	450	430
CaCl ₂ /NaCl/KCl/NaF	47.6/41.3/8.1/2.9	460	231
NaCl/CaCl ₂ /MgCl ₂ /KCl	47.4/41.6/8.8/2.2	460	245
CaCl ₂ /NaCl/KCl	50/42.75/7.25	465	245
MgCl ₂ /KCl	64/36 a	470	388
KCl/NaCl/MgCl ₂ /BaCl ₂	52.3/20.7/18.2/8.7	475	248
KCl/NaCl/CaCl ₂ /BaCl ₂	47.3/22.7/16.9/13.1	478	208

Tabla 16: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunos eutécticos inorgánicos con potencial PCM [112]

Compound	Composition (wt%)	Melting temperature (°C)	Heat of fusion (kJ/kg)
Zn/Mg	53.7/46.3	340	185
Zn/Mg	52/48	340	180
Zn/Al	96/4	381	138
Al/Mg/Zn	59/33/6	443	310
Al/Mg/Zn	60/34/6	450.3	329.1
Mg/Cu/Zn	60/25/15	452	254
Mg/Cu/Ca	52/25/23	453	184
Al/Mg	65.35/34.65	497	285
Al/Cu/Mg	60.8/33.2/6	506	365
Al/Cu/Si/Mg	64.6/28/5.2/2.2	507	374
Al/Cu/Mg/Zn	54/22/18/6	520	305
Al/Cu/Si	68.5/26.5/5	525	364
Al/Cu/Sb	64.3/34/1.7	545	331
Al/Cu	66.92/33.08	548	372
Al/Si/Mg	83.14/11.7/5.16	555	485
Al/Si	87.76/12.24	557	498
Cu/Al/Si	49.1/46.3/4.6	571	406
Al/Cu/Si	65/30/5	571	422
Al/Si/Sb	86.4/9.6/4.2	575	471
Si/Al	86/12	576	560
Si/Al	80/20	585	460
Zn/Cu/Mg	49/45/6	703	176
Cu/P	91/9	715	134
Cu/Zn/P	69/17/14	720	368
Cu/Zn/Si	74/19/7	765	125
Cu/Si/Mg	56/27/17	770	420
Mg/Ca	84/16	790	272
Mg/Si/Zn	47/38/15	800	314
Cu/Si	80/20	803	197
Cu/P/Si	83/10/7	840	92
Si/Mg/Ca	49/30/21	865	305
Si/Mg	56/44	946	757

Tabla 17: Temperatura de fusión y calor de fusión específico para algunas aleaciones metálicas con potencial PCM [112]

Una técnica extendida que mejora el proceso de transferencia de calor convectivo y que puede ser aplicada en intercambiadores de carcasa y tubo es la implantación de aletas, con objeto de incrementar el área de transferencia. Estas aletas se alojarían en el exterior de los tubos, en disposición ortogonal respecto al eje axial. Hosseini [128], luego de investigar el efecto de aletas longitudinales en un intercambiador provisto de aletas en contacto con PCM durante la carga, reportó una mayor cesión de potencia calorífica con la consecuente reducción del tiempo de fusión. Wang et al. [129] estudiaron el rendimiento ofrecido por tubos que presentaron aletas circulares. Los resultados determinaron que cuando el paso de la aleta es cuatro veces superior al radio del tubo interior, la altura y el grosor de las aletas tenían un efecto poco determinante en la eficiencia energética y en la tasa de almacenamiento de calor.

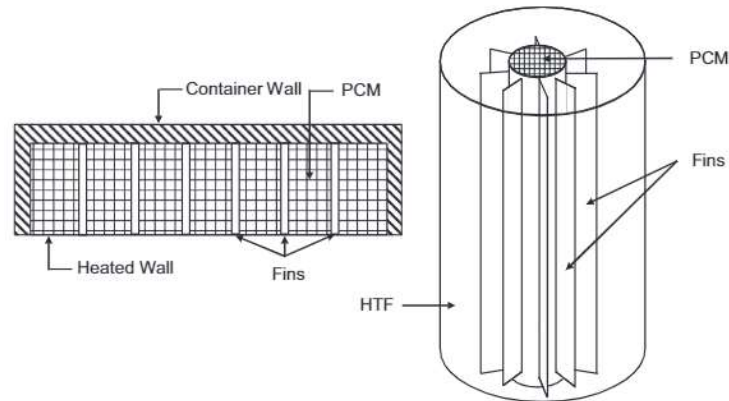


Figura 69: Configuración común de aletas dispuestas en un tubo [112]

Los materiales de los que comúnmente se componen las aletas son láminas de grafito, aluminio, acero y cobre. El grafito representa una opción idónea debido a su alta conductividad térmica, baja densidad y buena resistencia a la corrosión provocada por nitratos y sales nítricas a altas temperaturas [112]. Para temperaturas superiores a 400 °C, las aletas de aluminio han sido probadas en presencia de NaNO_3 como PCM sin ofrecer signos de degradación [130]. A su vez, y junto al grafito, no presentan corrosión debida al contacto con el acero galvanizado que compone las tuberías. Recurrir a material de grafito reduce los costes debido a que las aletas de acero precisan de un mayor volumen para ofrecer el mismo rendimiento.

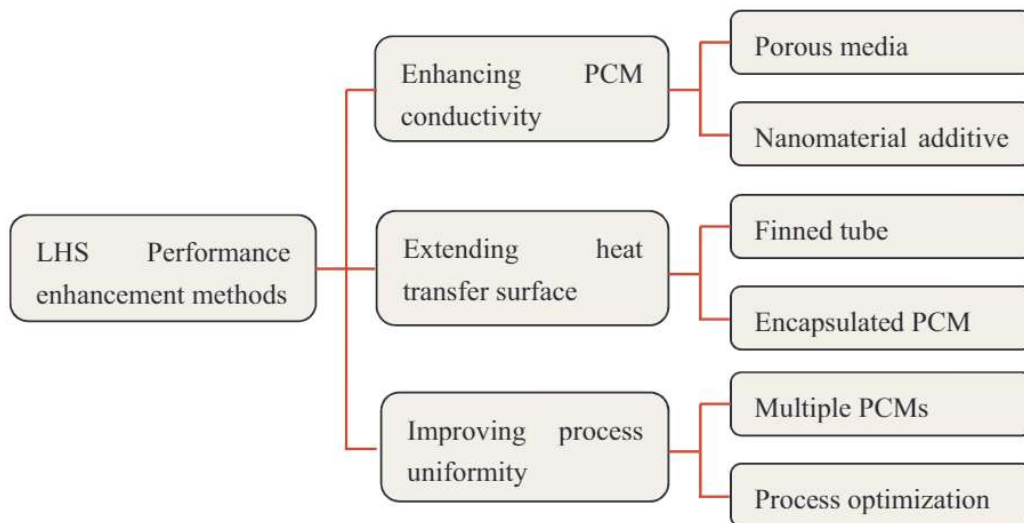


Figura 70: Principales técnicas de mejora en sistemas de intercambio de calor que recurren a PCM [131]

Una técnica enfocada a mejorar la conductividad de los sistemas de almacenamiento que recurren a PCM es la de disponer los materiales en un medio poroso, formando un compuesto de materiales de cambio de fase (CPCM). Para aplicaciones de alta temperatura, una vez se descartan opciones como la perlita y la vermiculita por su bajo potencial de mejora, se recurre a grafito [132] debido a su alta conductividad (más de 300 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), porosidad y buena estabilidad química al ser expuesto a altas temperaturas. Zhao et al. [133] investigaron un CPCM compuesto de espuma de grafito y MgCl_2 , obteniendo resultados que mostraban una clara mejora en la conductividad térmica, y por tanto en la eficiencia del sistema. Huang et al. [134] diseñaron un CPCM que consistió en una mezcla de LiNO_3 - KCl con grafito expandido. Varias magnitudes relativas a las transiciones de fase fueron medidas, así como las conductividades o la estabilidad química. Los resultados arrojaron un valor de 50.78 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ en la conductividad del compuesto, lo que equivale a 110 veces más la conductividad de las sales por separado. En la misma línea, Xiao et al. [135] desarrollaron un compuesto de nitrato de sodio y grafito expandido, observando que una proporción del 20% en peso del grafito en el compuesto se traducía en un

aumento de siete veces el valor de la conductividad que el nitrato de sodio presentaría en solitario. Singh et al. [136] evaluaron la eficiencia exergética en un compuesto de espuma de grafito y NaCl como sistema de almacenamiento de calor latente para ciclos de potencia de CO₂ supercrítico, con resultados favorables en la mejora de las propiedades del sistema. Luego de ello [137], desarrollaron un CPCM compuesto de espuma de grafito y MgCl₂, obteniendo un valor para la conductividad 200 veces superior al correspondiente a MgCl₂.

Para aplicaciones de alta temperatura, con objeto de mejorar la transferencia de calor, el PCM es encapsulado en un medio conformado por metales [138], rocas [139], polímeros [140] o cerámicas [141]. Zheng et al. [142] desarrollaron y estudiaron el comportamiento térmico de macrocápsulas de acero inoxidable, con NaNO₃ como PCM confinado en su interior. Bhagat y Saha [143] sometieron a estudio la respuesta ofrecida en régimen transitorio de PCMs encapsulados esféricamente, eliminando fluctuaciones en los valores de la temperatura del HTF en los procesos de carga y descarga de una planta CSP de ciclo Rankine. Se ha demostrado que reducir el tamaño de las cápsulas se traduce en un aumento de la eficiencia en la transferencia de calor implicada en los sistemas de almacenamiento latente [144] [145] [146].

4.2 Almacenamiento en acumuladores de vapor

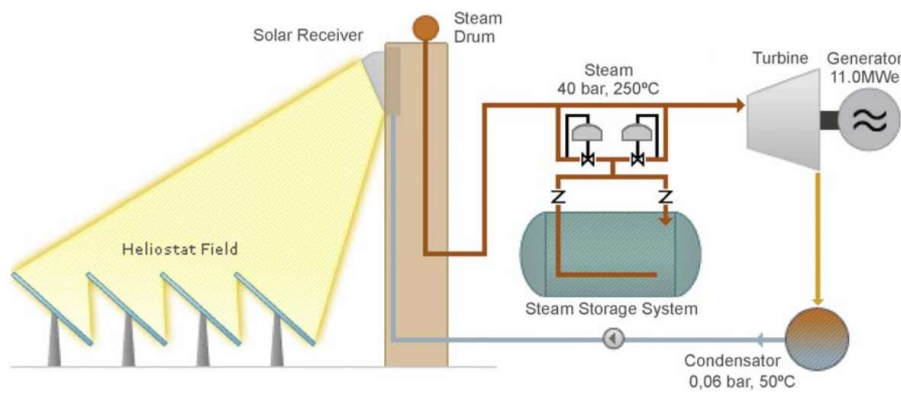


Figura 71: Esquema de planta CSP equipada de un sistema de almacenamiento activo directo de vapor [147]

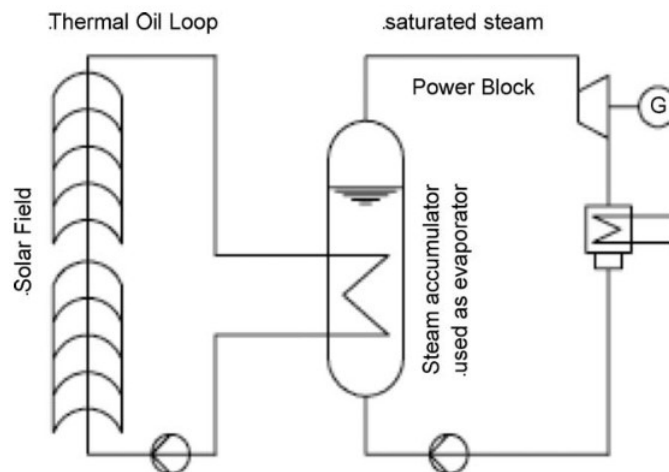


Figura 72: Esquema de planta CSP equipada de almacenamiento por acumulación de vapor en configuración indirecta [147]

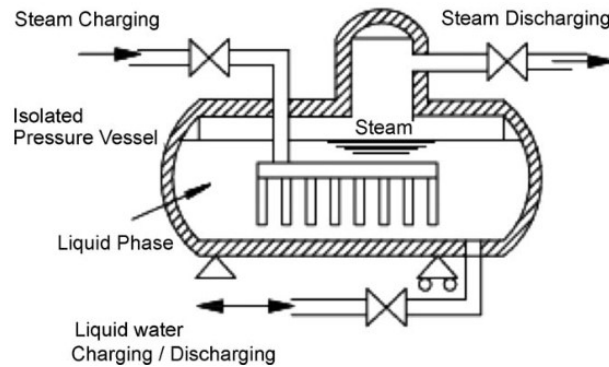


Figura 73: Esquema de acumulador de vapor de presión deslizante [147]

Durante décadas se ha recurrido al acumulador de vapor Ruth [148] en la industria, constituyendo una opción consolidada y madura a nivel tecnológico. La acumulación de vapor en las primeras plantas CSP representó una vía rápida hacia el almacenamiento energético una vez se disponía de experiencia en la operación de estos sistemas [149]. Los acumuladores de vapor pueden almacenar vapor saturado de hasta 100 bares de presión, con una capacidad calorífica que equivale a 1.2 kWh/m³ en dicho límite. La integración de un acumulador en una planta CSP puede darse en configuración directa o indirecta, precisándose de un intercambiador de calor.

En los acumuladores, cuando el vapor saturado abandona el depósito durante el proceso de descarga se experimenta una caída de presión en el vapor. Existen dos soluciones para evitar dicha caída, consistiendo la primera en la despresurización externa del líquido saturado mediante un evaporador flash. En el proceso, se provee al depósito de agua fría para mantener el nivel del agua constante. La segunda solución consiste en integrar PCM mediante cápsulas en el sistema en una técnica híbrida que reduce la fase líquida en la salida. Dado que los materiales de cambio de fase no gozan de alta conductividad térmica, es preciso que las cápsulas presenten un grosor reducido al ser integradas en el sistema. Esta técnica induce ventajas tales como la reducción del estrés termo-mecánico al que el depósito es sometido en regímenes transitorios de temperatura, así como una reducción de la presión operativa en el interior del sistema.

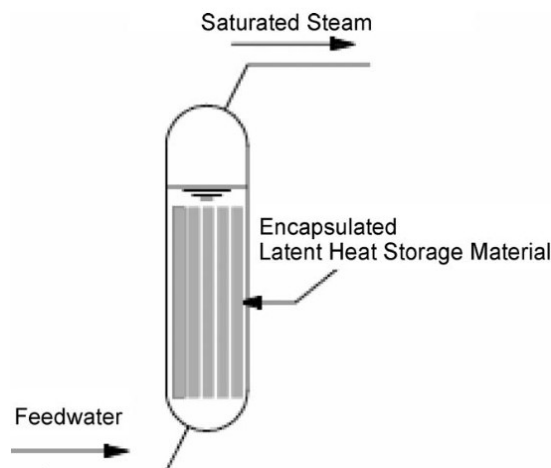


Figura 74: Acumulador de vapor provisto de PCM encapsulado [147]

La planta Khi Solar One [150] presenta como configuración de almacenamiento una serie de acumuladores de vapor sobrecalentado, con limitación de 110 bar de presión máxima. Para producir vapor sobrecalentado, el sistema cuenta con dos pares de acumuladores que generan vapor saturado, con un intercambiador de calor que pone en contacto vapor sobrecalentado procedente del campo solar (de otro lazo) con el vapor saturado procedente de la acumulación para generar vapor sobrecalentado. Durante la descarga, el sistema puede entregar el vapor a dos niveles de presión: 22 bar y 35 bar.

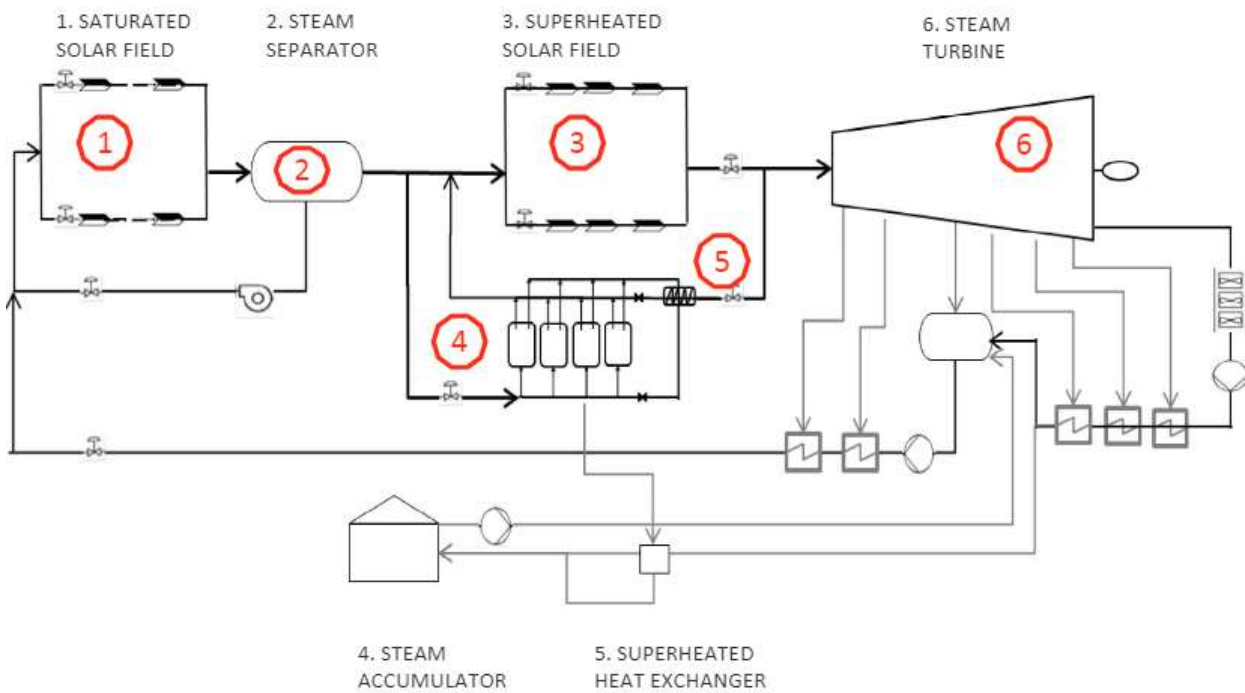


Figura 75: Esquema de planta CSP equipada con acumuladores y separadores de vapor [151]

4.3 Almacenamiento termoquímico

El concepto de ciclos termoquímicos fue propuesto por primera vez por Funk y Reinstorm en el año 1966 [152]. Desde entonces, se ha investigado su aplicación potencial en sistemas de almacenamiento energéticos una vez discernidas sus múltiples ventajas sobre las opciones tecnológicas actualmente disponibles y/o en desarrollo en el campo. El almacenamiento termoquímico permite obtener mayores densidades energéticas y extender el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente y en estado sólido dadas sus características [153]. Su funcionamiento radica en la sucesión de reacciones químicas reversibles y controladas, endotérmicas o exotérmicas, inducidas por los procesos de carga y descarga, respectivamente.

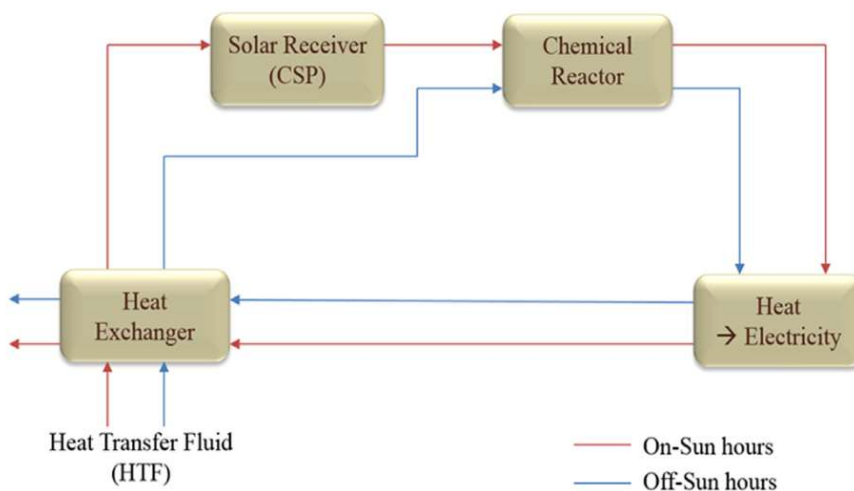


Figura 76: Concepto de carga/descarga en sistemas de almacenamiento termoquímico [154]

Cuando se recurre a sustancias metálicas, durante la carga, el HTF procedente del campo solar cede energía con un compuesto $A_{(s)}$, en estado sólido, provocando su descomposición en $B_{(s)}$ y $C_{(g)}$, en estado gaseoso, mediante una reacción endotérmica. El producto $B_{(s)}$, mediante este proceso, pasa a almacenar energía química una vez que es separado del producto $C_{(g)}$, pudiendo ser almacenado por largos periodos de tiempo, incluso transportado, en dicho estado sólido a temperatura ambiente, sin pérdidas y sin presentar efectos nocivos sobre el medio ambiente. Esta particularidad elimina los problemas ligados al almacenamiento de calor sensible y latente, donde la incompatibilidad entre el material del tanque y el medio de almacenamiento en cuestión deriva en problemas de corrosión que restringen las opciones que se pueden implementar. Durante el proceso de descarga, el producto $B_{(s)}$ es puesto en contacto con el gas $C_{(g)}$ a baja temperatura para liberar la energía química almacenada en una reacción exotérmica que es aprovechada para ceder potencia calorífica al HTF.

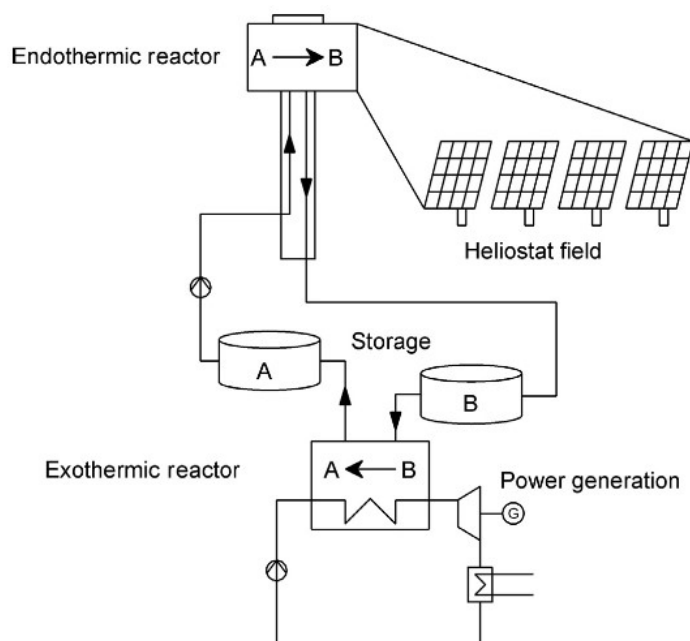


Figura 77: Esquema de un sistema de almacenamiento de calor termoquímico integrado en una planta CSP [2]

Los sulfatos metálicos [155] han sido propuestos como medio de almacenamiento termoquímico debido a las altas entalpías que liberan en las reacciones, con temperaturas operativas comprendidas entre los 900 °C y 1400 °C.

Chemical material	Temperature (°C) (SO_3)	Reaction enthalpy (kJ/mol) (SO_3)	Gravimetric storage density (kJ/kg) (SO_3)	Temperature (°C) ($SO_2 + \frac{1}{2}O_2$)	Reaction Enthalpy (kJ/mol) ($SO_2 + \frac{1}{2}O_2$)	Gravimetric Storage density (kJ/kg) ($SO_2 + \frac{1}{2}O_2$)
$MgSO_4/MgO$	1360	248.703	2066.2	1140	348.766	2897.5
$MnSO_4/MnO$	1215	257.04	1702.2	1065	357.827	2369.7
$FeSO_4/FeO$	1165	247.502	1629.3	1030	346.318	2279.78
$CoSO_4/CoO$	1130	230.177	1485	1005	329.564	2126.3
$CuSO_4/CuO$	930	202.312	1267.5	875	300.373	1881.9
$ZnSO_4/ZnO$	1315	187.634	1162	1080	285.514	1768.2
$CdSO_4/CdO$	1270	249.442	1196	1095	354.504	1700.5
$NiSO_4/NiO$	920	321.37	2076	995	222.755	1439.4

Tabla 18: Temperaturas a las cuales se dan las reacciones y capacidad de almacenamiento en sulfatos metálicos considerando la generación de $SO_3(g)$, $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ [154]

Una vez se da la reacción gracias a la energía aportada, los sulfatos son descompuestos en óxidos metálicos pudiendo tenerse como productos gaseosos: 1) SO_3 o 2) $SO_2 + O_2$ [156]. Siendo más idónea la segunda opción en aplicaciones solares debido a que el rango de temperaturas de descomposición disminuye, traduciéndose en

mayor seguridad en los tanques de almacenamiento. Se han llevado a cabo numerosos estudios centrados en la cinética química relativa al almacenamiento termoquímico mediante sulfatos metálicos [156] [157] [158] [159] [160]. Sin embargo, el alto potencial corrosivo presente en los sulfatos dificulta por mucho su implantación en sistemas de almacenamiento dada la incompatibilidad con los materiales que conforman dichos sistemas.

Chemical material	Temperature (°C)	Reaction enthalpy (kJ/mol)	Gravimetric energy density (kJ/kg)
CaCO₃/CaO	885	165.832	1656.8
SrCO₃/SrO	1220	202.349	1370.65
MgCO₃/MgO	300	98.984	1174
BaCO₃/BaO	1555	165.096	836.6
CdCO₃/CdO	290	96.573	560.1
ZnCO₃/ZnO	120	68.326	544.9
PbCO₃/PbO	310	83.906	314

Tabla 19: Temperatura de reacción y capacidad de almacenamiento en carbonatos metálicos [154]

Los carbonatos metálicos han sido propuestos como medios potenciales de almacenamiento dadas sus características, con altas entalpías y densidades energéticas, en especial carbonatos tales como CaCO₃, SrCO₃, MgCO₃ y BaCO₃ [161] [162]. Las reacciones endotérmicas de carbonatos dan como productos óxidos metálicos y CO₂; en la reacción exotérmica, el óxido metálico reacciona con el CO₂ para formar de nuevo carbonato metálico y liberar energía térmica. La cinética de la descomposición de estas reacciones ha sido estudiada [163], existiendo posibles irreversibilidades que también han sido mencionadas en la literatura científica [164] [165]. La información sobre determinados carbonatos metálicos es abundante dada la investigación precedente a los usos que se les da en la técnica de captura del CO₂ [166]. Kotyczka-Moranska et al. [167] estudiaron varios métodos relativos a la mejora de la reacción llevada a cabo entre CaO y CO₂, extrayendo a modo de conclusión que parámetros tales como el tamaño de las partículas, la concentración de CO₂ y su temperatura, así como la presencia de vapor de agua mejoran la eficiencia del proceso [168]. Para mejorar el rendimiento de captación, se ha recurrido a sustancias aditivas que mejoran la estabilidad durante la reacción: CaZrO₃ [169], Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [170], CaTiO₂/Nano-CaO [171], CaO-MgAl₂O₄ [172], CaO-SiO₂ [173], La₂O₃ [174] o Y₂O₃ [175], entre otros.

Chemical material	Temperature (°C)	Reaction Enthalpy (kJ/mol)	Gravimetric energy density (kJ/kg)
Ca(OH)₂/CaO	515	100.177	1352
Mg(OH)₂/MgO	265	77.745	1333
Be(OH)₂/BeO	70	51.276	1191
Mn(OH)₂/MnO	190	67.072	754
Sr(OH)₂/SrO	755	88.581	728.3
Ba(OH)₂/BaO	1005	93.462	545.47
Ni(OH)₂/NiO	70	47.846	516
Zn(OH)₂/ZnO	55	49.609	498.96
Cd(OH)₂/CdO	125	59.952	409.4

Tabla 20: Temperatura de reacción y capacidad de almacenamiento en hidróxidos metálicos [154]

Los hidróxidos metálicos pueden ser sometidos a procesos de deshidratación una vez le son aportados calor, dando como resultado óxidos metálicos y agua en estado gaseoso. No obstante, para aplicaciones de alta temperatura el rango de aplicación es limitado dadas las temperaturas en que se dan las reacciones. Es preciso, por tanto, profundizar en el estudio y selección de estas sustancias para poder evaluar su aplicación en almacenamiento de altas temperaturas una vez que para bajas temperaturas ofrecen mayor margen de acción.

André et al. [154] llevaron a cabo una experiencia de laboratorio con objeto de estudiar las propiedades de sustancias candidatas a integrar futuribles sistemas de almacenamiento termoquímico en plantas termosolares,

con temperaturas comprendidas entre los 400-1200 °C. Imponiéndose como criterio la no presencia de toxicidad de las sustancias, la lista quedó conformada por los siguientes compuestos: CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , BaO_2 y Mn_2O_3 . De esta lista, fue el compuesto Co_3O_4 el que presentó mejor cinética y reversibilidad, siendo necesario para el resto de compuestos la adopción de técnicas enfocadas a estabilizar y potenciar la reversibilidad de las reacciones. Asimismo, los autores incidieron en la necesidad de disponer proyectos pilotos y prototipos que eleven los niveles de madurez tecnológica del almacenamiento termoquímico.

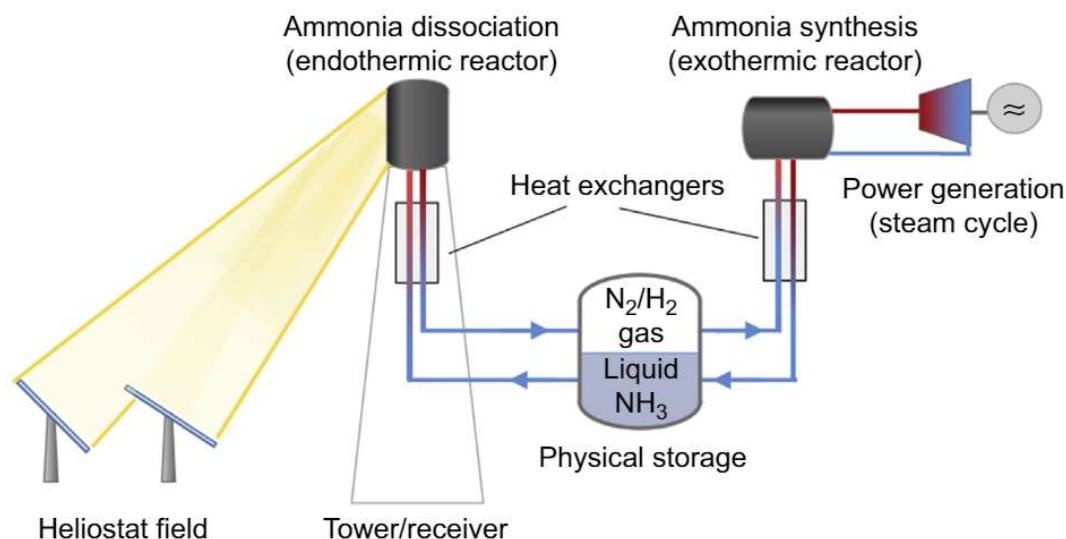


Figura 78: Esquema de sistema de almacenamiento termoquímico basado en amoníaco [176]

Además de en sustancias metálicas, se ha estudiado el almacenamiento termoquímico en otras sustancias inorgánicas. Un prototipo fundamentado en la disociación de amoníaco fue dispuesto por la Australian National University [177], alcanzando temperaturas próximas a 475 °C. En sistemas de almacenamiento térmico en plantas CSP que recurrieran al amoníaco, la disociación del NH_3 tomaría lugar en el receptor solar. Con los productos de dicha reacción, N_2 y H_2 , siendo almacenados en un tanque en estado sólido durante la carga. La liberación de energía exotérmica en la descarga posibilitaría la producción de vapor mediante un intercambiador de calor. En referencia a la aplicación de la disociación del amoníaco como medio de almacenamiento, varias investigaciones se han llevado a cabo [178] [176], explorándose además la posibilidad de confinar los gases producidos en reservorios naturales. En el año 2015 se esperaba que esta tecnología pudiera alcanzar un coste de 15 \$/kWh en el futuro.

4.4 Conclusiones sobre almacenamiento térmico latente y termoquímico

A diferencia de los sistemas de almacenamiento de calor sensible, la información referente al estado del arte de las tecnologías de almacenamiento de calor latente y termoquímico se muestra más exigua en aplicaciones de alta temperatura, a excepción de la acumulación de vapor. Dicha información remitió a menudo en sus referencias a publicaciones que se ajustaban a un marco en exceso teórico, sobretodo en el medio termoquímico, sin que existan precedentes suficientes en relación a prototipos diseñados para trabajar en condiciones típicas de CSP. Esto refleja el estadio prematuro que presentan dichas tecnologías, dificultando su implantación a corto plazo; se requiere el diseño de prototipos sometidos a observación exhaustiva y posterior calificación en entornos operativos. La información recabada facilitará la comprensión crítica de estos sistemas, generando conocimientos que amplíen el estado del arte y den forma a nuevas perspectivas en la adopción de soluciones en el campo del almacenamiento latente y termoquímico.

Para las tecnologías que recurren a PCMs se abren perspectivas una vez que el estudio referente a la tecnología energética y dispositivos intercambiadores de calor es profuso. Asimismo, los estudios que se lleven a cabo en sistemas sensibles de sales fundidas inorgánicas a nivel de compatibilidad de materiales con fluidos caloportadores, en especial eutécticos que recurran a carbonatos y fluoruros, aportarán información complementaria a la hora de evaluar la viabilidad presente en sales inorgánicas como medio de almacenamiento latente.

Se antoja como requisito imprescindible para su implantación despejar dudas relativas a la irreversibilidad que pudieran presentar los ciclos de fusión/solidificación a los que estos materiales se ven sometidos. Estudios que, sin embargo, sí se han llevado a cabo en procesos de baja temperatura para su aplicación en la edificación [179] [180] por la menor dificultad y costes asociados que entraña su reproducción a escala de laboratorio. Debe estudiarse con detenimiento el comportamiento ofrecido en las transiciones de fase con objeto de minimizar el tiempo requerido en distintos materiales eutécticos que presenten diferentes agregados (como el grafeno) y variaciones de los respectivos porcentajes en peso dirigidas a incrementar la conductividad térmica normalmente baja del PCM confinado. En relación a esto, resulta conveniente profundizar en la disposición geométrica de los elementos que contendrán los PCMs (cápsulas, cascada, carcasa y tubo, medio poroso...), procurándose una distribución de calor óptima que maximice la eficiencia ligada al intercambio de calor en la carga y en la descarga, con la aplicación de técnicas orientadas a precaver la deposición de partículas sólidas en las áreas de transferencia. Por otro lado, el precio de estos sistemas se presupone bajo una vez que los materiales requeridos tanto en el sistema como en la síntesis de los propios PCMs gozan de disponibilidad y son ofertados comercialmente a precios competitivos.

En cuanto al almacenamiento térmico por acumulación de vapor, es una tecnología que, si bien está asentada en la industria, se presenta insuficiente en aplicaciones de generación al propiciar que la carga de la turbina disminuya conforme fluye el vapor almacenado en el acumulador. Por ello, la pervivencia de estos sistemas como medio de almacenamiento por sí mismos en centrales CSP no se muestra del todo clara una vez se exploran alternativas más rentables en términos económicos.

Por sus características, el almacenamiento termoquímico de altas temperaturas se presenta altamente atractivo. Vislumbrándose como una opción que minimizará los costes de mantenimiento del propio medio a largo plazo, al poder ser conservados los productos endotérmicos a temperatura ambiente. De la misma forma, el amoldamiento que ofrecen estos productos en cuanto a transporte y almacenaje muestran todo un abanico de posibilidades a la hora de flexibilizar la generación eléctrica en la industria.

Una desventaja que afrontan estos sistemas es la restricción en cuanto al rango de elección debido a las temperaturas que requieren las reacciones endotérmicas, por encima de las temperaturas que son posibles de obtener en CSP en los ciclos termodinámicos que integran la mayoría de plantas en la actualidad. Conforme se implanten ciclos supercríticos de CO₂ y Brayton de helio, la necesidad de almacenamiento energético impulsará el estudio a fondo del almacenamiento termoquímico, además del diseño de los reactores en que se darán las reacciones endotérmicas y exotérmicas. Si bien, el coste de dichos reactores se mostrará elevado, podrá elaborarse una evaluación más exacta en el futuro una vez que la ingeniería de materiales esboce la que ha de ser la hoja de ruta en términos de compatibilidad y estabilidad a largo plazo. A priori, existe literatura científica referente a la conformación de estructuras estables próximas a los 800 °C sobre la que apoyarse, pues son requeridas en campos tales como el de la energía nuclear. Queda extrapolar y evaluar dichos resultados en el almacenamiento termoquímico, en presencia de distintas sustancias inorgánicas cuya cinética química también

ha de ser sometida a estudios rigurosos y comparativos para minimizar los tiempos de reacción requeridos en operaciones de carga y descarga.

5 CONCLUSIONES

Este trabajo de fin de grado ha supuesto una revisión bibliográfica del estado del arte de las distintas tecnologías de almacenamiento térmico que operan en la industria, en particular de aquellas integradas o con vistas a ser integradas en CSP y/o aplicaciones de alta temperatura conforme se profundice en su desarrollo. Las tecnologías analizadas se clasificaron atendiendo al mecanismo de transferencia implicado en el medio de almacenamiento, teniéndose:

- 1) Sistemas de almacenamiento de calor sensible: sistemas de sales fundidas en doble tanque, sistema de tanque termoclino (distinguiéndose entre lecho de sales fundidas y hormigón) y sistemas de baterías térmicas de hormigón.
- 2) Sistemas de almacenamiento de calor latente: sistemas de módulos de PCMs y acumulación de vapor.
- 3) Sistemas de almacenamiento de calor termoquímico: sistemas de reactores endotérmicos y exotérmicos de compuestos inorgánicos.

Para el análisis de estas tecnologías se recurrió a un total de 178 artículos científico-técnicos (97 de almacenamiento sensible; 45 de almacenamiento latente y 36 de almacenamiento termoquímico). Dichos artículos ofrecieron información relativa a: I) la configuración del sistema de almacenamiento y II) el estudio experimental del medio de almacenamiento.

La realización de este trabajo ha conllevado una reflexión implícita que permite a su autor extraer una serie de conclusiones sobre el estado del arte de las tecnologías de almacenamiento térmico analizadas:

- En la actualidad, las sales fundidas representan la opción de almacenamiento térmico por antonomasia en CSP. Existe un procedimiento técnico de diseño estandarizado en los sistemas de doble tanque, por lo que su elección se traduce en una apuesta segura al disponerse de abundante información relativa a la compatibilidad entre distintas sales y los materiales que conforman el sistema, la durabilidad y la capacidad de almacenamiento atendiendo al volumen de sales y los tanques en que van contenidas estas (además de, si procede, el correcto diseño del intercambiador que pone en contacto HTF y sales). El estudio de las propiedades de nuevas síntesis de mezclas, que ofrece resultados optimistas, muestra el amplio margen de mejora que aguardarán estos sistemas conforme se refine el proceso de elección de materiales térmica y químicamente compatibles a largo plazo en ciclos termodinámicos preexistentes y supercríticos.
- El hormigón ha mostrado propiedades termofísicas excelentes que denotan su idoneidad como una seria alternativa de almacenamiento económica y sostenible. Su disponibilidad como material es muy alta y, por su aplicación en edificación, abunda literatura técnica sobre la variación de sus propiedades atendiendo a distintos agregados. Es de esperar que a corto-medio plazo la madurez tecnológica que presenta esta tecnología aumente una vez comience a implementarse en mayor grado en el sector de la generación. A día de hoy, EnergyNest oferta baterías térmicas de hormigón [181] y pese a su corta andadura comercial, importantes comisiones y organismos árbitros de la transición ecológica han alabado las bondades de esta tecnología.
- Los sistemas de almacenamiento de calor latente presentan una alta densidad energética. El rango de PCMs candidatos a integrar sistemas de almacenamiento de altas temperaturas es amplio, queda, pues, acotarlo según la aplicación y disponer prototipos para poder evaluar con precisión suficiente el recorrido que espera a las tecnologías que recurren a dichos materiales. Las principales dudas a despejar están referidas a la tasa de degradación presente en cada PCM considerado, en ciclos de carga/descarga en los que se den cambios de fase completos en todas las regiones del material encapsulado evitando la coexistencia de fases para poder hacer del almacenamiento de calor latente una alternativa competente.
- De entre todas las opciones de almacenamiento futuribles a escala industrial, el almacenamiento

termoquímico es la que más dista de ser una realidad a corto-medio plazo en aplicaciones de alta temperatura. La información concerniente a esta tecnología se ajusta a un marco fundamentalmente teórico, sin suficientes ensayos documentados que permitan extraer conclusiones firmes; lo que se muestra indispensable para poder desembocar en el desarrollo comercial de esta tecnología. No obstante, sus características atractivas y la necesidad de transitar a un escenario libre de carbono impulsarán la profundización de su estudio. Será entonces cuando podrá acometerse una evaluación más exacta de la viabilidad de esta tecnología, que podría verse limitada por el elevado coste de diseño e implantación de los reactores químicos y las condiciones de cinética-química requeridas.

A continuación, se muestra un cuadro comparativo entre las tecnologías de almacenamiento térmico de altas temperaturas.

Tecnologías de almacenamiento de altas temperaturas			
	Sensible	Latente	Termoquímico
Complejidad	Baja	Media	Alta
Coste de implantación	Medio en sales fundidas, bajo en termoclinos y potencialmente bajo en hormigón	Medio en acumulación de vapor, potencialmente bajo en PCMs	Bajo en medio de almacenamiento, alto en el diseño de los reactores
Densidad energética	Relativamente baja (0.02–0.03 kWh/kg)	Media (0.05–0.10 kWh/kg)	Alta (0.10–1.00 kWh/kg)
Madurez tecnológica	Alta en HITEC, HITEC XL y Thermo-Solar, media-baja en el resto de sales, media en termoclinos y media en hormigón	Media en PCMs (se disponen de proyectos pilotos), alta en acumulación de vapor y baja en termoclinos	Baja (escala de laboratorio)
Rango de aplicación	200–700 °C	300–600 °C	400–1200 °C
Duración de carga/descarga	Baja	Baja	Media–Alta
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Los sistemas que recurren a sales comercializadas disponen de experiencia en la industria • Su implementación no es excesivamente dificultosa • Disponibilidad de literatura y ensayos científicos dirigidos a la potenciación de sus características 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura constante en carga y descarga debido al cambio de fase • Su densidad energética supone una mejora considerable respecto a las sales • Coste inferior a sistemas de almacenamiento de calor sensible 	<ul style="list-style-type: none"> • Ofrecen la posibilidad de almacenar grandes cantidades de energía indefinidamente, eliminando costes de mantenimiento • Densidad energética muy alta • Amplio rango de temperaturas operativas, expandiendo la aplicabilidad del almacenamiento energético
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdidas energéticas durante el almacenamiento, lo que requiere de un gasto energético en su contrarrestación • Temperatura variable en la descarga • Punto de congelación alto en sales 	<ul style="list-style-type: none"> • Deposiciones sólidas en las áreas de intercambio de calor en PCMs • Baja conductividad térmica en materiales de cambio de fase • Precisan de mayor estudio 	<ul style="list-style-type: none"> • La reversibilidad en las reacciones no es completa • Los productos gaseosos requieren de tanques de mayor volumen • Requieren de multitud de prototipos e investigaciones para continuar en su estudio

REFERENCIAS

- [1] International Renewable Energy Agency, «Innovation Outlook: Thermal Energy Storage,» Abu Dhabi, 2020.
- [2] W.-D. Steinmann, Concentrating Solar Power Technology (Second Edition) - Chapter 11 - Thermal energy storage systems for concentrating solar power plants, Woodhead Publishing Series in Energy, 2021.
- [3] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Gobierno de España, «PLAN NACIONAL INTEGRADO DE ENERGÍA Y CLIMA 2021-2030,» 2020.
- [4] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Gobierno de España, «Estrategia de Almacenamiento Energético,» 2021.
- [5] L. L. Y. F. D. S. M. R. Ugo Pelay, «Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 79, pp. 82-100, 2017.
- [6] T. V. C. C. B. D. Sharma A, «Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,» *Renew Sustain Energy*, nº 45, 2009.
- [7] L. N. J. U. X. Y. Hyun DC, «Emerging Applications of Phase-Change Materials (PCMs): Teaching an Old Dog New Tricks,» *Angew Chem*, vol. 53, nº 15 , 2014.
- [8] S. A. G. F. Laurie André, «Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 64, 2016.
- [9] S. G.-C. Á. C. S. S. Adrián Caraballo, «Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review,» *Energies*, nº 14, 2021.
- [10] G. M. K. D. Herrmann U, *Overview on thermal storage systems. Workshop on thermal storage for trough power plants*, FLABEG Solar International GmbH, 2006.
- [11] G. J. Kolb, *An evaluation of possible next-generation high temperature molten-salt power towers*, National Solar Thermal Test Facility (NSTTF), 2011.
- [12] C. Z. R. Gabbrielli, «Optimal Design of a Molten Salt Thermal Storage Tank for Parabolic Trough Solar Power Plants,» *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 4, nº 131, 2009.
- [13] R. O. I. F. L. F. C. Cristina Prieto, «Thermal storage in a MW scale. Molten salt solar thermal pilot facility: Plant description and commissioning experiences,» *Renewable Energy* , nº 99, pp. 852-866, 2016.

- [14] J. Á. M. M. J. P. L. Á. B. J. M. M. S. Rogelio Peón Menéndez, «A Novel Modeling of Molten-Salt Heat Storage Systems in Thermal Solar Power Plants,» *Energies*, n° 7, 2014.
- [15] N. P. N. B. M. E. D. L. S. K. T. Bauer, «Material aspects of Solar Salt for sensible heat storage,» *Appl. Energy*, n° 111, pp. 1114-1119, 2013.
- [16] M. R. J. C. S. D. E. R. C. G. M. M. J. Pacheco, *Results of molten salt panel and component experiments for solar central receivers: cold fill, freeze/thaw, thermal cycling and shock, and instrumentation tests, SAND94-2525*, Tech. Rep. Sandia National Laboratories, 1995.
- [17] G. Z. Y. D. D. W. X. Xiao, «Rheological characteristics of molten salt seeded with Al₂O₃ nanopowder and graphene for concentrated solar power,» *Energies*, n° 12, 2019.
- [18] A. P. X. L. M. N. G. Q. E. M. G. X. Y. D. Z. Jiang, «Novel key parameter for eutectic nitrates based nanofluids selection for concentrating solar power (CSP) system,» *Appl. Energy*, n° 235, pp. 529-542, 2019.
- [19] A. Zavoico, *SAND2001-2100 Solar Power Tower Design Basis Document- Technical Report Sandia National Laboratories in*, 2001.
- [20] D. B. B. Ma, «Experimental measurements of thermal conductivity of alumina nanofluid synthesized in salt melt,» *AIP Adv.*, n° 7, pp. 115-124, 2017.
- [21] Y. Y. B. Q. W. W. J. D. J. L. X. Wei, «Preparation and enhanced thermal conductivity of molten salt nanofluids with nearly unaltered viscosity,» *Renew. Energy*, n° 145, pp. 2435-2444, 2020.
- [22] J. L. M. W. H. W. Y. Z. Y. Wu, «Preparation and thermophysical properties of high thermal conductive solar salt/MWCNTs composite materials,» *Chemistry*, n° 4, pp. 4521-4527, 2019.
- [23] M. G. A.S. Dorcheh, «Slurry aluminizing: a solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, n° 146, pp. 8-15, 2016.
- [24] S. J.-A.-K. P. P. P. Treewiriyakitja, «Study of corrosion resistance of stainless steel AISI430 coated by slurry aluminizing in molten nitrate salt,» *Materials Today: Proceedings*, pp. 9630-9634, 2018.
- [25] M. G. A.S. Dorcheh, «Slurry aluminizing: a solution for molten nitrate salt corrosion in concentrated solar power plants,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, n° 146, pp. 8-15, 2016.
- [26] U. N. E. C.-A. O. B. Y. G. A. F. M. Gonzalez, «Graphitization as efficient inhibitor of the carbon steel corrosion by molten binary nitrate salt for thermal energy storage at concentrated solar power,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, n° 203, pp. 110-172, 2019.
- [27] P. H. a. M. W. R.I. Dunn, «Molten-salt power towers: newly commercial concentrating solar storage,» *Proc. IEEE*, n° 100, pp. 504-515, 2011.
- [28] D. S. R. Devaradjane, «Nanoparticle dispersions on ternary nitrate salts for heat transfer fluid applications in solar thermal power,» *J. Heat Tran.*, n° 138, 2016.
- [29] R. B. J. C. A. K. N.P. Siegel, «Thermophysical property measurement of nitrate salt heat transfer fluids,» *ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, pp. 439-446, 2012.

- [30] L. L. X. H. G. F. G. Alva, «Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications,» *Renew. Sustain. Energy Rev.*, n° 68, 2017.
- [31] C. L. F. I. H. Shatnawi, «Solar thermal power: appraisal of solar power towers,» *MATEC Web of Conferences, EDP Sciences*, 2018.
- [32] D. M. R. Bradshaw, «High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems,» *Sol. Energy Mater.*, n° 21, 1990.
- [33] J. G. A. F. V. R. A. M. G. G. S. D. X. P. N. Calvet, «Compatibility of a post-industrial ceramic with nitrate molten salts for use as filler material in a thermocline storage system,» *Appl. Energy*, n° 109, pp. 387-393, 2013.
- [34] R. B. S.H. Goods, «Corrosion of stainless steels and carbon steel by molten mixtures of commercial nitrate salts,» *J. Mater. Eng. Perform.*, n° 13, pp. 78-87, 2004.
- [35] U. N. A. Z. A. F. Y. Grosu, «A simple method for the inhibition of the corrosion of carbon steel by molten nitrate salt for thermal storage in concentrating solar power applications,» *NPJ Mater. Degrad.*, n° 2, 2018.
- [36] U. N. Y. G. A. F. J. Piquot, «Spray-graphitization as a protection method against corrosion by molten nitrate salts and molten salts based nanofluids for thermal energy storage applications,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, n° 200, 2019.
- [37] O. B. A. F. Y. Grosu, «The effect of humidity, impurities and initial state on the corrosion of carbon and stainless steels in molten HitecXL salt for CSP application,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, n° 174, 2018.
- [38] G. T. G.J. Janz, «Melting and premelting properties of the potassium nitrate-sodium nitrite-sodium nitrate eutectic system,» *J. Chem. Eng. Data*, n° 28, pp. 201-202, 1983.
- [39] R. B. J. C. A. K. N.P. Siegel, «Thermophysical property measurement of nitrate salt heat transfer fluids,» *ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, 2012.
- [40] G. Z. Y. D. D. W. X. Xiao, «Rheological characteristics of molten salt seeded with Al₂O₃ nanopowder and graphene for concentrated solar power,» *Energies*, n° 12, 2019.
- [41] X. L. C. X. C. C. Z. W. Z. Chang, «The design and numerical study of a 2 MWh molten salt thermocline tank,» *Energy Procedia*, n° 69, pp. 779-789, 2015.
- [42] J. F. S. C.-L. R. Serrano-López, «Molten salts database for energy applications,» *Chem. Eng. Process: Process Int.*, n° 73, pp. 87-102, 2013.
- [43] D. W. X. Xiao, «Investigation on thermo-physical properties of molten salt enhanced with nanoparticle and copper foam,» *2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA), IEEE*, pp. 1445-1449, 2018.
- [44] N. F. M. K. M. S. Y. Ueki, «Thermal conductivity of molten salt-based nanofluid,» *AIP Adv.*, n° 7, 2017.
- [45] G. M. R. T. G. R. N. Boerema, «Liquid sodium versus Hitec as a heat transfer fluid in solar thermal central receiver systems,» *Sol. Energy*, n° 86, 2012.

- [46] J. W. M. L. K. Federsel, «High-temperature and corrosion behavior of nitrate nitrite molten salt mixtures regarding their application in concentrating solar power plants,» *Energy Procedia*, n° 69, 2015.
- [47] R. Olivares, «The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres,» *Sol. Energy*, n° 86, pp. 2576-2583, 2012.
- [48] M. C. E. F. F. P. A. Fernández, «Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt in concentrated solar technology,» *Renew. Energy*, n° 80, pp. 177-183, 2015.
- [49] S. Z. H. Z. J. L. B. C. M. Zhu, «Electrochemical study on the corrosion behaviors of 316 SS in HITEC molten salt at different temperatures,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n° 186, 2018.
- [50] X. C. Y.-t. W. X. W. C.-f. M. Lu-lu Zoua, «Experimental study of thermophysical properties and thermal stability of quaternary nitrate molten salts for thermal energy storage,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, n° 190, pp. 12-19, 2019.
- [51] L. Volkova, «Phase diagram of K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3 ,» *Sib Chem J: Izv Sib Otd Akad Nauk SSSR*, n° 7, pp. 33-35, 1958.
- [52] E. N. F. K. G.J. Janz, «High-temperature heat content and related properties for Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , and the ternary eutectic mixture,» *Trans Faraday Soc*, n° 59, p. 841, 1963.
- [53] N. R. T. W. C. M. Wu Yt, «Experimental study on optimized composition of mixed carbonate salt for sensible heat storage in solar thermal power plant,» *Sol Energy*, n° 85, pp. 1957-1966, 2011.
- [54] C. C. S. W. R.I. Olivares, «The thermal stability of molten lithium-sodium-potassium carbonate and the influence of additives on the melting point,» *J Sol Energy Eng*, vol. 4, n° 134, 2012.
- [55] T. T. R. O. S. W. S. S. C. Chen, «Coupled experimental study and thermodynamic modeling of melting point and thermal stability of Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 ,» *J Sol Energy Eng*, vol. 3, n° 136, 2014.
- [56] M. B. V. J. C. Gowtham Mohan, «Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600 °C,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 107, pp. 319-337, 2019.
- [57] S. F. F. J. R.-C. A. R.-S. C. M. Cristina Prieto, «Carbonate molten salt solar thermal pilot facility: Plant design, commissioning and operation up to 700 °C,» *Renewable Energy*, n° 151, pp. 528-541, 2020.
- [58] C. P. P. G.-G. A. R. P. S.-J. L. P.-M. S. Fereres, «Molten carbonate salts for advanced solar thermal energy power plants: cover gas effect on fluid thermal stability,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n° 188, pp. 119-126, 2018.
- [59] C. P. P. G.-G. A. R. P. S.-J. L. P.-M. S. Fereres, «Molten carbonate salts for advanced solar thermal energy power plants: cover gas effect on fluid thermal stability,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, n° 188, pp. 119-126, 2018.
- [60] W. DF, «Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High Temperature Reactor,» *Oak Ridge National Lab*, 2006.
- [61] P. P. H. Z. C.W. Forsberg, «High-temperature liquid-fluoride-salt closed-Brayton-cycle solar power towers,» *J Sol Energy Eng*, vol. 2, n° 129, p. 141, 2007.
- [62] M. S. W. W. J. D. J. Y. X. Wei, «Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for

- high-temperature solar energy storage,» *Appl Energy*, n° 156, pp. 306-310, 2015.
- [63] E. M. K. W. X. X. G. D. A. K. e. a. P. Li, «Thermal and transport properties of NaCl-KCl-ZnCl₂ eutectic salts for new generation high-temperature heat-transfer fluids,» *J Sol Energy Eng*, vol. 5, n° 138, pp. 54501-54508, 2016.
- [64] M. E. D. G. X. B. L. P. H. Q. e. a. Wang K, «Experimental investigation to the properties of eutectic salts by NaCl-KCl-ZnCl₂ for application as high temperature heat transfer fluids,» de *Proceedings of the 8th international conference on energy sustainability*, Boston, USA, 2014.
- [65] E. B. V. J. Raade JW, «Novel 700 °C molten salt for solar thermal power generation with supercritical steam turbines,» de *Proceedings of the international solar PACES conference*, Marrakesh, Morocco, 2012.
- [66] D. B. D. Shin, «Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications,» *Int J Heat Mass Transf*, n° 54, pp. 1064-1070, 2011.
- [67] D. B. D. Shin, «Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures,» *J Heat Transf*, n° 135, 2013.
- [68] X. W. C. X. X. D. ELSaeed Saad ELSihy, «Numerical investigation on simultaneous charging and discharging process of molten-salt packed-bed thermocline storage tank employing in CSP plants,» *Renewable Energy*, n° 172, pp. 1417-1432, 2020.
- [69] P. A. Z. S. B. M. S. A. Zanganeh G., «Packed-bed thermal storage for concentrated solar power - Pilot-scale demonstration and industrial-scale design,» *Sol Energy*, vol. 10, n° 86, 2012.
- [70] C. N. G. A. R.-A. J. F. A. D. B. Ortega-Fernández I., «Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material,» *Energy*, n° 89, pp. 601-609, 2015.
- [71] L. I. F. A. U. I. R.-A. J. D. B. Ortega-Fernández I., «Parametric analysis of a packed bed thermal energy storage system,» de *AIP conference proceedings*, vol. 1850, American Institute of Physics Inc., 2017.
- [72] S. F. Cocco D., «Performance comparison of two-tank direct and thermocline thermal energy storage systems for 1MWe class concentrating solar power plants,» *Energy*, n° 81, pp. 526-536, 2015.
- [73] P. A. H. A. S. A. Zanganeh G., «Design of packed bed thermal energy storage systems for high-temperature industrial process heat,» *Appl Energy*, n° 137, pp. 812-822, 2015.
- [74] A. F. F. L. E. B. Mertens N., «Dynamic simulation of integrated rock-bed thermocline storage for concentrated solar power,» *Sol Energy*, n° 110, pp. 830-842, 2014.
- [75] E.-S. A. Aly S.L., «Effect of wall temperature on the thermal behavior of a packed bed,» *Heat Recovery Syst CHP*, n° 10, pp. 55-60, 1990.
- [76] J. G. V. S. A. C. C. S. R. B. J. M. C. Ignacio Calderón-Vásquez Eduardo Cortés, «Review on modeling approaches for packed-bed thermal storage systems,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 143, 2021.
- [77] P. A. Z. S. B. M. S. A. Zanganeh G., «Packed-bed thermal storage for concentrated solar power - Pilot-

- scale demonstration and industrial-scale design,» *Sol Energy*, vol. 10, n° 86, pp. 3084-3098, 2012.
- [78] L. I. F. A. U. I. R.-A. J. D. B. Ortega-Fernández I., «Parametric analysis of a packed bed thermal energy storage system,» de *AIP conference proceedings*, vol. 1850, American Institute of Physics Inc., 2017.
- [79] L. D. S. W. Tamme R., *Advanced thermal energy storage technology for parabolic trough*, International solar energy conference, vol. January, 2003.
- [80] S. W. T. R. R. C. Laing D., «Solid media thermal storage for parabolic trough power plants,» *Sol Energy*, vol. 10, n° 80, pp. 1283-1289, 2006.
- [81] D. M. K. C. M. S. Khare S., «Selection of materials for high temperature sensible energy storage,» *Sol Energy Mater Sol Cells*, n° 115, pp. 114-122, 2013.
- [82] E. B. M. I. O. A. R. G. R. A. M. e. a. El-Sharkawy H., «Thermal storage concrete,» de *Proceedings of the 2015 CSCE annual conference*, no. May, 2015.
- [83] F. M. S. R. N. K. a. A. N. Krishna Y., «State-of-the-art heat transfer fluids for parabolic trough collector,» *Int J Heat Mass Transfer*, n° 152, 2020.
- [84] A. H. Z. N. E. A. M. S. C. R. Grirate H., «Experimental and numerical investigation of potential filler materials for thermal oil thermocline storage,» *Sol Energy*, n° 131, pp. 260-274, 2016.
- [85] F. J. C. R. Bruch A., «Experimental and numerical investigation of a pilot-scale thermal oil packed bed thermal storage system for CSP power plant,» *Sol Energy*, n° 105, 2014.
- [86] M. S. E. T. F. J. C. R. Bruch A., «Experimental investigation of cycling behaviour of pilot-scale thermal oil packed-bed thermal storage system,» *Renew Energy*, vol. 4, n° 103, pp. 277-285, 2017.
- [87] N. K. O. I. C. Y. P. X. O. F. Kenda E.S., «Jatropha curcas crude oil as heat transfer fluid or thermal energy storage material for concentrating solar power plants,» *Energy Sustain Dev*, n° 40, pp. 59-67, 2017.
- [88] F. T. V. G. O. R. P. X. G. V. Hoffmann J.-F., «Compatibility of vegetable oils with solid filler materials for thermocline thermal energy storage systems,» *Sol Energy Mater Sol Cells*, n° 200, 2019.
- [89] J. G. L. F. C. Laia Miró, «Thermal energy storage (TES) for industrial waste heat (IWH) recovery: a review,» *Appl. Energy*, n° 179, pp. 284-301, 2016.
- [90] C. X. F. Bai, «Performance analysis of a two-stage thermal energy storage system using concrete and steam accumulator,» *Appl. Therm. Eng.*, n° 31, 2011.
- [91] M. H. P. S. E. John, «Concrete as a thermal energy storage medium for thermocline solar energy storage systems,» *Sol. Energy*, n° 96, 2013.
- [92] C. G. J. B. A. C. I. G. S. P. B. P. B.-R. N. C. Nils Hoivik, «Long-term performance results of concrete-based modular thermal energy storage system,» *Journal of Energy Storage*, n° 24, 2019.
- [93] C. B. T. B. M. F. N. B. M. H. D. Laing, «High-temperature solid-media thermal energy storage for solar thermal power plants,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 2, n° 100, pp. 516-524, 2012.
- [94] M. M. B. G. V. G. P. D. B. M. T. A. P. R. A. Nicolas Calvet, «The Masdar Institute solar platform: a new

- research facility in the UAE for development of CSP components and thermal energy storage systems,» *AIP Conference Proceedings*, n° 1734, 2016.
- [95] M. R.-F. M. I. M. A. T. Lucio-Martin, «Thermal conductivity of concrete at high temperatures for thermal energy storage applications: Experimental analysis,» *Solar Energy*, n° 214, pp. 430-442, 2021.
- [96] M. R.-F. M. A. L. G. T. Lucio-Martin, «Evolution of thermal conductivity on CAC concrete at high temperatures and during thermal fatigue tests,» de *Proceedings of the 6th International Workshop on Concrete Spalling due to Fire Exposure*, 2019.
- [97] Z. K. M. B. Z. Bažant, *Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models.*, 1996.
- [98] A. B. R. H. A. N. B. L. Z. Xing, «Influence of the nature of aggregates on the behaviour of concrete subjected to elevated temperature,» *Cem. Concr. Res.*, n° 41, pp. 392-402, 2011.
- [99] P. Millard, *Modelling of Concrete Behaviour at High Temperature. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 227-HPB*, Springer, 2019.
- [100] J. Z. W. Z. W. C. C. Guo, «Fabrication and thermal properties of a new heat storage concrete material,» *J. Wuhan Univ. Technol. -Mat. Sci. Edit.*, n° 25, pp. 628-630, 2010.
- [101] C. G. J. B. A. I. G. S. P. B. P. B.-R. N. C. N. Hoivik, «Long-term performance results of concrete-based modular thermal energy storage system,» *J. Storage Mater.*, n° 24, 2019.
- [102] C. B. T. B. M. F. N. B. M. H. D. Laing, «High-temperature solid-media thermal energy storage for solar thermal power plants,» *Proc. IEEE*, n° 100, pp. 516-524, 2012.
- [103] A. B. R. H. A. N. B. L. Z. Xing, «Aggregate's influence on thermophysical concrete properties at elevated temperature,» *Constr. Build. Mater.*, n° 95, pp. 18-28, 2015.
- [104] R. Jansson, «Measurement of concrete thermal properties at high temperature,» *Proceedings from the fib Task Group*, vol. 4, pp. 2-3, 2004.
- [105] European Committee for Standardisation, *Eurocode 2: Design of Concrete Structures - Part 1-2: General Rules - Structural Fire Design*, Bruselas, 2004.
- [106] R. M. J. M. P. Pimienta, *Physical Properties and Behaviour of High-Performance Concrete at High Temperature*, Springer, 2018.
- [107] Y. P. R. H. C. K. P. Touloukian, *Thermophysical Properties of Matter - The TPRC Data Series, vol. 2. Thermal Conductivity - Nonmetallic Solids*, 1971.
- [108] Å. N. K. Ödeen, *Thermal properties for concrete at high temperatures*, Estocolmo, 1972.
- [109] D. A. B. L. R. Muren, «Performance based cost modeling of phase change thermal energy storage for high temperature concentrating solar power systems,» de *ASME 2009 Int. Mech. Eng. Congr. Expo.*, ASME, Lake Buena Vista, Florida, USA, 2009.
- [110] D. L. W.-D. S. R. Tamme, «Advanced thermal energy storage technology for parabolic trough,» de *ASME 2003 Int. Sol. Energy Conf.*, ASME, Kohala Coast, Hawaii, USA, 2003.

- [111] X. H. Y. H. J. Q. D. H. Y. S. Wei Wang, «Thermal performance analysis of packed-bed thermal energy storage with radial gradient arrangement for phase change materials,» *Renewable Energy*, n° 173, pp. 768-780, 2021.
- [112] N. L. Bruno Cárdenas, «High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 27, pp. 724-737, 2013.
- [113] H. N. G. R. J. M.-F. S.M. Aceves, «Optimization of a class of latent thermal energy storage systems with multiple phase-change materials,» *Journal of Solar Energy Engineering*, n° 120, 1998.
- [114] R. P.-P. H. Michels, «Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants,» *Solar Energy*, n° 81, pp. 829-837, 2007.
- [115] A. K. M.M. Farid, «Thermal performance of a heat storage module using PCM's with different melting temperatures: mathematical modeling,» *Solar Energy Engineering*, n° 111, 1989.
- [116] R. P.-P. H. Michels, «Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants,» *Solar Energy*, n° 81, pp. 829-837, 2007.
- [117] Y.-L. H. Y.B. Tao, «A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 93, pp. 245-259, 2018.
- [118] G. C. M. Fang, «Effects of different multiple PCMs on the performance of a latent thermal energy storage system,» *Applied Thermal Engineering*, n° 27, pp. 994-1000, 2007.
- [119] J. M. L. C. H. M. B. Zalba, «Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications,» *Applied Thermal Engineering*, n° 23, pp. 251-283, 2003.
- [120] F. Porisini, «Salt hydrates used for latent heat storage: corrosion of metals and reliability of thermal performance,» *Solar Energy*, n° 41, pp. 193-197, 1988.
- [121] S. P. S. Jegadheeswaran, «Performance enhancement in latent heat thermal storage system: a review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 13, pp. 2225-2244, 2009.
- [122] L. C. H. Mehling, «Heat and cold storage with PCM. An up to date introduction into basics and applications,» *Springers-Verlag*, 2008.
- [123] M. Telkes, «Thermal energy storage in salt hydrates,» *Solar Energy Materials*, n° 2, pp. 381-393, 1980.
- [124] G. W. B. Carlsson, «Heat transfer properties of a heat of fusion store based on $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,» *Solar Energy*, n° 24, pp. 239-247, 1980.
- [125] G. D. J. T. C. C. A.E. Fouda, «Solar storage system using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange—II characteristics of pilot operating with sodium sulfate solution,» *Solar Energy*, n° 32, pp. 57-65, 1984.
- [126] K. Y. M.M. Farid, «Performance of direct contact latent heat storage unit,» *Solar Energy*, n° 43, pp. 237-252, 1989.
- [127] A. K. M.M. Farid, «Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts,» *Solar Energy*, n° 52, pp. 179-189, 1994.

- [128] A. R. M. R. R. B. M.J. Hosseini, «Experimental and numerical evaluation of longitudinally finned latent heat thermal storage systems,» *Energy Build*, n° 99, pp. 263-272, 2015.
- [129] L. W. Y. H. W.W. Wang, «Parameter effect of a phase change thermal energy storage unit with one shell and one finned tube on its energy efficiency ratio and heat storage rate,» *Appl Therm Eng*, n° 93, pp. 50-60, 2016.
- [130] D. L. R. T. W.-D. Steinmann, «Development of PCM storage for process heat and power generation,» *Journal of Solar Energy Engineering*, n° 131, pp. 1-4, 2009.
- [131] Y.-L. H. Y.B. Tao, «A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 93, pp. 245-259, 2018.
- [132] D. F. W. Y. T. K. D. S. W. Zhao, «Phase change material with graphite foam for applications in high-temperature latent heat storage systems of concentrated solar power plants,» *Renew Energy*, n° 69, 2014.
- [133] D. F. W. Y. T. K. D. S. W. Zhao, «Phase change material with graphite foam for applications in high-temperature latent heat storage systems of concentrated solar power plants,» *Renew Energy*, n° 69, 2014.
- [134] X. G. T. X. Y. F. Z. Z. Z. Huang, «Thermal property measurement and heat storage analysis of LiNO₃/KCl-expanded graphite composite phase change material,» *Appl Energy*, n° 115, pp. 265-271, 2014.
- [135] P. Z. M. L. X. Xiao, «Experimental and numerical study of heat transfer performance of nitrate/expanded graphite composite PCM for solar energy storage,» *Energy Convers Manag*, n° 105, pp. 272-284, 2015.
- [136] W. Z. W. Y. D. F. T. K. D. Singh, «Analysis of a graphite foam-NaCl latent heat storage system for supercritical CO₂ power cycles for concentrated solar power,» *Sol Energy*, n° 118, pp. 232-242, 2015.
- [137] T. K. W. Z. W. Y. D. F. D. Singh, «Development of graphite foam infiltrated with MgCl₂ for a latent heat based thermal energy storage (LHTES) system,» *Renew Energy*, n° 94, pp. 660-667, 2016.
- [138] J. D. D. G. a. E. S. T.E. Alam, «Macroencapsulation and characterization of phase change materials for latent heat thermal energy storage systems,» *Appl Energy*, n° 154, pp. 92-101, 2015.
- [139] R. P. A. M. K. Nithyanandam, «Analysis of a latent thermocline storage system with encapsulated phase change materials for concentrating solar power,» *Appl Energy*, n° 113, pp. 1446-1460, 2014.
- [140] J. G.-A. M. R. M. R. S. Bellan, «Numerical analysis of charging and discharging performance of a thermal energy storage system with encapsulated phase change material,» *Appl Therm Eng*, n° 71, pp. 481-500, 2014.
- [141] T. N. C. Z. N. S. N. O. T. A. R. Fukahori, «Macro-encapsulation of metallic phase change material using cylindrical-type ceramic containers for high-temperature thermal energy storage,» *Appl Energy*, n° 170, pp. 324-328, 2016.
- [142] W. Z. J. S. K. T. S. N. A. O. J. C. Y. Zheng, «Encapsulated phase change materials for energy storage-Characterization by calorimetry,» *Sol Energy*, n° 87, pp. 117-126, 2013.
- [143] S. S. K. Bhagat, «Numerical analysis of latent heat thermal energy storage using encapsulated phase change material for solar thermal power plant,» *Renew Energy*, n° 95, pp. 323-336, 2016.

- [144] R. P. A. M. K. Nithyanandam, «Analysis of a latent thermocline storage system with encapsulated phase change materials for concentrating solar power,» *Appl Energy*, n° 113, pp. 1446-1460, 2014.
- [145] H. D. X. L. H. Peng, «Thermal investigation of PCM-based high temperature thermal energy storage in packed bed,» *Energy Convers Manag*, n° 81, pp. 420-427, 2014.
- [146] M. C. R. V. P. Chandrasekaran, «Influence of the size of spherical capsule on solidification characteristics of DI (deionized water) water for a cool thermal energy storage system – an experimental study,» *Energy*, n° 90, pp. 807-813, 2015.
- [147] A. G. I. M. X. P. L. F. C. Marc Medrano, «State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 14, pp. 56-72, 2010.
- [148] Committee on science and the arts, *Ruth's steam accumulator*, Philadelphia, 1928.
- [149] M. E. W. Steinmann, «Buffer storage for direct steam generation,» *Solar Energy*, n° 80, pp. 1277-1282, 2006.
- [150] D. P.-O. C. P. E. Gonzalez-Roubaud, «Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: steam vs. molten salts,» *Renew. Sustain. Energy Rev.*, n° 80, pp. 133-148, 2017.
- [151] A. R. D. P. L. F. C. Cristina Prieto, «Thermal energy storage evaluation in direct steam generation solar plants,» *Solar Energy*, n° 159, pp. 501-509, 2018.
- [152] R. R. J.E. Funk, «Energy requirements in production of hydrogen from water,» *Ind Eng Chem Process Des Dev*, vol. 3, n° 5, pp. 336-342, 1966.
- [153] M. R. M. S. C. S. C. Agrafiotis, «Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: testing of cobalt oxide-based powders,» *Sol Energy*, n° 102, pp. 189-211, 2014.
- [154] S. A. G. F. Laurie André, «Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 64, pp. 703-715, 2016.
- [155] G. F. C. Muller, «Energy storage through magnesia sulfation in a fluidized-bed reactor,» *AIChE J*, vol. 3, n° 34, pp. 519-523, 1988.
- [156] C. B. M. D. M. Tmar, «Local storage of solar energy by reversible reactions with sulfates,» *Sol Energy*, n° 26, pp. 529-536, 1981.
- [157] M. A. G.A. Kolta, «Thermal decomposition of some metal sulphates,» *Thermochim Acta*, n° 11, pp. 65-72, 1975.
- [158] R. H. R. A. T.J. Truex, «The thermal decomposition of aluminum sulfate,» *Thermochim Acta*, n° 19, pp. 301-304, 1977.
- [159] P. J. E. F. M.-S. S. A. M. R.V. Siriwardane, «Decomposition of the sulfates of copper, iron(II), iron(III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study,» *Appl Surf Sci*, n° 152, pp. 219-236, 1999.
- [160] V. U. B.V. L'vov, «Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed

- thermogravimetrically by the third-law method,» *Thermochim Acta*, n° 411, pp. 73-79, 2004.
- [161] M. R. A.H. Abedin, «A critical review of thermochemical energy storage systems,» *Open Renew Energy J*, n° 4, pp. 42-46, 2011.
- [162] X. F. C. B. I. M. A. F. L. C. A. Solé, «Parameters to take into account when developing a new thermochemical energy storage system,» *Energy Procedia*, n° 30, pp. 380-387, 2012.
- [163] V. U. B.V. L'vov, «Peculiarities of CaCO₃, SrCO₃ and BaCO₃ decomposition in CO₂ as a proof of their primary dissociative evaporation,» *Thermochim Acta*, n° 410, pp. 47-55, 2004.
- [164] V. U. B.V. L'vov, «Kinetics of free-surface decomposition of magnesium, strontium and barium carbonates analyzed thermogravimetrically by the third-law method,» *Thermochim Acta*, n° 409, pp. 13-18, 2004.
- [165] N. C. J. P. S. Maitra, «Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method,» *Cerâmica*, n° 54, pp. 268-272, 2008.
- [166] J. Y. O. S. K. U. N. M. M. K. Y. Sawada, «Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmospheres,» *Thermochim Acta*, n° 32, pp. 277-291, 1979.
- [167] G. T. G. L. M. Kotyczka-Moranska, «Comparison of different methods for enhancing CO₂ capture by CaO-based sorbents, review,» *Physicochem Probl Miner Process*, n° 48, pp. 77-90, 2012.
- [168] X. K. C. Q. B. F. A. V. D. S. J. Yin, «Modeling of CaCO₃ decomposition under CO₂/H₂O atmosphere in calcium looping process,» *Fuel Process Technol*, n° 125, pp. 125-138, 2014.
- [169] K. G. S. P. P. S. R. Koirala, «Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO₂ capture during extended operating cycles,» *J Phys Chem C*, n° 115, pp. 24804-24812, 2011.
- [170] N.-S. C. Y.-Y. H. H.-J. H. Z.-S. Li, «Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent,» *Energy Fuels*, n° 19, pp. 1447-1452, 2005.
- [171] Y. Z. S.F. Wu, «Behavior of CaTiO₃/Nano-CaO as a CO₂ reactive adsorbent,» *Ind Eng Chem Res*, n° 49, pp. 2701-2706, 2010.
- [172] D. K. Z. N. X. L. C. H. L. Li, «MgAl₂O₄ spinel-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high-temperature CO₂ capture,» *Energy Fuels*, n° 24, pp. 3698-3703, 2010.
- [173] X. Y. T. C. A. H. M. Zhao, «Novel CaO-SiO₂ sorbent and bifunctional Ni/Co-CaO/SiO₂ complex for selective H₂ synthesis from cellulose,» *Environ Sci Technol*, n° 46, pp. 2976-2983, 2012.
- [174] Y. Z. N. D. Q. W. G. B. C. Z. C. Luo, «Development and Performance of CaO/La₂O₃ sorbents during calcium looping cycles for CO₂ capture,» *Ind Eng Chem Res*, n° 49, pp. 11778-11784, 2010.
- [175] A. L. A. O. V.S. Derevschikov, «High temperature CaO/Y₂O₃ carbon dioxide absorbent with enhanced stability for sorption-enhanced reforming applications,» *Ind Eng Chem Res*, n° 50, pp. 12741-12749, 2011.
- [176] K. L. J. J. G. B. C. C. H. A. e. a. A.S. Lavine, *Thermochemical energy storage with Ammonia: aiming for the SunShot cost Target*, SolarPACES, 2015.

- [177] M.A.Silva-Pérez, *17 - Solar power towers using supercritical CO₂ and supercritical steam cycles, and decoupled combined cycles*, Universidad de Sevilla, 2016.
- [178] H. A. G. W. K. L. A. L. C. Chen, *Ammonia synthesis for producing supercritical steam in the context of solar thermochemical energy storage*, SolarPACES, 2015.
- [179] K. M. Maher Al-Maghalseh, «Methods of heat transfer intensification in PCM thermal storage systems:» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 92, pp. 62-94, 2018.
- [180] Z. K. A. G. Zakir Khan, «A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage,» *Energy Conversion and Management*, nº 115, p. 132–158, 2016.
- [181] EnergyNest, «Company milestones: EnergyNest,» [En línea]. Available: <https://energy-nest.com/company/>. [Último acceso: 27 Junio 2021].
- [182] Autor, «Este es el ejemplo de una cita,» *Tesis Doctoral*, vol. 2, nº 13, 2012.
- [183] O. Autor, «Otra cita distinta,» *revista*, p. 12, 2001.
- [184] G. G. A. S. C. T. J. O. J. Gomez, *High Temperature Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Applications*, Natl Renew Energy Lab, Gold, CO, USA, NREL/CP-5500-52390, 2011.
- [185] D. S. H. Tiznobaik, «Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids,» *Int J Heat Mass Transf*, nº 57, pp. 542-548, 2013.
- [186] Z. W. E. X. L. M. L. X. D. Z. Xiaolei Li, «Dynamically Coupled Operation of Two-Tank Indirect TES and Steam Generation System,» *Energies*, vol. 9, nº 12, 2019.
- [187] A. Hauer, «Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design,» *Springer*, nº 234, pp. Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption: Fundamentals, Case Studies and Design, 2007.
- [188] I. M. L. M. A. I. F. C. B. Luisa F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Energy, 2021.
- [189] EnergyNest, «EnergyNest: About Company,» [En línea]. Available: <https://energy-nest.com/company/>. [Último acceso: 27 Junio 2021].