



**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y  
Tecnología**

**GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA  
Trabajo Fin de Grado**

**Almacenamiento termoquímico de  
energía basado en óxidos mixtos de  
manganeso y hierro: estudio  
experimental y simulación.**

**Joaquín Fernández Pillado**

**Director: Patricia Pizarro de Oro  
Colaborador: Alfonso Carrillo del Teso**



Universidad  
Rey Juan Carlos

## GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

### Trabajo de Fin de Grado

El presente trabajo, titulado “*Almacenamiento termoquímico de energía basado en óxidos mixtos de manganeso y hierro: estudio experimental y simulación*”, constituye la memoria correspondiente a la asignatura Trabajo Fin de Grado que presenta D. Joaquín Fernández Pillado como parte de su formación para aspirar al título de Graduado en Ingeniería de la Energía. Este trabajo ha sido realizado en el instituto IMDEA Energía, bajo la dirección de D<sup>a</sup>. Patricia Pizarro de Oro y con la colaboración de D. Alfonso Carrillo del Teso.

Y para que así conste, se firma el presente certificado en Móstoles, a 23 de Septiembre de 2013.

Fdo. D<sup>a</sup>. Patricia Pizarro de Oro.

## Tabla de contenido

1. Resumen.....	1
2. Introducción .....	3
2.1. Estado actual del panorama energético .....	3
2.2. Energía Solar .....	4
2.3. Sistemas de almacenamiento de energía .....	6
2.4. Almacenamiento Térmico .....	7
2.4.1. Sistemas de almacenamiento por calor sensible.....	7
2.4.2. Sistemas de almacenamiento por calor latente .....	7
2.4.3. Almacenamiento termoquímico .....	8
2.5. Estado actual de los sistemas de receptor central.....	9
3. Objetivos .....	11
4. Resultados y Discusión .....	12
4.1. Estudio de la influencia de la concentración de hierro.....	12
4.1.1. Análisis DRX de los óxidos mixtos .....	13
4.1.2. Evaluación de los ciclos termoquímicos del material .....	16
4.1.3. Análisis SEM.....	27
4.2. Integración del sistema TQS en una central solar de concentración .....	29
4.2.1. Simulación de la central con TQS.....	32
4.2.2. Simulación de la central sin almacenamiento termoquímico .....	36
5. Conclusiones .....	41
6. Bibliografía .....	42
Anexos.....	44
6.1. Metodología experimental.....	44
6.1.1. Materiales utilizados .....	44
6.1.2. Cálculos Previos.....	44
6.1.3. Síntesis del Óxido Mixto.....	45
6.1.4. Caracterización del Material .....	46
Difracción de Rayos X .....	46
Microscopía de electrones de barrido.....	46
Termogravimetría.....	47
6.2. Tablas de la espectroscopia óptica de las muestras .....	48
6.3. Ciclos termoquímicos de las muestras .....	49
6.3.1. Ciclos termoquímicos en el rango de temperaturas 650-1000°C .....	49
6.3.2. Ciclos termoquímicos en el rango de temperaturas 650-1100°C .....	51
6.4. Parámetros de diseño del reactor.....	54

6.5.	Simulación con TQS .....	55
6.5.1.	Resumen de la planta.....	55
6.5.2.	Resumen del sistema .....	55
6.5.3.	Equipos del sistema de aire .....	57
6.5.4.	Equipos del sistema de vapor .....	59
6.5.5.	Propiedades del combustible elegido .....	62
6.5.6.	Emisiones .....	62
6.6.	Simulación sin almacenamiento de energía .....	63
6.6.1.	Resumen de la planta.....	63
6.6.2.	Resumen del sistema .....	63
6.6.3.	Equipos del sistema de aire .....	64
6.6.4.	Equipos del sistema de vapor .....	65
6.6.5.	Emisiones .....	68

## 1. Resumen

En la actualidad, aproximadamente el 80 % de la demanda energética mundial proviene de los combustibles fósiles, generando una serie de problemas medioambientales, sociales, y económicos, como la constante subida de precios y la dependencia de los países productores. De este modo, se requiere un desarrollo controlado, que procure proteger y preservar el entorno que nos rodea, tanto desde un punto de vista físico como social. Esta búsqueda de un crecimiento económico acorde con el medio ambiente recibe el nombre de desarrollo sostenible. Como consecuencia de esto, ha surgido la necesidad de establecer un nuevo sistema energético en el que las energías renovables desempeñen un papel relevante. No obstante, cuando se habla de energías renovables en lo primero que se piensa es en sus beneficios, ya que son inagotables y limpias. Pero presentan el problema de una constante intermitencia, que delimita las horas de producción. Pues es aquí cuando surge la idea del almacenamiento, que puede ser tanto eléctrico como térmico. Los sistemas de almacenamiento térmico de energía tienen el potencial de aumentar el uso efectivo de los equipos de energía térmica. Existen 3 tipos principales de este tipo de almacenamiento: los sistemas de almacenamiento de calor sensible, de calor latente, y a través de procesos termoquímicos. Este último tipo, que se basa en reacciones redox reversibles, es el que va a ser estudiado en el proyecto. Las ventajas más destacadas de este mecanismo es su alta densidad energética en comparación con los otros dos mencionados, necesitando menos espacio, menos masa y liberando una cantidad de energía mayor. También permite trabajar a altas temperaturas (1000 °C) para el acoplamiento a la tecnología solar de concentración.

Este proyecto surge de la idea de desarrollar un nuevo material que haga viable el almacenamiento termoquímico para las plantas de energía solar de concentración, así como la búsqueda de su integración en el proceso energético.

Se ha seleccionado el óxido de manganeso como sistema de almacenamiento termoquímico. Pero este tipo de material presenta el problema de su relativa baja densidad energética en comparación con otros óxidos a la hora del almacenamiento. Para la solución del mismo se estudiará la adición progresiva de un óxido secundario, que en este caso será el óxido de hierro (III). Este material se ha escogido debido a dos razones:

- a) Presenta una mayor densidad energética por lo que puede mejorar la capacidad del almacenamiento
- b) Su coste económico.

Uno de los objetivos de este trabajo es conocer cómo se comportan los óxidos mixtos (cuya fórmula es  $Mn_{(2-x)}Fe_xO_3$ ) en condiciones semejantes a las que están sometidos en los procesos de almacenamiento térmico en las centrales solares. Dichas condiciones se han simulado con una termobalanza, permitiendo evaluar la ganancia y pérdida de masa que sufre el material, y la velocidad de los procesos de reducción y oxidación. La evaluación de los datos permite saber que empleando el rango de temperaturas fijado (650-1000 °C), las muestras no cumplen los objetivos deseados para el proyecto (a excepción de aquellas con bajos contenidos en Fe) debido a que no se completa la reacción de reducción en las muestras con mayores contenidos en Fe. Sin embargo, si se aumenta el rango de las temperaturas de operación (650-1100 °C) se consigue que en todas las muestras, el material reaccione por completo.

Se han utilizado técnicas instrumentales para caracterizar la estructura, composición y morfología de cada muestra sintetizada en el laboratorio. En cuanto a la estructura, se ha empleado la técnica de difracción de rayos X (DRX) y se observó que en todas las muestras analizadas, después de la calcinación del material tras la síntesis, presentan la estructura del  $Mn_2O_3$ . La composición se ha determinado por la técnica ICP-OES manifestando la diferencia entre lo teórico y lo experimental. En cuanto a las imágenes obtenidas mediante la microscopía de electrones de barrido, para estudiar la morfología se aprecia que, en función del contenido en Fe, existen signos de aglomeración, así como dos tipos diferentes de partículas. Después de los ciclos termoquímicos se aprecia sinterización de las partículas haciéndose cada vez más notable en función del número de ciclos.

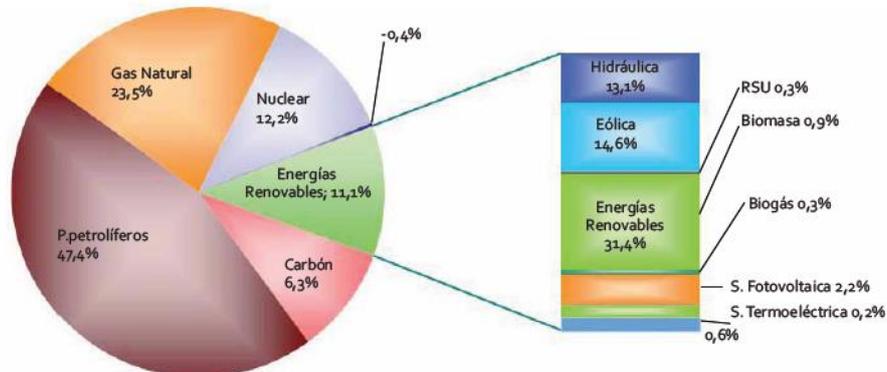
Los datos recogidos en la parte experimental del trabajo permite conocer el rango de temperaturas a las que el reactor debe funcionar, así como la adecuada selección del material de almacenamiento. A partir de ahí, se estudia la integración del material en una central solar de receptor central operando a muy alta temperatura de 16,67 MW, con la ayuda del software Thermoflow. Se ha hecho un análisis comparativo del gasto de combustible que supone utilizar este tipo de almacenamiento, observándose un mayor gasto que en la central que carece de él. Además se explica el funcionamiento básico de la central, así como los parámetros más importantes para la optimización de su eficiencia.

Las dos grandes conclusiones a las que se ha llegado, han sido que a una mayor cantidad de Fe, mayor es la temperatura que necesita el material tanto para reducirse como para oxidarse, provocando que actualmente no se pueda acoplar a una central solar de torre. Y que para integrar el óxido de manganeso puro como material de almacenamiento de energía se consume una mayor cantidad de combustible que si no se emplease.

## 2. Introducción

### 2.1. Estado actual del panorama energético

El escenario energético actual revela que la energía primaria consumida en España proviene en su mayor parte de fuentes no renovables como el petróleo, el gas y el carbón, como se puede observar en la Figura 2.1 [1].



FUENTE: Ministerio de Industria, Energía y Turismo - IDAE

Figura 2.1. Energía Primaria Española en el año 2011 [1]

En el Plan Nacional 2008-2012 [2], publicado por el Ministerio de Educación y Ciencia, se han señalado los compromisos adquiridos para el año 2020 por la Unión Europea y sus estados miembros, que consisten en reducir un 20 % las emisiones de gases de efecto invernadero (respecto a las de 1990), incrementar hasta un 20 % la cuota de energías renovables en el balance de consumo y, por último, alcanzar un ahorro energético también del 20 % para ese año. En el caso español, la necesidad de cumplir estos objetivos es incluso más acentuada que en el resto de Europa [3], debido a que, por una parte, la dependencia de las importaciones es sensiblemente más alta, alcanzando el 76% [3-4]. No obstante, gracias al plan nacional citado, la dependencia en los últimos años ha ido en descenso. Por otro lado, el incremento de su intensidad energética hasta el año 2004 y la mayor participación del consumo de combustibles fósiles han alejado a España de sus compromisos medioambientales.

Para alcanzar dichos objetivos se ha optado por la implantación de energías alternativas, pudiéndose dividir este tipo de energía en nuclear y en renovables. La energía nuclear presenta problemas medioambientales importantes, como la gestión de sus residuos y la posibilidad de un accidente nuclear, aunque genera energía a precios muy económicos y las emisiones de CO<sub>2</sub> presentan valores realmente bajos en comparación con las energías tradicionales. No obstante, y puesto que lo que se busca es un futuro sostenible, los problemas que pueden llegar a desencadenar la energía nuclear frenan su expansión.

Por lo tanto, la única salida segura para alcanzar el objetivo deseado es centrarse en el desarrollo de las energías renovables como la hidráulica, la eólica, la derivada de la biomasa y la solar.

## 2.2. Energía Solar

Este tipo de energía es aquella que procede del sol, aprovechando la radiación electromagnética que llega hasta nuestro planeta. Existen varias formas de aprovechar la radiación solar (Figura 2.2) transformándola en energía, siendo las más extendidas aquellas basadas en células fotovoltaicas y las de aprovechamiento del calor que proporciona dicha radiación. [7]

La **energía solar fotovoltaica** se basa en el efecto fotoeléctrico, es decir, en la conversión de la energía lumínica proveniente del sol en energía eléctrica. Para llevar a cabo esta conversión se utilizan unos dispositivos denominados células solares, constituidos por materiales semiconductores en los que artificialmente se ha creado un campo eléctrico constante. El material más utilizado es el silicio. Estas células conectadas en serie o paralelo forman un panel solar encargado de suministrar la tensión y la corriente que se ajusta a la demanda.

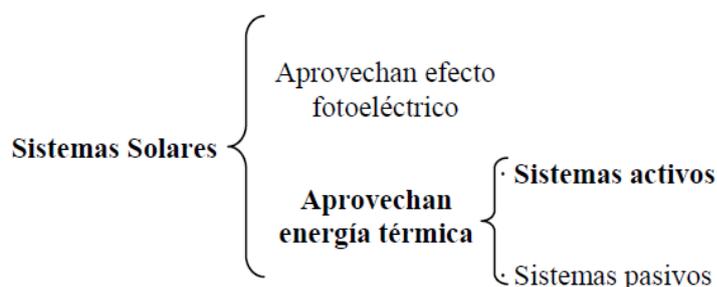


Figura 2.2. Clasificación de la Tecnología Solar

La **energía solar térmica** se divide en sistemas pasivos y en sistemas activos [3]. Los sistemas solares pasivos aprovechan la energía térmica de forma directa, sin transformarla en otro tipo de energía, para su utilización inmediata. Este tipo de usos se da sobre todo en arquitectura, para la climatización y la obtención de agua caliente sanitaria. Estos sistemas engloban los procesos de baja temperatura y los sistemas de media temperatura para el calentamiento de un fluido secundario. Por el contrario, los sistemas solares activos transforman la energía solar en trabajo útil, pero con la ayuda de elementos mecánicos. Dentro de esta clasificación se encuentran todos los procesos de alta temperatura y los de media en los que se produce vapor para otro proceso distinto a generar electricidad. En los procesos de alta temperatura se alcanzan temperaturas superiores a 300°C, debido a que se emplean concentradores basados en espejos o lentes. Los tipos de sistemas que utilizan estas tecnologías son lo que se muestran en la figura 2.3 [7] y que se desarrollará su funcionamiento de forma general a continuación:

- a) *Concentradores cilindro-parabólicos*: Están compuestos por un espejo cilindro – parabólico que refleja la radiación solar directa concentrándola sobre un tubo receptor colocado en la línea focal de la parábola, donde se sitúa el absorbedor, alcanzándose temperaturas de hasta 400 °C .
- b) *Concentradores Fresnel lineal*: Son concentradores de foco lineal que utilizan reflectores planos, simulando un espejo curvo por variación del ángulo ajustable de cada fila individual de espejos, en relación con el absorbedor, llegando a temperaturas de 450 °C. [8]
- c) *Plantas de receptor central*. Consisten en una serie de grandes espejos dispuestos en torno a una alta torre, denominados helióstatos. Los helióstatos poseen un movimiento independiente que permite que el rayo solar reflejado por todos ellos se concentre en un punto situado en lo alto de la torre. El receptor es el encargado de transformar la radiación concentrada en calor, transfiriéndoselo a un fluido que circula a lo largo del mismo, aumentando su temperatura hasta un valor que puede ser superior a 1000 °C.
- d) *Concentradores disco-parabólicos*. Se componen de un reflector con forma de paraboloide, un receptor situado en el foco del reflector, y un sistema de soporte, que permita el movimiento para seguir la radiación del sol. La radiación solar incide sobre los reflectores paraboloides, concentrándola en el receptor y alcanzándose temperaturas entre 650 y 800 °C, suficiente para poner en funcionamiento el motor térmico (motor Stirling) situado en el receptor, con una eficiencia entre el 30 y 40 %.

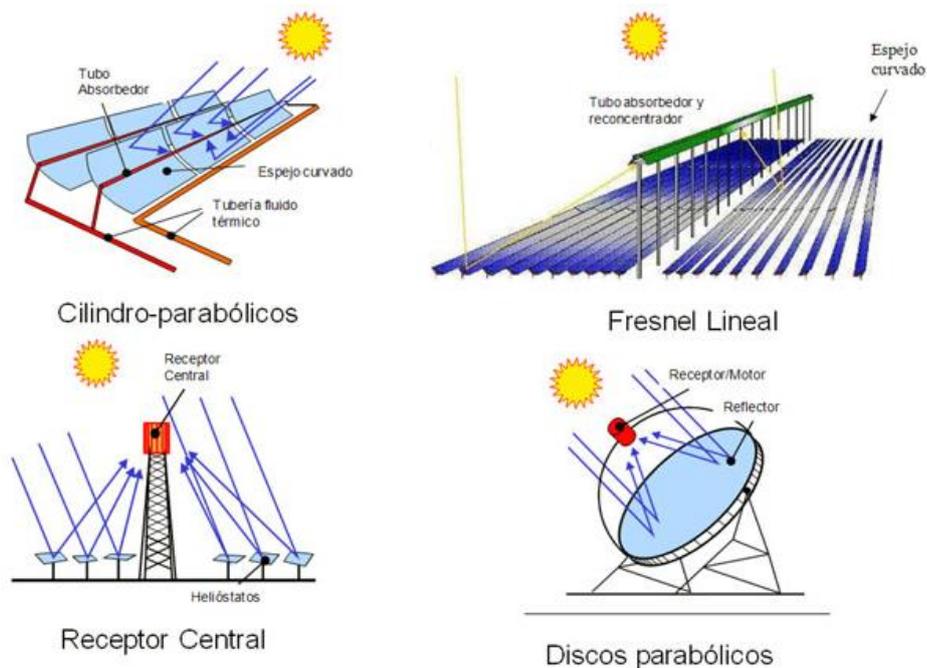


Figura 2.3. Tipos de Centrales Solares de Concentración (CSC) [7]

### 2.3. Sistemas de almacenamiento de energía

Las energías renovables, a excepción de la hidroeléctrica y de la derivada de la biomasa, no se pueden almacenar ni transportar, conllevando el problema del acoplamiento de oferta y demanda.

En una política de eficiencia energética y de ahorro de costes, la implantación de sistemas de almacenamiento de energía se presume de interés prioritario para conseguir resultados satisfactorios, sobre todo en tecnologías que aprovechan recursos renovables intermitentes, como es la energía solar. Con la implantación de sistemas de almacenamiento de energía se conseguiría [5]:

- Gestionar los picos y los valles de la curva de demanda
- Reducir las fluctuaciones de la curva de demanda
- Controlar la frecuencia de producción
- Permitir la integración de las renovables

Por almacenamiento de energía se entiende los diferentes métodos para conservar, en la medida de lo posible, alguna forma de energía que puede ser utilizada posteriormente para alguna operación útil. Dentro de las tecnologías existentes se pueden diferenciar aquellas que están en fase de desarrollo y las que ya están disponibles para su utilización.

Las que ya tienen implantación comercial son las siguientes [6]:

- *Centrales hidroeléctricas reversibles*. Esta tecnología posibilita la utilización de la energía eléctrica en horas valle (periodo de tiempo donde el consumo de energía eléctrica es muy bajo), para bombear agua desde un depósito inferior a otro situado a mayor altitud.
- *Almacenamiento de aire comprimido*. Se comprime el aire en horas de baja demanda energética en un contenedor a gran presión, para que en los momentos de alta demanda se extraiga llevándolo a turbinas de gas produciendo energía.
- *Volantes de inercia*, que almacenan la energía en forma de energía mecánica y una máquina eléctrica la transforma en electricidad.
- *Baterías*. Son sistemas recargables donde se produce un almacenamiento de electricidad en forma de energía química, generándose iones cargados eléctricamente durante la carga y empleando éstos para crear un flujo de carga durante la descarga.
- *Almacenamiento magnético*. Consiste en almacenar la electricidad en una bobina superconductor.
- *Super-condensadores*. Almacenan la energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas confinadas, en pequeños dispositivos, formadas por pares de placas conductoras separadas por un medio dieléctrico.

Por otra parte, dentro de las tecnologías en desarrollo (aunque existen ya aplicaciones reales) se encuentran:

- *Pilas de Combustible*. Transforman directa y eficientemente la energía química almacenada en los reactivos ( $H_2$  y  $O_2$ ) en energía eléctrica con la obtención de agua y calor como únicos subproductos. Presentan altas eficiencias pero bajas potencias.
- *Almacenamiento de hidrógeno*. A partir de la integración a la red eléctrica en horas valle, se aplica la electrólisis para producir hidrógeno de forma limpia y almacenarlo, para su posterior utilización en horas de alta demanda.
- *Almacenamiento Térmico (TES, Thermal Energy Storage)*. Almacenan el calor sensible, latente o aprovechando el calor para provocar una reacción química.

## 2.4. Almacenamiento Térmico

El almacenamiento térmico (TES, *Thermal Energy Storage*) no sólo tiene el potencial de aumentar la eficiencia de los procesos térmicos, además son muy útiles para corregir el desajuste entre suministro y demanda de energía.

Se pueden diferenciar tres tipos de TES: sistemas de almacenamiento por calor sensible, por calor latente y termoquímico, los cuales se definen a continuación. [9-10]

### 2.4.1 Sistemas de almacenamiento por calor sensible

La energía térmica se puede almacenar mediante el cambio de energía interna que experimenta una sustancia al modificar su temperatura. La cantidad de energía que es capaz de almacenar este sistema depende de la capacidad calorífica del material, de la masa del material y de la diferencia de temperaturas entre el estado final e inicial.

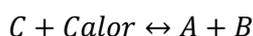
El material utilizado puede ser sólido (hormigón o cerámicas) o líquido (sales fundidas y aceites minerales o sintéticos). Lo que se busca es que exista un gradiente térmico para un aprovechamiento más eficiente.

### 2.4.2 Sistemas de almacenamiento por calor latente

En estos sistemas se utilizan materiales que liberan gran cantidad de energía cuando sufren un cambio de fase (calor latente), como pueden ser los procesos de condensación. Dicho calor es mayor que el sensible debido a que si se estudia un mismo material se suma el efecto de la entalpía liberada en forma de calor sensible comentado con anterioridad, junto con la liberación de calor que produce el cambio de fase. Los materiales utilizados en este tipo de almacenamiento se denominan *Phase Change Materials (PCM)*; basados principalmente en transiciones sólido-líquido. Los PCM permite almacenar grandes cantidad de energía en relativamente bajos volúmenes, por lo que se considera uno de los conceptos de almacén térmico más barato.

### 2.4.3 Almacenamiento termoquímico

La tecnología TES utilizando el calor de las reacciones químicas tiene la posibilidad de liberar mayor energía y con mejores rendimientos que las otras tecnologías de almacenamiento. La principal ventaja de usar el almacenamiento termoquímico (TQS) es la alta densidad energética. No obstante, una de las principales condiciones para que se pueda utilizar un material como reactivo es que la reacción que se produzca sea reversible. [9] En general el proceso termoquímico se basa en la siguiente reacción:



De acuerdo a dicho esquema de reacción, el material de almacenamiento termoquímico absorbe calor y se transforma en dos compuestos (A y B), los cuales se pueden guardar de forma separada. La reacción inversa ocurre cuando los compuestos A y B se combinan para dar C junto con una liberación de energía (proceso exotérmico). [10] Este proceso consta de tres pasos (Figura 2.4):

- *Proceso de carga:* Es un proceso endotérmico. La energía es absorbida de la fuente energética (en este caso, la fuente será la radiación solar concentrada). Dicha energía es usada para la disociación del material inicial (C), es decir se consume la entalpía de formación del mismo.
- *Proceso de almacenamiento:* Los productos se pueden almacenar sin que exista pérdidas energéticas, pudiéndose guardar a temperatura ambiente.
- *Proceso de descarga:* Durante este proceso, los productos se combinan en una reacción exotérmica. La energía liberada permite recuperar la energía que había sido almacenada. El producto resultante es el material inicial (C) que se regenera para que, de este modo, se pueda repetir el ciclo.

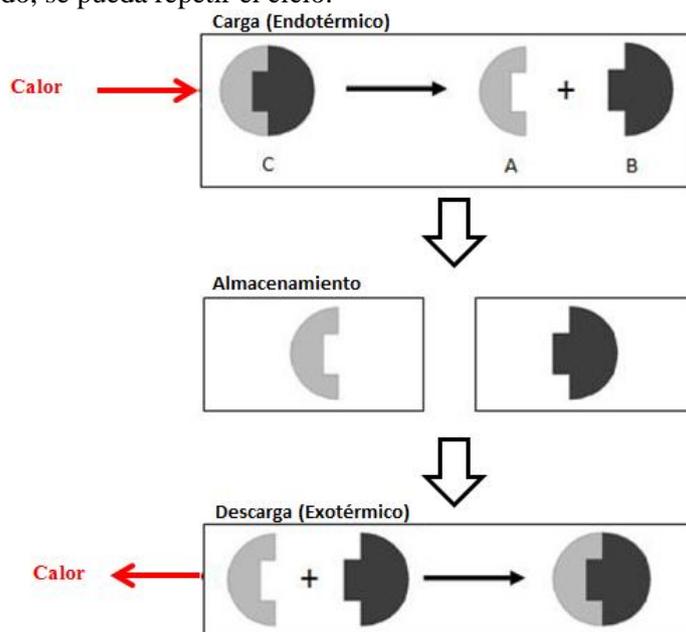


Figura 2.4. Representación esquemática de las etapas de TQS [10]

Existen varios tipos de procesos que corresponden con esta clasificación de almacenamiento, como por ejemplo: la absorción química de agua, la descomposición de amoníaco y la reducción térmica de óxidos [9-10].

Dentro del campo del estudio de la reducción de los óxidos la compañía *General Atomics* [11] realizó un estudio basado en cálculos termodinámicos a una serie de óxidos (Tabla 2.1) para estimar la densidad energética y la temperatura de reacción de los mismos y, con ello, determinar cuál de ellos se adaptaría mejor al rango de temperaturas del campo solar.

Tabla 2.1. Tabla de óxidos metálicos aplicable para TQS [11]

Reacción	Temperatura (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol de óxido)	Densidad de Almacenamiento (kJ/kg)
$Cr_5O_{12} \longrightarrow 2.5Cr_2O_3 + 2.25O_2$	110	126.0	279
$2Li_2O_2 \longrightarrow 2Li_2O + O_2$	150	68.2	1483
$2Mg_2O \longrightarrow 2MgO + O_2$	205	21.8	505
$2PbO_2 \longrightarrow 2PbO + O_2$	405	62.8	262
$2PtO_2 \longrightarrow 2PtO + O_2$	420	62.8	277
$2Sb_2O_5 \longrightarrow 2Sb_2O_4 + O_2$	515	92.5	286
$4MnO_2 \longrightarrow 2Mn_2O_3 + O_2$	530	41.8	481
$6UO_3 \longrightarrow 6U_3O_8 + O_2$	670	35.2	123
$2BaO_2 \longrightarrow 2BaO + O_2$	885	72.5	474
$2Co_3O_4 \longrightarrow 6CoO + O_2$	890	202.5	844
$Rh_2O_3 \longrightarrow Rh_2O + O_2$	970	249.2	981
$6Mn_2O_3 \longrightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$	1000	31.9	202
$4CuO \longrightarrow 2Cu_2O + O_2$	1120	64.5	811
$6Fe_2O_3 \longrightarrow 4Fe_3O_4 + O_2$	1400	79.2	496
$2V_2O_5 \longrightarrow 2V_2O_4 + O_2$	1560	180.7	993
$2Mn_3O_4 \longrightarrow 6MnO + O_2$	1700	194.6	850

En concreto, se estudia como posible material de almacenamiento diferentes tipos de óxidos metálicos (Tabla 2.1). No obstante, hay que eliminar aquellos que no sirven para el fin deseado, ya que la temperatura a la que tienen lugar las reacciones de oxidación-reducción se encuentran fuera del rango de operación en el que se va a operar (650-1000 °C) para el acoplamiento con campos de alta temperatura. Por ejemplo la temperatura de reacción de  $Cr_5O_{12}$ ,  $Li_2O$  y  $Mg_2O$ , se encuentra en torno a los 250 °C, por lo que no se contemplan en el estudio. También es necesario encontrar un material económicamente aceptable, por lo que se eliminan aquellos óxidos con costes elevados, como el  $PtO_2$ ,  $RhO_3$ , y el  $UO_3$ .

## 2.5. Estado actual de los sistemas de receptor central.

De todos los sistemas de concentración solar en funcionamiento, los sistemas de receptor central ofrecen una serie de ventajas: [14]

- Altas temperaturas (hasta los 1000 °C) y una alta eficiencia en los sistemas de transformación de energía.
- La integración de sistemas híbridos es sencilla, además de poseer potencial para generar electricidad a través de almacenamiento térmico.
- Son muy interesantes ya que se prevé una reducción de costes asociados con esta tecnología y mejoras de eficiencia.

Dentro de este tipo de plantas, existen diferentes centrales que ya están en funcionamiento. En cuanto a los fluidos de transferencia de calor (HTF), en un primer momento se ha adoptado el agua/vapor en algunas torres solares como PS10, PS20, Badaling, Sierra y Yanqing. Las sales fundidas se utilizan también como un HTF muy común, un ejemplo donde se han empleado puede ser la planta de Gemasolar. Últimamente, se está teniendo un gran interés en emplear el aire como HTF, la torre solar de Jülich podría ser un ejemplo de este caso.

El desarrollo de generación de vapor directo como HTF es una idea prometedora por la reducción de costes y el aumento de la eficiencia al eliminar cambiadores de calor.

En 2006, se construye la planta PS10 de 11 MWe en Sevilla por Abengoa Solar; poco después se construyó la planta PS20 en el mismo emplazamiento con 20 Mwe. Además, en el mismo año se inauguró Sierra Sun Tower de 5Mwe (en Lancaster, USA) y en 2009 la planta alemana de 1,5 MW de Jülich con un almacenamiento térmico de calor sensible utilizando cerámica como material. En 2011, entró en funcionamiento la planta de Gemasolar, construida en Almería de 20 Mwe de potencia con 15 h de almacenamiento de sales fundidas. China también participa en el mercado de las plantas de receptor central, con la construcción, en 2010, de la planta Yanqing en Pekín.. Le sigue la planta inaugurada en 2012 Badaling, en Pekín también.[14] Las centrales de receptor central más importantes se recogen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Plantas de receptor central en operación [14]

Nombre	Emplazamiento	Propietario	Capacidad (MW)	Fecha Inauguración	Campo de heliostatos (m <sup>2</sup> )
Beijing Badling	Pekín, China	Academia de ciencias	1,5	Julio, 2009	10000
Gemasolar	Andalucía, España	Torresol Energy	19,9	Febrero, 2009	304750
Jülich	Jülich, Alemania	DLR	1,5	Julio, 2007	17650
Planta solar 10	Sevilla, España	Abengoa Solar	11	2005	75000
Planta solar 20	Sevilla, España	Abengoa Solar	20	2006	150000
Sierra	Lacaster, USA	eSolar	5	Julio, 2008	27670
Yanqing	Yanqing, China	Academia de ciencias	1	2006	10000

### 3. Objetivos

Con este Trabajo Fin de Grado se pretende la integración, en una central solar de alta temperatura, de un nuevo tipo de material para el almacenamiento térmico de energía. De esta manera se conseguiría que, en los momentos en los que la energía proveniente del sol es insuficiente, la central pueda mantener la producción eléctrica. El estudio de este tipo de almacenamiento se enmarca dentro de la línea de investigación de la Unidad de Procesos Termoquímicos de IMDEA energía, donde se ha llevado a cabo la parte experimental.

Se han escogido como candidatos los materiales que aparecen en la Tabla 3.1, eligiendo finalmente los óxidos de manganeso ( $Mn_2O_3$ ), ya que su temperatura de reacción es la que mejor se adapta al rango de temperaturas de operación. El inconveniente de este material es su baja densidad energética a la hora de almacenarlo, por lo que se dopará con Fe, ya que la temperatura de reacción no es excesivamente alta en comparación con otros óxidos, su precio es económico y tiene una mayor densidad energética que el Mn.

Tabla 3.1. Óxidos Potenciales para TES[11]

Temperatura (°C)	Posibles Óxidos TES
350 - 700	$MnO_2$ , $Sb_2O_5$
700 - 900	$Co_3O_4$ , $BaO$ , $Mn_2O_3$
900 - 1100	$CuO$
$1100 < T$	$Fe_2O_3$ , $Mn_3O_4$ , $V_2O_5$

Por tanto, se estudia el efecto que produce la incorporación de Fe al óxido de Mn sobre la temperatura de operación en el reactor de almacenamiento, así como el comportamiento que produce esta adición progresiva durante los ciclos de reducción y oxidación (estudio del ciclo de la temperatura). Para alcanzar dicho propósito, se analiza el comportamiento térmico mediante análisis termogravimétricos.

Además se estudia la morfología y estructura de las muestras preparadas, observando los cambios que produce la adición del óxido secundario a la muestra inicial y cómo influye sobre sus propiedades finales.

Finalmente, apoyándose en la información proporcionada por el análisis previo, se plantea la integración del TQS en la central solar, más concretamente durante la etapa de oxidación (descarga), para poder comparar las emisiones ambientales y eficiencia con la misma central sin ningún tipo de almacenamiento. Para ello se ha empleado el programa Thermoflow.

## 4. Resultados y Discusión

Este capítulo se compone de dos grandes bloques: en el primero se presentan los resultados de la síntesis de la caracterización y evaluación de óxidos mixtos de Mn y Fe como sistemas redox para el almacenamiento termoquímico de energía (TQS). En el segundo se plantea un estudio de la rentabilidad tanto energética como ambiental de este tipo de material para el almacenamiento de energía solar.

### 4.1. Estudio de la influencia de la concentración de hierro.

En este apartado se estudiarán los cambios que se producen tanto en la estructura del material, como en el comportamiento que posee para el TQS con la adición gradual del óxido de Fe (Tabla 4.1). Para ello se prepararon distintos óxidos según el procedimiento recogido en el anexo 7.1.3. Para determinar las diferencias que presentan las muestras preparadas, se exponen los resultados obtenidos a partir de las diversas técnicas de caracterización que se han utilizado.

Tabla 4.1. Composición teórica Mn/Fe de las muestras preparadas

Muestras	
% Mn (mol)	% Fe (mol)
100	0
90	10
80	20
70	30
50	50

Para el estudio de la composición de las muestras sintetizadas por co-precipitación se ha utilizado la técnica ICP-OES, ya que, como se ha reflejado en los anexos, es una técnica muy sensible, que permite la comprobación de si la composición de las muestras coincide con las teóricas. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 7.3.1. Haciendo los cambios de unidades necesarios para que se pueda comparar lo teórico con los resultados obtenidos (ver anexo 7.3), se obtienen los resultados de la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados finales relativos a la composición de las muestras

Teórico		ICP	
%Mn	%Fe	%Mn	%Fe
100	0	100	0
90	10	89	11
80	20	78	22
70	30	63	37
50	50	41	59

Tal y como se observa en la Tabla 4.2, en las muestras donde la cantidad de Fe es más bajo, lo experimental y lo teórico se asemejan bastante. A partir del 30%, el error comienza a ser mayor hasta llegar a una diferencia de un 9 % con respecto a lo teórico, lo que indica que parte de Mn no se incorpora en la estructura.

#### 4.1.1. Análisis DRX de los óxidos mixtos

La difracción de rayos X es el método más empleado en la actualidad para el estudio de la estructura cristalina de los sólidos. Cualquier fase cristalina produce siempre un diagrama de difracción característico y, si la muestra está constituida por una mezcla de diferentes fases, el diagrama correspondiente manifestará la suma de los efectos de difracción individuales de cada una de ellas. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las muestras antes de calcinar y las muestras una vez calcinadas.

Primeramente se han identificado las fases existentes en el material antes de calcinar para evaluar si difiere o no de lo que teóricamente tendría que mostrar, es decir, comprobar que la realización de la síntesis sea adecuada. La Figura 4.1 muestra los difractogramas resultantes junto con el de un  $Mn_3O_4$  de referencia. Como se puede apreciar, todas las muestras presentan una cristalinidad decreciente en función del contenido en hierro, es decir que cuanto menos hierro hay en la muestra, más cristalinidad presenta. El patrón seguido por las muestras corresponde al patrón de referencia  $Mn_3O_4$ , por lo que se podría decir que el material antes de la calcinación es óxido de manganeso con estado de oxidación +2 y +3. En las dos últimas muestras, debido a la gran cantidad de hierro incorporado, las señales de reflexión coinciden con menor intensidad a la muestra de referencia y con una mayor anchura de picos, por lo que se concluye que en función de la cantidad de hierro disminuye el tamaño de partícula y la cristalinidad. Por otro lado, no se observan señales típicas de los óxidos de hierro por lo que aparentemente no hay segregación de fases.

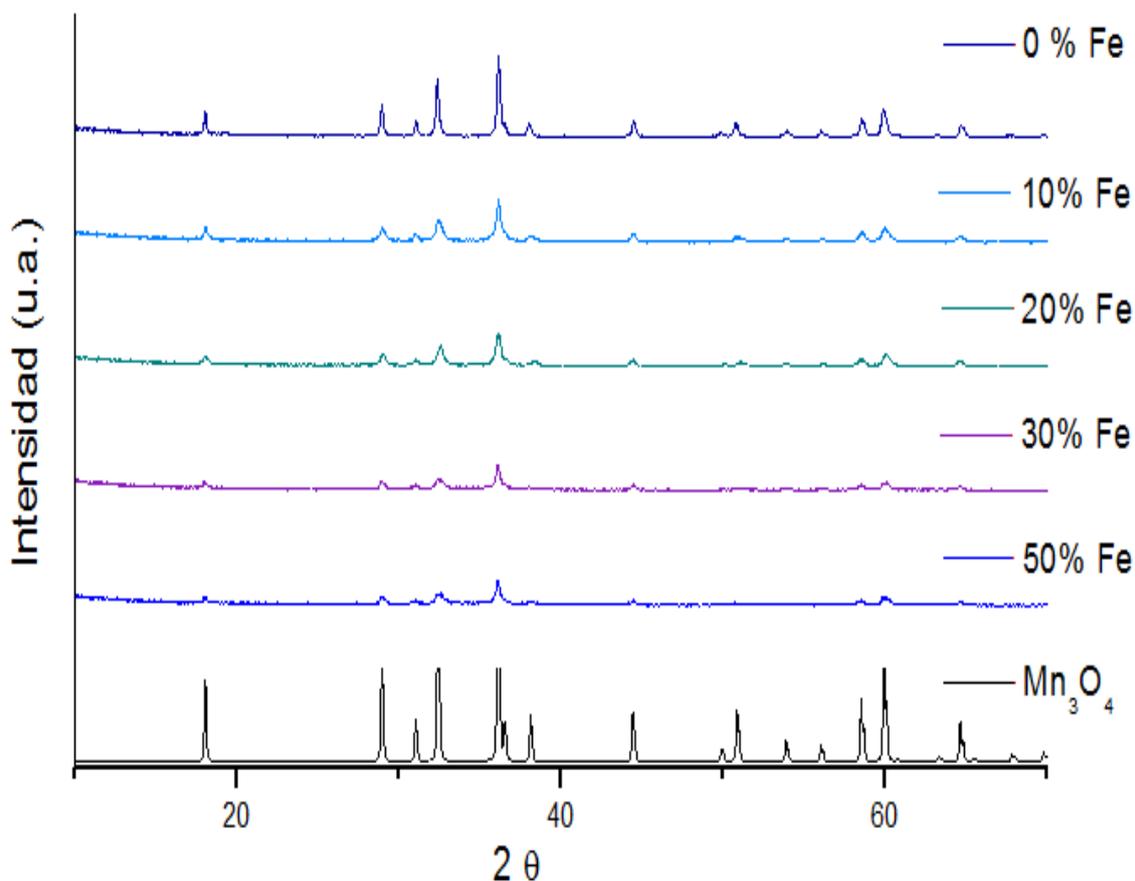


Figura 4.1. DRX de las muestras antes de calcinar

Los difractogramas correspondientes a las muestras tras ser calcinadas a 700 °C se presentan en la Figura 4.2 donde se puede observar que todas coinciden con la referencia del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cúbica. Asimismo, en todas las muestras se consigue más cristalinidad que en los materiales antes de calcinar. La muestra con 0 % Fe presenta la misma estructura que el material de referencia del óxido de manganeso, ya que ninguna de las dos posee en su composición Fe. No obstante, sobre  $2\theta \approx 35^\circ$ , sobre todo en el último de los difractogramas experimentales (correspondiente a un 50 % Fe) se observa un pico con mayor intensidad que en las muestras anteriores, que coincide con una señal existente en el óxido de hierro de referencia, lo que denota la aparición de segregación de fases, debido a que si se observa el diagrama de fases de la Figura 4.3, se distingue que a estas concentraciones (50 % Fe) y a la temperaturas a las que se ha trabajado (anexo 7.1.3) coexisten las fases de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los materiales preparados, una vez calcinados se transforman en el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

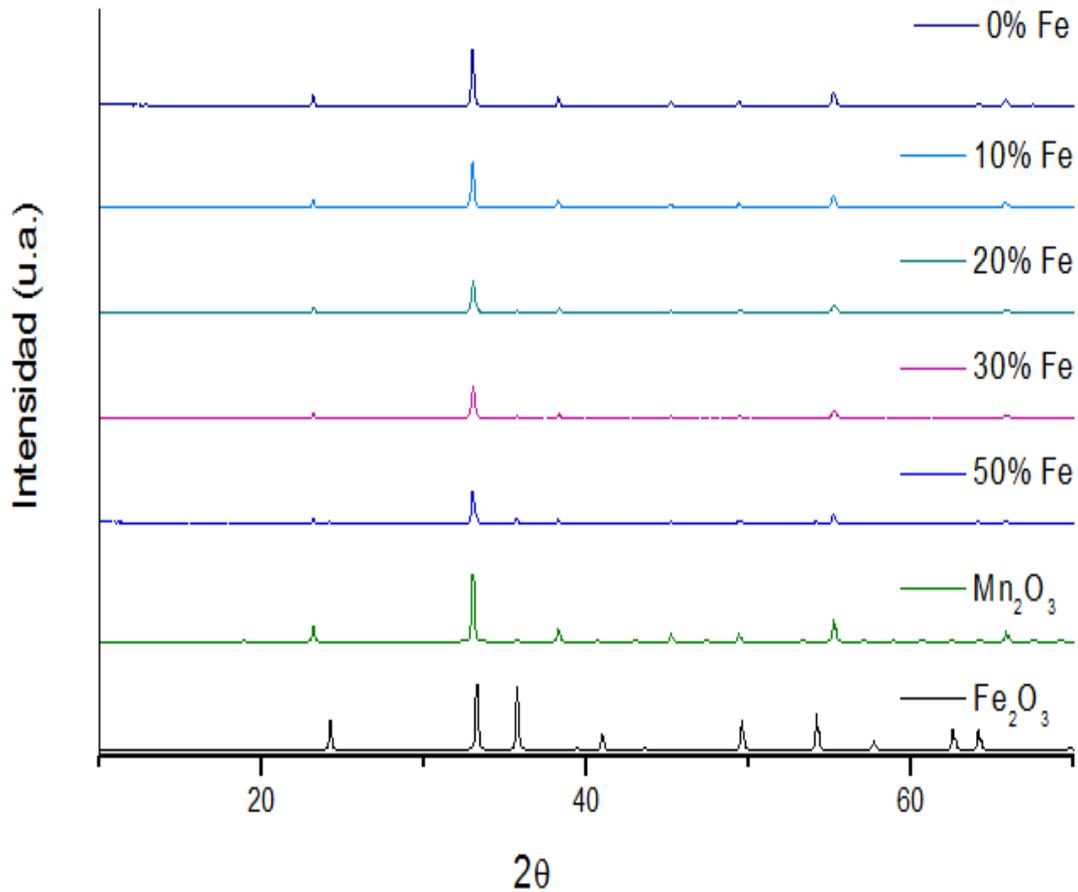


Figura 4.2. DRX de las muestras después de calentar a 700 °C

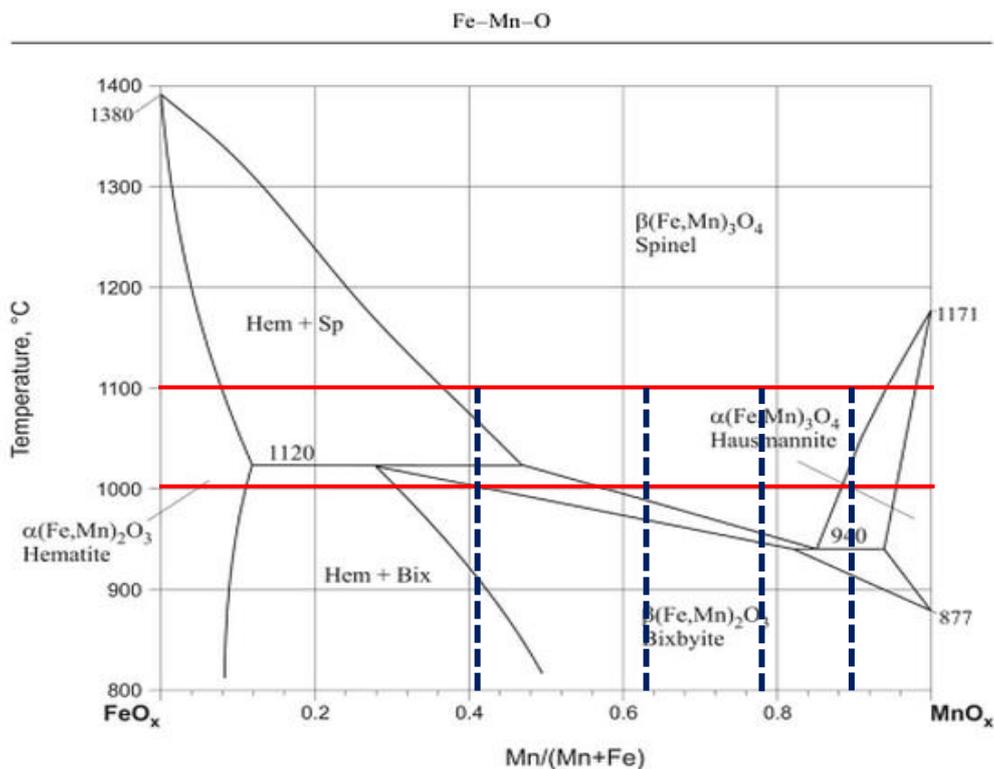
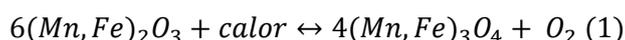


Figura 4.3. Diagrama de Fases del sistema Fe-Mn, indicando los porcentajes y temperaturas con los que se ha trabajado [12]

#### 4.1.2. Evaluación de los ciclos termoquímicos del material

En este apartado se estudia el comportamiento de los materiales cuando se les someten a un tratamiento térmico similar al que sufriría durante el proceso de almacenamiento (carga y descarga) en la central solar. Todas las muestras se estudian con las mismas condiciones: sometiéndolos a 5 ciclos de calentamiento hasta 1000 °C y enfriándolos hasta 650 °C y con un flujo de aire de 100 ml/min. Durante estos ciclos tienen lugar en la etapa de calentamiento la reducción del  $Mn_2O_3$  acorde a la reacción 1 (carga), mientras que la del enfriamiento transcurre la oxidación o descarga (reacción 1 inversa):



Uno de los objetivos es estudiar la influencia de la adición de hierro y cómo afecta sobre la estabilidad de los ciclos termoquímicos, así como sobre las temperaturas del proceso de almacenamiento, por lo que se presentarán en primer lugar los ciclos correspondientes a la muestra del óxido de manganeso puro (Figura 4.4.), para analizar su comportamiento sin la adición de ningún óxido secundario. Para analizar de manera precisa la reducción y la oxidación de las muestras, así como las temperaturas a las que se producen, se representan los resultados como la pérdida o ganancia de masa y en función de la temperatura.

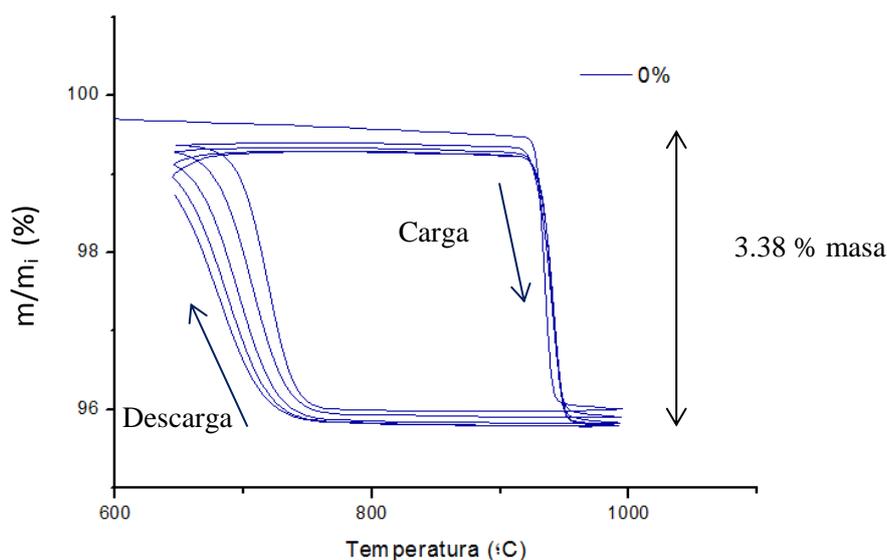


Figura 4.4. Ciclos de reducción-oxidación de la muestra de  $Mn_2O_3$ .

En primer lugar puede observarse que cuando es calentado, al alcanzar cierta temperatura comienza a producirse una pérdida de masa de modo acusado, lo que corresponde a la reacción de reducción del óxido. Dicha reducción transcurre a unos 912 °C. La variación de masa teórica es 3,38 % y la real es 3,39, deduciendo que la reacción experimental se completa.

En segundo lugar, una vez reducido y según disminuye la temperatura, cuando se alcanza cierto valor comienza a ganar masa debido a la oxidación del  $Mn_3O_4$ . La temperatura de la oxidación es de unos  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La pérdida y ganancia de masa es constante, por tanto, se puede apreciar que el  $Mn_2O_3$  presenta un buen comportamiento durante las reacciones redox, con una temperatura de reducción estable, y con buena velocidad, ya que las pendientes de las curvas de reducción y oxidación son muy pronunciadas. En cambio, la curva de oxidación, tiene una menor pendiente, es decir, que la velocidad de oxidación es bastante más lenta que la de reducción, y al aumentar el número de ciclos más lenta es la re-oxidación, implicando que en los últimos ciclos se completa la oxidación durante la etapa de calentamiento.

Ahora, una vez analizado el comportamiento de la muestra inicial, se analizan los ciclos de los óxidos mixtos calentando las muestras hasta los  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

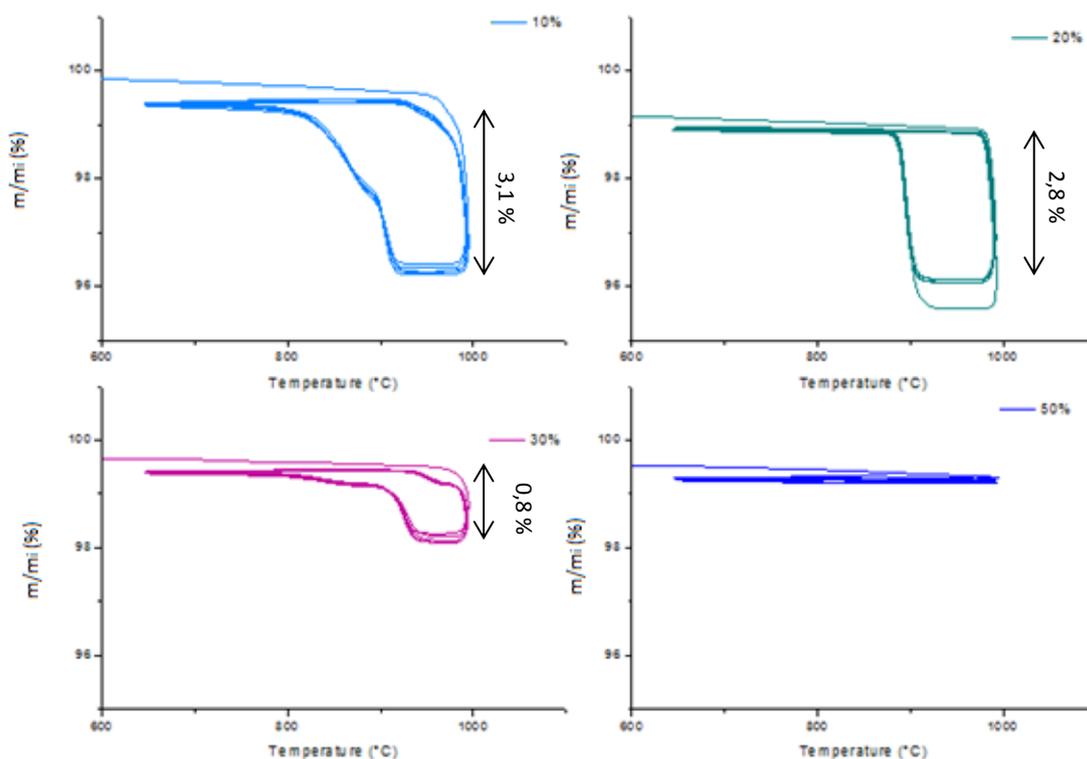


Figura 4.5. Resultados de los ciclos de las muestras calentándolas hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 4.5 lo primero que llama la atención con respecto a la muestra original (Figura 4.4), es que a medida que aumenta la concentración de hierro las temperaturas de oxidación y de reducción aumentan (véase Tabla 4.3), siendo mucho más acusado en el caso de la oxidación, lo que hace que los ciclos de histéresis cada vez sean más estrechos.

En la muestra del 10 % en Fe se distingue que a una temperatura de aproximadamente  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la curva de oxidación existe un cambio de pendiente. Observando el diagrama de fases de la Figura 4.3 se aprecia que durante la oxidación la muestra pasa por dos fases diferentes : empieza

a oxidarse en forma de una mezcla entre espinela y hausmanita y, a continuación pasa durante un intervalo breve de temperatura, por una mezcla bifásica entre la bisbita y la hausmanita, y cuando llega a la temperatura citada anteriormente la muestra pasa a bisbita en su totalidad (observar Figura 4.3). Debido a que cada fase puede presentar una reactividad diferente, aparecen cambios en la velocidad de oxidación. En la reducción también existe ese cambio de pendiente, pero como es una reacción muy rápida, no es tan pronunciada.

La muestra de 20 % en F, presenta temperaturas de reacción muy similares a la anterior, si bien se diferencia en dos aspectos. El primero de ellos es que la re-oxidación es mucho más rápida y no presenta el hombro característico de la muestra anterior. Si se observa el diagrama de fases (Figura 4.3), se aprecia que con un 80% de Mn el incremento de temperatura que se necesita para que se produzca la reducción/oxidación de la fase bisbita a espinela es muy bajo, por lo que el tiempo que transcurre en la zona bifásica entre estos dos compuestos es muy reducido, consiguiendo buenas velocidades de reacción. El segundo de los aspectos es un comportamiento no esperado: la primera reducción pierde un 0,5% más de masa que los restantes ciclos, lo que puede ser debido a impurezas asociadas al mal aislamiento de la muestra durante su elaboración. Pero en tal caso, si se desprecia el primer ciclo, la pérdida de masa es similar a la que sucede para la muestra con un 10% Fe.

Al aumentar la cantidad de hierro hasta concentraciones del 30 % se observa cómo los ciclos redox no tienen parecido alguno con los de las muestras anteriores, aunque analizándolos se ve que tanto la oxidación como la reducción se producen aproximadamente a las mismas temperaturas a lo largo del tiempo, viéndose de forma clara su estabilidad. La pérdida de masa que se produce en esta muestra es inferior que en los materiales con menor porcentaje de hierro. Guiándose por los resultados de ICP-OES, a un valor de 37% de Fe y, atendiendo al diagrama de fases de la Figura 4.3, la bisbita se reduce sólo parcialmente generando una mezcla bifásica entre la bisbita y la espinela, por lo que no se pierde la cantidad de masa teórica que se espera. Esto influye sobre todo en el calor que se libera durante la oxidación, ya que al no completarse la reacción el calor desprendido es mucho menor (Figura 7.4 de los anexos).

La muestra del 50% de Fe es la que peor comportamiento presenta, debido a que cuando es sometida a los ciclos de temperatura, no se produce en ella pérdidas y ganancias de masa significativas. En la Tabla 4.2, se puede ver que la composición real de este material es de 59 % de Fe, por lo que si se analiza la Figura 4.3 en el punto correspondiente a un 41 % de Mn a 1000 °C se observa que no se produce en ella cambio de fase, ya que está constantemente en la zona de la bisbita.

En función de los resultados anteriores, se concluye que la adición de Fe estabiliza las temperaturas del óxido de Mn a lo largo del tiempo, aunque también aumenta la temperatura de reacción.

Tras el estudio de la estructura de las muestras originales, se va a estudiar el efecto que producen los ciclos termoquímicos de las mismas sobre sus propiedades estructurales. Los resultados de la siguiente caracterización, proporcionan información complementaria a los ensayos en termobalanza, de si la re-oxidación a lo largo de los ciclos se completa. En general, tras el análisis de los difractogramas mostrados en la Figura 4.6, se puede apreciar que todos los materiales tienen la estructura del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . La única que difiere ligeramente es la muestra de 0%, de manera casi inapreciable, ya que aproximadamente a un valor de  $2\theta = 26^\circ$  se observa señales débiles características del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , debido a que durante el último ciclo la reacción no se completa con totalidad (véase Figura 4.4), por lo que no reacciona todo el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . La muestra del 50% coincide con el patrón de referencia en todas las señales de reflexión características, difiriendo de la muestra estudiada antes de los ciclos termoquímicos, ya que ésta última presentaba una señal de baja intensidad característica del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.2,  $2\theta = 35^\circ$ )

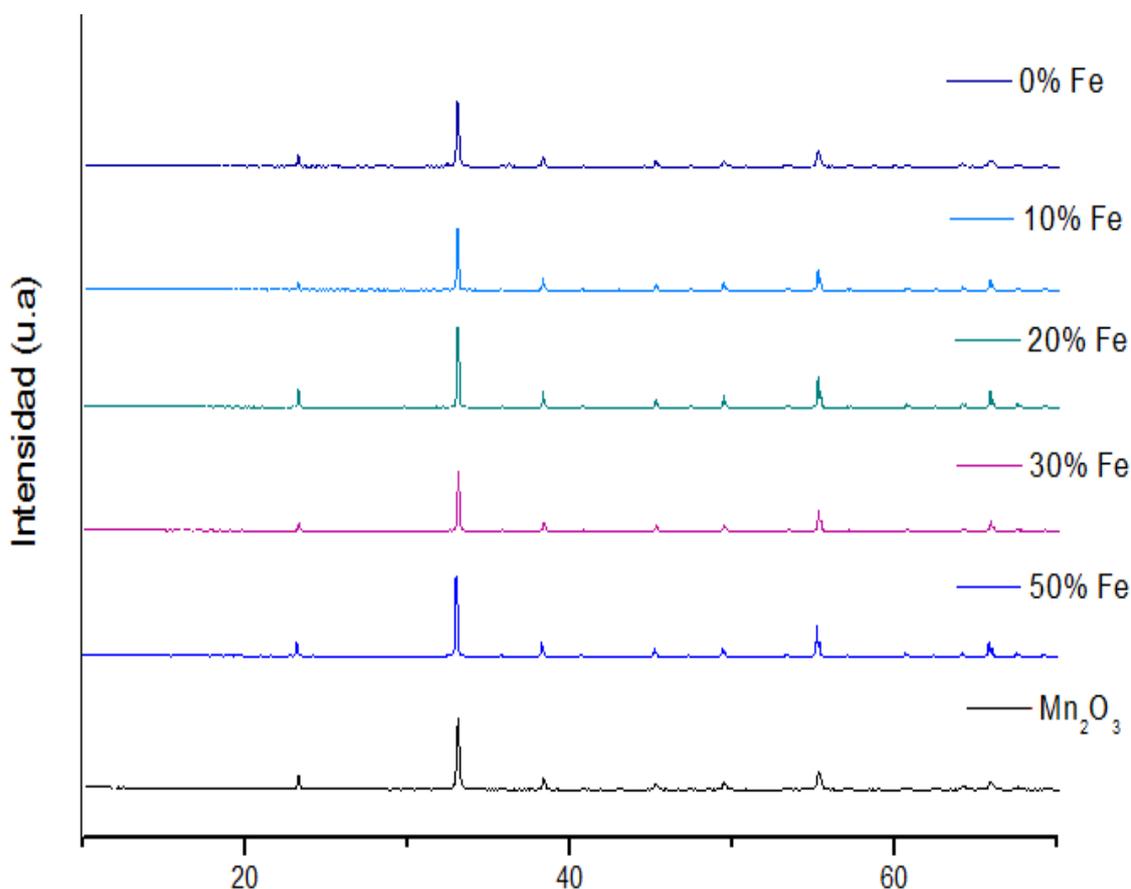


Figura 4.6. DRX de las muestras después de los ciclos termoquímicos

Analizando las gráficas presentes en el anexo (Figuras de 7.1 a 7.5), observando la temperatura de inicio de la reducción y oxidación de cada uno de los ciclos (estudiando los picos endo-exotérmicos de la curva de flujo de calor), así como la temperatura final de ambos procesos, se obtiene la Tabla 4.3. El estudio se ha hecho para el tercer ciclo, para evaluar la influencia que tiene la adición de Fe a lo largo de los ciclos.

Lo que se aprecia en dicha tabla es que aumenta tanto la temperatura de reducción como la de oxidación de las muestras, respecto del óxido puro  $Mn_2O_3$ . Esto tiene lógica ya que si se observa el diagrama de fases (Figura 4.3.) se advierte que cuanto más Fe exista, las temperaturas de reacción van en aumento hasta llegar al 100 % de Fe, que reaccionaría a unos 1380 °C aproximadamente. Por otro lado, la muestra del 20 % en Fe, presenta una temperatura de oxidación/reducción más elevada que la restante de las muestras, y una velocidad de reacción menor, debido a que está en un porcentaje de hierro tal que el cambio de estructura es casi inmediata, tal y como se comentó anteriormente.

Tabla 4.3. Tabla de temperaturas y variaciones másicas de las muestras calentadas hasta 1000°C en el 3er ciclo

		Temperatura	m/m <sub>i</sub>	Δm	Temperatura	m/m <sub>i</sub>	Δm
		°C	%	%	°C	%	%
		0%			10%		
Reducción	Tª inicial	912	99,27	3,39	920,7	99,4	3,1
	Tª final	961	95,88		973,6	96,4	
Oxidación	Tª inicial	785	95,86	3,39	903,0	97,2	2,1
	Tª final	675	99,25		784,3	99,3	
		20%			30%		
Reducción	Tª inicial	968,7	98,8	2,8	928,0	99,4	0,8
	Tª final	971,9	96,1		926,8	98,6	
Oxidación	Tª inicial	927,1	96,1	2,7	889,2	99,2	0,2
	Tª final	878,0	98,8		792,1	99,4	

Además, como se presentan también los porcentajes de masa al inicio y final de cada uno de los procesos, se puede obtener la pérdida de masa real. Por estequiometría de la reacción, al aumentar el porcentaje de hierro en el material, la variación másica disminuye, debido a que la pérdida de masa del óxido de hierro puro durante la reducción es de un 3,33 %. En la Tabla 4.4 se recogen las pérdidas de masa teóricas de todas las muestras estudiadas.

Tabla 4.4. Pérdidas de masa teóricas de los materiales estudiados.

Muestras	10%	20%	30%	50%
$\Delta m$ (%)	3,375	3,37	3,365	3,355

Se observa que calentando hasta la temperatura fijada y en función de la adición de Fe, la pérdida determinada experimentalmente no corresponde con lo teórico, indicando que no se completa la reacción deseada, tal y como se ha comentado anteriormente.

Los materiales sintetizados, durante los ciclos de oxidación y reducción, ceden o absorben calor. Por lo tanto, es importante estudiar la transferencia de calor que se produce. A continuación se presenta la evolución del flujo de calor (HF, por sus siglas en inglés), en función de la variación de masa y temperatura para la muestra del 0% para poder estudiar su evolución. En la Figura 4.7, se observa que durante todos los procesos de reducción el flujo de calor es negativo debido a que estamos en una rampa de calentamiento. El pico negativo existente indica el comienzo de la reducción, y presenta esta dirección ya que dicho proceso es endotérmico, por lo que el material está absorbiendo el calor. En cambio, durante el proceso de oxidación, el sentido del flujo de calor es positivo, es decir, el material está cediendo calor al medio. El primer pico en sentido ascendente que se observa, corresponde a cuando el material se empieza a oxidar, por lo tanto, comienza a ceder calor.

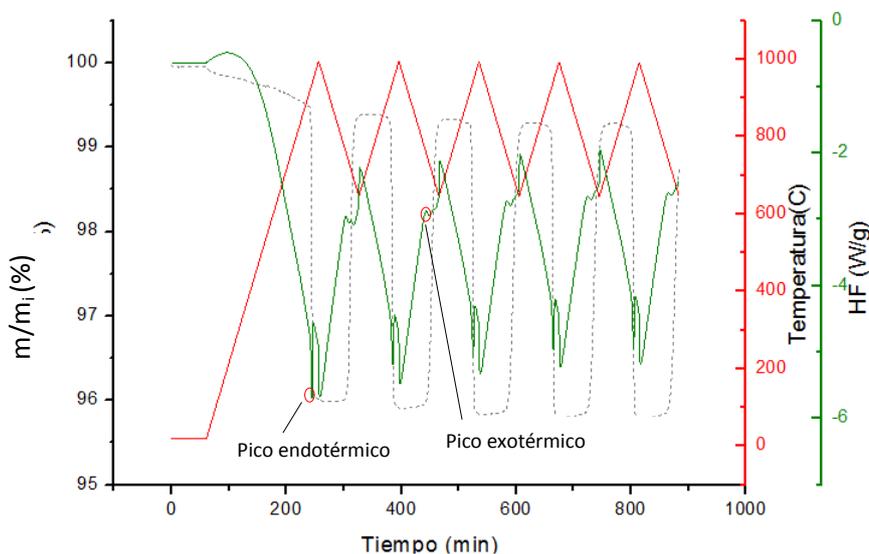


Figura 4.7. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura y tiempo de la muestra 0% Fe

Para analizar como varía el flujo de calor en función de la adición de Fe, se comentan las muestras de 20 y 50 %, mientras que las demás gráficas se presentan en el anexo. Entre las Figuras 4.8 y 4.9, correspondientes a esas composiciones, se aprecian grandes diferencias. La

curva de flujo de calor de la muestra del 20 %, presenta picos ligeramente mayores a la de 0 % Fe, debido a que el proceso termoquímico al que es sometido el óxido mixto desprende mayor energía que el óxido de manganeso porque la densidad energética del óxido de Fe es mayor que la del manganeso (a pesar de que la reacción no se completa). En cambio, en la muestra del 50% en Fe, al no reaccionar, no presenta las esperadas señales exo y endotérmicas.

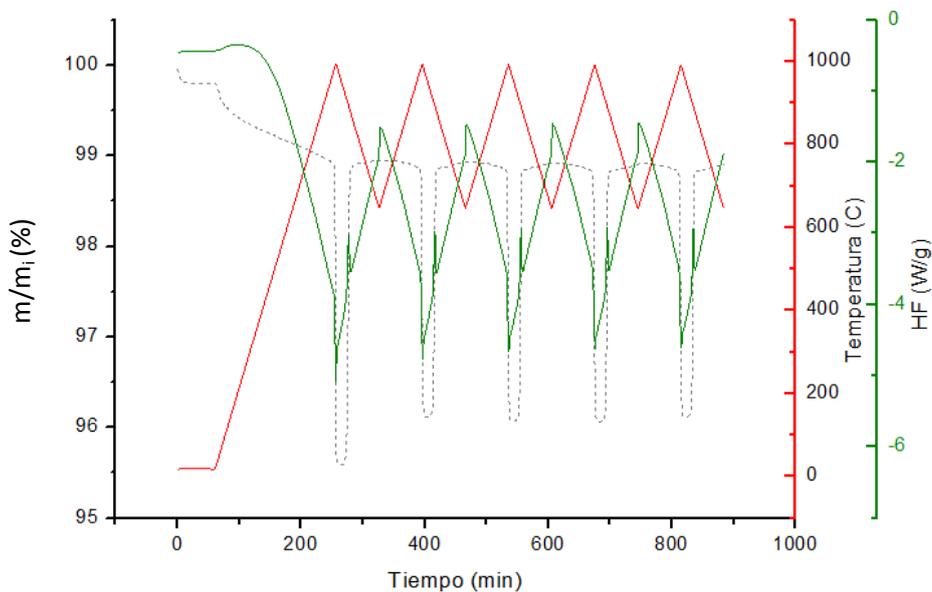


Figura 4.8. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura y tiempo de la muestra del 20% en Fe

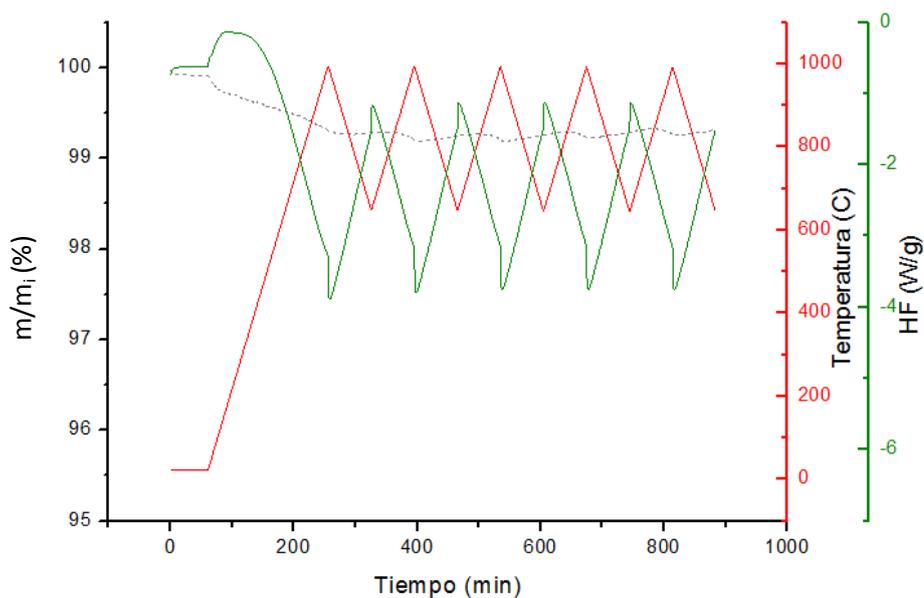


Figura 4.9. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura y tiempo de la muestra del 50% en Fe

Debido al mal comportamiento que presentan las muestras con un 30 y 50 % en Fe, y observando el diagrama de fases (Figura 4.3), que indica que a estos niveles de hierro se necesitan temperaturas superiores a 1000 °C para que se produzca la reacción de reducción, siguiendo el procedimiento del apartado anterior, se decidió aumentar la temperatura de reducción hasta 1100°C, para analizar si, de este modo, se aumenta la estabilidad de los ciclos redox de las muestras preparadas. Los resultados se muestran en la Figura 4.10:

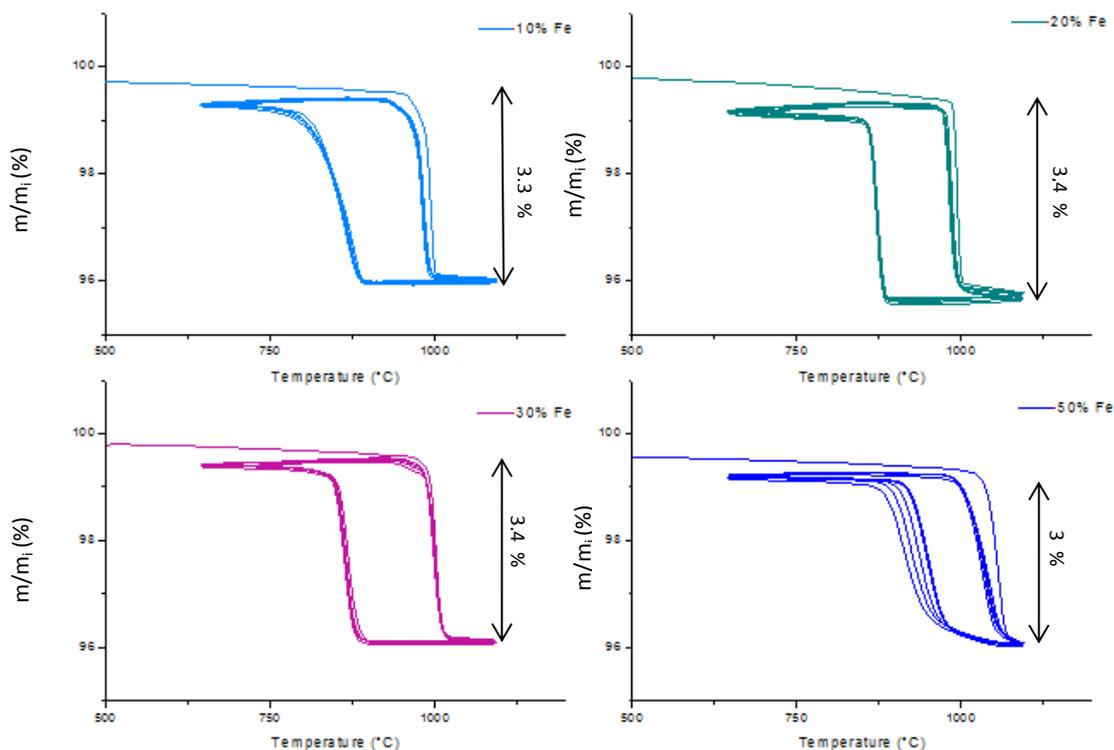


Figura 4.10. Resultados de los ciclos de las muestras calentándolas hasta 1100°C.

Lo que se puede apreciar aumentado el rango de temperaturas del estudio, es que todas las muestras, aparte de presentar buenas características frente a la re-oxidación, completan la reacción de oxidación y reducción, sin quedarse en zonas donde coexistían dos fases (véase Figura 4.3. a una temperatura de 1100 °C).

El óxido con un 10 % en Fe aún sigue presentando en las curvas de oxidación y reducción, diferentes pendientes, aunque mucho menos pronunciadas. Las del 20 % y 30 % en Fe, presentan un comportamiento muy similar y se observa que con la adición de Fe en estos porcentajes, los materiales presentan muy alta estabilidad, ya que durante todos los ciclos de temperatura, la pérdida de masa asociada coincide con la teórica, se mantiene muy constante y con una muy buena velocidad.

En cambio en la muestra del 50 % en Fe, se percibe que la reducción pierde velocidad con respecto a las otras muestras. Durante el proceso de oxidación a medida que aumenta el número

de ciclos, la cinética disminuye haciendo este proceso más lento. Asimismo, se observa que la temperatura de oxidación es realmente alta, ya que no hay tiempo de estabilización de la masa, es decir, una vez que se ha reducido, casi inmediatamente después comienza la oxidación.

Siguiendo el mismo procedimiento que antes, se procede a estudiar sus propiedades estructurales después de los ciclos con esta nueva temperatura máxima. En la Figura 4.11 todas las señales de reflexión de las muestras estudiadas coinciden con la del  $Mn_2O_3$ , lo que significa que las muestras ciclan de una manera adecuada, estableciendo que la adición del elemento dopante no modifica la estructura del óxido base. La influencia de la temperatura no se hace notar en lo que la estructura respecta.

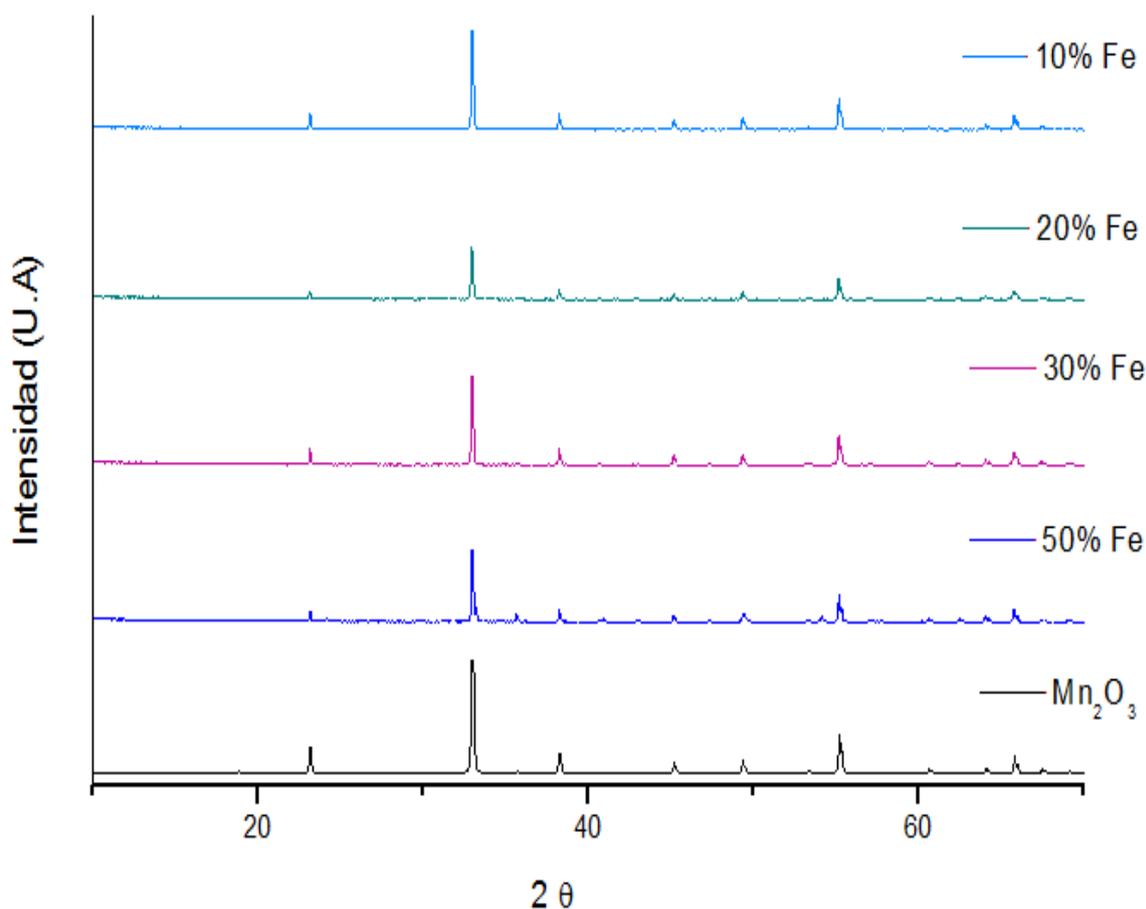


Figura 4.11. DRX de las muestras después de los ciclos termoquímicos calentándolo hasta 1100°C.

A continuación, estudiando las Figuras de los anexos de 7.6 a la 7.9 se elabora la Tabla 4.5 donde queda claro que con el aumento de Fe las temperaturas necesarias para la activación del cambio del material son más altas. Si se analizan los datos que se presentan en dicha tabla, se pone en manifiesto la necesidad de calentar a temperaturas mayores de 1000°C, ya que de lo contrario, no se completaría al 100%, ninguna de las reacciones.

Tabla 4.5. Tabla de temperaturas y variación másica para las muestras calentadas hasta 1100°C en el 3er ciclo.

		Temperatura	Peso	$\Delta m$	Temperatura	Peso	$\Delta m$	
		°C	%	%	°C	%	%	
		10%			20%			
Reducción	Tª inicial	915	99,4	3,3	959	99,3	3,4	
	Tª final	1016	96,1		1007	95,9		
Oxidación	Tª inicial	899	96,0	3,2	898	95,7	3,4	
	Tª final	751	99,2		844	99,0		
		30%			50%			
Reducción	Tª inicial	942	99,5	3,4	971	99,2	3,0	
	Tª final	1029	96,2		1069	96,2		
Oxidación	Tª inicial	900	96,1	3,2	924	97,8	1,3	
	Tª final	820	99,3		854	99,1		

En cambio, la pérdida de masa que ocurre al aumentar la temperatura se asemeja mucho más a la teórica (Tabla 4.4), por lo que si se quiere trabajar con óxidos mixtos de Mn y Fe ha de ser en centrales con una tecnología lo suficientemente desarrollada para que se pueda alcanzar estas temperaturas, basados en captadores volumétricos de aire, u optar por un equipo de aporte de calor auxiliar.

Siguiendo la metodología establecida, a continuación se estudia el flujo de calor, para las muestras sometidas a los ciclos con calentamiento hasta 1100 °C (Figuras 4.12 y 4.13). En ambos casos, se aprecia la existencia de los picos exo y endotérmicos de las reacciones, no como en el caso anterior, que no existían para la muestra del 50 %. En la muestra del 20 % al ser un proceso más rápido se observan picos más estrechos. Analizando la Figura 4.13 se observa que los picos existentes no tienen grandes valores en comparación con los picos de la muestra inicial (Figura 7.1, de los anexos) debido a la baja velocidad de reacción. Sin embargo si se compara con la Figura 4.9 se comprueba que el flujo de calor es ligeramente superior debido a que a esta temperatura ya se completa la reacción. De tal modo se puede concluir que la velocidad de reacción influye en que el pico sea más estrecho o más ancho. Por eso los picos endotérmicos se suelen apreciar mejor.

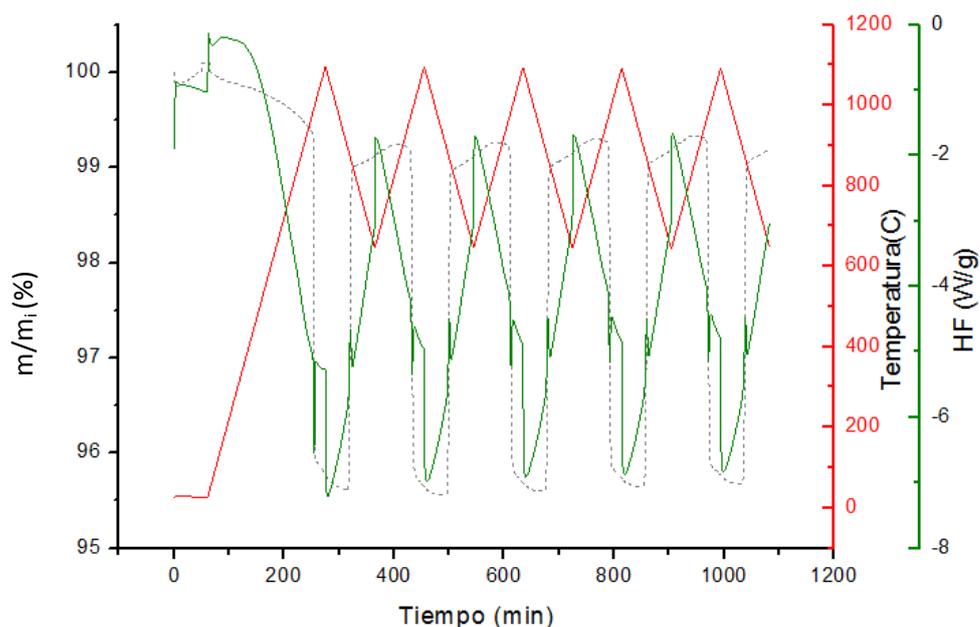


Figura 4.12. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura y tiempo de la muestra del 20% en Fe calentando hasta 1100°C

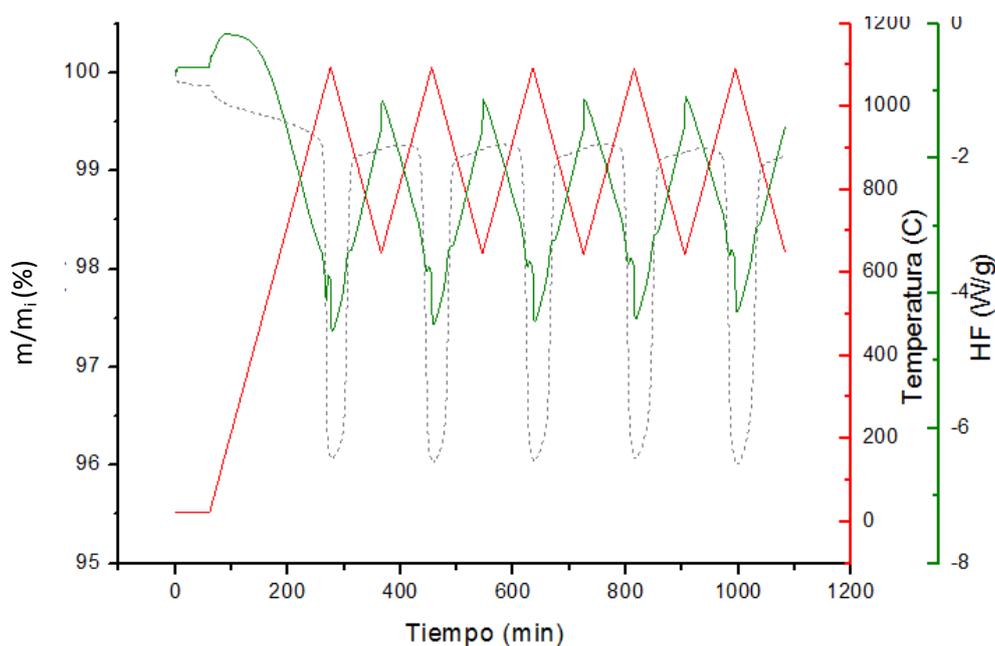


Figura 4.13. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura y tiempo de la muestra del 50% en Fe calentando hasta 1100°C

A la vista de estos resultados se concluye que la adición de Fe al óxido de manganeso, en el rango de temperaturas de 650 hasta 1000°C, no es una buena opción ya que las muestras al no reaccionar en su totalidad, no se proporcionarán la energía suficiente para completar el ciclo de potencia asociado. Cierto es que aumenta la velocidad de reoxidación y de reducción, pero también hace que aumente la temperatura de reacción, hasta los 900 °C en la oxidación y superiores a 1000 °C en la reducción, desplazando el proceso a temperaturas fuera del intervalo

que se espera obtener en una central solar, por esta razón en el apartado 4.2 se ha utilizado el  $Mn_2O_3$  puro. Sin embargo, si en un futuro, se consigue avanzar en la investigación de CSC (Centrales Solares de Concentración), y que sea posible alcanzar temperaturas superiores a los 1000 °C, el óxido mixto de manganeso y hierro puede llegar a ser un material muy prometedor para el almacenamiento termoquímico.

#### 4.1.3. Análisis SEM

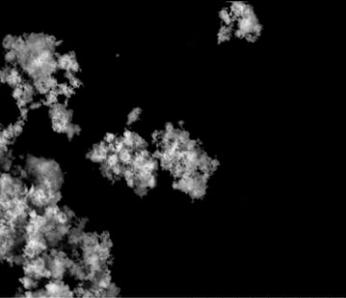
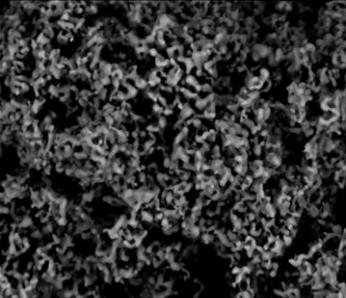
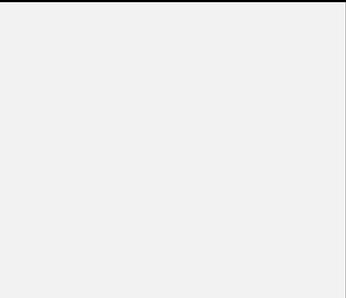
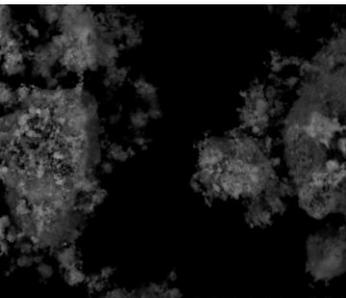
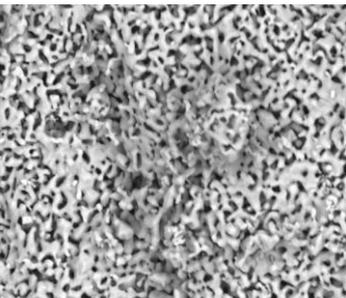
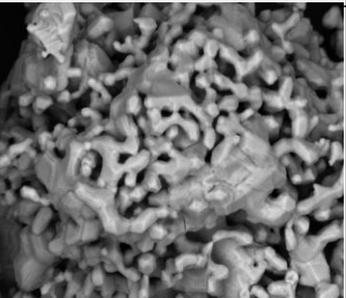
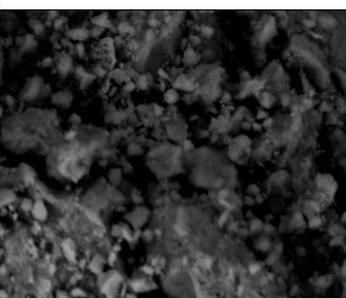
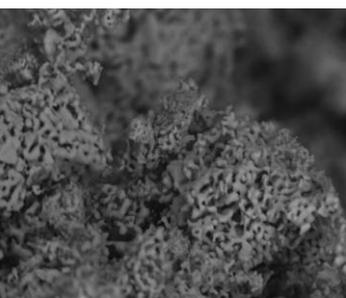
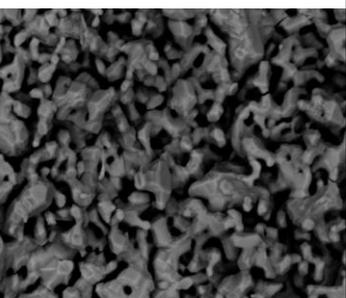
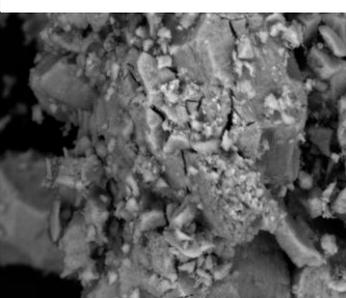
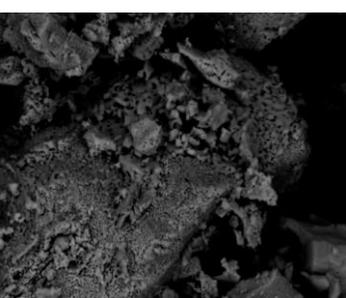
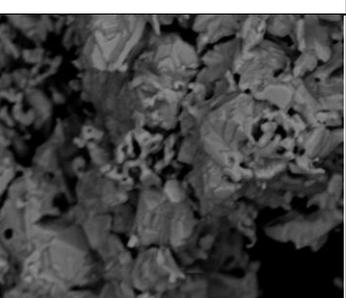
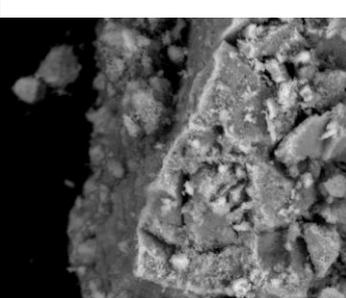
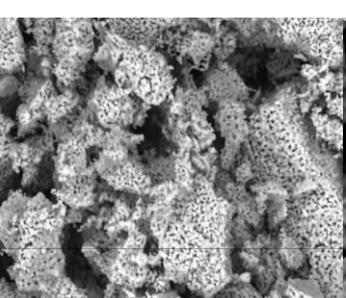
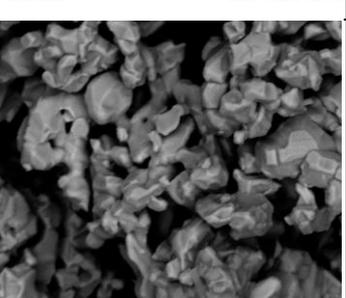
A continuación se presenta en la Tabla 4.6, las imágenes tomadas mediante la técnica SEM de todas las muestras. En los materiales sin ensayar en la termobalanza, se aprecia con claridad el cambio de morfología que ocurre en función de la adición de Fe al óxido. En la muestra de 0 % en Fe se observa una muestra con pequeñas partículas dispersas y, según el contenido en hierro, empieza a haber signos de aglomeración de las partículas, con progresivamente una superficie más lisa, además de parecer que existen dos tipos diferentes de partículas.

Después de haber sometido a los materiales a los 5 ciclos de carga-descarga hasta 1000 °C, se aprecia que se ha producido una sinterización, con el consiguiente aumento del tamaño de partícula.

Cuando las muestras son sometidas al tratamiento térmico hasta los 1100 °C, todas ellas presentan tamaños de partícula superiores debido a la sinterización. El tamaño del grano también aumenta en función de la proporción de hierro existente, debido a que el calor que cede el material durante la oxidación es mayor en función del contenido de Fe [11], ya que el hierro presenta una entalpía mayor que el manganeso. A 1100 °C, las muestras presentan hasta incluso más sinterización que en las anteriores, debido a que la temperatura de reacción es mayor.

Aunque la sinterización no es un proceso beneficioso, ya que disminuye la relación superficie/volumen del material que reacciona con el aire debido a la alta resistencia de la difusión de gas. Sin embargo las muestras presentan buenos resultados aun teniendo lugar este proceso [13]. Esto se debe a que el material posee una estructura no compacta, permitiendo una difusión más rápida de los gases reactantes.

Tabla 4.6. Tabla Comparativa de las imágenes SEM

	Después De Calcinar	Después de TGA	
		1000°C	1100°C
0%	 120913DC0004 2012/11/05 D3.0 x5.0k 20 um	 120913DTG0003 2012/09/19 D3.3 x5.0k 20 um	 121022DTGA 2012/11/05 D3.0 x5.0k 20 um
10%	 121022DC0011 2012/11/05 D3.0 x5.0k 20 um	 120924TGA0033 2012/11/15 D6.0 x5.0k 20 um	 121022DTGA 2012/11/05 D8.3 x5.0k 20 um
20%	 120924DC0036 2012/11/12 D3.6 x5.0k 20 um	 121022TGA0021 2012/11/15 D5.3 x5.0k 20 um	 120924DTGA 2012/11/12 D8.3 x5.0k 20 um
30%	 121016DC300042 2012/11/12 D3.8 x5.0k 20 um	 121016TGA30011 2012/11/26 D6.6 x5.0k 20 um	 121016DTGA 2012/11/26 D8.5 x5.0k 20 um
50%	 121016DC300023 2012/11/05 D3.7 x5.0k 20 um	 121016TGA50010 2012/11/05 D3.7 x5.0k 20 um	 121016DTGA 2012/11/05 D8.4 x5.0k 20 um

## 4.2. Integración del sistema TQS en una central solar de concentración

Como se ha comentado en el apartado 2.2, las plantas de receptor central concentran la radiación solar en un punto transformándola en energía térmica para que se le pueda acoplar un ciclo de potencia. La Figura 4.14 muestra el proceso de forma esquematizada, indicando todos los elementos que participan, así como sus pérdidas asociadas.

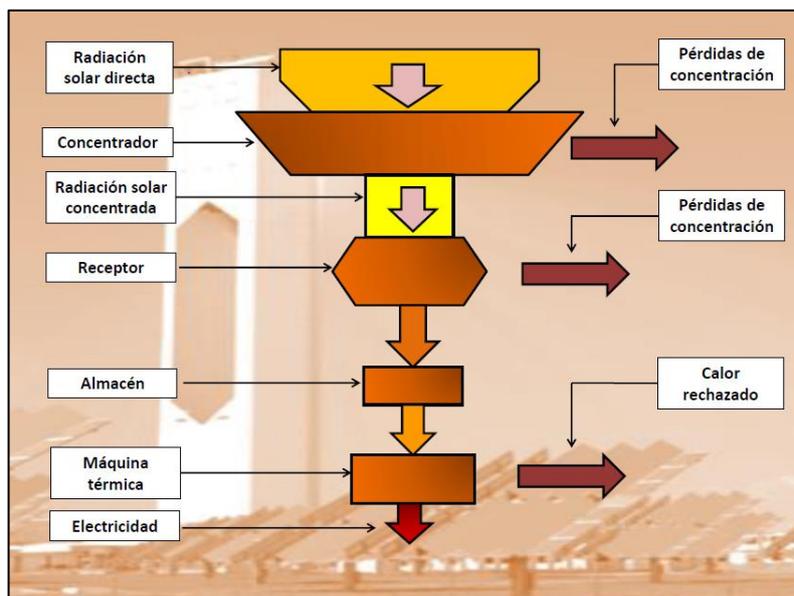


Figura 4.14. Diagrama Sankey de la central solar de concentración.

La energía térmica producida en el receptor se convierte en electricidad a través de ciclos termodinámicos. Los ciclos más usados son: el ciclo de Rankine, el ciclo Brayton y el Ciclo Combinado. [14] No obstante, ya que la gran mayoría de las centrales termosolares existentes en la actualidad utilizan el vapor de agua como fluido de trabajo, la central de estudio en este apartado se basa en el ciclo termodinámico de Rankine. De forma simplificada, y para el ciclo básico, la evolución del fluido sigue las siguientes etapas y se muestra de acuerdo a la Figura 4.15 [15]:

- Una etapa de expansión del fluido en fase vapor, realizada en una turbina de vapor y lo más isentrópica posible. (3-4)
- A la salida de la turbina, una cesión de calor residual del vapor a presión constante en el condensador. En este dispositivo se realiza la condensación total del mismo y su paso a fase líquida. (4-1)
- Una etapa de elevación de presión del fluido. El proceso se realiza con el fluido en fase líquida, con bombas y fuera de la zona de cambio de fase. (1-2)

- Una etapa de aportación de calor a presión constante. El fluido experimenta un primer calentamiento en fase líquida hasta alcanzar la temperatura de saturación, un proceso de cambio de fase y una elevación posterior de la temperatura, para convertirse en vapor sobrecalentado. (2-3)

La estructura básica de un ciclo agua-vapor en su versión más sencilla, así como la evolución del fluido en un diagrama T-S se esquematiza en la Figura 4.15.

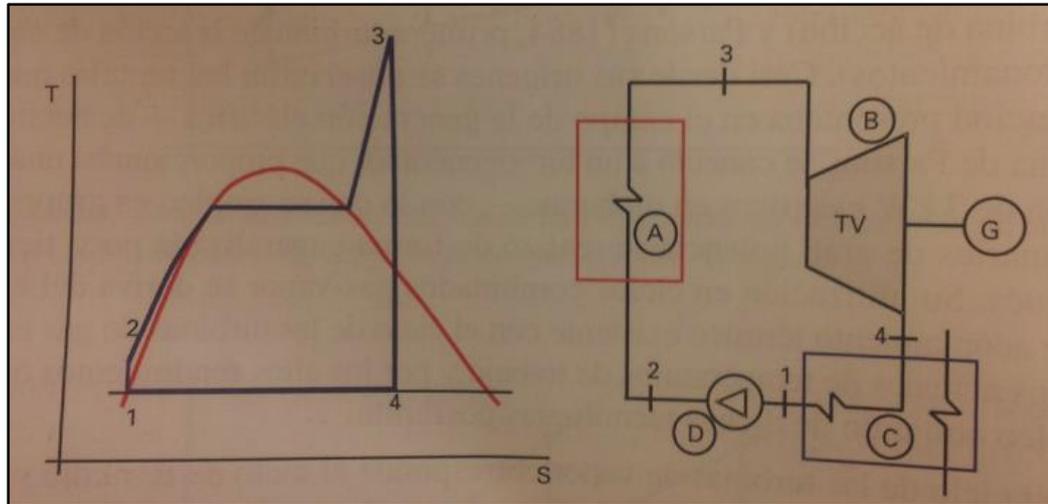


Figura 4.15. Ciclo básico de Rankine.

Para la etapa de aporte de calor es necesario explicar brevemente los componentes de la central termosolar.

- *Heliostatos*: son dispositivos que reflejan la luz en un punto y que, mediante la acción de un servomecanismo, sigue el movimiento diurno del sol, para poder aprovechar la máxima energía de la radiación. Está compuesto básicamente por una superficie reflectante, una estructura de soporte, mecanismo de movimiento y un sistema de control. Al conjunto de heliostatos se les llama “campo de heliostatos”, que puede ser campo norte o circular, según la latitud del lugar y el tamaño de la planta. En latitudes altas, que es donde se sitúa la central del trabajo, son más adecuados los campos norte, que consiste en que la distribución de los espejos se encuentran al norte con respecto a la torre. [16]

- *Torre*: su función es la de soporte al receptor.

- *Receptor*: es el cambiador de calor donde la radiación solar es absorbida y transformada en energía térmica útil para los sistemas de conversión de potencia [14]. Existen diferentes criterios de clasificación, pero en este trabajo se clasifican en tres grupos ampliamente usados en sistemas de receptor central:

1. **Receptores volumétricos.** Son estructuras porosas hechas por alambres metálicos o cerámicos, que producen el llamado “efecto volumétrico”, lo que significa que la parte irradiada de la estructura está a una temperatura más baja que la parte media de la misma (véase Figura 4.16). La estructura porosa funciona como un cambiador de calor donde se fuerza al HTF (Heat Transfer Fluid) a absorber la radiación por convección. En los receptores volumétricos el HTF habitual es el aire y, como el  $Mn_3O_4$  necesita aire para su oxidación, se utiliza este tipo de receptor en la central para la óptima integración de este material de almacenamiento.

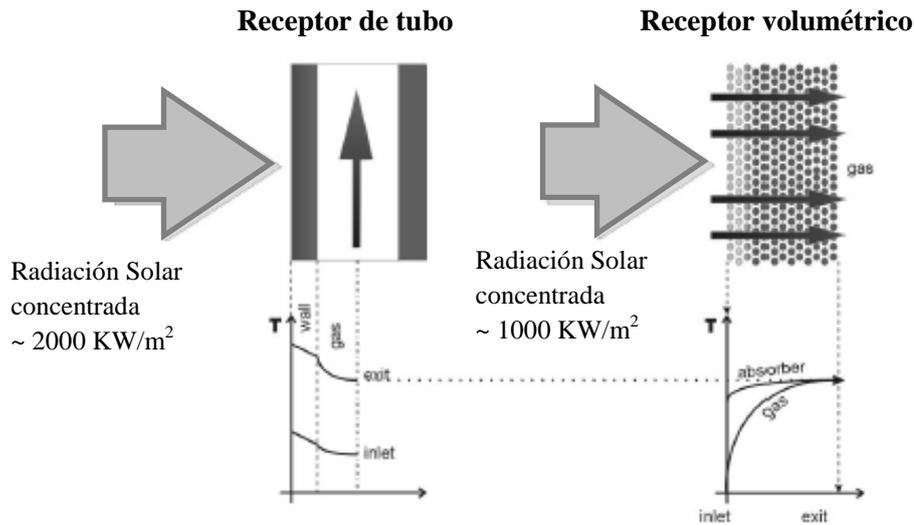


Figura 4.16. Absorción y transferencia de calor de los receptores tubulares y volumétricos. [17]

2. **Receptores de cavidad.** Consiste en un estructura cerrada, excepto por una de las paredes, por donde entra la radiación reflejada de los heliostatos. [18]
3. **Receptor de partículas.** Usa partículas sólidas para absorber la radiación solar concentrada, que a su vez sirve como HTF y medio de almacenaje. Se consiguen altas temperaturas debido a que no se necesitan cambiadores de calor [14]

La central del presente trabajo consistirá, por lo tanto, en un campo norte de heliostatos, con un receptor volumétrico de aire y acoplado a un ciclo Rankine. El material de almacenamiento, por su parte, será  $Mn_2O_3$  puro, debido a que como se ha explicado anteriormente en el apartado 4.1.3, la adición de hierro hace que tanto la temperatura de oxidación como la de reducción aumente, provocando que sea contraproducente económicamente y energéticamente.

Durante las horas de sol, el diagrama presenta la estructura de la Figura 17 (a). En cambio cuando la radiación solar es insuficiente, el diagrama se asemeja al diagrama de la Figura 17 (b).

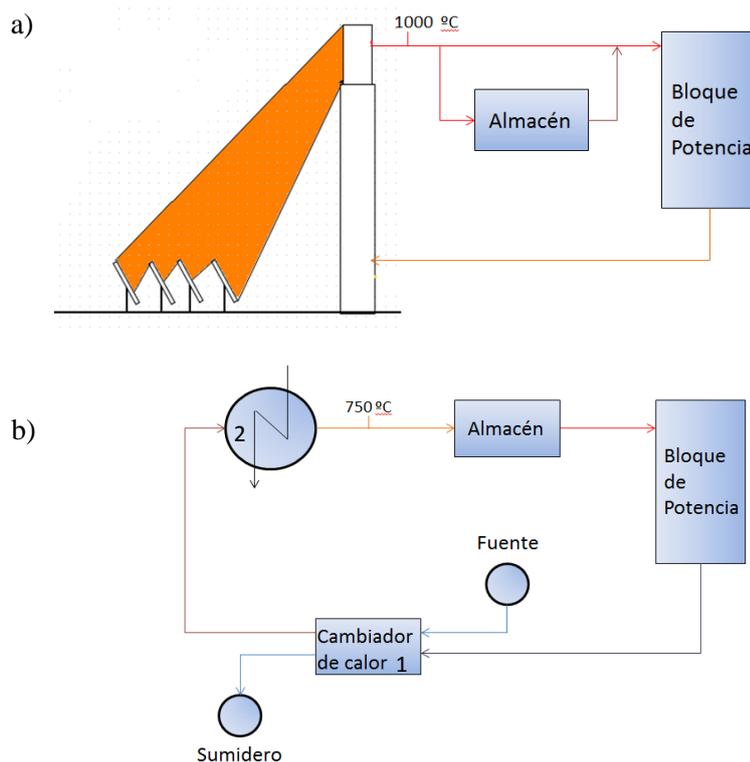


Figura 4.17. Diagrama de flujo del proceso durante el día (a) y noche (b).

El segundo cambiador de calor de la Figura 4.17 (b) representa el aporte de calor por una fuente externa (combustión de metano) para conseguir alcanzar los 750 °C que necesita el  $Mn_3O_4$  para oxidarse. Dicho aporte de calor, motivaría el estudio de la simulación para comparar las emisiones que se producen en comparación con otra central con idénticas características, pero que en este caso carezca de almacén. Por lo tanto así se observará si es coherente la integración del almacén en el proceso.

#### 4.2.1. Simulación de la central con TQS

A continuación, en la Figura 4.18, se presenta la simulación de una central de aproximadamente 16,7 MW de potencia, con óxidos de manganeso como sistema almacenamiento termoquímico, durante las horas sin radiación solar, utilizando el programa Thermoflow, software de ingeniería térmica para las industrias de energía. Conjuntamente, para conseguir la integración del reactor TQS y su diseño, se ha utilizado el programa ASPEN PLUS con la ayuda de Lydia Zazo Jiménez, compañera del grado de Ingeniería Química.

Para la consecución de la simulación era necesaria la determinación de las bases de diseño. Para ello se ha hecho una revisión bibliográfica para la obtención de la potencia de salida, la presión del agua a la entrada de la caldera, así como el tipo y las revoluciones de la turbina. En lo que respecta a la potencia de salida, se ha observado que la mayoría de las centrales de receptor central en operación oscilan entre 1 y 20 MW (véase Tabla 2.2.). No obstante, las

centrales con mayores potencias de salida son Gemasolar y Planta solar 20 (19,9 y 20 MW respectivamente), ambas situadas en el sur de España. De ahí que la central simulada, se sitúe a una latitud similar a las dos anteriores, situándola a los alrededores de Sevilla, y con la potencia mencionada anteriormente, ya que se encuentra dentro de los límites conseguidos. La presión del agua a la entrada de la caldera se ha conseguido revisando centrales convencionales de potencias de salida similares [19]. Y por último, apoyándose en un catálogo de turbinas de vapor industriales [20], se fija el tipo de turbina, que en este caso es de condensación para obtener mayor potencia, siempre y cuando el título de vapor no supere el 90 % a la salida de la misma; también se fija las revoluciones, que en este caso serán de 5000 r.p.m.

En primer lugar, se detalla el sistema de generación de vapor [19], que es muy semejante al circuito de vapor de una central convencional de ciclo combinado con un nivel de presión. En este caso el calor lo proporciona una corriente de aire calentada por el calor desprendido en el reactor TQS, en lugar de los gases de combustión que salen de la turbina de gas en un Ciclo Combinado. La caldera de recuperación tiene 3 secciones de intercambio de calor: economizador (3), evaporador (2) y sobrecalentador (1). El agua procedente del desgasificador (21) entra en el economizador donde se calienta hasta una temperatura próxima al valor de la temperatura de saturación para la presión del agua. A continuación pasa al calderín. Desde la parte inferior del calderín, el agua líquida saturada se distribuye a los haces tubulares del evaporador, donde se produce la vaporización del agua a presión y temperatura constante. La mezcla agua-vapor que sale del evaporador se dirige al calderín donde se produce la separación de las dos fases, vapor y líquido. El vapor saturado, desde el calderín, se dirige al sobrecalentador para ser calentado a la temperatura de diseño (temperatura de entrada a la turbina). El agua líquida saturada, también desde el calderín, se dirige de nuevo al evaporador para continuar con su evaporación.

En la Figura 4.19 se representa el diagrama transferencia de energía-temperatura correspondiente a la caldera de recuperación. Se distinguen las tres superficies de intercambio de energía térmica, sobrecalentador, evaporador y economizador. También se ha representado el significado de dos parámetros asociados a la caldera de recuperación. El parámetro denominado “approach” es la diferencia entre la temperatura de saturación a la presión del agua y la temperatura del agua a la salida del economizador. El approach es necesario para evitar que se produzca la evaporación en el economizador cuando se trabaje en condiciones fuera de diseño. El segundo parámetro se denomina “pinch point” y es la diferencia entre la temperatura de saturación y la temperatura de los gases a la salida del evaporador. Su valor repercute en las dimensiones de la superficie de intercambio y cuanto menor dicho valor más superficie se necesita y más cantidad de vapor se produce.

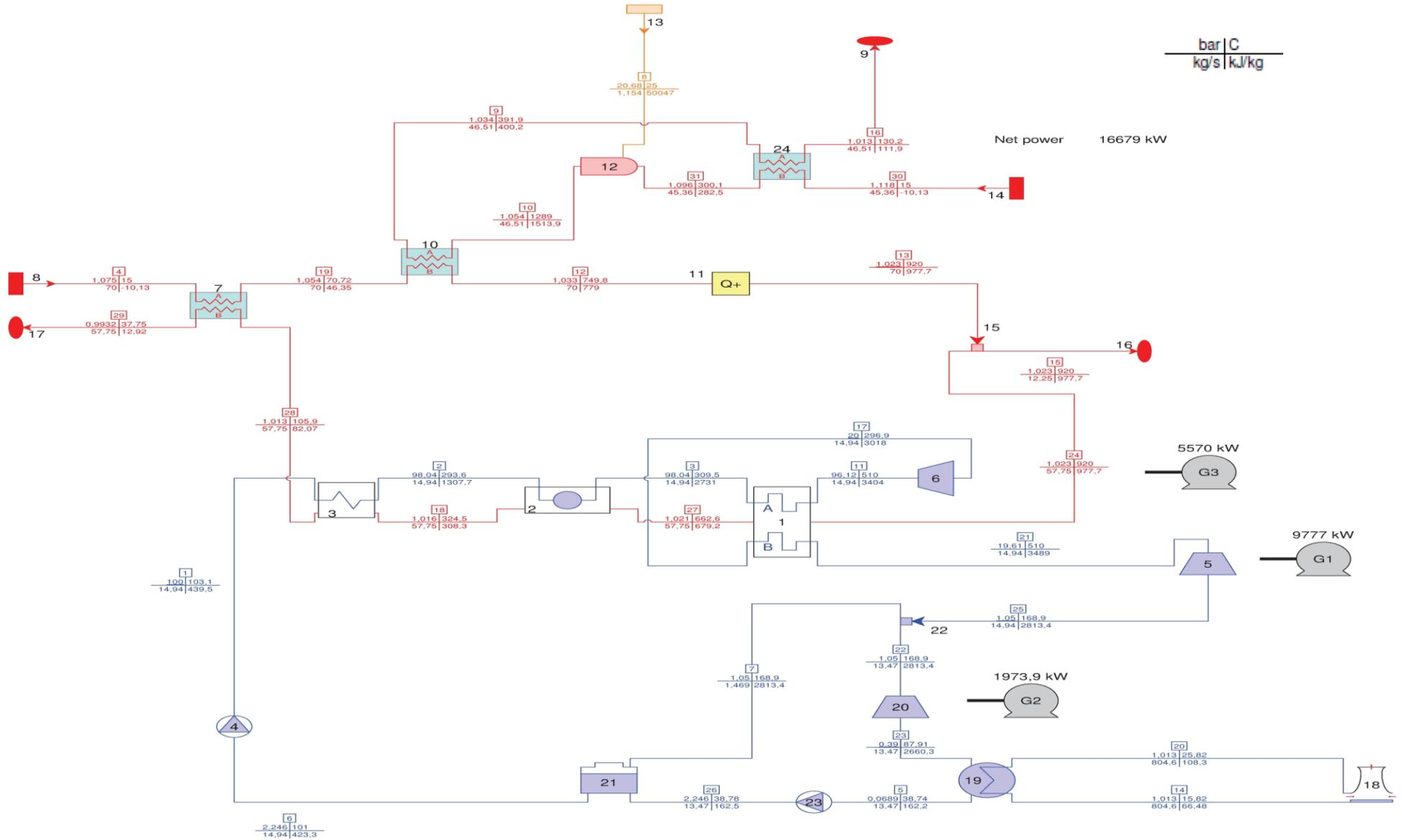


Figura 4.18. Simulación de la central con TQS.

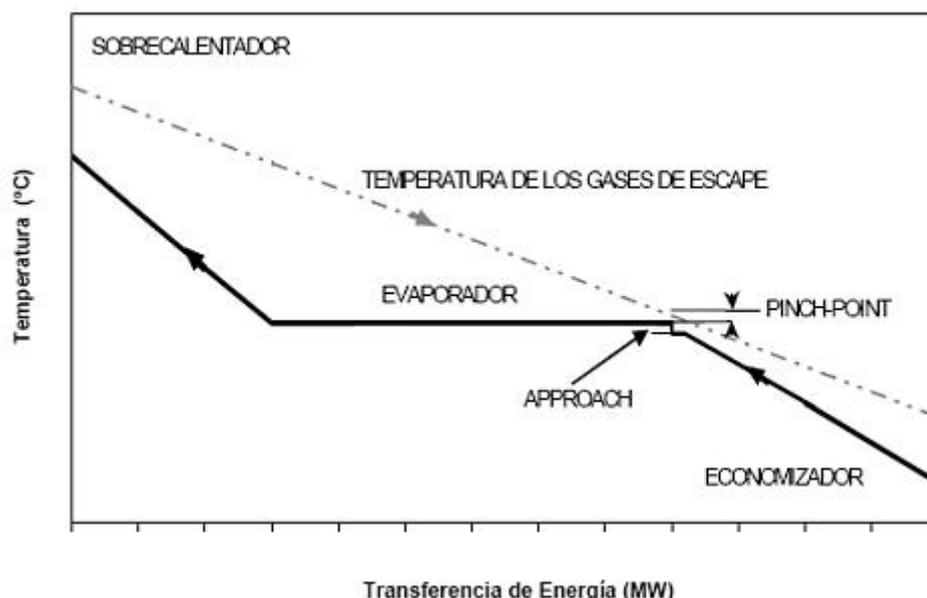


Figura 4.19. Diagrama energía-temperatura en una caldera de recuperación.

Con los datos de las corrientes de cada uno de los equipos del circuito de vapor que aparecen en la Figura 4.19, se puede definir tanto el “approach” como el “pinch point” de la central simulada. En la Tabla 4.7, se recogen estos dos parámetros así como los valores más habituales en las centrales.

Tabla 4.7. Approach y Pinch Point de la central simulada.

	Simulación	Real
Approach (K)	15,9	5--12
Pinch Point (K)	15	8--15

Analizando la tabla anterior, se comprueba que el pinch point entra dentro de los límites más habituales. En cambio, el primer parámetro presenta una diferencia de 4 °C superiores a los valores que suele tomar. Esto conlleva una pérdida de eficiencia en el proceso ya que no se está aprovechando al máximo la corriente de aire.

En la instalación se introdujo un recalentamiento intermedio después de la expansión parcial (hasta los 20 bares) de la corriente de vapor debido a que el proceso de expansión en la turbina de vapor finalizaba en la zona de equilibrio líquido-vapor, con la consiguiente aparición de humedad en las últimas etapas de expansión, aumentando la posibilidad de fallo en la turbina. Con esta mejora, a la vez que se consiguen incrementos significativos de potencia, se mejora el rendimiento.

También se ha representado una extracción de vapor (corriente 7) que se mezcla con el agua procedente del condensador, en el desgasificador. El objetivo de dicha extracción es favorecer la

desgasificación del agua. En todas las instalaciones es necesario disponer de los equipos que permitan proceder a la separación y evacuación de los gases incondensables.

En cuanto al circuito de aire se puede subdividir en la corriente principal y la corriente auxiliar. Dentro de la corriente principal (desde la entrada 8, hasta la salida 17), se encuentra un primer cambiador de calor (7), que se utiliza para aprovechar el calor residual del aire a la salida de la caldera. El segundo cambiador de calor (10) aporta el calor externo que se necesita para llegar a la temperatura de oxidación del  $Mn_3O_4$  (750 °C). Una vez pasado dicho equipo se llega al reactor de TQS (11), que aumenta la temperatura del aire hasta los 920 °C como consecuencia de la reacción de oxidación de  $Mn_3O_4$  a  $Mn_2O_3$ , parámetro calculado por ASPEN (anexos 7.4). Pero debido a la reacción ocurrida (apartado 4.1.3, reacción 1) la corriente resultante es pobre en oxígeno, de ahí la existencia del sumidero 16, para señalar la pérdida de masa del aire ocurrida en el reactor. Posteriormente atraviesa la caldera de recuperación de calor y se lleva a chimenea (sumidero 17).

La corriente secundaria o auxiliar (desde la fuente 14 hasta la salida 9, junto con la corriente de combustible 8) es la encargada de, a través de una combustión directa, aumentar la energía térmica de la corriente 19. Para intentar ahorrar el máximo de combustible, se precalienta la corriente de entrada a la cámara de combustión con el calor residual de los gases de combustión, que proceden del cambiador de calor para calentar la corriente de entrada al reactor de TQS. Seguidamente, se llevan estos gases a chimenea.

Teniendo en cuenta que se produce 1,15 Kg/s de consumo de combustible, se procede a simular la misma central térmica el gasto de combustible, prescindiendo, en este caso, del reactor TQS, para hacer un análisis comparativo y comprobar la rentabilidad energética y ambiental del material.

#### **4.2.2. Simulación de la central sin almacenamiento termoquímico**

Fijando las revoluciones de las turbinas y las condiciones de entrada de aire y agua a la caldera de recuperación, se puede simular una central con características de potencia de salida neta idénticas a la anterior.

En la Figura 4.20, se observa que, a pesar de ser una combustión directa, se están utilizando los mismos equipos de transmisión de calor que se utilizan durante el día (caldera de recuperación) para no incrementar los gastos invertidos en el proyecto con una caldera convencional. En una caldera de recuperación de calor el mecanismo de transferencia de la energía térmica sólo es por convección, mientras que en una caldera convencional actúan la convección y la radiación, por lo que el flujo de calor en las segundas es muy alto, del orden de

Net power  
16671 kW

bar	C
kg/s	kJ/kg

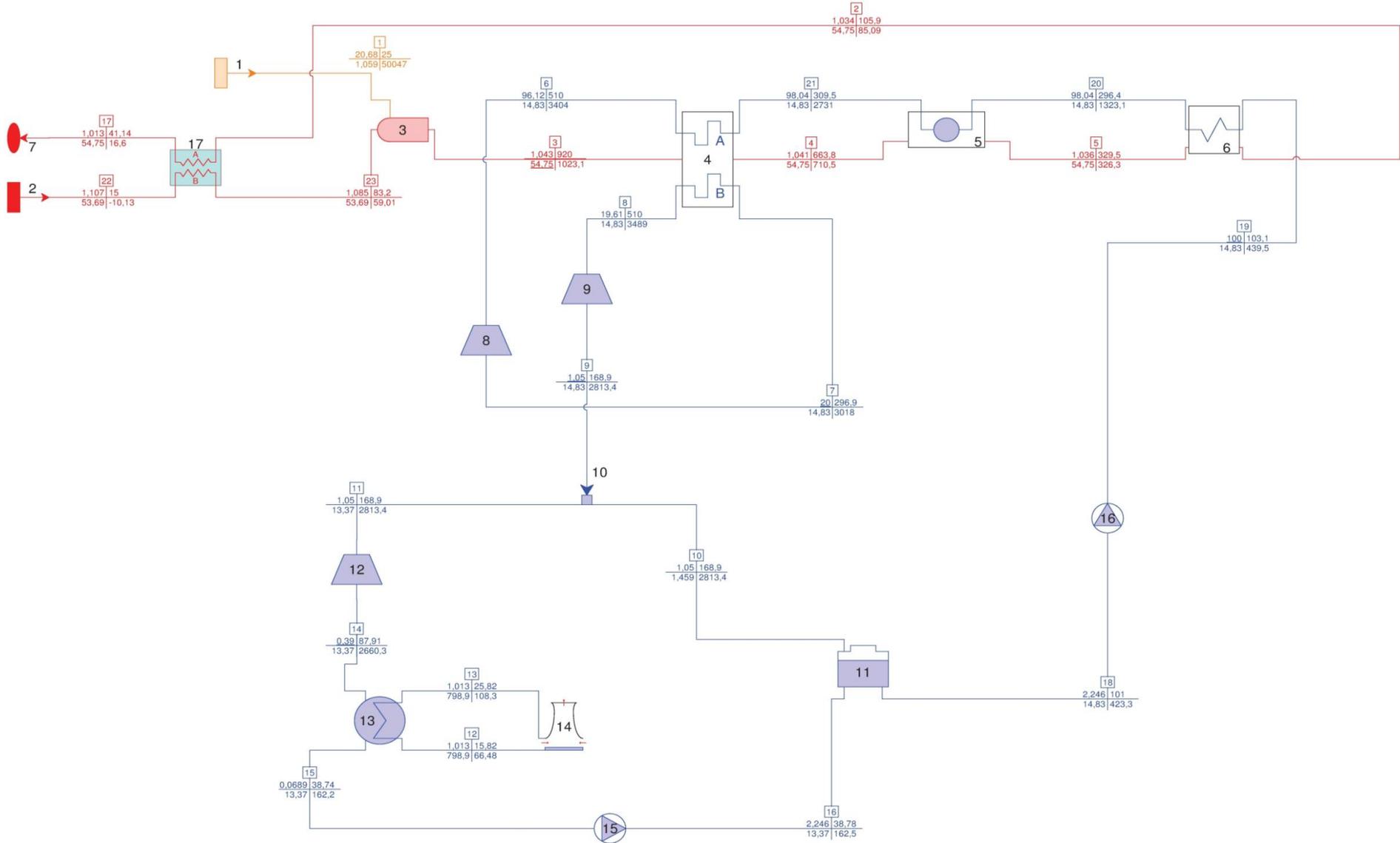


Figura 4.20. Simulación de la central sin TQS.

300 KW/m<sup>2</sup> (referido a m<sup>2</sup> de superficie interna del tubo), mientras que en las calderas de recuperación es de 150 KW/m<sup>2</sup>. [19]

Con lo que respecta al diagrama, al flujo de gases de combustión que sale de la caldera, antes de llevarlo a chimenea (7), se le hace pasar por un cambiador de calor (17), para así aumentar el nivel térmico del aire a la entrada de la cámara de combustión (3) y disminuir el gasto de combustible. El circuito de vapor se mantiene igual a la simulación anterior.

Al estudiar las diferencias entre ambas simulaciones, llama la atención la simplicidad del proceso con respecto a la primera simulación, es decir, existe menor número de equipos y por consiguiente la inversión inicial será menor, consiguiendo un balance económico mucho más positivo. A continuación se exponen las principales diferencias:

#### Conductividad térmica

Otra de las diferencias es que los caudales, tanto de vapor como de aire, en la primera simulación son ligeramente superiores que en la segunda a pesar de que se obtiene la misma potencia de salida. Esto se debe a que el fluido que pasa por la caldera de recuperación de calor no es el mismo y por lo tanto poseen diferentes coeficientes de transmisión de calor,  $\lambda$  (W/mK). En la central con almacenamiento, debido a que el material necesita oxígeno para reaccionar, el fluido de trabajo es el aire. En cambio, en la segunda central se utilizan los gases de combustión como fluido encargado de transferir la energía térmica al agua. Los gases de combustión transmiten mejor el calor que el aire, por lo que se necesita menor caudal al emplear los primeros para conseguir el mismo trabajo. Por tanto, tendrá un mayor coeficiente de transmisión de calor los gases de combustión que el aire.

#### Consumo de combustible

En la primera de las simulaciones, se observa que el consumo es de 1,154 Kg/s de metano. En cambio, sin almacenamiento el consumo es menor, de 1,059 Kg/s. Esto se debe a que, para llevar el aire de entrada al TQS a la temperatura deseada, se pone en contacto con los gases de combustión a través de un cambiador de calor (cuya eficiencia, en el caso más optimista, se puede aproximar al 75 %). Este hecho conlleva que la temperatura a la salida de la cámara de combustión llegue hasta casi los 1300 °C. Mientras que en el segundo caso la temperatura de salida de la cámara (3) es de 900°C. De esta manera, para que se cumpla el balance entálpico de la cámara, el consumo de combustible para la central con almacenamiento termoquímico es más elevado.

#### Rendimiento térmico

El hecho anterior provoca que el rendimiento térmico del ciclo sea ligeramente más favorable en la central sin almacenamiento (Tabla 4.8) ya que por definición:

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_c} \quad (4)$$

Siendo  $Q_c$  el calor cedido por un combustible.

Tabla 4.8. Comparación de los rendimientos

Central Solar	Rendimiento térmico (%)	
	Con TQS	32,5
	Sin Almacenamiento	32,6

Aun así, son muy similares debido a que el calentamiento de la corriente de aire en la primera de las simulaciones provoca que el gasto de combustible sea menor.

Sin embargo, si se compara el rendimiento térmico de la central basada en el TQS mostrado en la Tabla 4.8, con el rendimiento neto que aparecen en los anexos 7.5.1, se observa que no coinciden, siendo mucho menor en las tablas (23,27 %) que en el calculado. Esto se debe a que como el Thermoflow no contempla reacciones químicas, no es capaz de detectar la pérdida de  $O_2$  que se produce en la corriente de aire, por lo que es necesaria la introducción de un sumidero (16) para señalar dicha pérdida. Sin embargo, el programa denota al sumidero como una corriente de aire con energía térmica que no es aprovechada disminuyendo así el rendimiento neto. No obstante, evaluando el rendimiento de la central sin almacén, se observa que no coinciden (aunque la similitud de valores es mayor), revelando que el software utiliza una ecuación diferente en la que aplica parámetros que se han ignorado en la ecuación 4.

### Emisiones

El consumo repercute en las emisiones a la atmósfera de  $CO_2$ , ya que para que se cumpla el balance de masa ( $[E] + [G] = [S] + [A]$ ), la generación de  $CO_2$  que se produce tendrá que ser mayor en función de la cantidad de combustible, debido a la directa relación molar de metano y el dióxido de carbono:



En vista de la teoría, y apoyándose en las tablas de los anexos (Anexo 7.6.5) proporcionadas por el Thermoflow, se verifica el caudal de emisiones recogido en la Tabla 4.9:

Tabla 4.9. Comparación de las emisiones

Emisiones totales		Kg/h	Tonelada/año	Kg/MWh
Con TQS	CO <sub>2</sub>	11402	92352	658
Sin Almacenamiento		10460	84724	604

Debido a los resultados obtenidos, la conclusión final es que el material escogido no es rentable para su utilización en una central solar de concentración. La razón se encuentra en que la temperatura de oxidación del óxido de manganeso es realmente alta para las horas en las que no hay radiación. Hecho que conlleva un mayor consumo de combustible y, por lo tanto, a más contaminación y a un desaprovechamiento de la energía química del mismo. Igualmente existe un mayor número de equipos en el proceso por lo que se elevaría mucho el coste del proyecto.

## 5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En las muestras antes de ser calcinadas, el aumento de concentración de Fe conlleva una disminución del tamaño de partícula y la cristalinidad. Después de la calcinación de las muestras, se consiguen estructuras más cristalinas, con signos de segregación de fases en las muestras que contienen mayor contenido en Fe.
- En cuanto a los ciclos termoquímicos, las muestras que son sometidas a 5 ciclos de calentamiento de hasta 1000 °C y enfriadas hasta los 650 °C, presentan ciclos con temperaturas más estables que la del óxido de Mn puro, a lo largo del tiempo. También aumenta la temperatura de reacción, provocando que las muestras más concentradas en Fe no reaccionen en su totalidad y, por consiguiente, proporcionen menor energía.
- Todas las muestras que han sido ensayadas a iguales condiciones pero con una temperatura máxima de 1100 °C completan la reacción de oxidación y reducción, además de presentar buenas características de re-oxidación.
- La fase cristalina no queda alterada después de los ciclos.
- La adición de Fe provoca que aumente la temperatura de reacción (hasta 900 °C en la oxidación, y hasta más de 1000 °C en la reducción) desplazando al proceso a temperaturas fuera del intervalo que se espera tener en un central solar, de ahí, que el material utilizado como almacén en la integración del mismo debe ser  $Mn_2O_3$ .
- Mediante las imágenes SEM, se puede observar que cuanto mayor es el contenido en Fe mayor es la aglomeración de partículas, así como la apreciación de dos tipos de partículas diferentes. Después de los ciclos, las partículas se sinterizan por lo que aumentan su tamaño, aunque no afecta a la ciclabilidad, al menos en el número de ciclos ensayados.
- El diseño para la integración del material en el sistema ha de ser con un campo norte de heliostatos, con receptor volumétrico de aire y acoplado a un ciclo de Rankine.
- Se necesita un aporte de calor externo para conseguir los 750 °C necesarios por el material para que este empiece a desprender calor.
- Existe más gasto de combustible utilizando almacén que no utilizándolo, y por lo tanto se producen más emisiones contaminantes a la atmósfera.

Como conclusión final se establece la necesidad de búsqueda de materiales con un rango de temperaturas de reducción y oxidación más bajo, así como una mayor densidad energética para una integración rentable.

## 6. Bibliografía

- [1] La energía en España 2011. Gobierno de España. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Secretaría de estado de Energía.
- [2] Página web del ministerio de España. Fecha de consulta 22/02/2013. Link: [http://www.minetur.gob.es/energia/es-es/novedades/documents/per\\_2011-2020\\_vol\\_i.pdf](http://www.minetur.gob.es/energia/es-es/novedades/documents/per_2011-2020_vol_i.pdf)
- [3] Dolado Bielsa, P. Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- [4] La energía en España 2010. Gobierno de España. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Secretaría de estado de Energía.
- [5] R. Martínez Campillo " El almacenamiento de energía en sistemas eléctricos de potencia: centrales hidroeléctricas reversibles". Iberdrola Generación
- [6] Fundación de la energía de la comunidad de Madrid. Guía del almacenamiento de energía. Fecha de consulta: 25/03/2013. Link:<http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/Guia-del-Almacenamiento-de-Energia-fenercom-2011.pdf>
- [7] Fernández Salgado, Jose M<sup>a</sup>. Compendio de Energía Solar: Fotovoltaica, Térmica y Termoeléctrica. AMV Ediciones. Edición 2010. ISBN-13:978-84-96709-51-5
- [8] Página web de Termosolar. Fecha de consulta 20/05/2013. Link: <http://www.termosolar.renovetec.com/avanzadoplantafresnel.html>
- [9] Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lázaro, 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 and Sustainable Energy Reviews. Vol 14 (2010) 31-55
- [10] Abedin, A.H.; Rosen, M.A. Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons. Energy. Vol 41 (2011) 83-92
- [11] General Atomic. Thermochemical heat storage for concentrated solar power based on multivalent metal oxides. CSP program review 18th, May 2011.
- [12] Selected Systems from Cu-Fe-Si to Fe-N-U. Günter Effenberg
- [13] F.García-Labiano; L.F. De diego; J.Adánez; A. Abad; P. Gayán. "Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a Chemicals-looping combustion system.

- [14] Behar, O. Khellaf, A; Mohammadi, K; A review of studies on central receiver solar thermal power plants. Renewable and sustainable energy reviews, 2013, 12-39.
- [15] Sabugal García, S; Gómez Moñux, F. Centrales térmicas de ciclo combinado. Teoría y proyecto. España, 2006. p. 15-23
- [16] Donado Cortés, D. Diseño y estudio de viabilidad técnica, económico-financiera y ambiental de una planta termosolar de receptor central. PFC. Universidad Carlos III de Madrid.
- [17] Romero, M. Buck, R. Pacheco, J.E. An update on solar central receiver system, projects and technologies. Journal of solar energy engineering, vol. 124. Mayor 2002.
- [18] Guía técnica de la energía solar termoeléctrica. Fenerecom, 2012.
- [19] Sánchez Naranjo, C. Tecnología de las centrales termoeléctricas convencionales. UNED. Madrid, 2010. p. 177-604
- [20] Turbinas de vapor industriales. La gama de productos de 2 a 250 MW. Siemens. Fecha de consulta 10/07/2013. Link:  
[https://www.swe.siemens.com/spain/web/es/energy/oil\\_gas/Documents/Turbinas%20de%20vapor%20Industriales.pdf](https://www.swe.siemens.com/spain/web/es/energy/oil_gas/Documents/Turbinas%20de%20vapor%20Industriales.pdf)
- [21] Página web de la universidad de Zaragoza. Fecha de consulta 18/02/2013. Link:  
<http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>
- [22] J.F. Prieto Martínez; A.M. Rieros Niño. Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia. Facultad de Ciencias Básicas.
- [23] J. Ojeda Sahagún. Métodos de microscopía electrónica de barrido en Biología. Universidad de Cantabria. 1997.
- [24] Sanz Sanz B. “Estudio de la síntesis de materiales B-MCM-41 mediante el procedimiento sol-gel”. Trabajo fin de carrera. IQ. Universidad Rey Juan Carlos.
- [25] Página web del artículo del departamento de minas de la universidad Politécnica de Cartagena. Fecha de consulta: 22/02/2013. Link:  
[http://www.upct.es/~minaeees/analisis\\_termogravimetrico.pdf](http://www.upct.es/~minaeees/analisis_termogravimetrico.pdf)

## Anexos

### 6.1. Metodología experimental

#### 6.1.1. Materiales utilizados

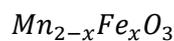
Los reactivos utilizados para la elaboración de los óxidos mixtos  $Mn_{2-x}Fe_xO_3$  se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 7.1. Reactivos utilizados

Compuesto	Fórmula	Estado	Distribuidor
Nitrato de manganeso tetrahidratado	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4(H_2O)$	Sólido	Sigma Aldrich
Nitrato de manganeso nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$	Sólido	Sigma Aldrich
Hidróxido de Amonio	$NH_4(OH)$	Líquido	Sigma Aldrich

#### 6.1.2. Cálculos Previos

Para cumplir el objetivo de desarrollar nuevos óxidos con propiedades redox estables. Se han sintetizado óxidos mixtos de manganeso y hierro, aumentando gradualmente la cantidad de este último en el óxido final, que tiene como fórmula:



Se ha escogido los valores para la síntesis de las muestras que se detallan en la Tabla 7.2. La base de cálculo escogida para el estudio es la preparación de una disolución de precursores ( $Mn(NO_3)_2$  y  $Fe(NO_3)_3$ ) con una concentración 0,5 M.

Tabla 7.2. Porcentaje de Fe con respecto a Mn para la síntesis

% Fe (mol)	x
0	0
10	0,2
20	0,4
30	0,6
50	1

A partir de ahí se calcula la masa necesaria de los mismos:

$$m_{precursor} = n_{oxido\ mixto} \cdot \%Me \cdot Pm_{Me} \cdot Pureza$$

La Tabla 7.3 recoge los cálculos implicados en las muestras utilizadas:

Tabla 7.3. Resultados de los cálculos para las muestras utilizadas.

Bc=0,5 molar					
%Mn	%Fe	x	Volumen Disolución (mL)	Pm óxido mixto (g/mol)	moles Disolución
100	0	0	200	251,01	0,1
90	10	0,2	200	266,31	0,1
80	20	0,4	200	281,61	0,1
70	30	0,6	100	296,91	0,05
50	50	1	100	327,51	0,05
%Mn	%Fe	g.Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	g.Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nitrato Mn experimental (g)	Nitrato Fe experimental (g)
100	0	25,877	0	25,879	0
90	10	23,289	4,04	23,296	4,040
80	20	20,701	8,08	20,703	8,081
70	30	9,057	6,06	9,059	6,061
50	50	6,469	10,1	6,470	10,10

### 6.1.3. Síntesis del Óxido Mixto

La síntesis de los óxidos mixtos de Mn-Fe se llevó a cabo mediante co-precipitación con amoníaco. Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- **Mezcla de los nitratos iniciales.** En este primer paso, se pesó en una balanza analítica la cantidad de cada reactivo precursor (por separado) que se precisa para preparar, la disolución final 0,5 M en el volumen deseado, utilizando como disolvente agua destilada miliQ. Esta disolución se agitará durante 30 minutos para que quede totalmente homogeneizada.
- **Precipitación con amoníaco.** Se introdujo en una bureta de 25 ml hidróxido de amonio, que es el agente precipitante. El hidróxido de amonio se dejó caer gota a gota, sobre la disolución de precursores, con una agitación continua.

Una vez terminada la precipitación, se envejeció el precipitado durante 20 horas con agitación continua, tapando el vaso de precipitados con parafilm para evitar la evaporación del agua.

- **Filtrado.** Transcurrido ese tiempo, se procede a la filtración de la muestra. Durante el filtrado se lava la torta varias veces con agua destilada.
- **Secado.** Se seca durante 20 h. a 80 °C de temperatura.
- **Molturación.** Una vez la muestra se ha secado se procede a la molienda de la torta, en un mortero de agata. El resultado es un sólido en polvo.
- **Calcinación.** Se lleva a un horno de mufla estableciendo el programa de calcinación. Este programa consiste en calentar la muestra con una rampa de 2 °C/min hasta 700°C y dejándolo a esta temperatura durante 4 horas.  
Una vez calcinada y enfriada la muestra se vuelve a molturar para homogeneizar el tamaño de grano de la muestra en polvo final.

#### 6.1.4. Caracterización del Material

El material sintetizado precisa de una serie de estudios por lo que se usan los distintos métodos de caracterización que se describen a continuación.

##### Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica muy versátil que permite determinar la cristalinidad de una muestra, además de la identificación de diferentes fases cristalinas debido a que cada tipo de material dispersa un haz de Rayos X incidente de distinta forma dando un difractograma característico para esa composición y estructura, ya que el ángulo de difracción depende del tipo del átomo del que se trate y de los espaciados en el cristal. [21]

El equipo utilizado fue el Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD con una difracción  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ).

##### Microscopía de electrones de barrido

Esta técnica es utilizada cuando son necesarias imágenes con una alta resolución tridimensional de la morfología superficial. Cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre una muestra, estos interactúan con los átomos que la componen produciendo señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra, la composición y otras propiedades. Al incidir el haz de electrones en la muestra se producen electrones secundarios y rayos-X. Mediante un detector se detectan estos electrones secundarios que son emitidos por

una superficie con bajo consumo de energía (50 eV) [23]. Las imágenes SEM fueron tomadas en un microscopio Hitachi TM-100.

#### **Espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)**

Mediante esta técnica espectroscópica se determina la composición química del material sintetizado. La espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo se basa en el análisis de la radiación ultravioleta característica de cada elemento químico, emitida durante su relajación tras haber sido excitado en un plasma, gas ionizado altamente energético. [24]

Se ha usado un equipo Perkin Elmer Optima 3300 DV. Antes de la caracterización las muestras sólidas fueron tratadas mediante digestión ácida en un microondas Anton Paar.

#### **Termogravimetría**

Técnica de análisis térmico fundamental para el objetivo de este estudio. Permite comprobar la estabilidad de los ciclos redox a los que es sometido el material, es decir, se mide la cantidad de masa que gana o pierde en función de la temperatura. [25]

El equipo utilizado es SDT Q-600 de TA Instruments. Las muestras del óxido mixto se introducen en un crisol de alúmina de 90  $\mu$ l, donde se le somete a 5 ciclos entre un rango de temperaturas determinado, a una velocidad de 5  $^{\circ}$ C/min.

Uno de los objetivos del estudio es observar la influencia de la temperatura sobre la muestra, por lo que se estudia diferentes rangos de temperatura. Todas las muestras han ido sometidas a tratamientos que oscilan entre los 650 y 1000 $^{\circ}$ C. El estudio es realizado con un flujo de aire fijo de 100 ml/min.

Con el equipo utilizado se realiza de manera simultánea una calorimetría diferencial de barrido que permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. Consiste en analizar el flujo de calor desde o hacia una muestra cuando es sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento [22].

## 6.2. Tablas de la espectroscopia óptica de las muestras

A continuación se presentan los resultados de la técnica ICP-AES en tanto por ciento en peso y los resultados de los cálculos para la conversión de unidades.

Tabla 7.4.Resultados del ICP

Teórico	ICP	
%Fe	% p Mn	%p Fe
0	74	0
10	67	8,8
20	56	16,3
30	45	27,4
50	28,9	43

Tabla 7.5.Conversión de unidades de los resultados ICP

Teórico	ICP				
%Fe	% p Mn	%p Fe	Mol Mn	Mol Fe	Mol Totales
0	74	0	1,35	0	1,35
10	67	8,8	1,22	0,16	1,38
20	56	16,3	1,02	0,29	1,31
30	45	27,4	0,82	0,49	1,31
50	28,9	43	0,53	0,77	1,30

### 6.3. Ciclos termoquímicos de las muestras

A continuación se presentan los ciclos de todas las muestras estudiadas, representando, variación de masa, flujo de calor, temperatura con respecto al tiempo. Se diferenciarán entre los ciclos que han sido programados en el rango 650-1000 °C (Figuras 7.2 a 7.5), y los programados para el intervalo 650-1100 °C (Figuras 7.6 a 7.9).

#### 6.3.1. Ciclos termoquímicos en el rango de temperaturas 650-1000°C

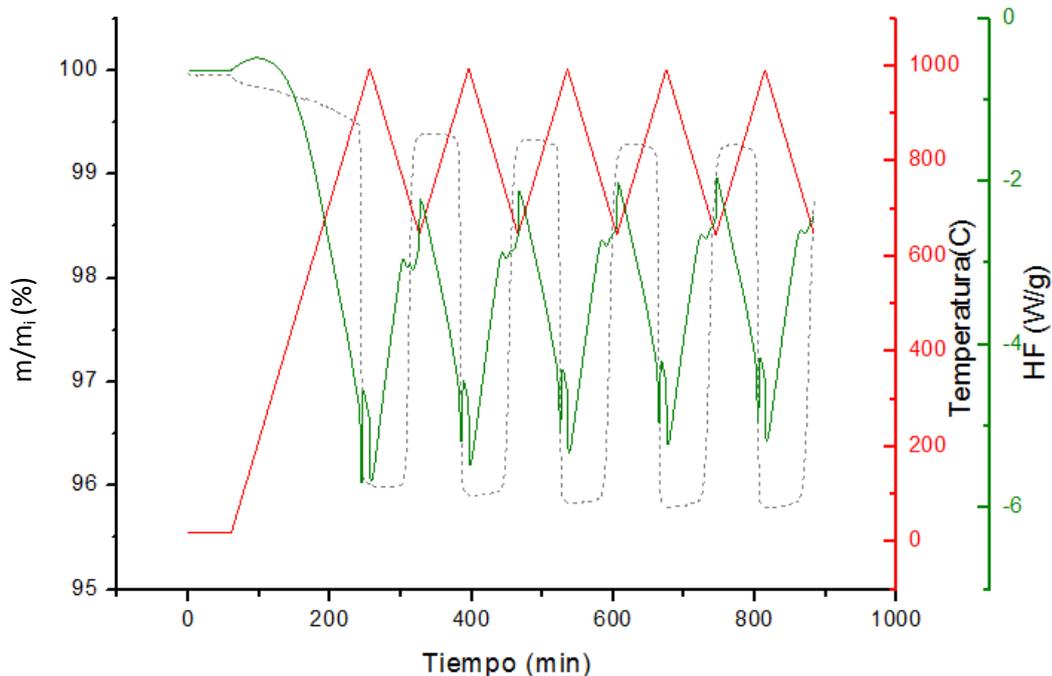


Figura 7.1. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1000 °C) y tiempo de la muestra de 0% Fe

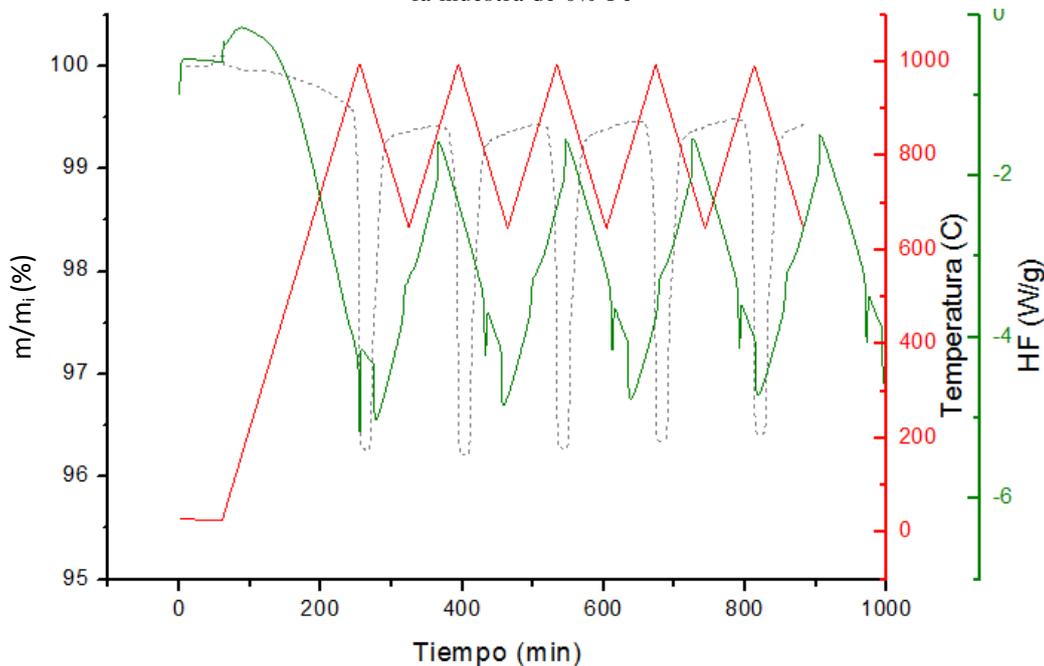


Figura 7.2. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1000 °C) y tiempo de la muestra de 10% Fe

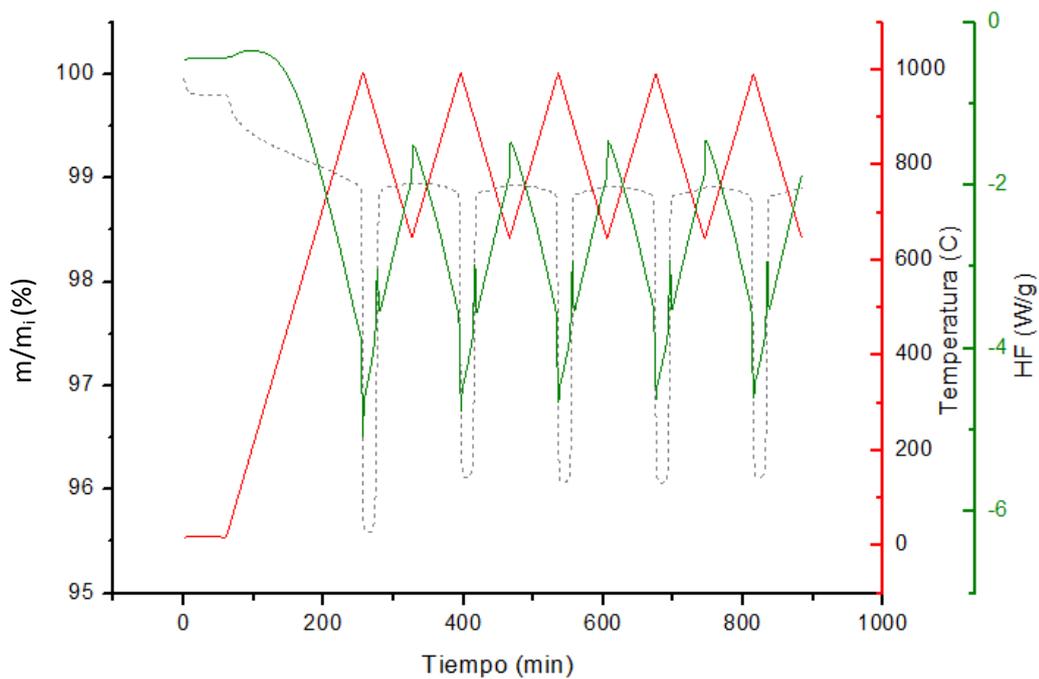


Figura 7.3. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1000 °C) y tiempo de la muestra de 20% Fe

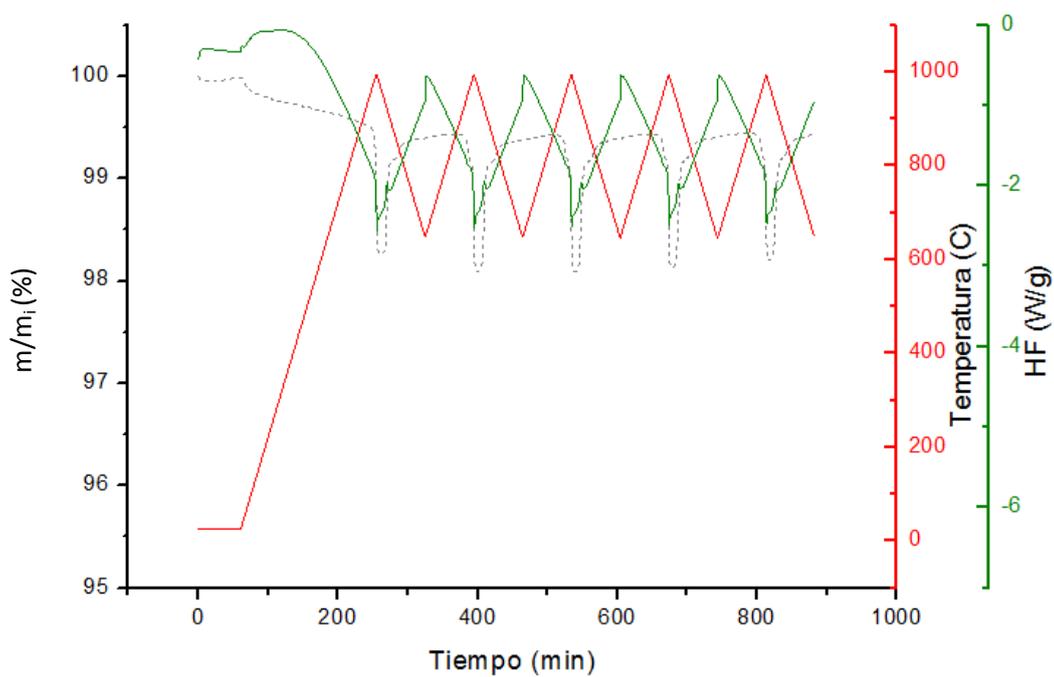


Figura 7.4. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1000 °C) y tiempo de la muestra de 30% Fe

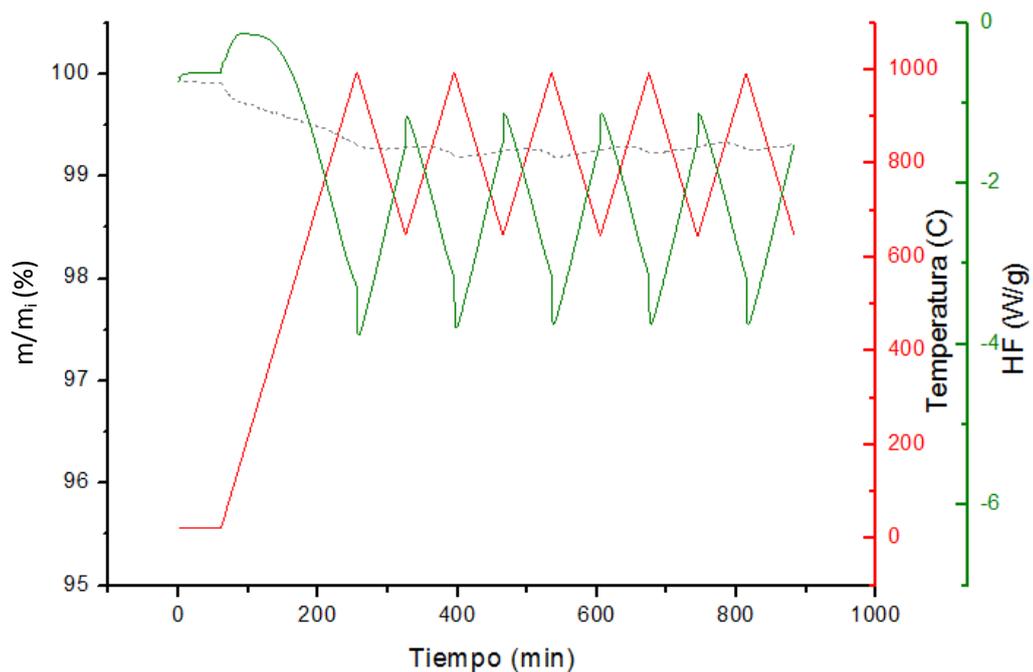


Figura 7.5. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1000 °C) y tiempo de la muestra de 50% Fe

### 6.3.2. Ciclos termoquímicos en el rango de temperaturas 650-1100°C

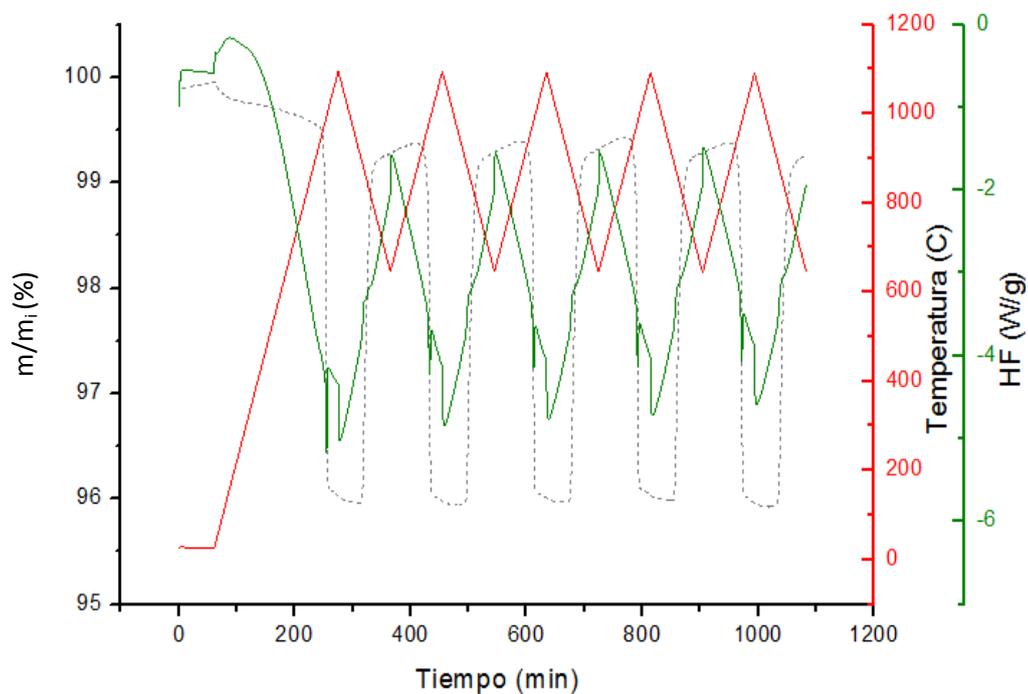


Figura 7.6. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1100 °C) y tiempo de la muestra de 10% Fe

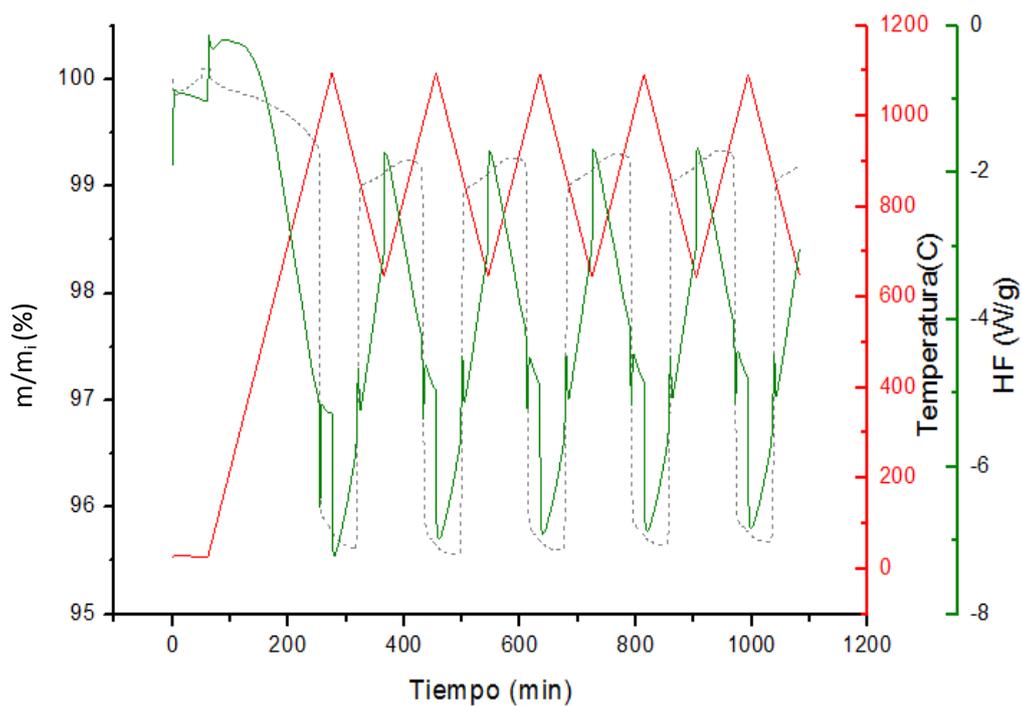


Figura 7.7. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1100 °C) y de la muestra de 20% Fe

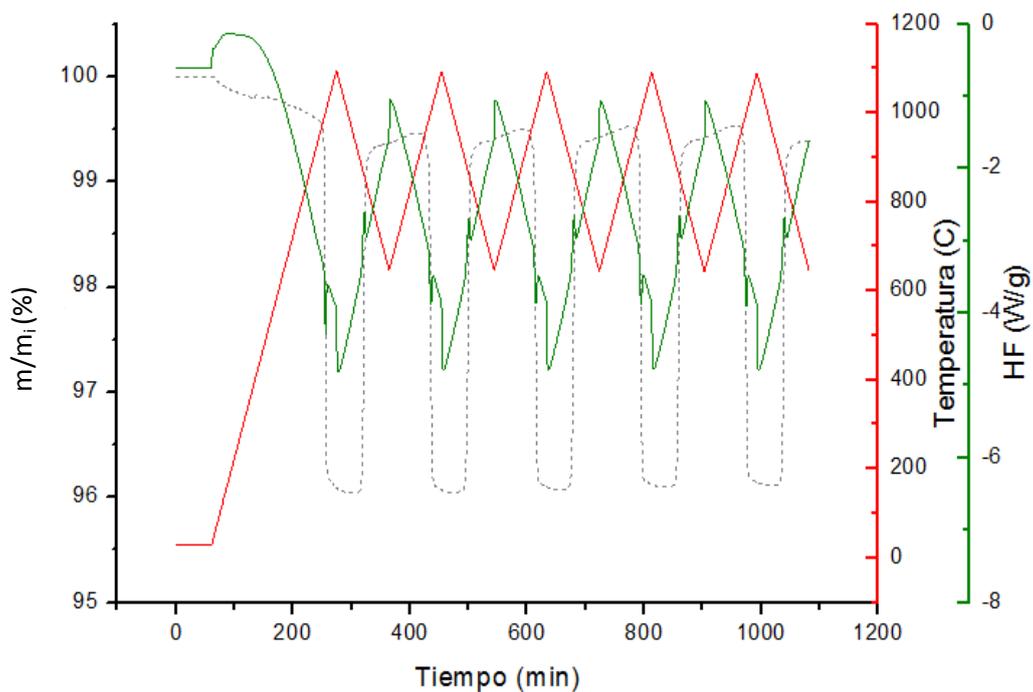


Figura 7.8. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1100 °C) y de la muestra de 30% Fe

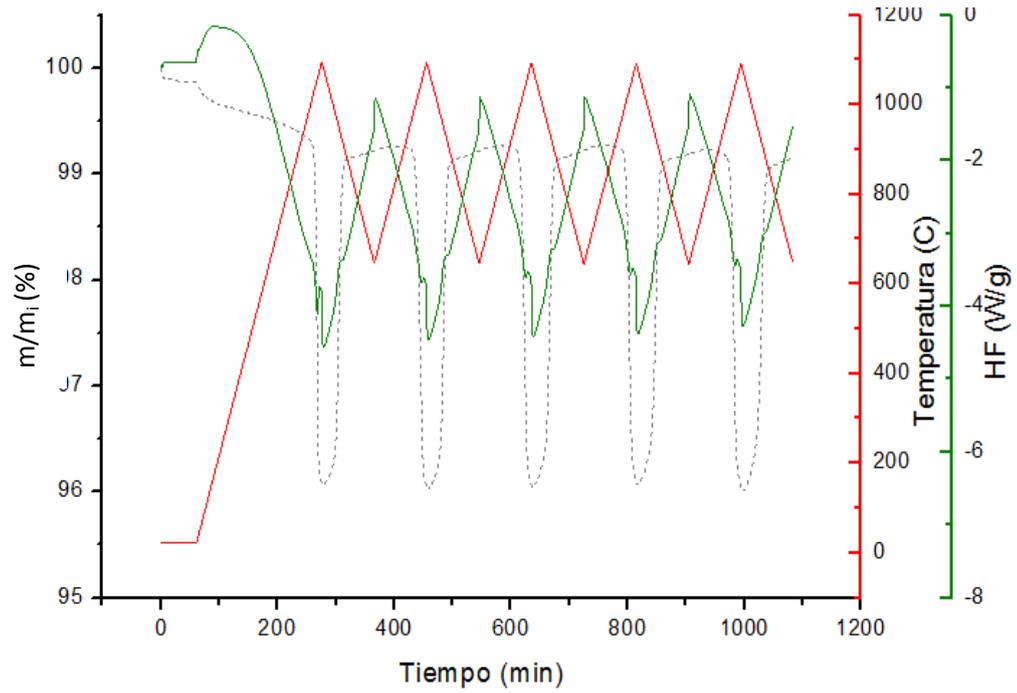


Figura 7.9. Variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura (1100 °C) y de la muestra de 50% Fe



## 6.5. Simulación con TQS

A continuación, se muestran todos los datos de los equipos correspondientes con la simulación de la integración del  $Mn_2O_3$  a la central solar.

### 6.5.1. Resumen de la planta

Plant Summary		
Ambient pressure	bar	1,013
Ambient temperature	C	15
Ambient RH	%	60
Ambient wet bulb temperature	C	10,82
Gross power	kW	17321
Gross electric efficiency(LHV)	%	24,16
Gross heat rate(LHV)	kJ/kWh	14900
Net power	kW	16679
Net electric efficiency(LHV)	%	23,27
Net heat rate(LHV)	kJ/kWh	15473
Net fuel input(LHV)	kW	71686
Net process heat output	kW	0
CHP efficiency	%	23,27
PURPA efficiency	%	23,27
Plant auxiliary	kW	641,5
Net electric efficiency(HHV)	%	21,38
Net heat rate(HHV)	kJ/kWh	16840
Net fuel input(HHV)	kW	78019
Energy chargeable to power	kW	71686
Electric efficiency on chargeable energy	%	23,27
Water consumption	kg/s	13,1
Water discharge	kg/s	2,62

### 6.5.2. Resumen del sistema

SYSTEM SUMMARY			
Steam Property Formulation - IFC-67			
Ambient pressure = 1,013 bar Temperature = 15 C RH <sup>3</sup> = 60 %			
	Unit	LHV <sup>1</sup>	HHV <sup>2</sup>
Net fuel input	[kW]	71686	78019
Gross heat rate	[kJ/kWh]	14900	
Net heat rate	[kJ/kWh]	15473	16840
Gross electric efficiency	[%]	24,16	
Net electric efficiency	[%]	23,27	21,38
CHP efficiency	[%]	23,27	
PURPA efficiency	[%]	23,27	
Gross power	[kW]	17321	
Net power	[kW]	16679	
Total auxiliaries	[kW]	641,5	
Net process heat output	[kW]	0	

POWER DEVICE(S)					
Generator	Component	Shaft No.	Shaft [kW]	Eff [%]	Output [kW]
	Steam Turbine[5]		10073,6		
Generator[1]		2	10073,6	97,05	9776,7
	Steam Turbine[20]		2056,7		
Generator[2]		4	2056,7	95,97	1973,9
	Steam Turbine[6]		5761,6		
Generator[3]		5	5761,6	96,67	5570
<b>Total Generator(s)</b>					<b>17320,6</b>
AUXILIARY DEVICE(S)					
Component	Shaft [kW]	Shaft No.	Motor	Eff [%]	[kW]
Cooling Towers(various)[18]: Fan/pump					101
Water Pump[4]: Aux	249,7	1	Motor[2]	95,55	261,3
Water Pump[23]: Aux	4,8	3	Motor[3]	88,96	5,4
Water-cooled Condenser[19]: Pump					100,6
<b>Total components auxiliaries</b>					<b>468,3</b>
<b>Total miscellaneous auxiliary</b>					<b>173,2</b>
<b>Total plant auxiliary</b>					<b>641,5</b>
HEAT DEVICE(S)					
Component	[kW]				
Fuel Source[13]	57776,4				Chargeable as Fuel(LHV)
Gas/Air Source[8]	0,2				Not Considered
Gas/Air Source[14]	0,2				Not Considered
Heat Adder[11]	13909,4				Chargeable as Fuel(LHV)
Gas/Air Sink[9]	5678,4				Not Considered
Gas/Air Sink[16]	12100,8				Not Considered
Gas/Air Sink[17]	1331,4				Not Considered
STREAMS					
Fluid Type					Number
Gas/Air					15
Water/Steam					15
Fuel					1
<b>Total Streams</b>					<b>31</b>

<sup>1</sup>LHV (*Low heating value*): Poder calorífico inferior, es una medida del calor liberado durante la combustión del combustible teniendo en cuenta que el agua resultante se encuentra en estado vapor

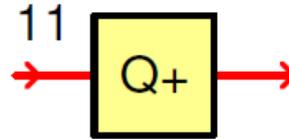
<sup>2</sup>HHV (*high heating value*): Poder calorífico superior, medida del calor liberado durante la combustión incluyendo el calor latente de condensación del agua.

<sup>3</sup>RH (*humedad relativa*): expresa la relación entre la cantidad de vapor de agua que puede contener el aire en función al valor de saturación a las mismas condiciones de presión y temperatura.

### 6.5.3. Equipos del sistema de aire

- Almacén

(12)  
P = 1,0332  
T = 749,8  
H\* = 778,97  
M = 70,00  
V = 199,6  
Rho = 0,3506

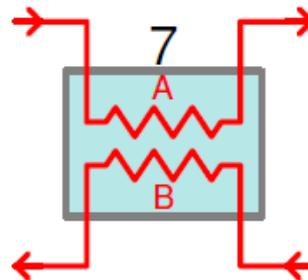


(13) - Fixed P  
P = 1,0230  
T = 920  
H\* = 977,67  
M = 70,00  
V = 235,2  
Rho = 0,2976

P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m^3/s] Rho[kg/m^3]  
Heat Adder[11]  
Type of Heat Adder: Outlet State  
Specified outlet temperature = 920 C  
Heat input into the component = 13909 kW, 13,91 MW  
Heat from external source = 13909 kW, 13,91 MW  
Heat loss = 0 kW, 0 MW

- Cambiador de calor (7)

(4)  
P = 1,075  
T = 15  
H\* = -10,13  
M = 70,00  
V = 54,05  
Rho = 1,295



(19)  
P = 1,0539  
T = 70,72  
H\* = 46,35  
M = 70,00  
V = 65,8  
Rho = 1,064

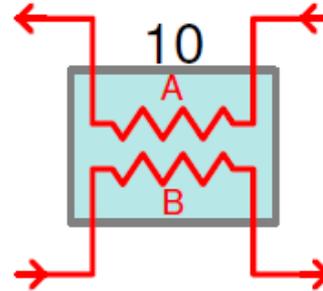
(29)  
P = 0,9932  
T = 37,75  
H\* = 12,92  
M = 57,75  
V = 52,08  
Rho = 1,109

(28)  
P = 1,0130  
T = 105,9  
H\* = 82,07  
M = 57,75  
V = 62,25  
Rho = 0,9278

P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m^3/s] Rho[kg/m^3]  
General HX[7]  
Mode: Design  
Heat transfer = 3954 kW, Heat loss = 39,94 kW  
UA = 138,7 kW/C, Pinch = 22,75 C  
A pressure drop = 0,0211 bar, B pressure drop = 0,0199 bar

- Cambiador de calor (10)

(9)  
 P = 1,0335  
 T = 391,9  
 H\* = 400,18  
 M = 46,51  
 V = 87,93  
 Rho = 0,529



(10)  
 P = 1,0542  
 T = 1289  
 H\* = 1513,87  
 M = 46,51  
 V = 202,5  
 Rho = 0,2297

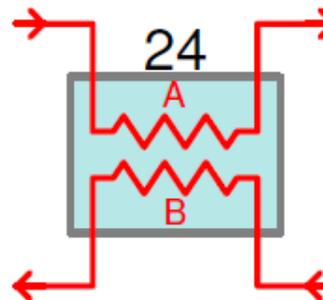
(19)  
 P = 1,0539  
 T = 70,72  
 H\* = 46,35  
 M = 70,00  
 V = 65,8  
 Rho = 1,064

(12)  
 P = 1,0332  
 T = 749,8  
 H\* = 778,97  
 M = 70,00  
 V = 199,6  
 Rho = 0,3506

P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
 General HX[10]  
 Mode: Design  
 Heat transfer = 51284 kW, Heat loss = 518 kW  
 UA = 121,9 kW/C, Pinch = 321,2 C  
 A pressure drop = 0,0207 bar, B pressure drop = 0,0207 bar

- Cambiador de calor (24)

(9)  
 P = 1,0335  
 T = 391,9  
 H\* = 400,18  
 M = 46,51  
 V = 87,93  
 Rho = 0,529



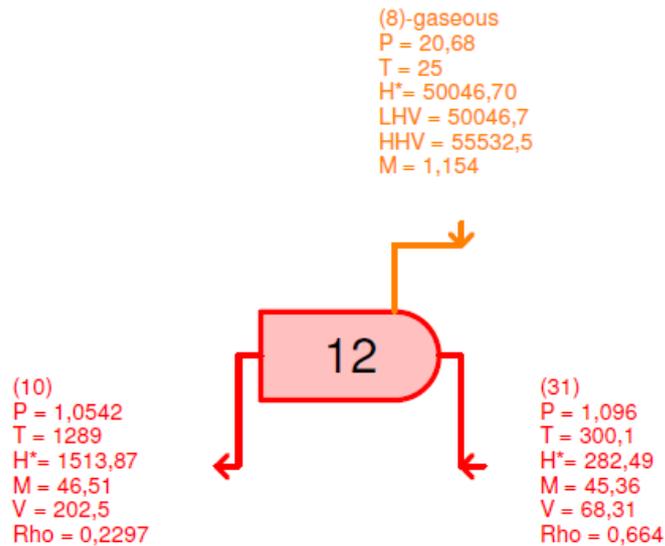
(16)  
 P = 1,0132  
 T = 130,2  
 H\* = 111,94  
 M = 46,51  
 V = 54,39  
 Rho = 0,8552

(31)  
 P = 1,096  
 T = 300,1  
 H\* = 282,49  
 M = 45,36  
 V = 68,31  
 Rho = 0,664

(30)  
 P = 1,118  
 T = 15  
 H\* = -10,13  
 M = 45,36  
 V = 33,67  
 Rho = 1,347

P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
 General HX[24]  
 Mode: Design  
 Heat transfer = 13273 kW, Heat loss = 134,1 kW  
 UA = 128,8 kW/C, Pinch = 91,89 C  
 A pressure drop = 0,0203 bar, B pressure drop = 0,0219 bar

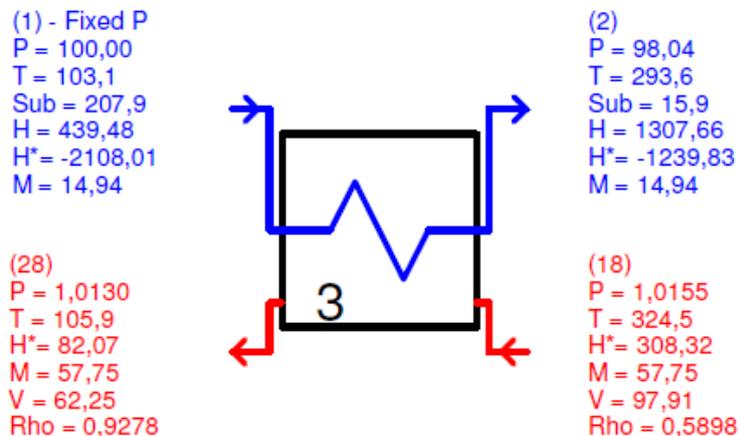
- Cámara de combustión



P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] LHV[kJ/kg] HHV[kJ/kg] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
 Combustor[12]  
 Combustor Control Mode: Specify outlet temperature  
 Fuel input (LHV) = 57776 kW, (HHV) = 64109 kW, Combustor heat loss = 173,3 kW  
 Flue gas composition [Mole %]  
 O<sub>2</sub> = 11,091% CO<sub>2</sub> = 4,408% H<sub>2</sub>O = 9,633% N<sub>2</sub> = 73,978% Ar = 0,891% SO<sub>2</sub> = 0,000%

6.5.4. Equipos del sistema de vapor

- Economizador

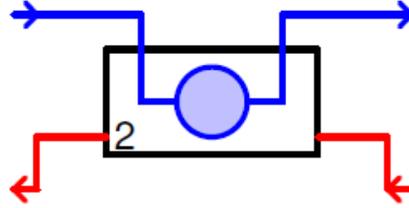


P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
 Economiser[3]  
 Mode: Design  
 Heat transfer to water-side = 12968 kW, Heat loss = 98 kW  
 UA = 1110,7 kW/C, DTlgm = 11,68 C  
 Gas flow = 57,75 kg/s, outlet temperature = 105,9 C, outlet enthalpy = 82,07 kJ/kg  
 Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 1,961 bar

- Evaporador

(2)  
P = 98,04  
T = 293,6  
Sub = 15,9  
H = 1307,66  
H\* = -1239,83  
M = 14,94

(18)  
P = 1,0155  
T = 324,5  
H\* = 308,32  
M = 57,75  
V = 97,91  
Rho = 0,5898



(3)  
P = 98,04  
T = 309,5  
Sup = 0,0  
H = 2730,98  
H\* = 183,49  
M = 14,94

(27)  
P = 1,0205  
T = 662,6  
H\* = 679,24  
M = 57,75  
V = 152,6  
Rho = 0,3786

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
Evaporator[2]  
Mode: Design

Heat transfer to water-side = 21260 kW, Heat loss = 160,7 kW

UA = 198,6 kW/C, DTlqm = 107 C

Gas flow = 57,75 kg/s, outlet temperature = 324,5 C, outlet enthalpy = 308,3 kJ/kg

Gas-side pressure drop = 4,981 millibar

Pinch = 15 C, Steam produced = 14,94 kg/s

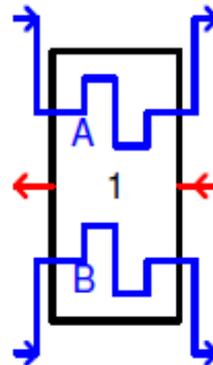
Blowdown: M = 0 kg/s, T = 309,5 C, h = 1399,4 kJ/kg

- Sobrecalentador

(3)  
P = 98,04  
T = 309,5  
Sup = 0,0  
H = 2730,98  
H\* = 183,49  
M = 14,94

(27)  
P = 1,0205  
T = 662,6  
H\* = 679,24  
M = 57,75  
V = 152,6  
Rho = 0,3786

(17) - Fixed P  
P = 20,00  
T = 296,9  
Sup = 84,5  
H = 3017,61  
H\* = 470,12  
M = 14,94



(11)  
P = 96,12  
T = 510  
Sup = 201,9  
H = 3404,30  
H\* = 856,81  
M = 14,94

(24)  
P = 1,0230  
T = 920  
H\* = 977,67  
M = 57,75  
V = 194  
Rho = 0,2976

(21)  
P = 19,61  
T = 510  
Sup = 298,6  
H = 3489,46  
H\* = 941,97  
M = 14,94

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
Parallel Superheaters[1]  
Mode: Design

Total heat transfer to water-sides = 17106 kW, Heat loss = 129,3 kW

Gas flow = 57,75 kg/s, Gas outlet temperature = 662,6 C

Side A outputs:

Heat transfer to water-side = 10057 kW, Heat loss = 76 kW

UA = 26,41 kW/C, DTlqm = 380,9 C

Gas flow = 33,95 kg/s, outlet temperature = 662,6 C, outlet enthalpy = 679,2 kJ/kg

Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 1,922 bar

Side B outputs:

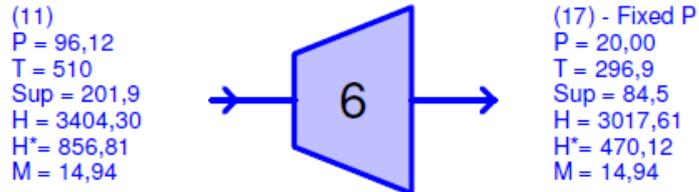
Heat transfer to water-side = 7048 kW, Heat loss = 53,26 kW

UA = 18,19 kW/C, DTlqm = 387,4 C

Gas flow = 23,8 kg/s, outlet temperature = 662,6 C, outlet enthalpy = 679,2 kJ/kg

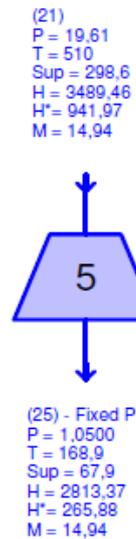
Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 0,3922 bar

- Turbina (6)



P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]  
Steam Turbine[6]  
Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding  
Type of Performance: Normal  
Expansion power = 5776 kW Mechanical loss = 14,44 kW Shaft power = 5762 kW Current RPM = 5000  
Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 87,15 % Group blading eff. = 87,15 %  
Number of steps = 11  
Inlet pressure = 96,12 bar  
Exit pressure = 20 bar enthalpy = 3018 kJ/kg steam superheat = 84,53 C

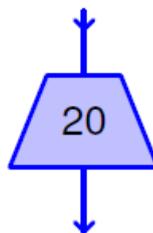
- Turbina (5)



P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]  
Steam Turbine[5]  
Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding  
Type of Performance: Normal  
Expansion power = 10099 kW Mechanical loss = 25,25 kW Shaft power = 10074 kW Current RPM = 5000  
Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 88,59 % Group blading eff. = 88,59 %  
Number of steps = 8  
Inlet pressure = 19,61 bar  
Exit pressure = 1,05 bar enthalpy = 2813,4 kJ/kg steam superheat = 67,93 C

- Turbina (20)

(22)  
P = 1,0500  
T = 168,9  
Sup = 67,9  
H = 2813,37  
H\* = 265,88  
M = 13,47



(23) - Fixed P  
P = 0,3900  
T = 87,91  
Sup = 12,6  
H = 2660,28  
H\* = 112,79  
M = 13,47

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]  
Steam Turbine[20]  
Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding  
Type of Performance: Normal  
Expansion power = 2061,8 kW Mechanical loss = 5,155 kW Shaft power = 2056,7 kW Current RPM = 5000  
Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 85,81 % Group blading eff. = 85,81 %  
Number of steps = 2  
Inlet pressure = 1,05 bar  
Exit pressure = 0,39 bar enthalpy = 2660,3 kJ/kg steam superheat = 12,63 C

### 6.5.5. Propiedades del combustible elegido

Streams - Fuel

FUEL - 1 STREAMS																
No. [Name]	Type	P	T	H*	M	MW.	Ash %	H2O %	Atomic %						LHV	HHV
		[bar]	[C]	[kJ/kg]	[kg/s]				C	H	O	N	S	Ar	[kJ/kg]	[kJ/kg]
8	Gaseous	20,68	25	50046,7	1,154	16,04	0	0	20	80	0	0	0	0	50046,7	55532,5
Fuel Streams: Additional Properties																
Stream 8 - Outlet of Fuel Source [13] -> Fuel inlet of Combustor [12]										'Gaseous fuel defined by mole percent'						
Methane										CH4				100	%	
LHV														50047	kJ/kg	
HHV														55532	kJ/kg	
Molecular Weight														16,04		

### 6.5.6. Emisiones

Components	Inlet - kg/hr	Outlet - kg/hr	Net - kg/hr		
<b>Combustor[12]</b>					
CO2	74,75	11476	11402		
<b>Gas/Air Sink[16]</b>					
CO2		20,18	20,18		
<b>Gas/Air Sink[17]</b>					
CO2		95,15	95,15		
<b>Gas/Air Sink[9]</b>					
CO2		11476	11476		
<b>Gas/Air Source[8]</b>					
CO2	115,3		-115,3		
<b>Gas/Air Source[14]</b>					
CO2	74,75		-74,75		
<b>Plant Total Emissions</b>	<b>kg/hr</b>	<b>tonne/year</b>	<b>kg/MWhr (gross)</b>	<b>g/GJ LHV @ 25C</b>	<b>g/GJ HHV @ 25C</b>
CO2	11402	92352	658,3	44181	40595

## 6.6. Simulación sin almacenamiento de energía

En este apartado, se muestran todos los datos de los equipos correspondientes con la simulación de la central sin ningún tipo de almacén.

### 6.6.1. Resumen de la planta

Plant Summary		
Ambient pressure	bar	1,013
Ambient temperature	C	15
Ambient RH	%	60
Ambient wet bulb temperature	C	10,82
Gross power	kW	17309
Gross electric efficiency(LHV)	%	32,66
Gross heat rate(LHV)	kJ/kWh	11024
Net power	kW	16671
Net electric efficiency(LHV)	%	31,45
Net heat rate(LHV)	kJ/kWh	11446
Net fuel input(LHV)	kW	53004
Net process heat output	kW	0
CHP efficiency	%	31,45
PURPA efficiency	%	31,45
Plant auxiliary	kW	638,1
Net electric efficiency(HHV)	%	28,35
Net heat rate(HHV)	kJ/kWh	12700
Net fuel input(HHV)	kW	58814
Energy chargeable to power	kW	53004
Electric efficiency on chargeable energy	%	31,45
Water consumption	kg/s	13,01
Water discharge	kg/s	2,602

### 6.6.2. Resumen del sistema

SYSTEM SUMMARY					
Steam Property Formulation - IFC-67					
Ambient pressure = 1,013 bar Temperature = 15 C RH = 60 %					
	<b>Unit</b>	<b>LHV</b>	<b>HHV</b>		
Net fuel input	[kW]	53004	58814		
Gross heat rate	[kJ/kWh]	11024			
Net heat rate	[kJ/kWh]	11446	12700		
Gross electric efficiency	[%]	32,66			
Net electric efficiency	[%]	31,45	28,35		
CHP efficiency	[%]	31,45			
PURPA efficiency	[%]	31,45			
Gross power	[kW]	17309			
Net power	[kW]	16671			
Total auxiliaries	[kW]	638,1			
Net process heat output	[kW]	0			
POWER DEVICE(S)					
Generator	Component	Shaft No.	Shaft [kW]	Eff [%]	Output [kW]
	Steam Turbine[8]		5720,5		
	Steam Turbine[9]		10001,8		
	Steam Turbine[12]		2042		
Generator[1]		1	17764,2	97,44	17309,1
<b>Total Generator(s)</b>					<b>17309,1</b>

AUXILIARY DEVICE(S)					
Component	Shaft [kW]	Shaft No.	Motor	Eff [%]	[kW]
Cooling Towers(Various)[14]: Fan/pump					100,3
Water Pump[15]: Aux	4,8	2	Motor[1]	88,94	5,4
Water Pump[16]: Aux	247,9	3	Motor[2]	95,55	259,5
Water-cooled Condenser[13]: Pump					99,9
<b>Total components auxiliaries</b>					<b>465</b>
<b>Total miscellaneous auxiliary</b>					<b>173,1</b>
<b>Total plant auxiliary</b>					<b>638,1</b>

HEAT DEVICE(S)		
Component	[kW]	
Fuel Source[1]	53003,8	Chargeable as Fuel(LHV)
Gas/Air Source[2]	0,2	Not Considered
Gas/Air Sink[7]	1463,9	Not Considered

STREAMS	
Fluid Type	Number
Gas/Air	7
Water/Steam	15
Fuel	1
<b>Total Streams</b>	<b>23</b>

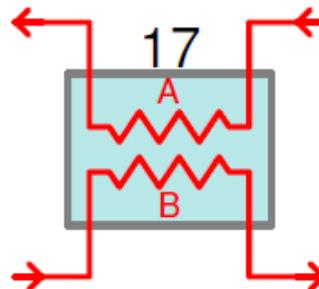
  

COMPONENTS	
<b>Total Components</b>	<b>17</b>
<b>Component</b>	<b>Calculation Mode</b>
Combustor	

### 6.6.3. Equipos del sistema de aire

- Cambiador de calor (17)

(17)  
 $P = 1,0132$   
 $T = 41,14$   
 $H^* = 16,60$   
 $M = 54,75$   
 $H_2O \text{ Liq } 0,006$   
 $V = 49,67$   
 $Rho = 1,102$



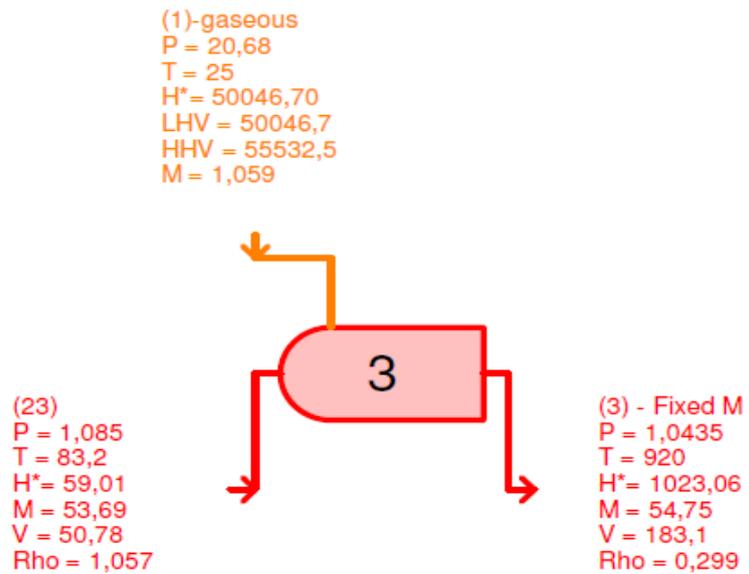
(2)  
 $P = 1,0335$   
 $T = 105,9$   
 $H^* = 85,09$   
 $M = 54,75$   
 $V = 58,73$   
 $Rho = 0,9322$

(22)  
 $P = 1,107$   
 $T = 15$   
 $H^* = -10,13$   
 $M = 53,69$   
 $V = 40,26$   
 $Rho = 1,334$

(23)  
 $P = 1,085$   
 $T = 83,2$   
 $H^* = 59,01$   
 $M = 53,69$   
 $V = 50,78$   
 $Rho = 1,057$

P[bar] T[C] H[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]  
 General HX[17]  
 Mode: Design  
 Heat transfer = 3712 kW, Heat loss = 37,5 kW  
 UA = 153,3 kW/C, Pinch = 22,67 C  
 A pressure drop = 0,0203 bar, B pressure drop = 0,0217 bar

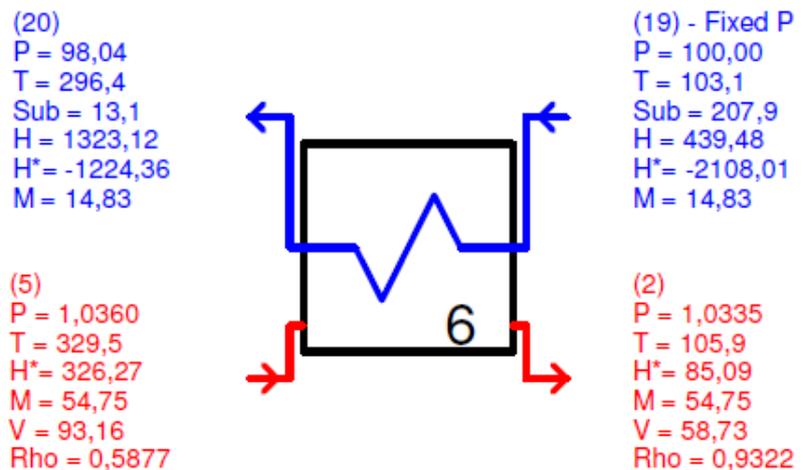
- Cámara de combustión



$P[\text{bar}]$   $T[\text{C}]$   $H[\text{kJ/kg}]$   $M[\text{kg/s}]$   $V[\text{m}^3/\text{s}]$   $LHV[\text{kJ/kg}]$   $HHV[\text{kJ/kg}]$   $Rho[\text{kg/m}^3]$   
 Combustor[3]  
 Combustor Control Mode: Specify outlet temperature  
 Fuel input (LHV) = 53004 kW, (HHV) = 58814 kW, Combustor heat loss = 159 kW  
 Flue gas composition [Mole %]  
 $O_2 = 13,189\%$   $CO_2 = 3,457\%$   $H_2O = 7,747\%$   $N_2 = 74,707\%$   $Ar = 0,900\%$   $SO_2 = 0,000\%$

6.6.4. Equipos del sistema de vapor

- Economizador

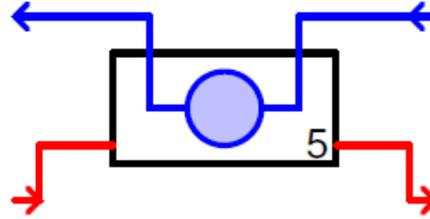


$P[\text{bar}]$   $T[\text{C}]$   $H[\text{kJ/kg}]$   $H^*[\text{kJ/kg}]$   $M[\text{kg/s}]$   $V[\text{m}^3/\text{s}]$   $Rho[\text{kg/m}^3]$   
 Economiser[6]  
 Mode: Design  
 Heat transfer to water-side = 13106 kW, Heat loss = 99,04 kW  
 $UA = 1070,7 \text{ kW/C}$ ,  $DTIgm = 12,24 \text{ C}$   
 Gas flow = 54,75 kg/s, outlet temperature = 105,9 C, outlet enthalpy = 85,09 kJ/kg  
 Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 1,961 bar

- Evaporador

(21)  
P = 98,04  
T = 309,5  
Sup = 0,0  
H = 2730,98  
H\* = 183,49  
M = 14,83

(4)  
P = 1,0410  
T = 663,8  
H\* = 710,50  
M = 54,75  
V = 144,1  
Rho = 0,3798



(20)  
P = 98,04  
T = 296,4  
Sub = 13,1  
H = 1323,12  
H\* = -1224,36  
M = 14,83

(5)  
P = 1,0360  
T = 329,5  
H\* = 326,27  
M = 54,75  
V = 93,16  
Rho = 0,5877

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]

Evaporator[5]

Mode: Design

Heat transfer to water-side = 20879 kW, Heat loss = 157,8 kW

UA = 179,5 kW/C, DTlqm = 116,3 C

Gas flow = 54,75 kg/s, outlet temperature = 329,5 C, outlet enthalpy = 326,3 kJ/kg

Gas-side pressure drop = 4,981 millibar

Pinch = 20 C, Steam produced = 14,83 kg/s

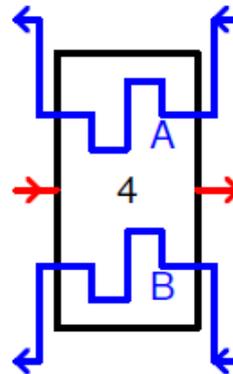
Blowdown: M = 0 kg/s, T = 309,5 C, h = 1399,4 kJ/kg

- Sobrecalentador

(6)  
P = 96,12  
T = 510  
Sup = 201,9  
H = 3404,30  
H\* = 856,81  
M = 14,83

(3) - Fixed M  
P = 1,0435  
T = 920  
H\* = 1023,06  
M = 54,75  
V = 183,1  
Rho = 0,299

(8)  
P = 19,61  
T = 510  
Sup = 298,6  
H = 3489,46  
H\* = 941,97  
M = 14,83



(21)  
P = 98,04  
T = 309,5  
Sup = 0,0  
H = 2730,98  
H\* = 183,49  
M = 14,83

(4)  
P = 1,0410  
T = 663,8  
H\* = 710,50  
M = 54,75  
V = 144,1  
Rho = 0,3798

(7) - Fixed P  
P = 20,00  
T = 296,9  
Sup = 84,5  
H = 3017,61  
H\* = 470,12  
M = 14,83

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s] V[m<sup>3</sup>/s] Rho[kg/m<sup>3</sup>]

Parallel Superheaters[4]

Mode: Design

Totral heat transfer to water-sides = 16983 kW, Heat loss = 128,3 kW

Gas flow = 54,75 kg/s, Gas outlet temperature = 663,8 C

Side A outputs:

Heat transfer to water-side = 9986 kW, Heat loss = 75,46 kW

UA = 26,18 kW/C, DTlqm = 381,5 C

Gas flow = 32,19 kg/s, outlet temperature = 663,8 C, outlet enthalpy = 710,5 kJ/kg

Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 1,922 bar

Side B outputs:

Heat transfer to water-side = 6998 kW, Heat loss = 52,88 kW

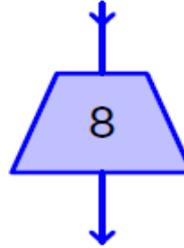
UA = 18,03 kW/C, DTlqm = 388,1 C

Gas flow = 22,56 kg/s, outlet temperature = 663,8 C, outlet enthalpy = 710,5 kJ/kg

Gas-side pressure drop = 2,491 millibar, water-side pressure drop = 0,3922 bar

- Turbina (8)

(6)  
P = 96,12  
T = 510  
Sup = 201,9  
H = 3404,30  
H\* = 856,81  
M = 14,83

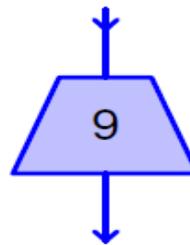


(7) - Fixed P  
P = 20,00  
T = 296,9  
Sup = 84,5  
H = 3017,61  
H\* = 470,12  
M = 14,83

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]  
Steam Turbine[8]  
Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding  
Type of Performance: Normal  
Expansion power = 5735 kW Mechanical loss = 14,34 kW Shaft power = 5720 kW Current RPM = 5000  
Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 87,15 % Group blading eff. = 87,15 %  
Number of steps = 11  
Inlet pressure = 96,12 bar  
Exit pressure = 20 bar enthalpy = 3018 kJ/kg steam superheat = 84,53 C

- Turbina (9)

(8)  
P = 19,61  
T = 510  
Sup = 298,6  
H = 3489,46  
H\* = 941,97  
M = 14,83

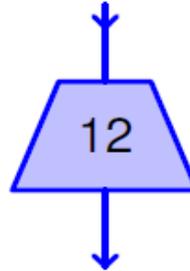


(9) - Fixed P  
P = 1,0500  
T = 168,9  
Sup = 67,9  
H = 2813,37  
H\* = 265,88  
M = 14,83

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]  
Steam Turbine[9]  
Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding  
Type of Performance: Normal  
Expansion power = 10027 kW Mechanical loss = 25,07 kW Shaft power = 10002 kW Current RPM = 5000  
Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 88,59 % Group blading eff. = 88,59 %  
Number of steps = 8  
Inlet pressure = 19,61 bar  
Exit pressure = 1,05 bar enthalpy = 2813,4 kJ/kg steam superheat = 67,93 C

- Turbina (12)

(11)  
P = 1,0500  
T = 168,9  
Sup = 67,9  
H = 2813,37  
H\* = 265,88  
M = 13,37



(14) - Fixed P  
P = 0,3900  
T = 87,91  
Sup = 12,6  
H = 2660,28  
H\* = 112,79  
M = 13,37

P[bar] T[C] H[kJ/kg] H\*[kJ/kg] M[kg/s]

Steam Turbine[12]

Mode: Thermodynamic Design; Type of inlet control: Sliding

Type of Performance: Normal

Expansion power = 2047,1 kW Mechanical loss = 5,118 kW Shaft power = 2042 kW Current RPM = 5000

Dry step efficiency = 85 % Group overall eff. = 85,81 % Group blading eff. = 85,81 %

Number of steps = 2

Inlet pressure = 1,05 bar

Exit pressure = 0,39 bar enthalpy = 2660,3 kJ/kg steam superheat = 12,63 C

### 6.6.5. Emisiones

Components	Inlet - kg/hr	Outlet - kg/hr	Net - kg/hr		
<b>Combustor[3]</b>					
CO2	88,48	10548	10460		
<b>Gas/Air Sink[7]</b>					
CO2		10548	10548		
<b>Gas/Air Source[2]</b>					
CO2	88,48		-88,48		
<b>Plant Total Emissions</b>	<b>kg/hr</b>	<b>tonne/year</b>	<b>kg/MWhr (gross)</b>	<b>g/GJ LHV @ 25C</b>	<b>g/GJ HHV @ 25C</b>
CO2	10460	84724	604,3	54817	49402