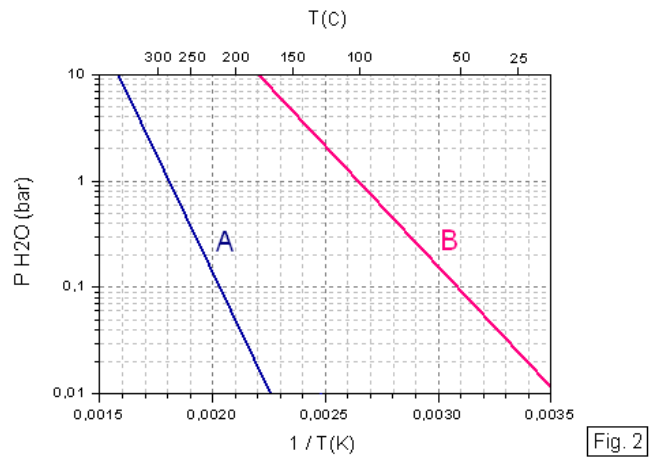
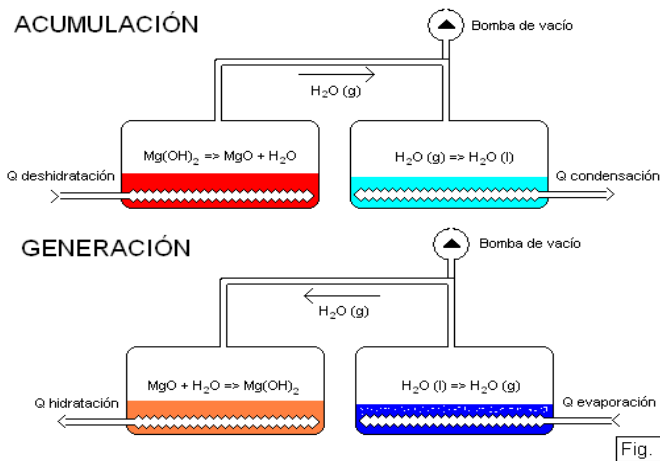


# Bombas de calor termoquímicas y su aplicación en cogeneración

DIEGO OÑATE ARRESTI. INGENIERO QUÍMICO.



**S**e entiende por bomba de calor termoquímica, aquella capaz de elevar el contenido térmico de un sistema por medio del calor desprendido en una reacción química reversible exotérmica y a la vez acumularlo mediante la reacción endotérmica inversa.

Esta última característica permite acoplar optimamente los perfiles de generación y demanda térmica en un sistema de cogeneración, evitando periodos de derroche y picos no cubiertos.

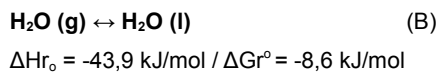
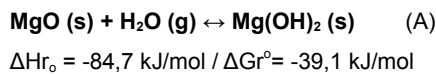
Estos equipos están formados por un lecho fijo de material sólido (óxido metálico en equilibrio con su hidróxido) y un reservorio de agua líquida. El óxido es capaz de hidratarse desprendiendo calor y el hidróxido es capaz de deshidratarse absorbiéndolo. El vapor de agua es el segundo elemento implicado y será condensado en periodos de absorción de calor y evaporado en periodos de cesión del mismo. En la **Figura 1** se muestra ambos modos de operación.

Este calor es debido a que los óxidos metálicos forman redes cristalinas de enlace iónico con alta energía reticular, por lo que su destrucción mediante reacción química libera una gran cantidad de energía.

Uno de los mejores elementos metálicos para ser empleado en sistemas a media temperatura (hasta 350 C) es el magnesio, bajo la forma de MgO y Mg(OH)<sub>2</sub>.

## Termodinámica del equilibrio

Las reacciones implicadas son:



A partir de los valores de entalpía  $\Delta H_{r_0}$  y energía libre  $\Delta G_{r^0}$  de reacción estándar (25 C y 1 atm), se puede obtener fácilmente una expresión para la constante de equilibrio termodinámico  $K_p$  (atm<sup>-1</sup>) para la reacción A y por consiguiente, para la presión parcial del agua en equilibrio  $P_{H_2O}$ , en función de la temperatura T (suponiendo para simplificar, que la entalpía de reacción no varía con la temperatura y que el vapor de agua se comporta como gas ideal):

$$P_{H_2O} = 9,69 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{10187}{T}} \quad (\text{A})$$

Para la reacción B, la presión de condensación / evaporación puede expresarse en función de la temperatura de equilibrio mediante la ecuación empírica de Antoine:

$$P_{H_2O} = 1,33 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{18,3 - \frac{3816,4}{T - 46,1}}{T}} \quad (\text{B})$$

En ambas relaciones, la presión se expre-

sa en BARES absolutos y la temperatura en grados KELVIN.

Si se grafican ambas presiones absolutas de equilibrio termodinámico en escala logarítmica frente al inverso de la temperatura de equilibrio, se obtiene la representación de la **Figura 2**.

Veamos con ayuda de la anterior figura los conceptos implicados en los distintos modos de operación:

## ACUMULACIÓN DE CALOR:

Si se introduce calor al sistema a una temperatura de 315 C (Q\_deshidratación), la reacción A ocurre en su sentido inverso (endotérmica), el equilibrio responderá de manera que se logre minimizar la energía libre del sistema, para ello descompondrá el hidróxido para generar el óxido a la vez que se liberará vapor de agua a 3 bar condensando a una temperatura de 140 C (Q\_condensación). De este modo el calor es acumulado, degradándose desde 315 C hasta 140 C (**Figura 3**):

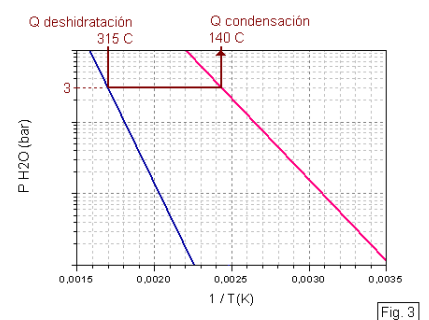
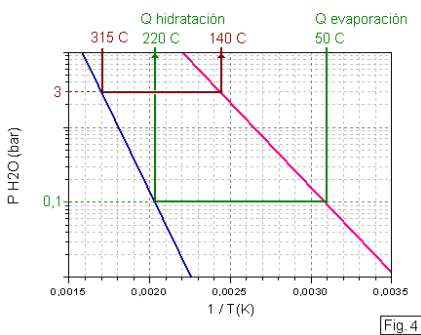


Fig. 3

## GENERACIÓN DE CALOR:

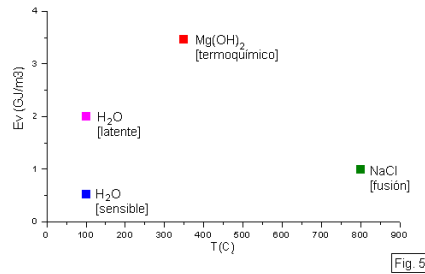
Si se introduce calor al sistema a una temperatura de 50 C, el equilibrio responderá de manera que se logre minimizar la energía libre del sistema, evaporando vapor de agua a 0,1 bar ( $Q_{\text{evaporación}}$ ), que será captado por el óxido para formar el hidróxido ( $Q_{\text{hidratación}}$ ) a 220 C, según la reacción directa exotérmica. De este modo el calor es liberado, amplificándose desde 50 C hasta 220 C (Figura 4):



## Aplicación en cogeneración

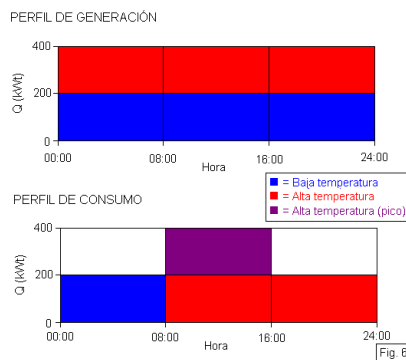
Esta capacidad de acumulación y bombeo de calor por medio de reacciones químicas es sumamente útil en cogeneración. Durante la operación de un grupo de cogeneración, por ejemplo con un motor de combustión interna (MACI) de gas natural, la electricidad puede autoconsumirse o exportarse a la red (total o parcialmente), pero con el calor no ocurre igual, ya que en ocasiones sobraré (se exhaustará al ambiente) y en otras no alcanzará la totalidad de demanda térmica requerida (picos de demanda). Además, en muchos casos, sólo se empleará el calor de los gases de escape (a mayor temperatura y de mayor utilidad exergética) mientras que el calor del agua de refrigeración se liberará al ambiente, ya que su utilidad es menor. Existen distintas tecnologías de acumulación térmica, entre otras, de calor sensible por medio de agua caliente y de calor latente por medio de vapor saturado o sales fundidas. Si graficamos la densidad

energética volumétrica ( $\text{GJ/m}^3$ ) de las anteriores técnicas junto con la nueva opción planteada de bomba de calor termoquímica, obtenemos la Figura 5:



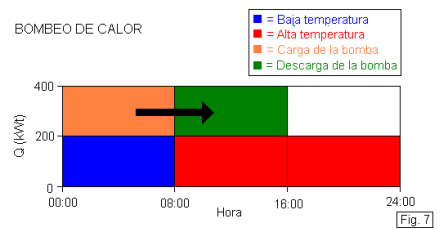
Puede comprobarse la superioridad de este método de acumulación, en función de la cantidad de energía que puede acumular por unidad de volumen.

Como aplicación práctica sencilla, pensemos en un MACI que genera electricidad (320 kWe) y calor (400 kWt), generado aproximadamente a partes iguales en el agua de refrigeración (200 kWt a 90 C) y en gases de escape (200 kWt a 400 C). El calor del agua de refrigeración sólo puede emplearse como demanda base en algunos periodos, en el resto, sólo puede emplearse el calor de gases de escape a mayor temperatura y más útil. Pensemos en unos perfiles horario de generación y demanda térmica representados en la siguiente Figura 6:



El perfil de generación muestra que el sistema genera constantemente calor a alta y baja temperatura, si bien el perfil de consumo muestra que el calor de baja temperatura sólo es empleado en horario nocturno como base de calor, mientras que el calor de alta temperatura es despilfarrado. El resto del día, se consume todo el calor de alta temperatura gene-

rado, pero el de baja es disipado, al no tener temperatura suficiente de uso. Asimismo en el horario de mañana se requiere de un sistema auxiliar de generación de calor para satisfacer el pico de demanda. La cobertura de cogeneración es del 75 % y se despilfarran un total de 4800 kWh/día. Por medio de una bomba de calor termoquímica podríamos emplear el calor de gases de escape despilfarrado durante las horas nocturnas, para cargar la bomba (deshidratar el hidróxido) y de este modo durante el pico de demanda de la mañana poder emplear el calor guardado (hidratar el óxido), promocionando el calor a baja temperatura del agua de refrigeración que es eliminado. De este modo, la cobertura del sistema de cogeneración sería del 100 %, logrando reducir el despilfarro total de calor a 3200 kWh/día, a la vez que se haría innecesario el calor auxiliar (Figura 7):



El rendimiento energético equivalente (REE) del sistema de cogeneración, pasaría de 0,55 a 0,64 con los beneficios de rentabilidad económica que ello supone. Según la Figura 5, la cantidad de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  necesaria para esta aplicación (acumulación de 1600 kWh, 5,76 GJ) sería de 2350 litros (considerando una porosidad del lecho del 30 %) o 4000 kg. Los materiales empleados en estos equipos (óxidos e hidróxidos de magnesio) son baratos, abundantes y no peligrosos, con unos ciclos de carga y descarga elevados y sólo se requiere de una pequeña bomba de vacío para generar la presión de evaporación adecuada, por lo que tanto la inversión en equipamiento, como los gastos de operación y mantenimiento son muy reducidos.