

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

# **ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS EN LECHO FLUIDO CIRCULANTE**

TRABAJO FIN DE MÁSTER  
INGENIERÍA ENERGÉTICA  
POR

*YOLANDA ÁLVAREZ CRIADO*

***JUNIO, 2013***

**TUTORAS:** Doña Mónica Alonso Carreño, Doctora Contratada del Instituto Nacional del Carbón del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Doña María Belén Folgueras Díaz, Profesora Titular del Departamento Energía de la Universidad de Oviedo.

**CERTIFICAN:**

Que Doña Yolanda Álvarez Criado ha realizado el TRABAJO FIN DE MÁSTER al que corresponde el presente trabajo titulado "Almacenamiento de energía mediante ciclos termoquímicos en lecho fluido circulante" en el contexto de los estudios de Máster en Ingeniería Energética por la Universidad de Oviedo

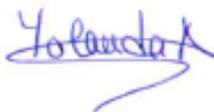
Oviedo, a 5 de Junio de 2013.



Mónica Alonso Carreño



María Belén Folgueras Díaz



Yolanda Álvarez Criado



## **ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA MEDIANTE CICLOS TERMOQUÍMICOS EN LECHO FLUIDO CIRCULANTE**

**Yolanda Álvarez Criado<sup>[\*]</sup>, Mónica Alonso Carreño<sup>[\*\*]</sup>, M. Belén Folgueras Díaz<sup>[\*\*]</sup>**

**[\*] Alumno; [\*\*] Tutor(es)**

[UO189264@uniovi.es](mailto:UO189264@uniovi.es)

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

### **RESUMEN**

En este trabajo se describe un proceso de almacenamiento termoquímico de energía empleando el sistema  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mediante un único reactor de lecho fluido circulante para las reacciones de hidratación - deshidratación, conectado a silos de almacenamiento de sólidos. Durante la hidratación, se emplea vapor de agua que actuará como reactivo y como gas de fluidización, y la energía se puede recuperar a alta temperatura (723 K). Durante la deshidratación, se utiliza aire como gas de fluidización consiguiéndose así almacenar en forma termoquímica la energía procedente del campo solar. Se propone un esquema básico de integración del proceso. La resolución de los balances de materia y energía indican que se pueden alcanzar densidades de almacenamiento de energía efectivas en torno a  $200 \text{ kWh/m}^3$ . Se analiza un caso de referencia con una potencia útil de salida de  $50 \text{ MW}_t$ , demostrando que es posible un diseño compacto del reactor debido a las ventajas de los lechos fluidizados en lo que se refiere a transferencia de materia y energía. Además los tamaños de almacén son modestos, comparados con métodos de almacenamiento de energía similares con la misma potencia térmica de salida y los mismos volúmenes de almacén.

### **ABSTRACT**

This work outlines a thermochemical energy storage process using a  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  chemical loop, with a single circulating fluidized bed reactor for the hydration-dehydration

reactions, connected to solid storage silos. During hydration, the steam is used as a reactant and a fluidizing gas, and energy can be recovered at sufficient high temperature (around 723 K). During dehydration, air is used as fluidization gas and energy from the solar field is stored in thermochemical form. A basic process integration scheme is proposed. The solution of the mass and heat balances indicate that effective energy storage densities well over  $200 \text{ kWh/m}^3$  can be achieved. A reference case with a useful energy output of  $50 \text{ MW}_t$  is analysed, showing that the heat and mass transfer advantages of fluidized bed reactors allow for compact reactor designs and modest storage volumes when compared with similar energy storage methods with the same thermal power output and solid storage volumes.

### **INTRODUCCIÓN**

La producción eléctrica a partir de instalaciones de energía solar concentrada (CSP por sus siglas en inglés) ha experimentado un fuerte incremento en los últimos años tanto en la capacidad existente como en la planeada. La energía solar concentrada obtiene su energía inicial mediante la concentración de radiación solar, la cual es convertida en vapor de alta temperatura o cedida a algún otro fluido que pueda mover una turbina o motor (para la generación de electricidad) o ser usada directamente como calor en procesos industriales o termoquímicos. El perfil de producción eléctrico puede ser parcialmente modificado para controlar la variabilidad si las instalaciones de CSP están acopladas a un sistema de almacenamiento



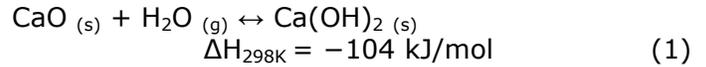
térmico de energía (TES, por sus siglas en inglés) [1].

Principalmente existen cuatro tipos de tecnologías TES disponibles: almacenamiento de calor sensible (mediante sólidos o líquidos, véase Gil et. al [2]), almacenamiento de calor latente (actualmente se emplea el cambio de fase sólido-líquido, véase Liu et. al [3]), almacenamiento de energía mediante sorción (física o química) y el almacenamiento de energía mediante reacciones químicas reversibles [1][2][4]. A estos dos últimos tipos se les conoce como almacenamiento de energía termoquímico. El almacenamiento mediante sorción química y el almacenamiento mediante reacciones químicas basadas en sistemas sólido-gas son los que presentan el mayor potencial [2][4-8] debido a que permiten alcanzar mayores densidades de almacenamiento de energía. En el caso del almacenamiento de energía mediante reacciones químicas reversibles, la etapa de carga ("día" o períodos de baja demanda energética) tiene lugar cuando el exceso de energía generado en la planta CSP es utilizado para precalentar los reactivos hasta la temperatura de reacción y se lleva a cabo la reacción endotérmica. En la etapa de descarga ("noche" o pico de demanda energética) tiene lugar la reacción exotérmica opuesta, de este modo se libera calor que puede ser usado para conducir el ciclo de vapor o para contribuir a aumentar la potencia de entrada al ciclo de vapor de la planta CSP.

Los principales esquemas de reacción considerados hoy en día han sido propuestos hace bastantes años, pero el desarrollo práctico de los sistemas de almacenamiento de energía basados en reacciones reversibles termoquímicas se encuentra aún en una etapa muy temprana de investigación y desarrollo [1][2]. Una de las principales líneas de investigación sobre reacciones para almacenamiento de energía se ha centrado en la hidratación y carbonatación de óxidos metálicos, debido a que generalmente la entalpía de estas reacciones se encuentra entre -80 y -180 kJ/mol [4], valores que permiten alcanzar altas densidades energéticas de almacenamiento.

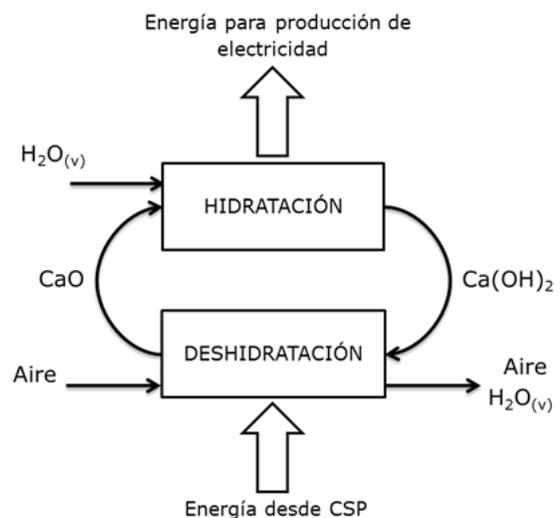
El uso del sistema CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> como reacción reversible adecuada para sistemas de

almacenamiento termoquímico ha sido descrito ampliamente en la literatura [6][7][9-14]. Este sistema se basa en la reacción:



la cual, tiene numerosas ventajas como el bajo coste y la no-toxicidad de los materiales, las altas temperaturas de reacción así como la reversibilidad de la reacción [7][9-11].

En la Figura 1 se muestra el concepto básico del ciclo de hidratación/deshidratación de CaO propuesto por Ervin [7][9][10] para una planta de energía solar concentrada, en el cual calor procedente de dicha planta se emplea para precalentar el hidróxido de calcio y descomponerlo en óxido de calcio y agua. Durante la operación de descarga tiene lugar la reacción exotérmica y el CaO es re-hidratado liberándose calor útil. Como fluido de transporte entre el campo solar y el sistema de almacenamiento pueden emplearse sales fundidas, aceites, vapor saturado o sobrecalentado [15][16]. Una de las características más interesantes del sistema de CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> es el adecuado nivel de temperatura a la que se libera la energía (723-773 K), ya que la temperatura de trabajo del fluido de la turbina del campo solar se encuentra en el rango 673-873 K [1], lo que facilitaría la integración térmica del sistema de almacén con el campo solar.



**Figura 1.** Concepto del ciclo de hidratación-deshidratación

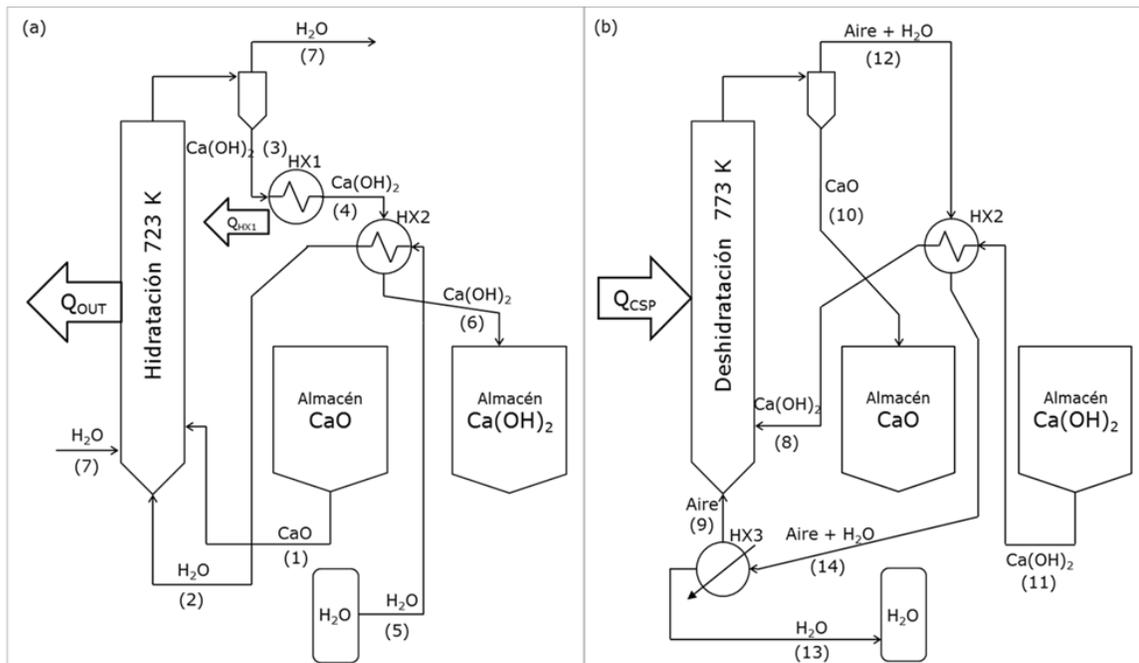
Generalmente, los lechos fijos son considerados los reactores más adecuados para las etapas de hidratación y deshidratación [17-20]. Sin embargo, estos reactores tienen grandes limitaciones para esta aplicación debido a la modesta capacidad que tienen para la transmisión de calor. Se requieren grandes (y costosas) superficies de intercambio de calor para permitir que tengan lugar las reacciones de hidratación y deshidratación. Además, los inconvenientes en lo que se refiere a caída de presión y transferencia de materia pueden ser muy importantes en sistemas de lecho fijo a gran escala cuando son necesarias partículas finas para incrementar las velocidades de reacción. Los reactores de lecho fluidizado se pueden considerar como un sistema más eficiente para el sistema de almacenamiento de energía de  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pese a que también es necesario tener presentes las complejidades asociadas al elevado flujo de circulación de sólidos y a los sistemas de fluidización. Los primeros trabajos en los años 70 ya apuntaban en esta dirección [7][9][10], sin embargo no se tiene conocimiento de otros proyectos de investigación en reactores de lecho fluidizado y rutas de proceso hasta el comienzo del proyecto Europeo StoRRe establecido y coordinado por CEA.

([http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ\\_RCN=12935568](http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ_RCN=12935568)).

En este trabajo, se investiga el proceso de almacenamiento de energía a gran escala empleando el sistema de reacciones reversibles  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  en un lecho fluidizado mediante la definición de una serie de condiciones y conversiones razonables en estos reactores. Se resuelven los balances de materia y energía cuando el sistema opera en modo continuo durante las etapas de carga y descarga con el fin de evaluar el rendimiento del sistema (en términos de densidades de almacenamiento de energía y tamaños de almacén) y definir la ventana de condiciones de operación para el uso efectivo del sistema en una planta de CSP típica.

### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso objeto de este trabajo se representa en los dos esquemas de la Figura 2, en el modo de descarga de energía (a) y de carga de energía (b) respectivamente. Idealmente la naturaleza cíclica del proceso permite que tengan lugar las dos etapas en instantes diferentes empleando los mismos equipos clave: los



**Figura 2.** Esquema del proceso propuesto en este trabajo durante las etapas de (a) hidratación (descarga) y (b) deshidratación (carga)



almacenes de sólidos y un único reactor de lecho fluidizado alternando entre las condiciones de hidratación y deshidratación. Sin embargo, se supondrá que en cada etapa se ha alcanzado el estado estacionario, ya que se considera que la discusión sobre las condiciones dinámicas entre los períodos de carga y descarga está fuera del ámbito de esta evaluación preliminar del proceso. Se supone una presión de operación cercana a la atmosférica con el fin de evitar las complejidades que conlleva la fluidización a alta presión. Esto conduce a altos flujos volumétricos de gases a través del reactor durante la etapa de hidratación y deshidratación (como se verá más adelante), lo que hace que la elección de un lecho fluidizado circulante sea la adecuada.

Durante el proceso de hidratación descrito en la Figura 2a, se alimentan al lecho fluidizado las corrientes de  $\text{CaO}$  (1) y  $\text{H}_2\text{O}$  (2) a presión atmosférica obteniéndose  $\text{Ca(OH)}_2$ . El calor liberado durante la reacción (flecha  $Q_{\text{OUT}}$  desde el reactor) es empleado para producir vapor o calentar algún otro fluido utilizado como fluido de transporte de calor entre la planta solar y el sistema de almacenamiento. Parte del calor sensible de los sólidos que abandonan el reactor (3) puede ser también transferido hacia la planta solar desde el intercambiador de calor HX1 tal y como se indica en la Figura 2a mediante la flecha  $Q_{\text{HX1}}$ . El calor sensible remanente en los sólidos que abandonan HX1 (4) deberá ser empleado en el intercambiador HX2 para precalentar y vaporizar completamente el agua alimentada al proceso (5). Después de estas etapas de intercambiadores, se almacena la corriente de sólidos fríos (6) ricos en  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Se hace la suposición de que la corriente de  $\text{CaO}$  que entra al reactor procede de un almacén de  $\text{CaO}$  que se encuentra a alta temperatura con el fin de aumentar la eficacia del proceso. En el almacén se pueden considerar despreciables las pérdidas de calor debido a la baja conductividad térmica del  $\text{CaO}$  y a la baja relación entre superficie y volumen existente en silos grandes, como ocurre en otros sistemas de almacenamiento de energía térmica a dicha escala [4].

En lo que se refiere al reactor indicado en la Figura 2, la adopción de un lecho fluidizado

circulante operando a presión atmosférica hace que sea necesario, para un determinado valor objetivo de energía térmica a la salida del proceso, minimizar la sección transversal del reactor (lo que es a su vez proporcional al flujo de vapor en el reactor durante la hidratación). Esto se traduce en altas velocidades superficiales de gas. Este tipo de reactores pueden operar en un amplio intervalo de tamaños de partícula y velocidades superficiales de gas (por ejemplo, en combustores de lecho fluidizado circulante donde también se emplea cal como sólido circulante, estas velocidades se encuentran en un intervalo entre 2 y 5 m/s [21]). Debido a que el vapor desaparecerá de la fase gaseosa durante la hidratación, se emplea un exceso de vapor para poder mantener la fluidización del lecho (corriente (7) en la Figura 2a) que es recirculado al reactor de hidratación.

En la Figura 2b se representa la etapa de deshidratación en donde tiene lugar la reacción de descomposición. Un flujo continuo de  $\text{Ca(OH)}_2$  (8) entra al reactor junto con un flujo de aire precalentado (9) con el fin de acelerar la velocidad de descomposición del hidróxido. Al ser ésta la etapa de almacenamiento de energía, el calor procedente de la planta solar ( $Q_{\text{CSP}}$ ) es suministrado al lecho fluidizado para precalentar los reactivos y que tenga lugar la reacción endotérmica de deshidratación. La corriente de sólidos que abandona el reactor en este modo de operación (10), es almacenada en un silo a la temperatura de reacción de deshidratación. Con esto se consigue que la densidad de almacenamiento de energía del sistema se incremente significativamente al no ser necesario calentar el  $\text{CaO}$  hasta la temperatura de reacción en la etapa de descarga de energía. Del mismo modo que en el proceso de hidratación, el intercambiador de calor de gas-sólido HX2 es utilizado para precalentar la corriente de sólidos reaccionantes (11). Es necesario un flujo de aire (9) para la fluidización del lecho y el transporte de sólidos fuera del reactor. El calor sensible de la corriente gaseosa que abandona el reactor (12) se emplea para suministrar calor en HX2. El agua contenida en dicha corriente es condensada en HX3 y almacenada en fase líquida (13).

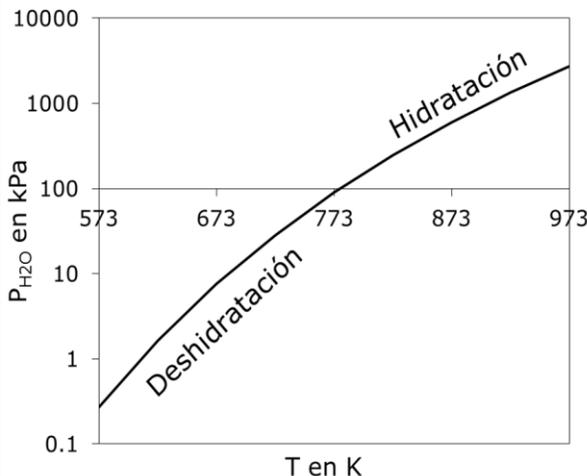
Debido a la buena mezcla de los sólidos y a las características de transferencia de calor en los lechos fluidos circulantes, se espera que las



temperaturas en el reactor durante la hidratación y la deshidratación se mantengan homogéneas. La elección de la temperatura en estos reactores durante los dos modos de operación debe realizarse atendiendo a consideraciones cinéticas y de equilibrio. La Figura 3 representa la curva de equilibrio en el intervalo de temperaturas de interés de este trabajo. Se ha comprobado que, las predicciones a partir de datos termoquímicos de Barin [22], Samms y Evans [23], Schaube et al.[11] y aquellos obtenidos experimentalmente por Halstead y Moore [24] ofrecen resultados similares. Por lo tanto, la ecuación dada por Schaube et al. [11] será usada a partir de este punto:

$$\ln P_{eq} = \frac{-12845}{T_{eq}} + 16.508 \quad (2)$$

donde  $P_{eq}$  es la presión de equilibrio (bar) y  $T_{eq}$  es la temperatura de equilibrio (K).



**Figura 3.** Equilibrio CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>, en torno a las condiciones de operación

Como se puede ver en la Figura 3, suponiendo una presión de vapor durante la hidratación igual a la atmosférica, la temperatura de equilibrio es de 778 K. Estudios cinéticos acerca de la hidratación de partículas de CaO con vapor indican que esta es una reacción rápida incluso a temperaturas muy próximas a la de equilibrio [7]. Algunos autores han estudiado la cinética de las reacciones de hidratación y deshidratación bajo diversas condiciones [11], [25-30] y existe consenso en el hecho de que las

velocidades de deshidratación son considerablemente mayores que las de hidratación y que ambas reacciones son relativamente rápidas a las altas temperaturas requeridas para la aplicación en almacenes termoquímicos. Por lo tanto, una ventana de temperaturas de operación durante la hidratación en torno a 700-750 K resulta razonable con el fin de obtener altas velocidades de reacción y elevadas conversiones en el reactor. Temperaturas más altas conllevarían mayores densidades de almacenamiento de energía, pero esto requeriría presiones de operación elevadas (véase Figura 3), lo que es técnicamente más complejo cuando se trabaja con sistemas de lechos fluidizados circulantes, tal y como se indicó previamente. Por consiguiente, en este trabajo se ha seleccionado una temperatura de 723 K durante la hidratación.

Durante el período de deshidratación a presión atmosférica, las limitaciones debidas al equilibrio junto con el requerimiento de cinéticas rápidas de deshidratación hacen que sean necesarias temperaturas en el reactor por encima de los 800 K para una presión parcial de vapor de 100 kPa. Estas temperaturas son próximas a las disponibles en un campo solar típico (ente 673 y 873 K) [1]. Por lo tanto, serán deseables bajas presiones parciales de vapor durante la deshidratación. Tal y como se indica en la Figura 2b, en este trabajo se ha seleccionado aire seco como gas de fluidización durante la etapa de deshidratación, lo que va a favorecer también que en el reactor la presión parcial de vapor sea baja. Consecuentemente, se ha propuesto que la etapa de descomposición tenga lugar a 773 K y presión atmosférica. El aire empleado en esta etapa de deshidratación podrá ser recirculado desde la salida del reactor o extraído de la atmosfera directamente. En este segundo caso, podrá producirse una desactivación acumulativa del CaO debido a la carbonatación del mismo para formar CaCO<sub>3</sub>. Esto ha de ser evitado con un reactor adicional para eliminar el CO<sub>2</sub> del aire (por ejemplo en un pequeño lecho fijo de CaO). El flujo de aire a medida que atraviesa el lecho fluidizado se irá enriqueciendo progresivamente en vapor procedente de la descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub>, alcanzándose a la salida del reactor una fracción molar de H<sub>2</sub>O máxima.



Con el fin de estimar los parámetros generales del sistema de almacenamiento de energía de la Figura 2 (por ejemplo, densidades de almacenamiento de sólidos, tiempos requeridos de operación en modo carga y descarga, eficiencias energéticas) se han resuelto los balances de materia y energía para un caso específico. Se ha tomado como caso de referencia la obtención de una potencia de 50 MW<sub>t</sub> durante la etapa de descarga. Dicha potencia ha de venir suministrada por la fuente de calor a mayor temperatura del sistema (flecha de Q<sub>OUT</sub> en Figura 2a). Este flujo de energía útil, Q<sub>OUT</sub>, se ha calculado mediante la ecuación (3):

$$Q_{OUT} = \Delta X \cdot m_{CaO} \cdot \Delta H_{723K} - m_{(1)} \cdot \bar{C}_{p(1)} \cdot (723 - T_{(1)}) - m_{(2)} \cdot \bar{C}_{p(2)} \cdot (723 - T_{(2)}) \quad (3)$$

Q<sub>OUT</sub> solamente incluye el flujo de calor neto liberado en el reactor, y depende del incremento de conversión en la hidratación ΔX (mol de Ca(OH)<sub>2</sub> formados por mol de CaO) y de las temperaturas de entrada al reactor de las corrientes de sólidos y vapor ((1) y (2) en la Figura 2a). La conversión media de las partículas durante la hidratación se supone que toma un valor de ΔX=0.6, atendiendo a las altas conversiones de hidratación obtenidas en trabajos experimentales con suficiente información cinética a nivel de partícula [7],[11],[25-30]. Asimismo, se supone conversión completa durante la deshidratación, al ser esta reacción más rápida y existir mayor libertad para elegir las condiciones en el reactor (flujos de aire y presiones parciales de vapor) con el fin de alcanzar la deshidratación completa. Por otro lado, y aunque bajo ciertas condiciones se podría emplear al menos una fracción del calor sensible extraído de los productos de reacción en HX1 (Q<sub>HX1</sub> en Figura 2) como energía neta, la mayor parte de este calor ha de ser utilizada para precalentar y vaporizar el agua de reacción (5) y por tanto no se considera su contribución al flujo de energía útil.

Otras suposiciones necesarias para resolver los balances de materia y energía del proceso de la Figura 2 son las siguientes: se supone un 50% de exceso de vapor sobre el estequiométrico, para mantener las condiciones de fluidización a la salida del reactor. Por simplicidad, esta corriente de vapor (7) se considera que es recirculada al

reactor con una penalización despreciable, al suponer que el calor sensible y latente de esta corriente podría encajar adecuadamente con algunos de los requerimientos de energía para precalentar agua líquida almacenada. En contraposición, se supondrá una eficacia de intercambio de calor conservadora del 85% en todos los intercambiadores de calor del sistema.

**Tabla 1.** Especificaciones de las corrientes de hidratación para el caso de referencia

Corriente no.	1	2	3	4	5	6	7
Temp.(K)	723	373	723	693	323	323	723
<i>Flujos (kg/s)</i>							
CaO	70.5		28.2	28.2		13.6	
Ca(OH) <sub>2</sub>			55.9	55.9		13.6	
H <sub>2</sub> O		13.6			13.6	13.6	11.3
Flujo total	70.5	13.6	84.1	84.1	13.6	13.6	11.3

**Tabla 2.** Especificaciones de las corrientes de deshidratación para el caso de referencia

Corriente no.	8	9	10	11	12	13	14
Temp.(K)	508	323	773	323	773	323	373
<i>Flujos (kg/s)</i>							
CaO	28.2		70.5	28.2			
Ca(OH) <sub>2</sub>	55.9			55.9			
H <sub>2</sub> O					13.6	13.6	13.6
Aire		23.4			23.4		23.4
Flujo total	84.1	23.4	70.5	84.1	39.0	13.6	39.0

Con las suposiciones y elecciones de las condiciones de operación previas para el caso de referencia, y resolviendo los balances de materia y energía, el conjunto completo de corrientes en la Figura 2 queda definido como se muestra en las



Tablas 1 y 2. A pesar de que el proceso definido en la Figura 2 y en las Tablas 1 y 2 se encuentra en un estado de desarrollo conceptual, es importante considerar en este punto las implicaciones de la resolución de los balances de materia y energía en las dimensiones del reactor. Por ejemplo, las velocidades de gas en el reactor cambiarán considerablemente debido a las reacciones involucradas en el proceso. Suponiendo velocidades de gas típicas en reactores de lecho fluido circulante, durante la hidratación para una velocidad de entrada de 5 m/s se obtiene una sección transversal del reactor de 22.3 m<sup>2</sup>. Esta velocidad disminuirá a lo largo del lecho debido a que el vapor reaccionará, alcanzándose una velocidad de 1.7 m/s a la salida. Si el reactor trabajase siempre en el modo hidratación, una reducción progresiva de la sección transversal podría ser beneficiosa con el fin de mantener las velocidades superficiales de gas y la capacidad de transportar sólidos constantes. Sin embargo, resulta más económico emplear el mismo reactor en el modo deshidratación. En estas condiciones, la velocidad del gas tiende a aumentar al avanzar en el lecho debido a la formación de vapor durante la descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub> (desde una velocidad de entrada de aire de 2.5 m/s hasta una velocidad del gas de salida de 6 m/s en las condiciones indicadas). Pese a que estas son velocidades razonables para las condiciones elegidas en la Tabla 2, el uso de un único reactor para las dos etapas conlleva cierto sacrificio en la flexibilidad de operación de los reactores en un amplio intervalo de velocidades y/o potencias térmicas de salida. Así mismo, para esta sección transversal y suponiendo inventarios de sólidos en el lecho típicos en el intervalo de los 1000-2000 kg/m<sup>2</sup> y flujos de circulación de sólidos (G<sub>s</sub>) entre 0.5-30 kg/m<sup>2</sup>·s [21] para reactores de lecho fluido circulante con materiales similares, se obtienen tiempos de residencia medios de las partículas de entre 150 y 400 s. Este orden de magnitud de los tiempos de reacción, apoya la adopción de las altas conversiones para las partículas en el reactor previamente discutida. Finalmente, los balances de materia y energía han sido resueltos adoptando este conjunto de dimensiones de reactor, velocidades de gas y suponiendo los mismos tiempos de operación en modo carga y descarga (t<sub>Dehy</sub> y t<sub>Hy</sub> respectivamente).

Atendiendo ahora a los flujos de calor, se ha de destacar que para el objetivo de diseño del caso de referencia de un Q<sub>OUT</sub> de 50 MW<sub>t</sub>, y si se deseara recuperar calor en HX1 (Q<sub>HX1</sub>) solamente sería posible extraer 3.0 MW<sub>t</sub> con el propósito de dejar suficiente calor sensible en el Ca(OH)<sub>2</sub> (corriente (4) en la Figura 2a) para evaporar el agua necesaria para alcanzar el objetivo de ΔX=0.6 durante la hidratación. Además, con el fin de almacenar suficientes sólidos para otro ciclo con una salida en modo descarga de 50 MW<sub>t</sub>, se requieren durante el modo de carga 113.9 MW<sub>t</sub> (Q<sub>CSP</sub>) para precalentar los reactivos y para que tenga lugar la reacción endotérmica de deshidratación bajo las condiciones de referencia indicadas en la Tabla 2. Como en el intercambiador HX3 se pueden recuperar 31.7 MW<sub>t</sub> de la condensación del vapor (Q<sub>HX3</sub>), se requiere una energía neta (Q<sub>CSP neto</sub>, diferencia entre Q<sub>CSP</sub> y Q<sub>HX3</sub>) de 82.2 MW<sub>t</sub>. Por lo tanto, la eficacia térmica neta del ciclo de hidratación-deshidratación puede ser calculada mediante la ecuación (4):

$$\eta_{p \text{ net}} = \frac{Q_{\text{OUT}} \cdot t_{\text{Hy}}}{Q_{\text{CSP net}} \cdot t_{\text{Dehy}}} \cdot 100 \quad (4)$$

Empleando los números y suposiciones para el caso de referencia descrito, se obtiene una eficacia neta del 60.8% en las condiciones de referencia seleccionadas para el esquema de proceso propuesto. Asimismo, en este caso de referencia, los volúmenes de los silos requeridos por cada hora de operación son 254 m<sup>3</sup> de CaO y 302 m<sup>3</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub>.

## **EFICIENCIA ENERGÉTICA DE ALMACENAMIENTO**

Con el fin de analizar el efecto que tienen las principales variables del proceso, las propiedades del material y los objetivos de diseño sobre la actuación del sistema de almacenamiento propuesto, se van a definir cuatro densidades de almacenamiento de energía:

- Densidad de almacenamiento de energía térmica (ESD<sub>t</sub>), representa la energía sensible almacenada en un silo con un material de densidad aparente ρ<sub>s</sub>:



$$ESD_t = \rho_s \cdot \overline{Cp}_{CaO} \cdot (T - T_{ref}) \quad (5)$$

Se considera una temperatura de referencia ( $T_{ref}$ ) de 298 K y una densidad aparente  $\rho_s = 1000 \text{ kg/m}^3$ .

- Densidad de almacenamiento de energía química ( $ESD_{ch}$ ), representa la energía almacenada debido a la entalpía de la reacción  $\Delta H$  involucrada en el incremento de la conversión de hidratación del CaO  $\Delta X$ :

$$ESD_{ch} = \Delta X \cdot \Delta H|_{298K} \quad (6)$$

La entalpía de la reacción para la hidratación de CaO es  $-104 \text{ kJ/mol}$ , por lo tanto la máxima  $ESD_{ch}$  (conversión completa) es de  $516 \text{ kWh/m}^3$  de lecho de sólidos.

- Densidad de almacenamiento de energía teórica máxima ( $ESD_{theo}$ ):

$$ESD_{theo} = ESD_t + ESD_{ch} \quad (7)$$

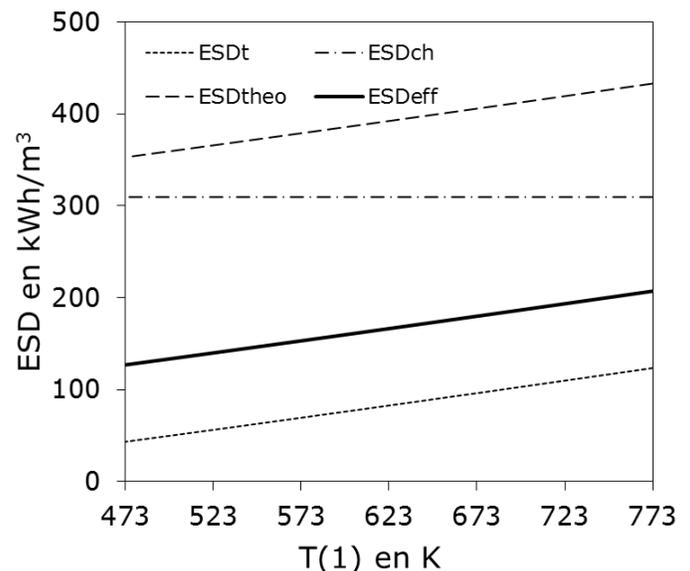
- Densidad de almacenamiento de energía efectiva para el proceso ( $ESD_{eff}$ ) para un determinado volumen de silo  $V_{silo}$  ( $\text{m}^3$ ):

$$ESD_{eff} = \frac{Q_{OUT} \cdot t_{Hy}}{V_{silo}} = \frac{Q_{OUT}}{m_{(1)}/\rho_s} \quad (8)$$

La definición de esta  $ESD_{eff}$  es arbitraria puesto que la definición de  $Q_{OUT}$  lo es, tal y como se discutió en párrafos previos. Dependiendo del esquema detallado de integración del ciclo de vapor con el campo solar y el sistema de almacenamiento de energía, varias fuentes de calor no incluidas en la definición de  $ESD_{eff}$  (como  $Q_{HX1}$ ) podrían ser consideradas como calor útil. Por ejemplo, durante períodos de máxima demanda de energía combinados con una elevada producción de energía solar, vapor procedente de la planta solar puede ser empleado durante la etapa de hidratación incrementando la eficacia del proceso y por lo tanto la  $ESD_{eff}$ . Alternativamente, el vapor puede ser generado en el sistema de almacenamiento de energía durante la etapa de descarga y luego recalentado en el campo solar hasta las condiciones de vapor de alta. Sin

embargo, se encuentra fuera del ámbito conceptual de este artículo el análisis de estas integraciones térmicas para incrementar la eficacia energética global del ciclo de vapor impulsado por el campo solar, el sistema de almacenamiento o por ambos.

La Figura 4 muestra el efecto de la temperatura del silo de CaO sobre las diferentes ESDs mientras se mantienen los valores del resto de parámetros constantes e iguales al caso de referencia (Tablas 1 y 2). La densidad de almacenamiento de energía química se mantiene constante en  $309.5 \text{ kWh/m}^3$  puesto que la conversión de sólidos en el reactor se mantiene constante. La densidad de almacenamiento de energía térmica, y como consecuencia, la densidad de almacenamiento de energía teórica, cambia linealmente con este parámetro al cambiar el calor sensible de los sólidos (ecuaciones (5) y (7)). La densidad de almacenamiento de energía efectiva, se reduce rápidamente con la temperatura de almacenamiento de CaO debido a que se requiere más calor de la reacción para precalentar el CaO a la temperatura de reacción de 723 K (ecuación (3)).



**Figura 4.** Densidades de almacenamiento de energía (ESD) en función de la temperatura de almacenamiento de CaO  $T(1)$ . (Temperatura de hidratación 723 K,  $\Delta X$  0.6, velocidad de entrada de gas 5 m/s)

Claramente, con el fin de aumentar la eficacia de almacenamiento, y considerando

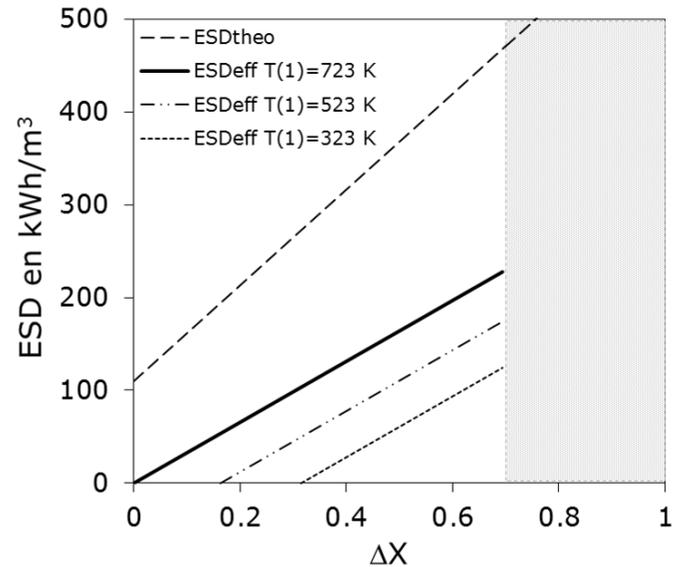


siempre grandes silos (baja relación superficie/volumen), es beneficioso mantener altas temperaturas de almacén, siendo las pérdidas de calor despreciables en el silo de CaO.

En la Figura 5 se analiza el efecto de la actividad del material y/o la eficacia del reactor de hidratación variando  $\Delta X$  y manteniendo otras suposiciones como en el caso de referencia. Como se esperaba a partir de las ecuaciones (6) y (7), la  $ESD_{theo}$  aumenta linealmente con  $\Delta X$ . El mismo efecto se observa para  $ESD_{eff}$ , si se tiene en cuenta la definición de  $Q_{OUT}$  (la producción de potencia térmica de origen químico). La sensibilidad de  $ESD_{eff}$  a  $\Delta X$  es elevada, debido a que, a medida que aumenta la conversión de hidratación, se produce un aumento en el requerimiento de calor en HX2 para evaporar la corriente de agua necesaria en la reacción de hidratación. Esto significa que para  $\Delta X$  mayores de un cierto valor (0.69 como se puede observar en la Figura 5) existe una región donde no es posible operar ya que el calor sensible de los sólidos no es suficiente para evaporar todo el agua necesaria para la reacción. Por lo tanto, para la temperatura de reacción elegida como referencia, el uso de materiales con una alta actividad y/o el empleo de condiciones de reacción que lleven a conversiones de hidratación superiores a 0.69 (zona gris sombreada), no proporcionan ningún beneficio práctico a los parámetros de almacenamiento de energía si se considera que la única forma razonable de almacenar el agua necesaria para la reacción durante la etapa de descarga es en fase líquida.

Por otro lado, en la Figura 5 también se muestra el efecto de  $\Delta X$  sobre  $ESD_{eff}$  para tres temperaturas de almacenamiento de CaO diferentes. Para temperaturas de almacén de CaO inferiores a la que tiene lugar la reacción de hidratación, es necesario alcanzar un valor mínimo de  $\Delta X$  con el fin de proporcionar, a partir de la entalpía de la reacción, el calor necesario para alcanzar la temperatura de 723 K en el reactor de hidratación y evitar así valores de  $ESD_{eff}$  negativos. Este valor de  $\Delta X$  mínimo requerido, aumenta a medida que disminuye la temperatura de almacenamiento de CaO, apareciendo de este modo otra región en la cual no es posible trabajar ya que no se podría mantener la temperatura de reacción de hidratación cuando se tienen  $\Delta X$  por

debajo de ciertos valores. Esta discusión resalta de nuevo la importancia del almacenamiento térmico de energía mediante el CaO para obtener períodos de descarga eficaces durante la hidratación.



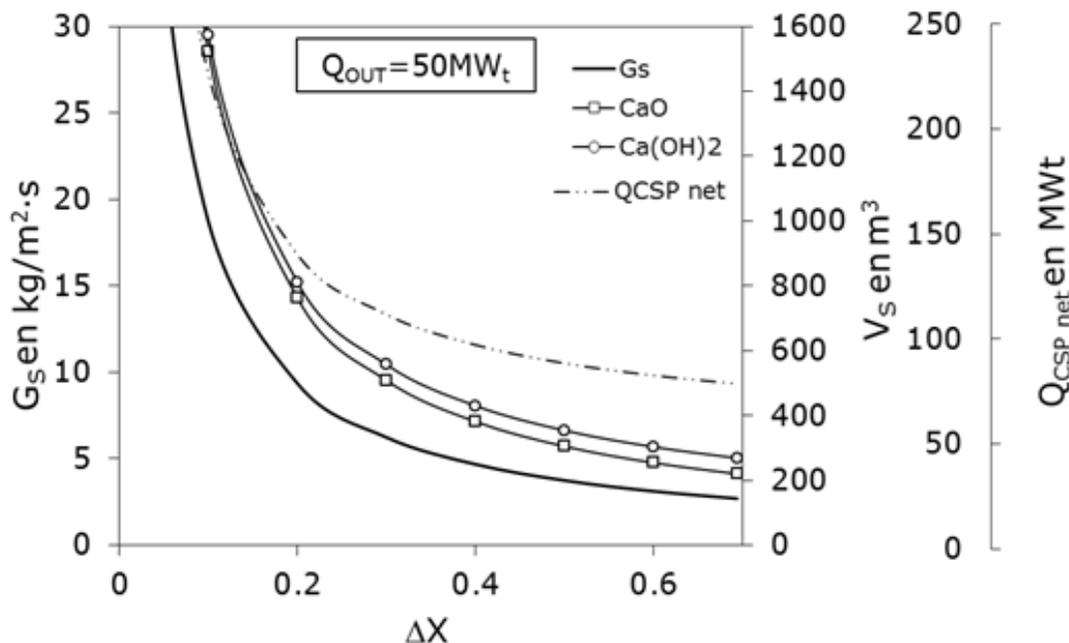
**Figura 5.** Densidad de almacenamiento de energía (ESD) como función de la conversión de hidratación a distintas temperaturas de almacenamiento de CaO (T(1)). (Temperatura de hidratación 723 K, velocidad media de gases 4 m/s, flujo de circulación de sólidos 3.1 kg/m<sup>2</sup>·s)

También resulta interesante evaluar cómo ciertas variables del reactor o de diseño, tales como el flujo de circulación de sólidos ( $G_s$ ), la potencia neta de entrada durante el período de carga ( $Q_{CSP\_net}$ ) o los volúmenes de almacén requeridos por hora de operación ( $V_s$ ), deberán variar en función de  $\Delta X$  cuando se fija una potencia útil de salida de 50 MW<sub>t</sub> ( $Q_{OUT}$ ) manteniendo igual que en los párrafos previos las dimensiones del reactor y los tiempos de carga-descarga. En la Figura 6 se muestra el efecto de  $\Delta X$  sobre estos parámetros. Para poder mantener el mismo  $Q_{OUT}$ , el flujo de circulación de sólidos se debe incrementar cuando  $\Delta X$  disminuye. Los resultados indican que bajas conversiones ( $\Delta X$  en torno a 0.2) están permitidas si se mantiene una circulación de sólidos en el reactor comparable con las típicas en lechos fluidos de combustión a gran escala usando sólidos similares [21]. Esto significa que, sólidos con actividades modestas podrían estar permitidos en diseños prácticos si se



combinan con grandes volúmenes de almacén. Sin embargo, existe una ineficiencia añadida cuando se opera con sólidos de baja actividad, tal y como se refleja en la parte derecha de la Figura 6: la potencia requerida durante la etapa de carga ( $Q_{CSP\ net}$ ) aumenta cuando se reduce la conversión de hidratación, lo que significa que la eficacia neta del proceso ( $\eta_{P\ net}$ ) también disminuirá. Pese a estas limitaciones, la posibilidad de usar materiales de baja actividad es una gran ventaja en el sistema de lecho fluidizado propuesto en este trabajo, debido a que los reactores de lecho fluidizado circulante pueden manejar grandes flujos de sólidos, los silos son simplemente tanques de almacén de gran volumen (donde no tiene lugar transferencia de calor y/o reacción), y si el coste de la energía empleada durante la deshidratación se puede considerar como bajo, algunas condiciones de operación pueden ser consideradas para el sistema propuesto trabajando con materiales con modestas propiedades de conversión de hidratación (como por ejemplo cal derivada de la calcinación de caliza).

La capacidad de operar con bajas conversiones de hidratación también facilitará la obtención de bajos costes de operación y mantenimiento de los sólidos, ya que es bien conocido que hidrataciones intensas de materiales de CaO aumentan el estrés mecánico en las partículas que conducen a la fractura y atrición de las mismas [31][32]. En contraste, es interesante destacar que para sistemas equivalentes con lechos fijos, resulta esencial el uso de materiales altamente activos (alcanzando altas conversiones de hidratación y deshidratación durante las etapas de descarga y carga respectivamente) con el fin de minimizar la fracción de sólidos no activos por su impacto en la caída de presión de los gases a lo largo del lecho y sobre la transmisión de energía. Estos sistemas de lechos fijos están forzados a minimizar el volumen del lecho que actúa como reactor, intercambiador de calor y silo de almacenamiento.



**Figura 6.** Flujo de circulación de sólidos ( $G_s$ ), volúmenes de almacenamiento por hora de operación ( $V_s$ ) y potencia neta requerida durante la deshidratación ( $Q_{CSP\ net}$ ) como función de la conversión de hidratación. ( $Q_{OUT}$  50MWt, temperatura de hidratación 723 K, temperatura de deshidratación 773 K, temperatura de almacenamiento de CaO 723 K, velocidad media de gases 4 m/s).



## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha evaluado un proceso de almacenamiento termoquímico de energía basado en el par  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ , empleando para ello un único reactor de lecho fluido circulante acoplado a dos silos de almacenamiento de sólidos de bajo coste. Suponiendo condiciones de operación típicas para reactores de lecho fluido circulante, la resolución de los balances de materia y energía muestran que se pueden alcanzar densidades de almacenamiento de energía efectivas relativamente altas con materiales de baja actividad y volúmenes de almacén modestos si se permiten altas temperaturas de almacenamiento de  $\text{CaO}$ . Para el caso base propuesto, con una potencia útil de salida de  $50 \text{ MW}_t$  durante la hidratación, la densidad de almacenamiento de energía efectiva se encuentra en torno a  $200 \text{ kWh/m}^3$  y la eficacia neta del proceso alcanzada es del 60.8 % con unos tamaños de almacén para el  $\text{CaO}$  y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en torno a  $250\text{-}300 \text{ m}^3$  por hora de operación.

Se ha identificado un compromiso interesante entre usar materiales de baja actividad o usar bajos volúmenes de almacén que ha de ser estudiado en mayor detalle para sistemas de almacenamiento de energía en lechos fluidizados. En el sistema propuesto en este trabajo el silo está desconectado del resto de elementos (técnicamente son posibles grandes silos con un bajo coste), el volumen del reactor es modesto y las condiciones de operación supuestas son bastante cercanas a aquellas empleadas en otros reactores de lecho fluidizado circulante con sólidos similares. Esto se podría traducir en una importante ventaja competitiva para el sistema propuesto.

## NOMENCLATURA

**$C_p$**  calor específico medio de cada corriente,  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$   
 **$\Delta H$**  entalpía de reacción,  $\text{kJ/mol}$  a 298 K  
 **$\Delta X$**  incremento de conversión durante la hidratación  
 **$\text{ESD}_t$**  densidad de almacenamiento de energía térmica,  $\text{kWh/m}^3$

**$\text{ESD}_{ch}$**  densidad de almacenamiento de energía química,  $\text{kWh/m}^3$   
 **$\text{ESD}_{theo}$**  densidad de almacenamiento de energía teórica máxima,  $\text{kWh/m}^3$   
 **$\text{ESD}_{eff}$**  densidad de almacenamiento de energía efectiva definida para este proceso,  $\text{kWh/m}^3$   
 **$G_s$**  flujo de circulación de sólidos en el lecho,  $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$   
 **$\eta_{P \text{ net}}$**  eficacia térmica neta del proceso, %  
 **$m$**  flujo másico de cada corriente,  $\text{kg/s}$   
 **$m_{\text{CaO}}$**  flujo molar de  $\text{CaO}$  que entra al reactor durante la hidratación,  $\text{mol/s}$   
 **$P_{eq}$**  presión de equilibrio, bar  
 **$\rho_s$**  densidad aparente del lecho de sólidos,  $\text{kg/m}^3$   
 **$Q_{CSP}$**  potencia requerida durante la etapa de carga,  $\text{MW}_t$   
 **$Q_{CSPnet}$**  potencia neta requerida durante la etapa de carga,  $\text{MW}_t$   
 **$Q_{HX1}$**  potencia disponible en HX1,  $\text{MW}_t$   
 **$Q_{HX3}$**  potencia disponible en HX3,  $\text{MW}_t$   
 **$Q_{OUT}$**  potencia útil de salida definida en este sistema como potencia química,  $\text{MW}_t$   
 **$t_{Hy}$**  tiempo de operación en modo hidratación, h  
 **$t_{Dehy}$**  tiempo de operación en modo deshidratación, h  
 **$T$**  temperatura, K  
 **$T_{eq}$**  temperatura de equilibrio, K  
 **$V_s$**  volumen de silo de almacén de sólido por hora de operación,  $\text{m}^3$   
 **$V_{silo}$**  volumen de silo de almacén de  $\text{CaO}$ ,  $\text{m}^3$

## Abreviaturas:

**CSP** energía solar concentrada (*Concentrated Solar Power*)  
**ESD** densidad de almacenamiento de energía (*Energy Storage Density*)  
**HX** intercambiador de calor (*Heat Exchanger*)  
**TES** almacenamiento térmico de energía (*Thermal Energy Storage*)

## AGRADECIMIENTOS

Las autoras Yolanda Álvarez Criado y Mónica Alonso Carreño agradecen al profesor de investigación del Instituto Nacional del Carbón Juan Carlos Abanades García por el trabajo realizado, así como a la Comisión Europea bajo el



7º Programa Marco por la ayuda financiera dada (StoRRe proyecto GA 282677).

## REFERENCIAS

- [1] IPCC *Special report on renewable energy sources and climate change mitigation.*; Cambridge University Press: New York, NY (USA), 2012.
- [2] Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lazaro, A.; Dolado, P.; Zalba, B.; Cabeza, L. F. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 31-55.
- [3] Liu, M.; Saman, W.; Bruno, F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2118-2132.
- [4] Cot-Gores, J.; Castell, A.; Cabeza, L. F. Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 5207-5224.
- [5] Hou, Y.; Vidu, R.; Stroeve, P. Solar Energy Storage Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 8954-8964.
- [6] Wentworth, W. E.; Chen, E. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Solar Energy* **1976**, *18*, 205-214.
- [7] Ervin, G. Solar heat storage using chemical reactions. *J. Solid State Chem.* **1977**, *22*, 51-61.
- [8] Wongsuwan, W.; Kumar, S.; Neveu, P.; Meunier, F. A review of chemical heat pump technology and applications. *Applied Thermal Engineering* **2001**, *21*, 1489-1519.
- [9] Ervin, G. Method of storing and releasing thermal energy. US3973552, 1975.
- [10] Ervin, G. System for storing and releasing thermal energy. US4054126, 1976.
- [11] Schaubé, F.; Koch, L.; Worner, A.; Müller-Steinhagen, H. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of  $\text{Ca(OH)}_2$  at high  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressures for thermo-chemical heat storage. *Thermochim. Acta* **2012**, *538*, 9-20.
- [12] Ogura, H.; Yamamoto, T.; Kage, H.; Matsuno, Y.; Mujumdar, A. S. Effects of heat exchange condition on hot air production by a chemical heat pump dryer using  $\text{CaO/H}_2\text{O/Ca(OH)}_2$  reaction. *Chem. Eng. J.* **2002**, *86*, 3-10.
- [13] Ogura, H.; Yamamoto, T.; Kage, H. Efficiencies of  $\text{CaO/H}_2\text{O/Ca(OH)}_2$  chemical heat pump for heat storing and heating/cooling. *Energy* **2003**, *28*, 1479-1493.
- [14] Ogura, H.; Abliz, S.; Kage, H. Studies on applicability of scallop material to calcium oxide/calcium hydroxide chemical heat pump. *Fuel Process. Technol.* **2004**, *85*, 1259-1269.
- [15] McFarlane, J. In *Heat transfer fluids for concentrated solar power*, Solar energy and energy storage workshop, Tennessee, 2010.
- [16] SolarPACES Solar Power Tower. <http://www.solarpaces.org>
- [17] Kanzawa, A.; Arai, Y. Thermal energy storage by the chemical reaction augmentation of heat transfer and thermal decomposition in the  $\text{CaO-Ca(OH)}_2$  powder. *Solar Energy* **1981**, *27*, 289-294.
- [18] Fujii, I.; Tsuchiya, K.; Higano, M.; Yamada, J. Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction  $\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Ca(OH)}_2$ . *Solar Energy* **1985**, *34*, 367-377.
- [19] Schaubé, F.; Wörner, A.; Müller-Steinhagen, H. In *High temperature heat storage using gas-solid reactions*, EFFSTOCK 11th International conference on energy storage, Stockholm June, 2009.
- [20] Schaubé, F.; Kohzer, A.; Schütz, J.; Wörner, A.; Müller-Steinhagen, H. De- and rehydration of  $\text{Ca(OH)}_2$  in a reactor with direct heat transfer for



thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results. *Chem. Eng. Res. Des. in press*.

[21] Johansson, A.; Johnsson, F.; Leckner, B. Solids back-mixing in CFB boilers. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 561-573.

[22] Barin, I., *Thermochemical data of pure substances*. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1993.

[23] Samms, J. A. C.; Evans, B. E. Thermal dissociation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at elevated pressures. *Journal of Applied Chemistry* **1968**, *18*, 5-8.

[24] Halstead, P. E.; Moore, A. E. The thermal dissociation of calcium hydroxide. *Journal of the Chemical Society* **1957**, 3873-3875.

[25] Rosemary, J. K.; Bauerle, G. L.; Springer, T. H. Solar energy storage using reversible hydration-dehydration of  $\text{CaO-Ca}(\text{OH})_2$ . *Journal of Energy* **1979**, *3*, 321-322.

[26] Azpiazu, M. N.; Morquillas, J. M.; Vazquez, A. Heat recovery from a thermal energy storage based on the  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  cycle. *Applied Thermal Engineering* **2003**, *23*, 733-741.

[27] Irabien, A.; Toquero, A.; Ortiz, M. I. Kinetic behavior of non-isothermal lime hydration. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **1989**, *40*, 93-99.

[28] Irabien, A.; Viguri, J. R.; Ortiz, I. Thermal dehydration of calcium hydroxide. 1. Kinetic model and parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1599-1606.

[29] Lin, S. Y.; Harada, M.; Suzuki, Y.; Hatano, H.  $\text{CaO}$  hydration rate at high temperature (similar to 1023 K). *Energy Fuels* **2006**, *20*, 903-908.

[30] Lin, S. Y.; Wang, Y.; Suzuki, Y. High-Temperature  $\text{CaO}$  Hydration/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Decomposition over a Multitude of Cycles. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2855-2861.

[31] Sun, P.; Grace, J. R.; Lim, C. J.; Anthony, E. J. Investigation of attempts to improve cyclic  $\text{CO}_2$  capture by sorbent hydration and

modification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2024-2032.

[32] Symonds, R. T.; Lu, D. Y.; Hughes, R. W.; Anthony, E. J.; Macchi, A.  $\text{CO}_2$  Capture from Simulated Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Pilot-Plant Testing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8431-8440.