



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**Estudio de materiales para almacenamiento térmico en sistemas de generación
de potencia termosolar**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

ENERGÍA SOLAR FOTOTÉRMICA

PRESENTA:

JOSÉ MARÍA SERRANO CORNELIO

Director de Tesis:

DR. CLAUDIO ALEJANDRO ESTRADA GASCA

Instituto de Energías Renovables

Codirector de Tesis:

DR. LÚAR MORENO ÁLVAREZ

Instituto Tecnológico de la Laguna

Temixco, Mor.

Junio de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

COMITÉ TUTORAL:

Presidente: Dr. Roberto Best y Brown (IER-UNAM)
Secretario: Dr. Wilfrido Rivera Gómez Franco (IER-UNAM)
1er. Vocal: Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca (IER-UNAM)
2do. Vocal: Dr. Carlos Alberto Pérez Rábago (IER-UNAM)
3er. Vocal: Dr. Lúar Moreno Álvarez (IT Laguna-TecNM)

LUGAR DONDE SE REALIZO LA TESIS:

**Instituto de Energías Renovables – Universidad Nacional Autónoma de
México**

Temixco, Morelos.

Director de Tesis:

Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca

FIRMA

Contenido

Resumen	I
Lista de Figuras	III
Lista de Tablas	IX
Introducción.....	X
1 CAPÍTULO 1. Marco Conceptual.....	1
1.1 Panorámica energético mundial.....	2
1.1.1 Contexto energético en México.....	5
1.2 Energía Solar.....	7
1.2.1 Concentración solar de potencia (CSP).....	10
1.2.2 Tipos de tecnologías CSP.....	12
1.2.3 Capacidad global de la tecnología CSP en la actualidad	14
1.2.4 Energía solar, investigación y desarrollo de tecnologías CSP en México.....	16
1.2.5 Laboratorio Nacional de Concentración y Química Solar (LACYQS)	17
1.3 Disponibilidad energética y almacenamiento de la energía solar térmica.....	20
1.3.1 Almacenamiento térmico en plantas CSP y caracterización de las propiedades térmicas de los materiales empleados en ellas.....	23
1.4 Justificación.....	26
1.5 Objetivos.....	27
1.5.1 Objetivos generales.....	27
1.5.2 Objetivos específicos.....	27
2 CAPÍTULO 2. Almacenamiento de energía térmica.....	28
2.1 Almacenamiento de energía.....	29
2.1.1 Almacenamiento de energía térmica.....	30
2.1.2 Tipos de almacenamiento de energía térmica	31
2.1.3 Materiales para almacenamiento de energía térmica	35
2.2 Técnicas de caracterización de propiedades térmicas de materiales para TES.....	50
2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido o DSC	51
2.2.2 Método T-History	56

2.2.3	Arreglos experimentales T-History	58
3	CAPÍTULO 3. Método dT-History	66
3.1	Calorimetría por historia térmica o T-History	67
3.1.1	Calentamiento de un cilindro sólido	67
3.1.2	Técnica T-history con referencia conocida.....	71
3.1.3	Calorimetría dT-History del sistema completo	73
3.1.4	Caracterización térmica del tubo contenedor cerámico para obtener C2 y R2	82
3.1.5	Caracterización térmica del cilindro sólido (inserto metálico) para obtener C3 y R3 ..	91
3.1.6	Corrección al modelo incluyendo el efecto RC de la fuente de calor	97
4	CAPÍTULO 4. Montajes experimentales	101
4.1	Calibrador de Temperatura de Referencia	102
4.2	Montaje experimental del sistema de calorimetría dT-History.....	103
4.2.1	Montaje del sistema experimental completo para la caracterización de la muestra ...	103
4.2.2	Montaje experimental del sistema de caracterización del tubo cerámico	110
4.2.3	Montaje experimental del sistema de caracterización térmica del inserto metálico	116
4.2.4	Arreglo experimental para calorimetría de materiales a bajas temperaturas.	123
5	CAPÍTULO 5. Análisis de resultados y discusión	126
5.1	Cálculo de conductividad térmica k_2 del tubo contenedor cerámico.....	127
5.2	Obtención de τ_{33} del inserto metálico	130
5.3	Calorimetría del tubo contenedor cerámico y del inserto metálico.....	134
5.3.1	Tubo contenedor cerámico	135
5.3.2	Inserto metálico.....	137
5.4	Calorimetría de la muestra de sal.....	138
5.4.1	Obtención de C1 con rampa de calentamiento	141
5.4.2	Obtención de C1 con rampa de enfriamiento	146
5.5	Resultados de la experimentación a bajas temperaturas	148
6	CAPÍTULO 6. Conclusiones y sugerencias para futuros estudios.....	152
6.1	Conclusiones.....	153
6.2	Sugerencias para futuros estudios.....	157
	Referencias	159

Resumen

En esta tesis se hace énfasis en que, para que las tecnologías de aprovechamiento de recurso solar puedan volverse completamente competitivas contra las tecnologías convencionales es necesario que exista una disponibilidad energética, la cual se logra con la implementación de un sistema de almacenamiento de energía térmica eficiente y económico. Los parámetros térmicos más importantes a conocer de un material y que determinan si el mismo es adecuado para su aplicación en un sistema de almacenamiento de energía térmica son: su capacidad de almacenamiento de energía, su conductividad térmica y la evolución de sus propiedades térmicas al variar la temperatura y el tiempo. Por esta razón, es necesario conocer a detalle las curvas temperatura-tiempo (o curvas de historia térmica) que presentan los materiales. Los métodos calorimétricos permiten obtener información determinante de los materiales mediante estas curvas. Sin embargo, la técnica más madura en la actualidad, la Calorimetría DSC, presenta múltiples desventajas en la caracterización térmica de materiales, además de que el equipo comercial completo presenta costos muy elevados. El método T History surgió como una alternativa a superar los inconvenientes que presenta la calorimetría por DSC.

En un intento por homologar las ecuaciones de análisis calorimétrico de esta técnica y hacerlas consistentes con la termodinámica del cambio de fases, (Moreno-Álvarez, 2012) formuló el método dT-History, el cual permite obtener información más confiable de las curvas de historia térmica registradas, particularmente de las curvas diferenciales. Esto permite conocer el efecto que cualquier modificación realizada al dispositivo, tendrá en la exactitud y precisión de sus resultados, haciendo más flexible la técnica.

En esta tesis se propuso un procedimiento experimental dT-History basado en la formulación propuesta por Moreno-Álvarez (2012), para conocer la calorimetría de una muestra de sal KNO_3 , la cual es utilizada en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica a altas temperaturas, por ejemplo, para los sistemas de almacenamiento de energía en plantas de potencia termosolar. Con el arreglo experimental fue posible obtener curvas T-t para cada elemento del sistema de calorimetría. La aplicación del método dT-History a las curvas T-t, permitió reproducir los aspectos termodinámicos característicos de la transición de fase observada en la curva de calor específico, como

por ejemplo, el rizo de inestabilidad durante el crecimiento de la fase sólida bajo condiciones de subenfriamiento.

Las curvas de calor específico obtenidas con el arreglo experimental propuesto, fueron comparadas con la curva de calor específico en función de las temperaturas obtenidas en la literatura, también para una muestra de sal de KNO_3 , pero mediante calorimetría DSC. Los resultados fueron cualitativamente similares, pero con la técnica dT-History, se pudo apreciar con mayor detalle el efecto del cambio térmico (dT/dt) del proceso en la curva de calor específico C_{p1} .

La semejanza entre las curvas finales de calor específico en función de la temperatura obtenidas experimentalmente y la reportada en la literatura, es un indicio de que la técnica dT-History recrea de manera efectiva el comportamiento térmico de la muestra de sal, además, presenta mayor detalle en el comportamiento del calor específico en el tiempo. Este tipo de curvas tiene una gran ventaja con respecto a la ecuación de calor básica para la obtención del calor específico, ya que en ésta última no se conoce la variación de la temperatura contra el tiempo. Si se extrapolara este acercamiento a las aplicaciones en el área del almacenamiento térmico de la energía generada con medios solares, podríamos decir que la curva de calor específico obtenida con la técnica de calorimetría dT-History permite, además de conocer la cantidad de energía requerida, realizar un cálculo adecuado de la disponibilidad de la energía, ya que se conoce la parte temporal.

Como actividad adicional, se comprobó que el arreglo experimental propuesto en esta tesis para la obtención de las curvas T-t, resulta ser de gran utilidad para la evaluación de la herramienta numérica propuesta Moreno-Álvarez et al. (2019) para obtención de curvas T-t simuladas para materiales de cambio de fase puro, ya que éste es de fácil montaje y operación.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Población mundial: Estimados 1950-2015, proyección de variante media, intervalos de confianza del 80 y 95%, 2015-2100. (United Nations, 2015).	2
Figura 1.2. Izquierda: Producción mundial de energía primaria en el 2014. El 100% = 13 800 Mtep. Derecha: Total de las importaciones y exportaciones en el 2014. Participación por energético. (IEA, 2016).	3
Figura 1.3. Suministro mundial de petróleo, por tipo, en el escenario de nuevas políticas para los años 2000-2035 (IEA, 2012).	4
Figura 1.4. Indicadores de Cambio Climático. a) Aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero. b) Mapa con el registro de cambios de temperaturas en la superficie del planeta desde el año 1901 hasta el 2012 (IPCC, 2014).	5
Figura 1.5. Producción total de energía primaria en México en el 2015. El 100% representa	5
Figura 1.6. Consumo energético por combustible en diferentes sectores de destino. Comparación entre años 2000-2014 (IEA, 2016).	6
Figura 1.7. Recursos energéticos totales (National Petroleum Council, 2007). Modificada de IEA (2008).	8
Figura 1.8. Consumo y producción de energía eléctrica CSP (TWh) por región para el año 2050.	9
Figura 1.9. Generación de energía eléctrica desde el año 2000 hasta el 2050 y mezcla energética en todos los países MENA y del Sur de Europa. Tomada de DLR (2005).	10
Figura 1.10. Mapa mundial de Radiación Normal Directa (ESTELA et al., 2016). ..	11
Figura 1.11. Sistemas de concentración solar más utilizados. (IEA SolarPACES et al., 2009).	12
Figura 1.12. Capacidad operacional instalada de tecnología CSP por país (izquierda) y por tecnología (derecha). (Llorente et al., 2011).	13
Figura 1.13. Desarrollo de capacidad instalada acumulada CSP por región, 2006-2016 (IRENA, 2018).	15
Figura 1.14. Capacidad Global instalada de tecnología CSP y adiciones anuales, 2007-2016 (REN21, 2017).	15

Figura 1.15. Campo de Pruebas de Helióstatos (CPH) ubicado en Hermosillo, Sonora (Estrada Gasca, 2013).	18
Figura 1.16. Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HoSIER) ubicado en IER - UNAM, Temixco, Morelos.....	19
Figura 1.17. Operación continua de una planta de potencia termosolar hibridada (IEA, 2008).....	21
Figura 1.18: Esquema del proyecto Solar Two (Pacheco et al., 2002).	24
Figura 2.1. Clasificación de los métodos de almacenamiento de energía (Dincer, 1999).	29
Figura 2.2. Tipos de almacenamiento de energía térmica. a) Almacenamiento de calor sensible b) Almacenamiento de calor latente c) Almacenamiento de calor químico (De Gracia y Cabeza, 2015).....	31
Figura 2.3. Distribución de costos de los componentes de un sistema de almacenamiento térmico de dos tanques para una planta CSP (IRENA, 2012).....	37
Figura 2.4. Comparación de densidad de almacenamiento ΔQ entre materiales de almacenamiento de calor sensible y materiales de almacenamiento de calor latente para un intervalo de temperaturas ΔT (Günther et al., 2009).....	40
Figura 2.5. Clasificación de los Materiales de Cambio de Fase (Sharma et al., 2009).	42
Figura 2.6. Principio operativo del DSC (NETZSCH, 2018).	52
Figura 2.7. Arreglo completo de calorimetría por hf-DSC. (Fotografía tomada en el Laboratorio de Energía y Celdas de Combustible de la Universidad de Arizona).	53
Figura 2.8. Diferencias en la lectura del calor específico al utilizar diferentes rampas de calentamiento y tamaños de muestra (Günther et al., 2009).....	54
Figura 2.9. Arreglo experimental general del método T-History (Moreno-Álvarez, 2012).....	57
Figura 2.10. Arreglo experimental original propuesto por Zhang et al. (1999).....	59
Figura 2.11. Arreglo experimental propuesto por Marín et al. (1999).	60
Figura 2.12. Arreglo experimental propuesto por Peck et al. (2006).	61
Figura 2.13. Arreglo experimental del método Günther-Hiebler (Hiebler, 2007).	62
Figura 2.14. Arreglo experimental del método Günther-Hiebler (Hiebler, 2007).	63
Figura 2.15. Arreglo experimental T-History de Omaraa et al. (2017).....	64
Figura 3.1. Diagrama de circuito térmico para el sistema compuesto por un cilindro sólido que intercambia energía con el medio ambiente.	67

Figura 3.2. Esquema del sistema “cilindro sólido-medio ambiente”. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC....	68
Figura 3.3. Diagrama de circuito térmico para el sistema de calorimetría T-History considerando las componentes de capacidad calorífica para la muestra a caracterizar y para el tubo contenedor de la misma.	72
Figura 3.4. Esquema del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de algún material que cambia de fase. El arreglo está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma y el cilindro sólido que intercambia energía con el medio o fuente de calor. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC.....	74
Figura 3.5. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de un material que cambia de fase. El arreglo está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma y el cilindro sólido que intercambia energía con el medio o fuente de calor.	75
Figura 3.6. Curva φ -t para la temperatura $\varphi 1$ en t=0.....	77
Figura 3.7. Curva φ -t para la temperatura $\varphi 3$ en t=0.....	78
Figura 3.8. Vista frontal del modelo para la caracterización térmica del tubo contenedor.	82
Figura 3.9. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental para la caracterización térmica del tubo contenedor.	83
Figura 3.10. Curva T-t para la temperatura $T1, tc$ en t=0.....	85
Figura 3.11. Curva T-t para la temperatura $T2, tc$ en t=0.....	86
Figura 3.12. Relación entre $T1, tc$ $T2, tc$ y $T3, ais$ cuando alcanzan una temperatura estable en el calentamiento.....	86
Figura 3.13. Relación entre $T1, tc$ $T2, tc$ y $T3, ais$ cuando alcanzan una temperatura ambiente estable en el enfriamiento.	89
Figura 3.14. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental “cilindro sólido-tubo contenedor” para la caracterización térmica del cilindro sólido.....	91
Figura 3.15. Esquema del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido. El arreglo está conformado por: cilindro sólido, tubo contenedor y papel de alúmina como material aislante al interior del tubo. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC.....	92
Figura 3.16. Curva φ -t para la temperatura $\varphi 2, tc$ y $\varphi 3, cs$ en t=0.....	94
Figura 3.17. Circuito térmico (a) y esquema (b) del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido sin perforar.	96

Figura 3.18. Circuito térmico (a) y esquema (b) del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido perforado.	97
Figura 3.19. Diagrama corregido del circuito térmico del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de un material que cambia de fase. El arreglo corregido está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma, el cilindro sólido que intercambia energía con el medio y el efecto RC de la fuente de calor.	98
Figura 4.1. Esquema de funcionamiento de la tecnología de calentamiento de triple zona activa (AMETEK, 2016).....	103
Figura 4.2. a) Equipo JOFRA RTC-700 B. b) Pozo del calibrador. c) Insertos metálicos.....	104
Figura 4.3. a) Vista superior del inserto metálico perforado y maquinado. b) Posicionamiento del inserto al interior del pozo del calibrador.....	105
Figura 4.4. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la sección 3.1.3.	107
Figura 4.5. Esquema del arreglo experimental para la técnica dT-History del sistema completo.	108
Figura 4.6. Posicionamiento de los termopares en el arreglo del sistema completo (inserto metálico-tubo contenedor-muestra de sal.....	108
Figura 4.7. Arreglo experimental de calorimetría dT-History.....	109
Figura 4.8. Muestra utilizada para la caracterización del tubo contenedor cerámico y la resistencia eléctrica utilizada.	110
Figura 4.9. Envoltorio aislante de papel de alúmina en la muestra de tubo cerámico.	111
Figura 4.10. Termopar aislado y colocado al interior de la resistencia eléctrica.....	112
Figura 4.11. Termopar Tp1 colocado en el arreglo de resistencia-tubo cerámico-envoltorio aislante.	112
Figura 4.12. Orificio en la envoltorio de material aislante para colocación del termopar en la superficie del tubo cerámico.....	113
Figura 4.13. Arreglo experimental completo para la caracterización térmica del material del tubo contenedor.....	114
Figura 4.14. Acercamientos a los extremos del tubo cerámico una vez montado. ...	114
Figura 4.15. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la sección 3.1.5.	118

Figura 4.16. a) Esquema del arreglo experimental para la caracterización térmica del inserto metálico. b) Acercamiento del posicionamiento de los termopares en el arreglo.....	119
Figura 4.17. Inserto metálico con perforación de 1/4“ de diámetro al centro.....	120
Figura 4.18. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la figura 3.17 de la sección 3.1.5.2. ..	121
Figura 4.19. Inserto metálico con perforación de 1/2“ de diámetro al centro.....	122
Figura 4.20. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la figura 3.18 de la sección 3.1.5.2. ..	122
Figura 4.21. Esquema del arreglo experimental para el arreglo a bajas temperaturas.	124
Figura 4.22. Arreglo experimental T-History para bajas temperaturas. a) Calibrador Térmico Jofra. b) Adquisidor de Datos Agilent. c) Computadora personal	124
Figura 5.1. Curva de historia térmica (T-t) del sistema de caracterización del tubo contenedor cerámico (Calentamiento).....	128
Figura 5.2. Curva de ajuste para la conductividad térmica del tubo contenedor de alúmina k_2	130
Figura 5.3. Curva de historia térmica (T-t) del arreglo experimental para la caracterización del inserto metálico con perforación de 1/4” (Calentamiento).....	131
Figura 5.4. Obtención de curva de ajuste de τ_{33} para cualquier valor de temperatura T_3, cs'	133
Figura 5.5. Curva de historia térmica (T-t) del arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” para la caracterización del inserto metálico (Calentamiento).....	135
Figura 5.6. Obtención de curva de ajuste para la resistencia térmica radial R_2 del tubo contenedor para cualquier valor de T_2, tc	137
Figura 5.7. Obtención de curva de ajuste de R_3 para cualquier valor de temperatura T_3, cs	138
Figura 5.8. Curva de historia térmica (T-t) para caracterización de muestra de sal KNO_3 (Calentamiento).....	140
Figura 5.9. Curva de historia térmica (T-t) para caracterización de muestra de sal KNO_3 (Enfriamiento).	141
Figura 5.10. Obtención de curva de ajuste de $\theta_2 *$ para cualquier tiempo en el experimento con muestra de sal de la sección 4.2.1. Línea sólida: Valores indirectos de $\theta_2 *$; Línea punteada: Ajuste lineal.....	143

Figura 5.11. Curva de calor específico $Cp1$ en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica dT-History para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de calentamiento.	144
Figura 5.12. Curva de calor específico Cp en función de la temperatura, obtenido mediante calorimetría DSC para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de calentamiento.	145
Figura 5.13. Curva de calor específico $Cp1$ en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica dT-History para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de enfriamiento.....	147
Figura 5.14. Curva de calor específico $Cp1$ en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica dT-History para la muestra de sal KNO_3 en las rampas de calentamiento/enfriamiento.	148
Figura 5.15. Comparación de curvas T-History obtenidas experimentalmente (puntos) y con la simulación (líneas) para una muestra de hexadecano en enfriamiento. Recuadro: Los mismos puntos experimentales graficados desde el estado de equilibrio.	149
Figura 5.16. Curvas T-History experimentales y simuladas para el proceso de calentamiento de una muestra de hexadecano.	150
Figura 5.17. Curvas T-History experimentales y simuladas de enfriamiento de la muestra de hexadecano entre 24.9 y 15°C.....	151

Lista de Tablas

Tabla 1-1. Zonas de alto recurso solar en México (IIE, 2010).	17
Tabla 2-1. Materiales de almacenamiento de calor sensible en estado sólido (Gil et al., 2010).....	36
Tabla 2-2 Materiales de almacenamiento de calor sensible en estado líquido (Gil et al., 2010).....	38
Tabla 2-3 Propiedades físicas de algunos compuestos parafínicos (Sharma et al., 2009).....	43
Tabla 2-4 Punto de fusión y calor latente de fusión de ácidos grasos (Sharma et al., 2009).....	45
Tabla 2-5 Punto de fusión y calor latente de fusión de sales hidratadas (Sharma et al., 2009).....	46
Tabla 2-6 Punto de fusión y calor latente de fusión de compuestos metálicos (Sharma et al., 2009).....	48
Tabla 2-7 Punto de fusión y calor latente de fusión de materiales eutécticos orgánicos e inorgánicos (Sharma et al., 2009).	49
Tabla 4-1. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.3.	106
Tabla 4-2. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.4.	113
Tabla 4-3. Corriente y voltaje fijados en el Variac, y temperatura generada al interior del tubo cerámico al alcanzar estabilidad.....	115
Tabla 4-4. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.5.	117
Tabla 4-5. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la figura 3.17 de la sección 3.1.5.2.	121
Tabla 4-6. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la figura 3.18 de la sección 3.1.5.2.	122
Tabla 5-1. Resultados obtenidos del montaje experimental para la caracterización del tubo cerámico.	127
Tabla 5-2. Características de la muestra del tubo de alúmina utilizado en el experimento.	129

Introducción

El decaimiento de las reservas de combustibles fósiles, el incremento sostenido en el consumo anual de energía a nivel mundial, y la necesidad de mitigar el impacto ambiental ocasionado por las altas emisiones de gases de efecto invernadero generadas en los procesos de transformación de los diferentes sectores productivos, hacen necesario un cambio en el paradigma energético hacia uno en donde las fuentes de generación de energías renovables tengan un papel preponderante. Dentro de este contexto, es necesario centrar los esfuerzos en la mejora de los procesos de aprovechamiento de los recursos renovables, esto con la finalidad de hacerlos más eficientes y abaratar las tecnologías que se utilizan hoy en día.

En el capítulo 1 se abordan los temas detonadores del interés que permitió llevar a cabo la escritura de esta tesis. Parte fundamental para el desarrollo de nuevo conocimiento en esta área, es entender la raíz de la problemática latente, para esto se lleva a cabo una descripción sobre la situación energética a nivel mundial y a nivel nacional. Por otro lado, cabe destacar sobremanera la importancia que presentan las fuentes renovables de generación de energía, y dentro de ellas a la más abundante, la energía solar. Por esta razón, en esta sección se presenta también a este importante recurso, las formas en que puede aprovecharse, los medios tecnológicos que lo permiten y la importancia que presenta el sistema de almacenamiento térmico como parte de un sistema de concentración solar. El capítulo concluye con la exposición de los objetivos generales y particulares de esta tesis.

En el capítulo 2 se abordará la terminología raíz sobre la cual los sistemas de almacenamiento de energía se cimientan, y se hace hincapié en las ventajas que surgen al implementarse estos sistemas a la tecnología de generación de potencia termosolar. Seguido de este apartado se mencionan los métodos calorimétricos que permiten el estudio detallado de los materiales utilizados en los sistemas de almacenamiento.

Por otro lado, en el capítulo 3 se presentan a detalle los fundamentos teóricos de la técnica de calorimetría de historia térmica (T-History) y se hace énfasis en las mejoras implementadas a la misma por Moreno-Álvarez (2012). Este nuevo acercamiento de la técnica, el denominado método dT-History, brinda consistencia con la termodinámica de cambios de fase y aporta una ecuación calorimétrica basada en el conocimiento de

la física del dispositivo experimental y de los fenómenos a medir, con la finalidad de obtener resultados calorimétricos más confiables en la caracterización térmica de materiales.

En el capítulo 4 se realiza una exposición de los diferentes procedimientos experimentales para el sistema completo de calorimetría dT-History para la caracterización de un material que cambia de fase. La técnica se aplica para conocer las propiedades térmicas de una muestra de sal KNO_3 , la cual es utilizada en aplicaciones de almacenamiento térmico a altas temperaturas, por ejemplo, para los sistemas de almacenamiento de energía en plantas de potencia termosolar. Los arreglos utilizados se fundamentan con los modelos teóricos presentados en el capítulo 3, y permiten obtener datos experimentales para conocer los parámetros térmicos de los distintos componentes del sistema calorimétrico. El capítulo inicia con la justificación del por qué se seleccionó un calibrador de temperatura de referencia, como fuente térmica para la técnica. Después, se expone el primer paso de la técnica dT-History, el cual consiste en la obtención de los parámetros térmicos del cilindro sólido o inserto metálico del calibrador. Como se mencionó en el capítulo 3, ya que en este caso no se cuenta con un material de referencia que no presente un cambio de fase en el rango de temperaturas del proceso, es necesario caracterizar el tubo contenedor de la muestra. Posteriormente, se presenta el experimento del sistema completo para la caracterización de la muestra. Finalmente, se presenta también la experiencia que se tuvo con la técnica dT-History para la caracterización de una muestra de hexadecano (PCM), mediante un arreglo experimental similar, pero con aplicación a bajas temperaturas.

En el capítulo 5 se exponen y se analizan los resultados obtenidos mediante los montajes experimentales presentados en el capítulo anterior. Antes de obtener los parámetros térmicos de resistencia térmica radial R y capacidad calorífica C de los diferentes componentes del sistema de calorimetría dT History y de la muestra, se obtiene la conductividad térmica k_2 del tubo contenedor y la curva de ajuste para τ_{33} del inserto metálico, mediante experimentos independientes. El capítulo inicia con la presentación de los resultados experimentales utilizados para el cálculo de la conductividad térmica del tubo contenedor de alúmina. Los valores de resistencia térmica obtenidos en esta experimentación ayudarán a obtener las propiedades térmicas del tubo contenedor utilizado en el sistema de calorimetría dT-History final. Posteriormente se analizan los resultados del montaje experimental para el inserto

metálico independiente. A partir de este, se obtiene el valor de τ_{33} . Después, se analiza el arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” para obtener finalmente los parámetros térmicos del tubo contenedor de alúmina y del inserto metálico del calibrador. Como último paso, se procede al cálculo de los parámetros térmicos de la muestra de sal que se desea caracterizar, en este caso KNO_3 . Como apartado adicional, se presentan los resultados de la experimentación realizada en la muestra de hexadecano, para la evaluación de la herramienta numérica de simulación de curvas T-History de materiales PCM de composición pura propuesta por Moreno-Álvarez et al. (2019).

Para finalizar, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis y se realizan algunas sugerencias para futuros estudios relacionados con el tema.

CAPÍTULO 1. Marco Conceptual

*“Algo he aprendido en una larga vida:
que toda nuestra ciencia, medida contra
la realidad, es primitiva e infantil, y sin
embargo es lo más precioso que tenemos.”*

-Albert Einstein

1.1 Panorámica energético mundial

Existen diversos estudios que señalan que la influencia negativa de la humanidad sobre el medio ambiente ha resultado ser alarmante en las últimas décadas, tanto que ha llevado a las organizaciones gubernamentales y a la comunidad científica del planeta a concluir que la situación ambiental es crítica. Los estudios sugieren que esta situación ha sido resultado de una cadena de factores que inicia con el incremento desmesurado de la población, como consecuencia de la revolución industrial en el siglo XVIII, y generando así una demanda energética proporcional. Esto ha generado una enorme necesidad de satisfacer esa demanda, no solo con combustibles tradicionales.

En el 2015, la Secretaría de la Naciones Unidas determinó que la población mundial alcanzó los 7 300 millones de personas, aumentando así la población en mil millones de personas con respecto a las cifras registradas en el 2003. Hoy en día la población crece 1.18% cada año, y se proyecta una población de 8 500 millones de personas para el año 2030, 9700 millones para el 2050 y 11200 millones para el 2100 (Figura 1.1). (United Nations, 2015).

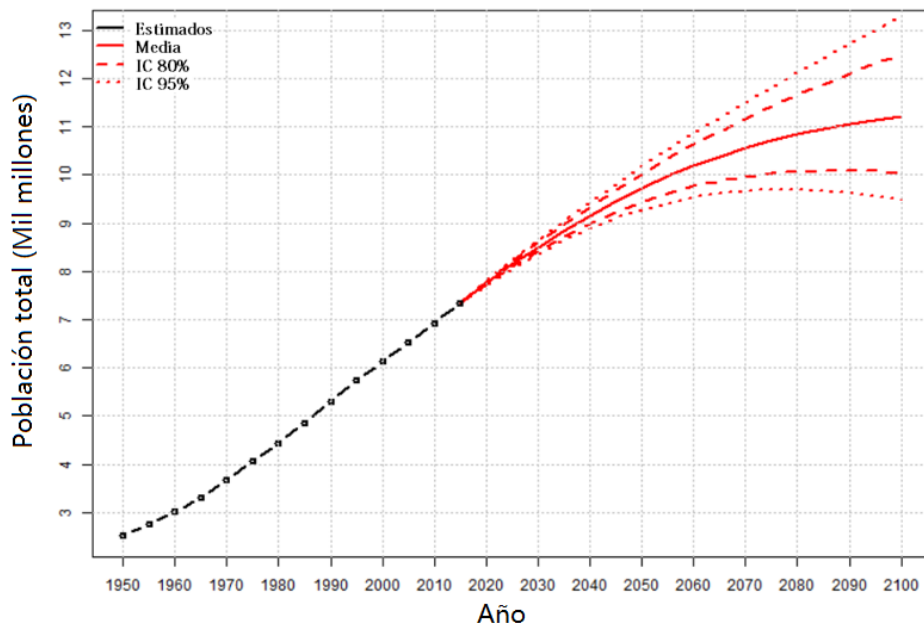


Figura 1.1. Población mundial: Estimados 1950-2015, proyección de variante media, intervalos de confianza del 80 y 95%, 2015-2100. (United Nations, 2015).

La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), estimó que la producción mundial de energía primaria fue de 13 800 Mtep (Millones de toneladas equivalentes de petróleo). De los cuales el 81.2% correspondió a los combustibles convencionales, incluidos el petróleo crudo, el gas natural y el carbón con sus derivados. Asimismo, en el mercado internacional, los combustibles fósiles presentan los mayores flujos entre países. Solamente el petróleo representa el 41.5 y el 42.8% de las exportaciones e importaciones respectivamente (Figura 1.2). (IEA, 2016).

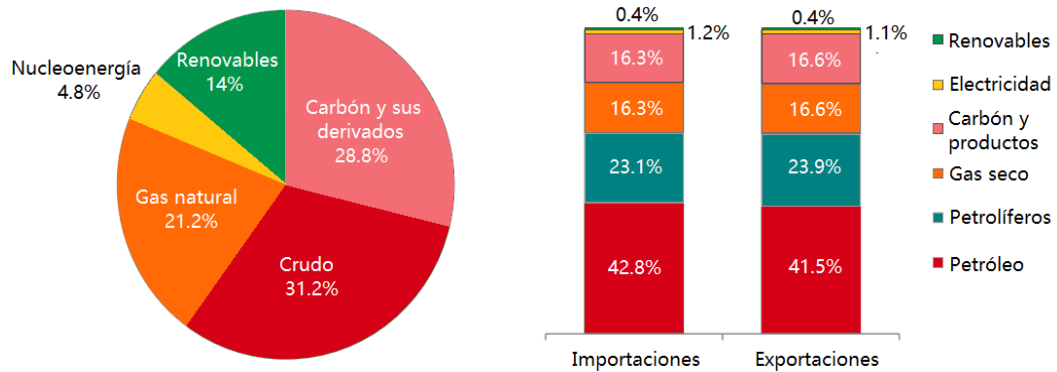


Figura 1.2. Izquierda: Producción mundial de energía primaria en el 2014. El 100% = 13 800 Mtep. Derecha: Total de las importaciones y exportaciones en el 2014. Participación por energético. (IEA, 2016).

El gran poder calorífico de los combustibles fósiles, aunado a los bajos costos que en su momento adquirió el denominado “petróleo fácil” (de fácil extracción y transporte), han permitido el continuo liderazgo de los combustibles convencionales dentro del portafolio de las diversas fuentes de producción de energía en el mundo. Sin embargo, esto tiene como consecuencia una extracción apresurada de las reservas de los mismos, haciendo más difícil su extracción y elevando sus costos significativamente.

La misma IEA proyectó en el “Escenario de nuevas políticas” un alarmante declive del petróleo crudo en los yacimientos para el 2035. Este escenario contempla la implementación de instrumentos de política que permiten contrarrestar el impacto ambiental, como por ejemplo las promesas nacionales de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y la eliminación de subsidios a la energía generada por combustibles convencionales (IEA,2012).

En esta proyección se estima una reducción en los yacimientos activos de petróleo crudo, desde una producción de más de 60 millones de barriles diarios (mb/d) en el

2015, hasta 25 mb/d para el 2035. A su vez, se incrementa el número de barriles diarios estimados para los yacimientos en planes de desarrollo y de aquellos aún por encontrar (Figura 1.3). De igual manera, los campos productores de Líquidos del gas natural (LGNs) se reducen, pero son compensados en gran medida con el incremento de nuevas capacidades instaladas con una alta producción de gas natural. Con base en esta proyección, resulta evidente que un escenario en donde no se contemplan estas políticas a favor del medio ambiente, presentará un declive aún mayor de las reservas.

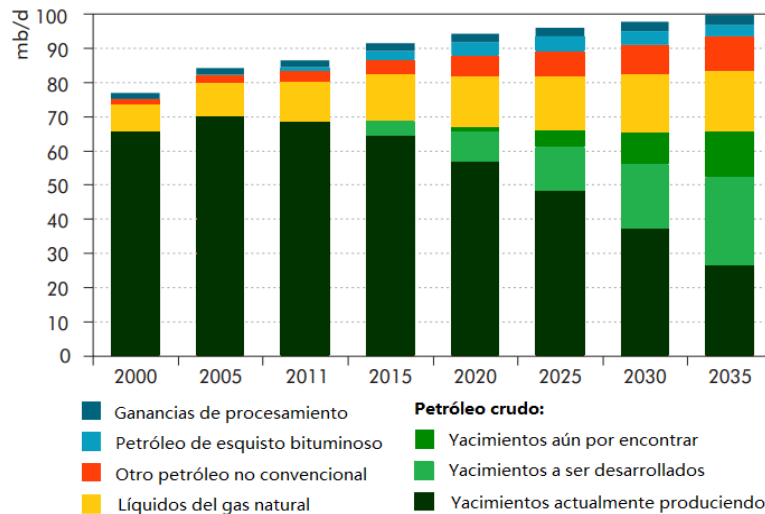


Figura 1.3. Suministro mundial de petróleo, por tipo, en el escenario de nuevas políticas para los años 2000-2035 (IEA, 2012).

Por otro lado, en los últimos años han aparecido evidencias que sugieren que la alta emisión de gases de efecto invernadero ha provocado un calentamiento en la atmósfera y en los océanos, ha reducido la cantidad de hielo y nieve en la superficie, y el nivel de los mares se ha incrementado (IPCC, 2014). Las concentraciones observadas de los gases de efecto invernadero representativos en la atmósfera, han incrementado en gran medida desde el año 1750. A la fecha, el Dióxido de Carbono (CO_2) ha registrado un incremento del 40%; El Metano (CH_4) del 150% y el Óxido Nitroso (N_2O) del 20% (Figura 1.4a). El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), determinó en su reporte del año 2014, que tales concentraciones de gases han contribuido a que la mayor parte del planeta haya experimentado un aumento en la temperatura de su superficie en los últimos años (Figura 1.4, b) (IPCC, 2014).

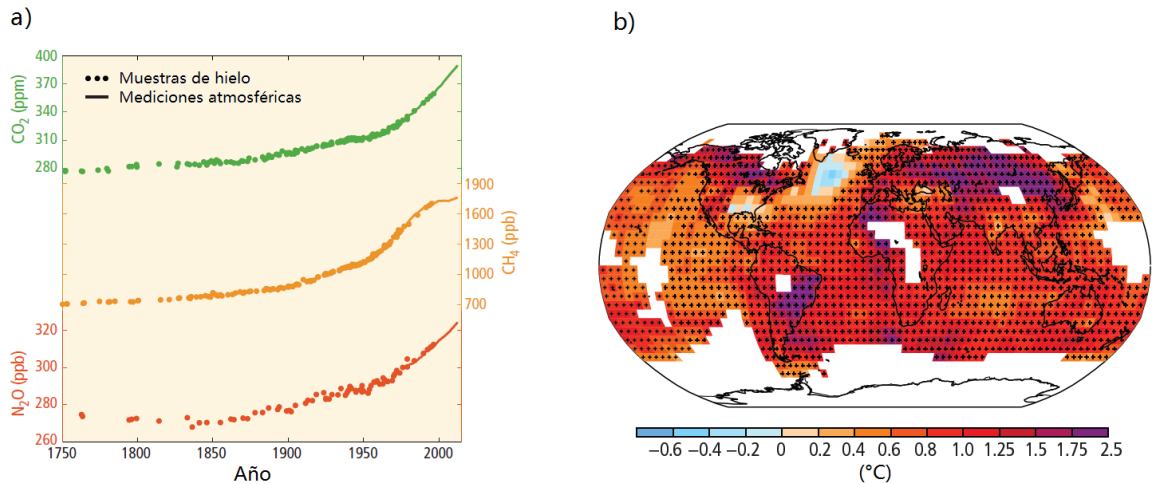


Figura 1.4. Indicadores de Cambio Climático. a) Aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero. b) Mapa con el registro de cambios de temperaturas en la superficie del planeta desde el año 1901 hasta el 2012 (IPCC, 2014).

1.1.1 Contexto energético en México

La situación energética en México no ha sido muy diferente en cuanto al consumo de combustibles fósiles se refiere. En el 2015, la producción energética total fue de 8 261.03 PJ, aproximadamente un 7% menor con respecto al año 2014, y la porción correspondiente a los combustibles convencionales fue del 90.7% (Figura 1.5) (SENER, 2016). Esta tendencia, que se ha repetido desde las últimas décadas, demuestra que el consumo de recursos fósiles representa un eslabón importante en la estructura económica del país.

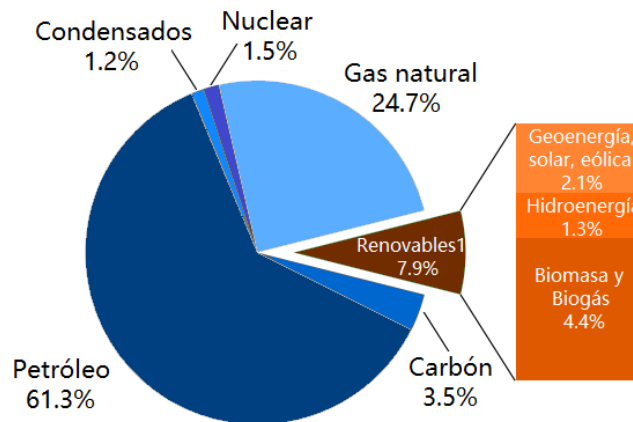


Figura 1.5. Producción total de energía primaria en México en el 2015. El 100% representa 8 261.03 PJ. ¹Se incluyen las grandes hidroeléctricas (SENER, 2016).

En este mismo año el consumo total de energía primaria superó, por primera vez, a la producción de la misma en un 3.2%. Esto quiere decir que se produjo una menor cantidad de energía de la que se puso a disposición de las diversas actividades de consumo en el territorio nacional (SENER, 2016).

El sector que representa el consumo energético más grande es el sector de transporte, y como es de esperarse, los recursos fósiles son los protagonistas. Además, la demanda de los mismos se ha incrementado muy rápidamente en este sector, a una tasa de crecimiento del 2.6% desde el año 2000. Por otro lado, para el sector industrial cabe resaltar el incremento acelerado del consumo eléctrico, aumentando un 70% del 2000 al 2014, principalmente debido a la ampliación del mercado automotriz estadounidense en México. En el sector de edificaciones solo hubo un incremento en el consumo del 10% en el mismo rango (Figura 1.6) (IEA, 2016).

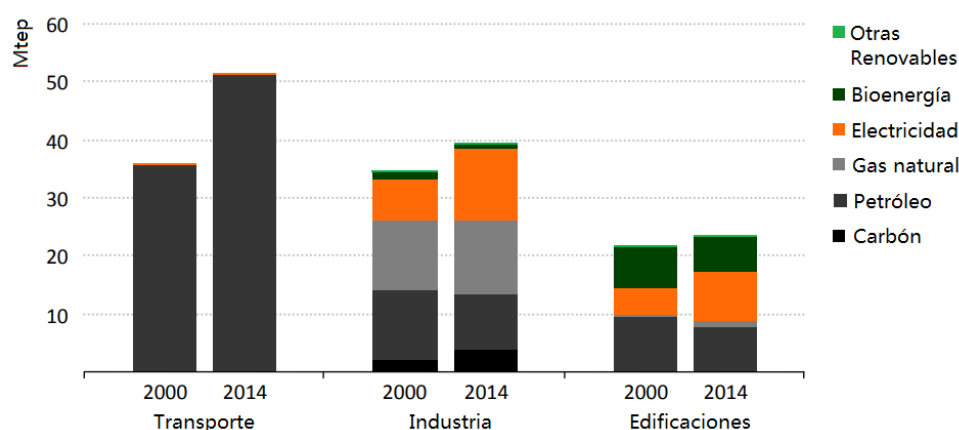


Figura 1.6. Consumo energético por combustible en diferentes sectores de destino. Comparación entre años 2000-2014 (IEA, 2016).

Actualmente México se encuentra en el proceso de adhesión a la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), junto con Chile, Eslovenia, Israel e Islandia. De estos países, México presenta mayor vulnerabilidad al cambio climático, el cual impacta directamente en la actividad económica del país y de sus sectores, como el energético. Se estima que alrededor del 71% del PIB de México está expuesto a los impactos del cambio climático. Con la integración de México a esta organización, el país gana participación en su junta de gobierno y comités para la adopción de políticas y mejores prácticas energéticas internacionales (SEMARNAT/INECC, 2016).

Resulta clara la importancia de realizar una transición a una matriz energética diversificada que aproveche eficientemente el potencial de las fuentes de energía renovable, como la energía solar, eólica y geotérmica. Sin embargo, la reducción de los costos de obtención del gas natural mantiene a las energías renovables en una posición adversa.

Con base en la Ley de Aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE), derivada de la Reforma Energética, México se compromete a transformar su sector eléctrico, para que en el 2024 un máximo del 65% de la electricidad provenga de combustibles fósiles. Esta meta se ratifica en la Ley general de Cambio Climático, la cual estipula que el país debe cumplir con un 35% de generación eléctrica proveniente de energías limpias para ese mismo año (SENER, 2016).

1.2 Energía Solar

El panorama energético descrito ha propiciado en diversos países una búsqueda urgente de fuentes energéticas que puedan sustituir a las convencionales, siendo las fuentes de energías renovables las mejores opciones para satisfacer esta necesidad. De entre las mismas, la energía solar en sus manifestaciones directas (radiación solar directa, difusa, etc.) o indirectas (biomasa, eólica, hidráulica, mareomotriz, etc.) es la fuente de energía que más abunda en el planeta. Si comparamos el consumo energético global anual de energía primaria en el año 2004 (425 EJ/año) con la energía solar total anual que llega a la Tierra (2,895,000 EJ/año), ésta abastecería 7,000 veces a la demanda global. Además, la energía solar total representa aproximadamente unas 9 veces el recurso total de todas las demás energías no renovables. De estas últimas se estiman: 8,690 EJ de Petróleo (20 veces la demanda global); 17,280 EJ de Gas (40 veces la demanda global); 114,000 EJ de Uranio (270 veces la demanda global); 185,330EJ de Carbón (440 veces la demanda global) (Estrada Gasca, 2013).

Para darnos una idea del potencial del recurso solar como solución al problema energético, se presenta la figura 1.7. Ésta muestra el recurso energético disponible en el mundo y el consumo global anual de energía en el planeta. Las cantidades mencionadas en el párrafo anterior son mostradas con paralelepípedos rectangulares y tienen tamaños relativos que reflejan la abundancia de unos con respecto a los otros.

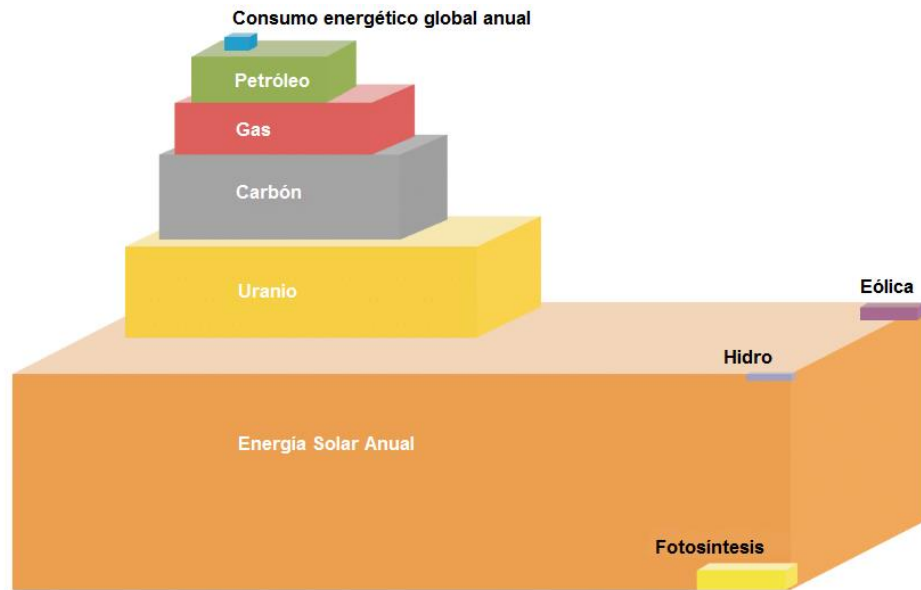


Figura 1.7. Recursos energéticos totales (National Petroleum Council, 2007). Modificada de IEA (2008).

Además de la gran abundancia de la energía solar dentro del abanico de las fuentes de energía renovable, su utilización no afecta ni destruye el entorno. El sol emite una potencia de 62 600 kW por cada metro cuadrado de su superficie, por lo que en un periodo de tan solo dos días, el planeta recibe aproximadamente 60 veces el consumo anual de la humanidad (Bulnes y Best y Brown, 2010). Sin embargo, la energía solar que finalmente incide sobre la tierra no puede aprovecharse en su totalidad debido a distintos factores:

- Es muy difusa. Aproximadamente llega a la tierra una potencia de $1\text{kW}/\text{m}^2$.
- Es intermitente. Como consecuencia del ciclo día-noche.
- Requiere de condiciones climáticas adecuadas.

Según la forma en que un sistema puede aprovechar la energía que reside del sol para después convertirla en otra forma de energía, el sistema puede clasificarse en:

- Sistema solar fotovoltaico. Convierte la radiación solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico de dos materiales semiconductores.
- Sistema solar fototérmico. Pueden ser concentradores solares o colectores sin concentración. Éstos convierten la radiación solar en energía térmica o calor.
- Sistema químico solar. Utilizan la radiación solar para llevar a cabo reacciones químicas.

Dentro de las diferentes formas de aprovechamiento, la Agencia Internacional de Energía ha definido a las tecnologías solares fototérmicas como las más viables para satisfacer la demanda energética. Esto mediante proyecciones en donde las energías renovables reemplazan otras opciones, con una participación del 75% en la generación eléctrica global. En este escenario, Estados Unidos es el productor y consumidor más grande de electricidad generada por plantas de concentración solar de potencia (CSP, por sus siglas en inglés) para el año 2050, seguido por África e India (IEA, 2010). Como puede verse en la figura 1.8, México también tiene el potencial solar para convertirse en un gran exponente en la producción eléctrica con tecnologías CSP.

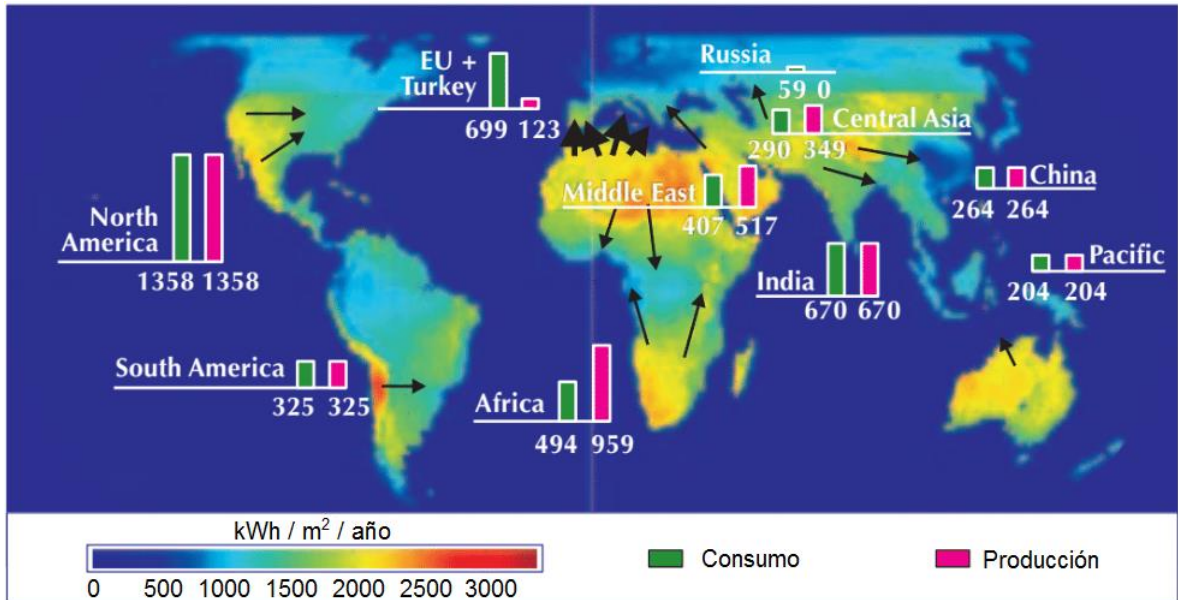


Figura 1.8. Consumo y producción de energía eléctrica CSP (TWh) por región para el año 2050.

NOTA: Se incluye la distribución de recurso solar para plantas CSP en kWh/m²/año. Las flechas representan la transferencia de energía eléctrica CSP desde las regiones con mayor recurso solar hacia centros de alta demanda de energía eléctrica (IEA, 2010).

Las regiones que tienen un recurso solar favorable tendrán una mayor participación de generación eléctrica CSP en escenarios futuros. El estudio realizado por el Centro Alemán Aeroespacial (DLR, por sus siglas en alemán) sobre el potencial en el aprovechamiento de energía solar en las regiones de Medio Este y Norte de África (MENA, por sus siglas en inglés) junto con el sur de Europa, estimó que las plantas CSP pueden proveer aproximadamente el 50% del consumo eléctrico alrededor del mar

mediterráneo en el año 2050 (Figura 1.9). La concentración solar de potencia, se explicará en el siguiente apartado.

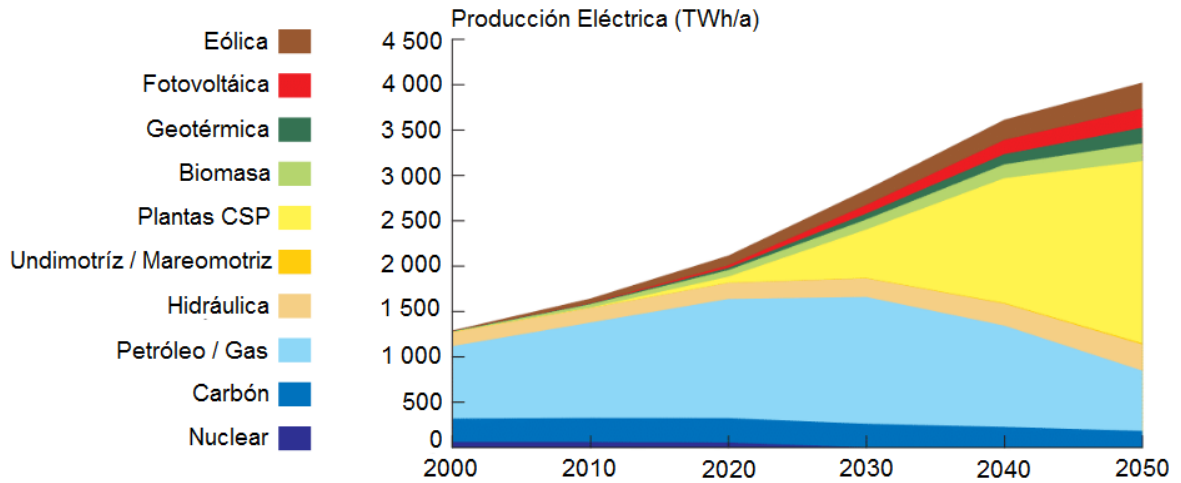


Figura 1.9. Generación de energía eléctrica desde el año 2000 hasta el 2050 y mezcla energética en todos los países MENA y del Sur de Europa. Tomada de DLR (2005).

1.2.1 Concentración solar de potencia (CSP)

La Concentración Solar de Potencia (también llamada: energía solar concentrada de potencia; o concentración de potencia termosolar), es la tecnología utilizada para concentrar la radiación solar, mediante el uso de espejos, en un haz directo para calentar un sólido o fluido térmico utilizado en un proceso posterior de generación de energía eléctrica.

Este tipo de tecnología hace uso de la luz solar directa o **Radiación Normal Directa** (DNI, por sus siglas en inglés), la cual es la componente de la radiación que no se desvía por las nubes o el polvo de la atmósfera y que llega a la superficie en haces paralelos de concentración. Un sitio ideal de aprovechamiento del recurso solar e implementación de la tecnología debe recibir una Radiación Normal Directa mayor a los 2000 kWh/m²/año (ESTELA *et al.*, 2016).

Las zonas que cuentan con el mejor recurso solar en el mundo son: Estados Unidos, México, Centro América, América del Sur, Norte y Sur de África, los países mediterráneos de Europa, el Cercano y Medio Oriente, Irán y las llanuras desérticas

de India, Pakistán, la antigua Unión Soviética, China y Australia (Figura 1.10). En estas regiones un kilómetro cuadrado de tierra podría generar hasta 130 GWh eléctricos al año, equivalente a una planta convencional de carbón o gas de 50MW. Estas regiones se encuentran entre los paralelos 40°N y 35°S y se les denomina como franja solar o cinturón solar, además, esta zona tiene la peculiaridad de albergar al 70% de la población mundial y recibir la mayor cantidad de energía solar del planeta (Estrada Gasca, 2013).

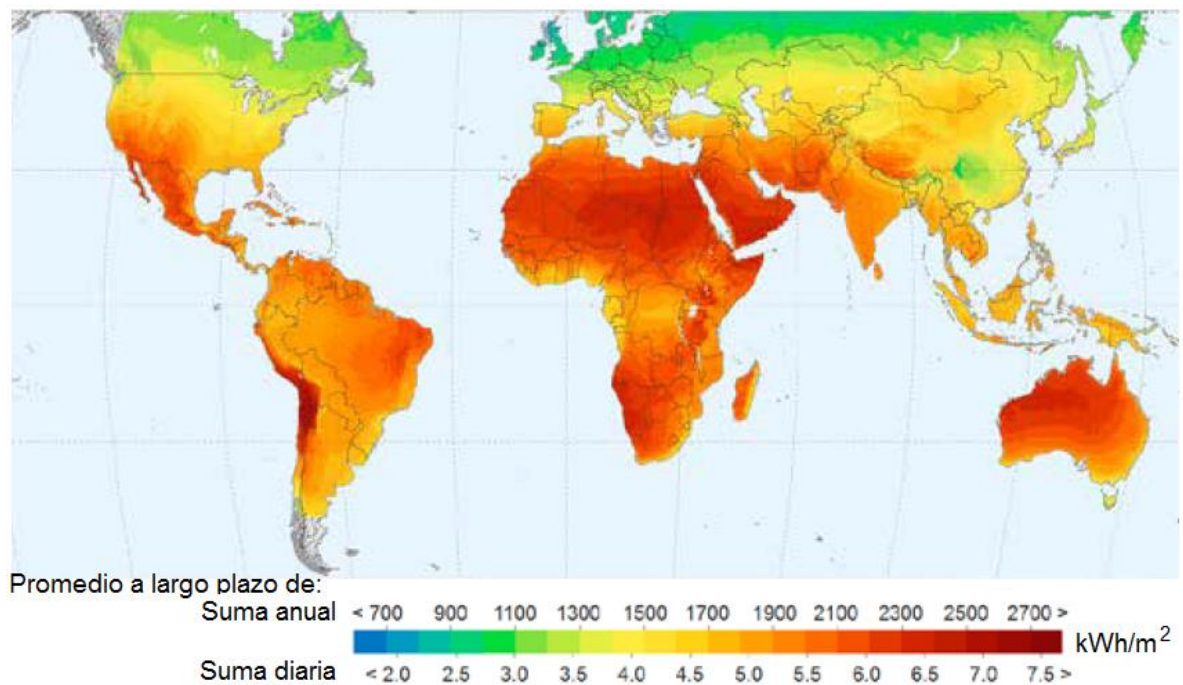


Figura 1.10. Mapa mundial de Radiación Normal Directa (ESTELA et al., 2016).

Los costos de este tipo de tecnología están disminuyendo en la actualidad. En Estados Unidos, al día de hoy los costos de generación son de aproximadamente 12 centavos de dólar por kWh de energía eléctrica en las zonas con buen recurso solar. Un estudio realizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos predice que los costos podrán reducirse hasta 6 centavos de dólar por kWh de energía eléctrica a medida que haya mejoras tecnológicas, producción en masa, economías de escala y una mejor operación (ESTELA et al., 2016).

1.2.2 Tipos de tecnologías CSP

Describiendo con un poco más de detalle a la tecnología CSP, podemos decir que: es un tipo de tecnología de aprovechamiento del recurso solar que mediante el uso de espejos, los rayos solares son reflejados hacia un receptor (circuito primario) que captura el calor proporcionado por la radiación solar. Este receptor debe emular lo más cercanamente posible el desempeño de un **cuerpo negro radiativo** (definido como un emisor y absorbedor perfecto de la radiación (Cengel & Ghajar, 2011)), es decir, el receptor ideal tendría pérdidas convectivas y conductivas despreciables. El calor colectado puede usarse directamente (agua/vapor) o mediante un circuito secundario (aceites o sales) con el fin de producir electricidad a partir de una turbina.

Actualmente existen cuatro tecnologías CSP disponibles: Colector Cilindro Parabólico (CCP) (150 – 400°C), Torre Solar de Potencia (hasta poco más de 1000°C aprox.), Reflector Fresnel Lineal (150 - 350°C) y Sistema de Plato Parabólico (Figura 1.11). Cabe mencionar que el Generador de Termo-electricidad Solar Concentrada se considera una adición reciente a esta lista (Zhang *et al.*, 2013).

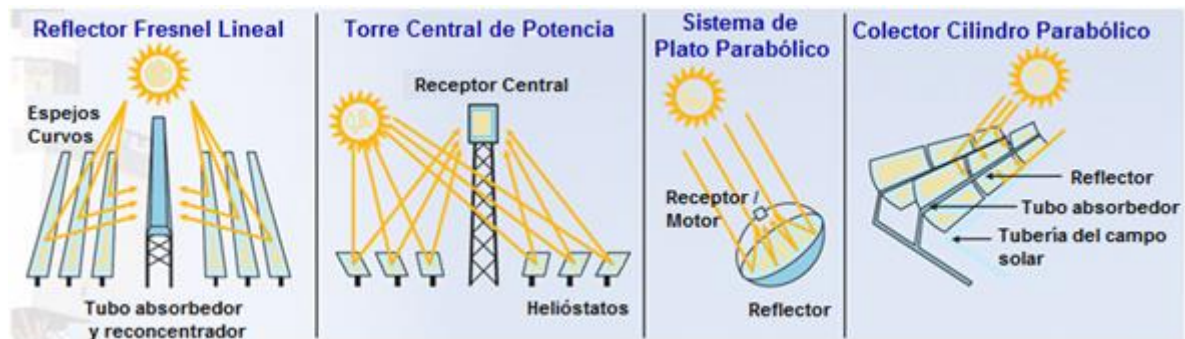


Figura 1.11. Sistemas de concentración solar más utilizados. (IEA SolarPACES *et al.*, 2009).

Las tecnologías CSP mencionadas actualmente se encuentran en operación a mediana y gran escala, y gran parte de la capacidad instalada se encuentra en España y en Estados Unidos. Del abanico de tecnologías CSP, la de Colector Cilindro Parabólico posee mayor madurez tecnológica, y le sigue la de Torre Solar de Potencia. En la figura 1.12 se presenta un gráfico de la capacidad CSP instalada por país y por tipo de tecnología, para una mayor claridad.

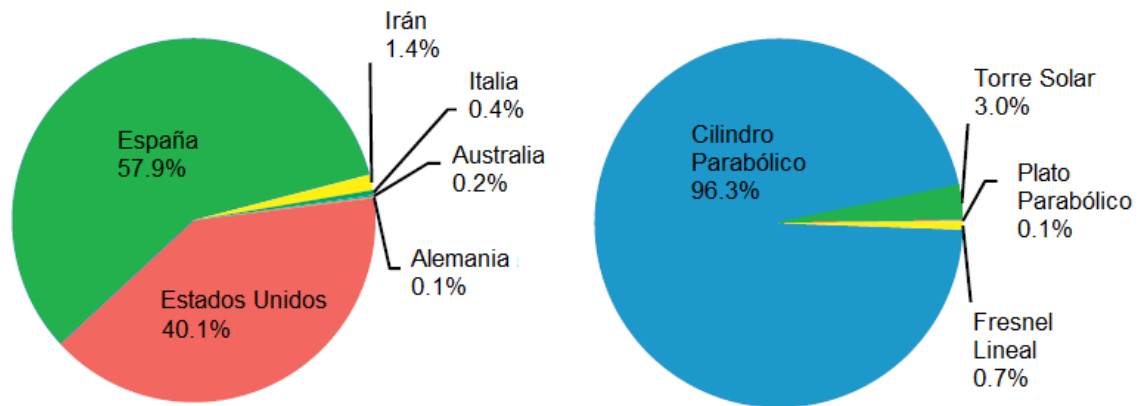


Figura 1.12. Capacidad operacional instalada de tecnología CSP por país (izquierda) y por tecnología (derecha). (Llorente et al., 2011).

El Colector Cilindro Parabólico actualmente es la tecnología más madura debido al rango de temperatura en la que opera y a la buena eficiencia solar-térmica que posee, permitiéndola ser integrada a una planta con ciclo Rankine de producción de potencia eléctrica (planta híbrida). Del total de capacidad global operacional instalada de tecnologías CSP, el 96.3% corresponde a esta tecnología. Los países con mayor capacidad instalada de tecnología CCP son España y Estados Unidos, con 2 370 MW y 1 836 MW, respectivamente (ESTELA *et al.*, 2016). Algunos proyectos en donde se han implementado CCPs son la Nevada Solar One de 75 MWe, ubicada en los Estados Unidos, el Proyecto de Ibersol en España y el Shams One en Abu Dhabi de 100 MWe (Romero & Aguilar, 2013).

Es importante mencionar que en la actualidad, la mayoría de las plantas de potencia termosolar trabajan con aceites sintéticos como fluidos de transferencia térmica desde el campo solar. Estos aceites tienen buenas propiedades térmicas, como un punto de congelamiento de menos de 0°C y una temperatura de operación máxima de aproximadamente 400°C. Sin embargo, la eficiencia térmica del ciclo Rankine de la planta de potencia termosolar se incrementa si se opera con temperaturas más altas a los 400°C (Zhao y Wu, 2011). Las sales fundidas pueden operar a temperaturas superiores a los aceites sintéticos, presentan baja presión de vapor, tienen buenas propiedades físicas y son más baratas. Estos beneficios también se ven reflejados en el sistema de almacenamiento térmico. Por otro lado, existe un escaso desarrollo y poca experiencia real sobre aplicaciones de estas plantas que operan a altas temperaturas y

de sus sistemas de almacenamiento térmico. En la figura 1.12 puede observarse la poca capacidad instalada de la tecnología de Torre Solar (3%).

Ya que el sistema de almacenamiento térmico juega un papel primordial en una planta CSP y los fluidos térmicos utilizados en el mismo representan un alto costo de inversión de capital, existe un gran interés en el estudio de estos fluidos. La finalidad de los recientes esfuerzos de investigación en el área es lograr minimizar los costos y a la vez maximizar el desempeño en la transferencia de calor de estos fluidos térmicos. Los materiales para almacenamiento térmico y los métodos calorimétricos para caracterizarlos se abordan con más detalle en el Capítulo 2.

1.2.3 Capacidad global de la tecnología CSP en la actualidad

Las tecnologías de concentración solar de potencia han ganado un creciente interés en el mercado, debido al gran potencial que existe en el aprovechamiento del recurso solar para la generación de potencia eléctrica y en la producción de calor solar para procesos industriales (SHIP, por sus siglas en inglés). La Agencia Internacional de Energías Renovables, reportó un aumento de diez veces la capacidad global acumulada CSP entre el 2006 y el 2016, alcanzando aproximadamente 5 GW de capacidad instalados en este último año. Este crecimiento se liga a pasados esquemas de incentivos en mercados clave, llevando principalmente a Estados Unidos y a España a ocupar el 80% de la capacidad total instalada (IRENA, 2018). Además, de acuerdo a la Red de Políticas de Energías Renovables para el siglo 21, se estimó un incremento de aproximadamente 900 MW durante el transcurso del año 2017, incluyendo a Sudáfrica con 300 MW en construcción, Marruecos con dos plantas de 200 MW y 150 MW respectivamente, 121 MW en la región del Este Medio y el Norte de África, Latino América, con 110 MW en Chile y 12 MW en México (Proyecto Agua Prieta II). Finalmente, Arabia Saudita con 100 MW planeados para ingresar en operación ese año. La mayoría de las nuevas plantas CSP se desarrollan con sistema de almacenamiento térmico, ya que se considera el factor más importante para la competitividad de la tecnología, al proporcionar flexibilidad y disponibilidad energética, como se verá más adelante (Figura 1.13 y 1.14), (REN21, 2017).

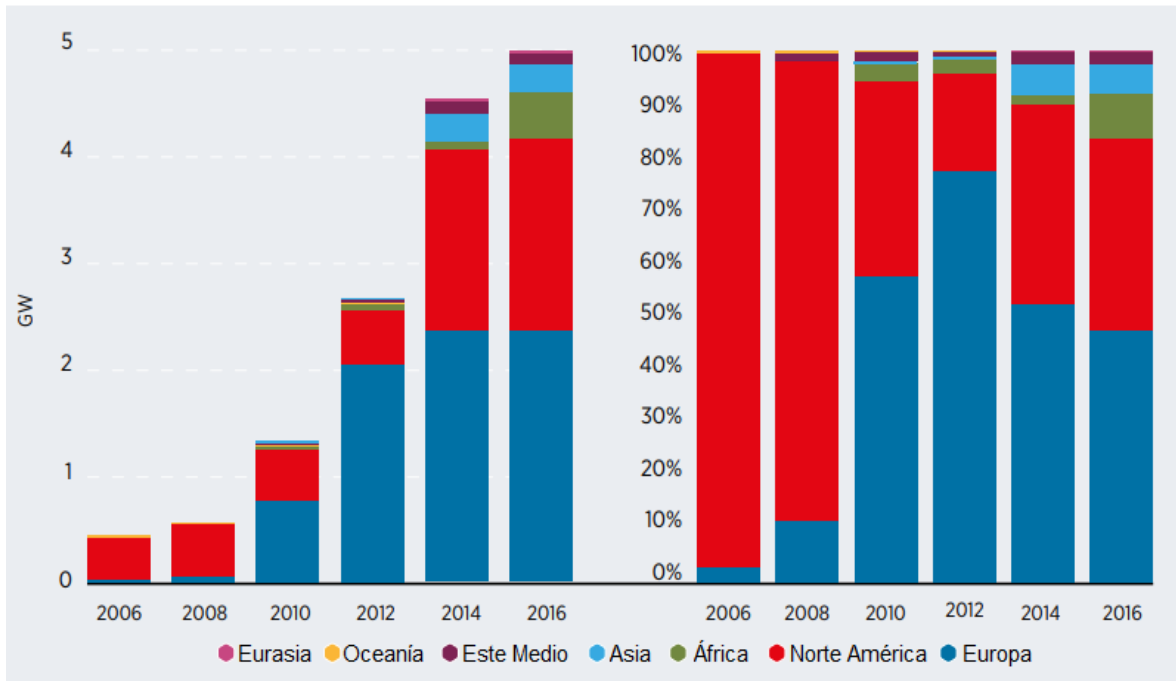


Figura 1.13. Desarrollo de capacidad instalada acumulada CSP por región, 2006-2016 (IRENA, 2018).

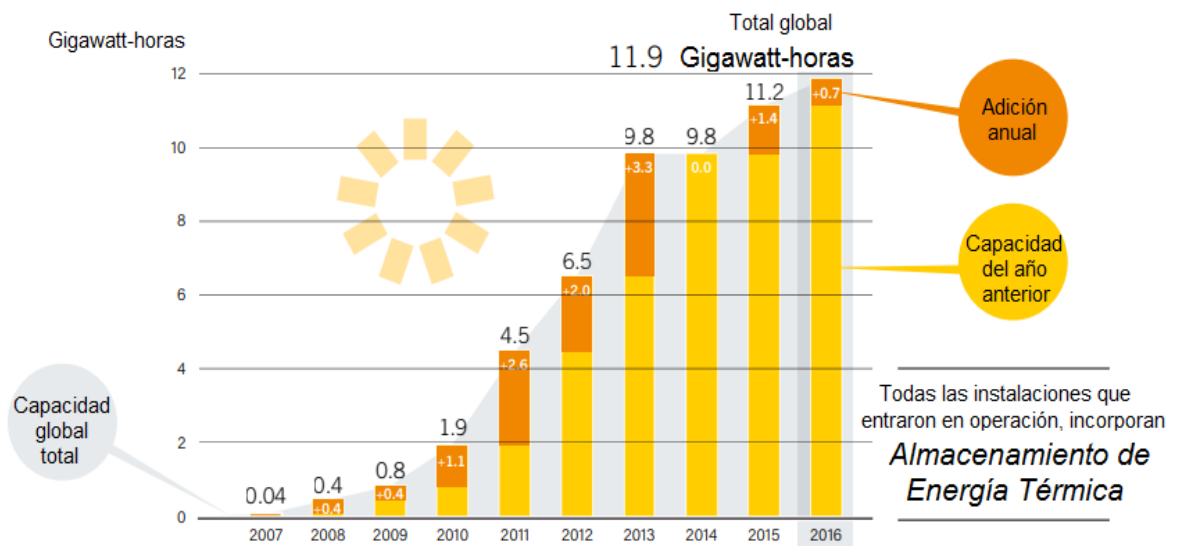


Figura 1.14. Capacidad Global instalada de tecnología CSP y adiciones anuales, 2007-2016 (REN21, 2017).

1.2.4 Energía solar, investigación y desarrollo de tecnologías CSP en México

México posee un potencial de aprovechamiento de energía solar de los más altos del mundo, alcanzando niveles de irradiancia solar anuales de entre 4.4 kWh/m² y 6.3 kWh/m², aproximadamente el doble de los niveles vistos en Alemania. Esto debido a que se encuentra dentro de la “franja o cinturón solar”. Sin embargo, múltiples políticas a favor del aprovechamiento de energía solar han llevado a Alemania a alcanzar una capacidad instalada de generación de potencia solar de 38 GW a finales del 2015, mientras que en México se alcanzó tan solo un poco menos del 1% de este total, como consecuencia a la ausencia de implementación de este tipo de políticas (IEA, 2016).

En México, la energía solar fotovoltaica tiene una mayor participación en cuanto a tecnologías de aprovechamiento de energía solar se refiere. Del 2006 al 2016, la capacidad instalada de la misma pasó de los 17.6 MW a los 388.6MW, provocando un aumento de la generación de energía eléctrica por medios solares de 27.1%. Al cierre del 2016 se reportó una mayor participación de la región Norte del país, teniendo 5 centrales instaladas en la modalidad de pequeño productos y una de autoabastecimiento (SENER, 2017).

Por otro lado, si hablamos de energía termosolar o de concentración solar para generación de potencia eléctrica, en México aún no existen centrales de operación exclusiva de esta tecnología. Sin embargo, en el estado de Sonora se tiene en construcción el proyecto “Agua Prieta II”, desarrollado por CFE. Este consiste en una planta de Ciclo Combinado con Integración Solar (ISCC, por sus siglas en inglés), con una capacidad de 478 MW (464 MW del ciclo combinado y 14 MW provenientes del campo solar de canales parabólicos). Esta planta también cuenta con un quemador de respaldo con una producción de 14 MWe, en caso que el campo solar no esté activo (NREL, 2018).

El proyecto SOLHYCO (Solar Hybrid Power and Cogeneration Plants), generado por el consorcio internacional de países Europeos y del Mediterráneo, realizó un estudio para determinar el potencial de implementación de tecnología CSP en México. El estudio determinó que las zonas más adecuadas para la implementación de la tecnología son las zonas Noroeste, Norte y Norte-Central (IIE, 2010), como se muestra en la tabla 1.1. Estas regiones tienen la característica de tener baja precipitación y alto porcentaje

de días despejados a lo largo del año. Además, el DNI promedio de estas zonas está arriba de los 2000 kWh/m²/año, el cuál es el valor límite recomendado para la implementación de este tipo de tecnologías.

Tabla 1-1. Zonas de alto recurso solar en México (IIE, 2010).

Zona	Estado	Área (km ²)	% Territorio Nacional	Precipitación (mm/año)	DNI promedio kWh/m ² · día
Noroeste	Baja California	69 921	3.5	< 250	7.2
	Baja California Sur	73 475	3.7	< 200	
	Sonora	182 052	9.3	250 < x < 600	
Norte	Chihuahua	244 900	12.5	100 < x < 200	7
	Coahuila	150 000	7.6	< 400	
Norte - Central	Zacatecas	73 300	3.7	320 < x < 910	6.9
	San Luis Potosí	63 100	3.2	400 < x < 600	

Por lo tanto, a pesar de que la tecnología CSP no ha sido muy explotada a nivel nacional, el país cuenta con gran potencial para su integración al sector energético, contribuyendo en un futuro de manera significativa a la producción de energía eléctrica y a la generación limpia de calor para las diversas necesidades industriales.

Por esta razón, diversos grupos en el país trabajan en investigación y desarrollo sobre las tecnologías de aprovechamiento solar. Un gran ejemplo es el Laboratorio Nacional de Concentración y Química Solar financiado por el CONACYT, la UNAM y la UNISON, y cuya institución responsable es el Instituto de Energías Renovables de la UNAM.

1.2.5 Laboratorio Nacional de Concentración y Química Solar (LACYQS)

El LACYQS tiene como objetivo brindar a México instalaciones de primer nivel para realizar investigación y desarrollo de tecnologías de concentración solar, consolidar

redes de investigación y formar recursos humanos altamente capacitados en el área. El laboratorio se divide en 3 sub-proyectos con sus instalaciones correspondientes:

- Planta Solar para el Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales (PSTFAR). Tiene como objetivo implementar tecnología para el tratamiento de aguas residuales por medio de fotocatalisis solar heterogénea. Se plantea principalmente para la solución del agua contaminada generada por los sectores Agrícola, Industrial, Turístico y Energético.
- El Campo Experimental de Torre Central (CEToC). Este campo consiste en una tecnología de torre solar, compuesta por una torre de 32 m de altura y un campo de 40 heliostatos de 1.5, 2.25, 6 y 36 m², con un área reflejante total de 1100 m² (50% de esta área operativa y el resto en proceso de implementación). Esta instalación se encuentra en Hermosillo, Sonora y tiene el objetivo de diseñar, probar y evaluar componentes y subsistemas como seguidores solares, heliostatos, receptores solares, sistemas de almacenamiento térmico y sistemas de control. También sirve como instalación de ensayo y laboratorio para aplicaciones de concentración sobre superficies de aproximadamente 6 m² (Figura 1.15).



Figura 1.15. Campo de Pruebas de Heliostatos (CPH) ubicado en Hermosillo, Sonora (Estrada Gasca, 2013).

- Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HoSIER). Este sistema de concentración es el primer horno de alto flujo radiativo en México y fue inaugurado en Marzo del 2011 en Temixco, Morelos. El HoSIER está destinado a diseñar, probar y producir nuevos materiales para la investigación básica, aplicada y el desarrollo tecnológico. De la misma manera, se busca evaluar las propiedades de diferentes fluidos de trabajo y dar sustento a la producción de combustibles de bajo impacto ambiental (hidrógeno), mediante el desarrollo de nuevos dispositivos aplicados a procesos termoquímicos, como receptores o *reactores solares*. El sistema está compuesto por: un heliostato de 81 m² compuesto por 30 espejos planos de segunda superficie, un concentrador de 409 espejos con apertura geométrica hexagonal de superficie esférica, una mesa experimental, un atenuador y un sistema de control. Además, el sistema tiene un error óptico global de menos de 3 mrad logrando una potencia total de aproximadamente 30 kW, en condiciones óptimas, y alcanza una concentración pico de 18 000 soles, llegando a temperaturas superiores a los 3000°C (Estrada *et al.*, 2011) (Figura 1.16).



Figura 1.16. Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HoSIER) ubicado en IER - UNAM, Temixco, Morelos.

Dentro del amplio catálogo de trabajos de investigación realizados en el LACYQS, aún no se encuentran suficientes estudios enfocados a la rama de los sistemas de almacenamiento térmico para plantas de potencia termosolar. Este hecho sirve de motivación para la realización de esta tesis.

1.3 Disponibilidad energética y almacenamiento de la energía solar térmica

Para que las tecnologías de aprovechamiento de recurso solar puedan volverse completamente competitivas contra las tecnologías convencionales (basadas en combustibles fósiles) es necesario que exista una disponibilidad energética. Esto quiere decir que, para lograr una eficiente integración de la energía solar a la red de distribución eléctrica, la potencia generada por medios solares debe estar a disposición a la par de la demanda, en las cantidades deseadas y de una manera cuyo desempeño sea igual o mejor que en las plantas de potencia convencionales.

Sin embargo, debido a la intermitencia en la disponibilidad del recurso solar, es necesario implementar otros métodos convencionales de generación de energía (energía proveniente de plantas de gas, de carbón, hidroeléctricas o incluso nucleares) para lograr satisfacer el perfil de demanda necesaria. De esta manera, se crean rampas de demanda atípicas consecuentes de la integración del combustible de respaldo proveniente de las fuentes de generación externas, y a su vez, se generan múltiples retos de operación y problemas de incertidumbre al momento de planear y predecir esta demanda en la red de distribución. Esta dificultad de acople a la red de distribución existente, hace que la tecnología solar se encarezca.

La disponibilidad se logra con la implementación de un sistema de almacenamiento de energía térmica (TES, *por su acrónimo en inglés: Thermal Energy Storage*) eficiente y económico, ya que éste tiene el potencial de incrementar el uso efectivo de los equipos solares térmicos y de facilitar el switcheo a gran escala, ayudando así a corregir el desfase entre el suministro y la demanda de energía, generado por la intermitencia del ciclo día-noche.

Actualmente, las consideraciones económicas sobre los costos de implementación de las tecnologías renovables, se limitan a una simple comparación de los costos nivelados de energía (LCOE, por sus siglas en inglés). Sin embargo, para el caso de las tecnologías CSP con la habilidad de controlar la potencia de salida, es decir, con un sistema de almacenamiento de energía térmica, existen dos fuentes de valor económico importantes que no se consideran en un análisis de LCOE (Brand *et al.*, 2012):

- Valor de tiempo de entrega. Son los ahorros de costos de generación de energía eléctrica que presenta el sistema CSP a lo largo del día. Es decir, los ahorros en la producción eléctrica de la planta CSP, cuando se modifican sus periodos de operación a horas de alta demanda, reduciendo la necesidad de recurrir a costosas plantas que operan en horarios pico.
- Habilidad de proporcionar capacidad continua al sistema de energía. Si el sistema de almacenamiento térmico está bien diseñado, y además se integra un *sistema de respaldo* a base de combustibles fósiles (hibridación), la planta CSP puede asegurar capacidad completa en cualquier momento del año. Esto indica que las plantas con tecnología CSP pueden evitar inversiones futuras de construcción y operación de plantas de generación de energía convencionales.

La figura 1.17 muestra el funcionamiento de una planta de potencia solar híbrida, es decir, con sistema de almacenamiento térmico y sistema de respaldo de combustible convencional. Se puede apreciar que a lo largo de las 24 horas del día, la planta se mantiene a una capacidad sostenida de 30 MW, esto mediante un suministro de los diferentes sistemas con los que cuenta. La planta solar inicia su operación aproximadamente a las 5:00 horas y alcanza los 30 MW justo después de las 6:00 horas. El exceso de energía generado a partir de las 7:00 horas y hasta las 18:00 horas se destina al medio de almacenamiento. Posteriormente, la energía térmica almacenada durante el día, es utilizada para operar la planta cuando ya no hay suficiente recurso solar, aproximadamente desde las 19:00 hasta las 23:00 horas. Finalmente se enciende el quemador de respaldo a partir de esa hora y mantiene funcionando a la planta hasta que inicia el día y vuelve a iniciarse el ciclo.

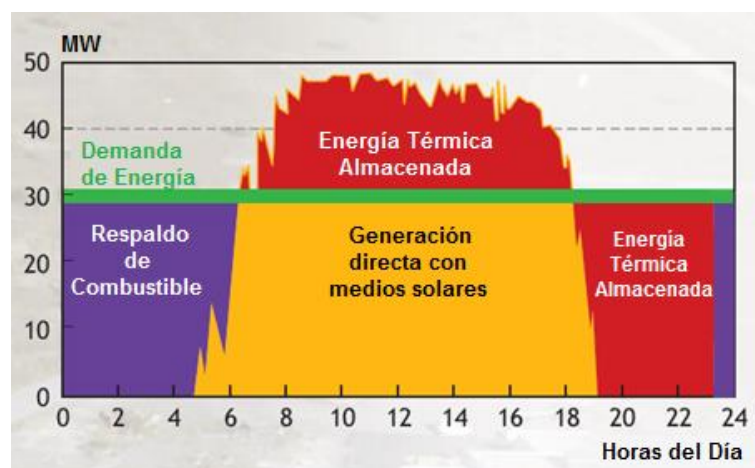


Figura 1.17. Operación continua de una planta de potencia termosolar híbrida (IEA, 2008).

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica (TES), para cualquier uso al que estén destinados, pueden alcanzar múltiples beneficios como los mencionados a continuación (Dincer y Rosen, 2011):

- Incremento de la capacidad de generación. Un sistema TES puede aumentar la capacidad de generación de una planta durante periodos de alta demanda, mediante el almacenamiento del excedente de energía generado durante periodos de baja demanda. Los resultados son unidades de producción de menor tamaño y con factores de carga más altos.
- Permiten una mejor operación de las plantas de cogeneración. Un sistema TES puede brindar ventajas importantes a una planta de cogeneración. Generalmente, la operación de estas plantas resulta en excesos de generación de energía eléctrica en periodos de baja demanda, debido a que son operadas específicamente para cubrir la demanda térmica. El sistema de almacenamiento permite una mejor disponibilidad y un mejor control de la energía.
- Cambio de las compras de energía a periodos de bajo costo. Los sistemas TES permiten que el consumidor sujeto a precios fijos de energía, modifique su compra a precios de periodos de bajo costo.
- Incremento en la fiabilidad del sistema. La capacidad de una planta o de un sistema de poder almacenar energía, permite que el mismo desarrolle sus funciones bajo condiciones y periodos determinados sin interrupciones repentinas.
- Integración con otras funciones. Integración del sistema de almacenamiento térmico en diversas aplicaciones donde puedan brindar beneficios.
- Reducción de costos de energía eléctrica. Este punto está directamente relacionado con el punto de incremento de capacidad de generación. El cambio en el consumo energético en periodos de alta a periodos de baja demanda reduce considerablemente el costo final del consumo. Además, se presenta un beneficio adicional al tener cargas de demanda más bajas.

1.3.1 Almacenamiento térmico en plantas CSP y caracterización de las propiedades térmicas de los materiales empleados en ellas

Como se mencionó anteriormente, los sistemas de almacenamiento térmico hacen de las tecnologías de generación de energía por medios solares una propuesta sustentable. Sin embargo, a pesar de ser el componente fundamental para brindar competitividad este tipo de tecnologías, éste es el que menor desarrollo ha tenido a la fecha, ya que sólo algunas plantas en el mundo han abordado el reto de implementar un sistema de almacenamiento de energía (Gil, *et al.*, 2010). En el capítulo 2 se abordan con más detalles estos sistemas.

Una de las demostraciones más grandes en donde se puso a prueba un sistema de almacenamiento de calor sensible (en este caso por sales de nitratos fundidas) y se tuvieron resultados que demuestran el gran potencial de los sistemas CSP, fue el proyecto **Solar Two** ubicado en Barstow, California (Pacheco et al., 2002).

Este proyecto consta de un sistema de torre central, al cual se le integran dos tanques de acero inoxidable, uno denominado tanque “frío” a 290°C y otro nombrado “caliente” a temperaturas por arriba de los 500 °C. Las sales a 290°C del tanque “frío” son bombeadas a través de tuberías hasta un intercambiador de calor, llamado receptor, en lo más alto de la torre. Un conjunto de helióstatos (espejos) concentran los rayos solares en este receptor, incrementando la temperatura de las sales hasta 565°C, estas vuelven a nivel de suelo y se almacenan a esa temperatura en el tanque “caliente”. Para generar electricidad, las sales son bombeadas desde el tanque “caliente” hacia un generador de vapor para crear vapor sobrecalentado a alta presión y así mover a un turbogenerador Rankine, después éstas regresan al tanque “frío”. De esta manera se logra producción eléctrica durante el día y la noche. La figura 1.18 muestra un esquema del funcionamiento de la planta, la cual obtuvo eficiencias en el receptor del 88%, eficiencias del sistema de almacenamiento del 97% y eficiencias en la turbina Rankine del 34%.

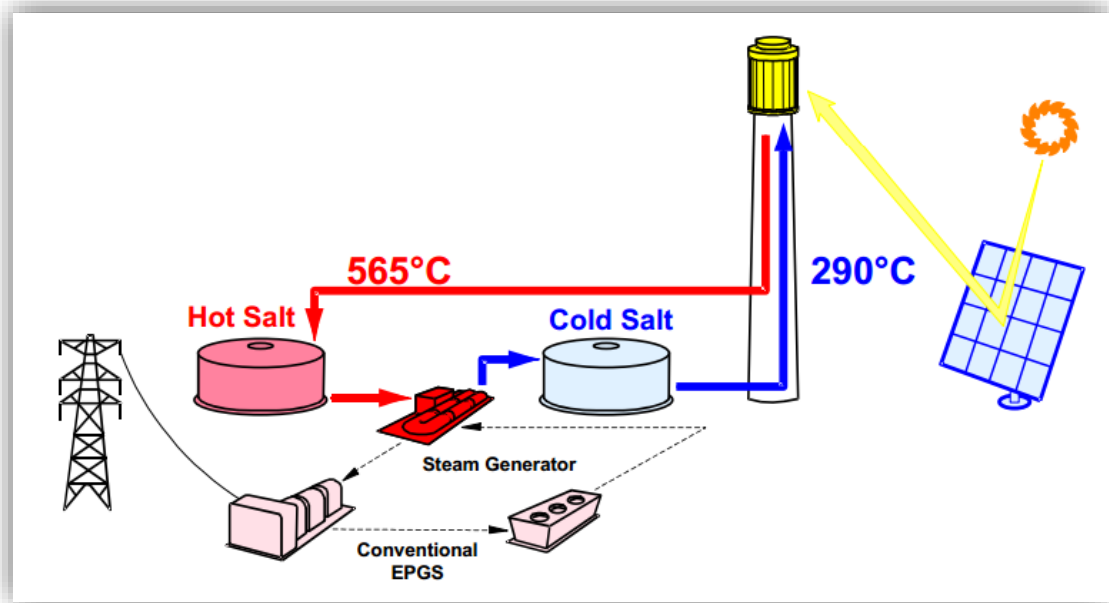


Figura 1.18: Esquema del proyecto Solar Two (Pacheco et al., 2002).

Los sistemas de almacenamiento térmico por sales fundidas son la opción más utilizada hasta ahora en las plantas CSP, piloto y comerciales, en España y Estados Unidos. Sin embargo existe otra opción en desarrollo y que es ideal para aplicaciones en plantas con generación de vapor directo, este es el uso de materiales que cambian de fase (PCM, por sus siglas en inglés) (Laing *et al*, 2009), ya que permiten que el vapor sobrecalentado requerido para alimentar la turbina de vapor sea generado directamente, sin la necesidad de utilizar aceite sintético o sales fundidas como fluido térmico receptor, lo cual disminuye los riesgos operacionales y ambientales que el aceite o las sales conllevan. Esto a su vez incrementa la eficiencia del sistema, ya que se remueve un intercambiador de calor intermedio, y disminuye los costos de generación eléctrica.

Son diferentes los materiales que se utilizan en los sistemas de almacenamiento térmico para aplicaciones de potencia termosolar. Los más comunes a la fecha son los que utilizan sales fundidas como medio de almacenamiento. Sin embargo, los materiales que cambian de fase (Phase Change Materials, PCM) durante el proceso de operación del sistema de almacenamiento, se han vuelto el foco de interés de los investigadores, debido a que poseen mejores propiedades térmicas que las sales fundidas (Laing, *et al.*, 2009).

Las propiedades térmicas más importantes a conocer de un material y que determinan si el mismo es adecuado para su aplicación en un sistema de almacenamiento de energía térmica son: su capacidad de almacenamiento de energía y su conductividad térmica. Por otro lado, ya que la transferencia de calor desde el material del sistema de almacenamiento al fluido de transferencia es sometida constantemente a procesos de carga y descarga, también es necesario estudiar la evolución de sus propiedades térmicas al variar la temperatura y el tiempo. Por ende, es necesario conocer a detalle las curvas entalpía-temperatura y curvas temperatura-tiempo (o curvas de historia térmica) que presentan los materiales. Los métodos calorimétricos permiten conocer estas curvas, y con ello, obtener información determinante en la selección de los materiales.

El método estándar (por el hecho de haber un dispositivo en el mercado) para caracterizar las propiedades de un material y evaluar su comportamiento en su cambio de fase es la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Sin embargo, existen factores que generan incertidumbre en los valores de la temperatura registrados, estos factores tienen que ver con la falta de representatividad en la composición de los materiales estudiados, relacionada con el reducido tamaño de las muestras utilizadas, y el efecto que la rapidez de la rampa de calentamiento/enfriamiento de la medición tiene sobre los valores medidos.

El método T-History fue propuesto por (Zhang, *et al.*, 1999) como una alternativa para superar los inconvenientes del DSC en el estudio de los materiales de almacenamiento térmico (particularmente de los PCM), y posteriormente fue mejorado por otros investigadores como (Marín, *et al.* 2003) para determinar la entalpía de cambio de fase y el calor específico en la fase sólida y líquida de un PCM.

Este método, abordado a detalle en el capítulo 2, permite flexibilidad en el tamaño de las muestras utilizadas del material y es versátil en su uso para analizar materiales PCM inorgánicos, orgánicos, encapsulados y compuestos. Las razones de calentamiento y enfriamiento y los rangos de temperatura típicos de un experimento T-History son lo suficientemente grandes como para adecuarse al estudio de los materiales destinados a cualquier aplicación de almacenamiento de energía. La instrumentación y la configuración necesarias para implementarlo son simples, y permite estudiar también algunas propiedades como el subenfriamiento, histéresis y rangos de temperatura de cambio de fase. Sin embargo, hasta ahora no existe ningún instrumento comercial

disponible para emplearlo como un sistema de caracterización estándar. Cada instalación T-History se monta individualmente, y la evaluación de los datos también depende de la técnica matemática específica que se elija para efectuar la calorimetría. (Lázaro, *et al.*, 2006).

En un intento por homologar las ecuaciones de análisis calorimétrico de esta técnica y hacerlas consistentes con la termodinámica del cambio de fases. (Moreno-Álvarez, 2012) formuló el método dT-History. Este método calorimétrico, expuesto en el capítulo 3, además de proporcionar los valores de las propiedades termofísicas como lo hacían las formulaciones previas, les da un significado dentro del marco conceptual del fenómeno de las transiciones de fase y de la transferencia de calor en el sistema de medición. Esto permite al experimentador conocer el efecto que cualquier modificación realizada al dispositivo tendrá en la exactitud y en la precisión de sus resultados. Dicho de otra manera, este método presenta un mecanismo de estimación y control de la exactitud y precisión de la calorimetría a partir de las mediciones de las curvas T-t que se presentaban en la técnica básica.

1.4 Justificación

Con referencia a lo mencionado hasta ahora, ante la falta de información relacionada con las técnicas de obtención de las propiedades termofísicas de los materiales y de los métodos de evaluación de los mismos en los sistemas de almacenamiento utilizados en aplicaciones de altas temperaturas (en particular en la tecnología de generación de potencia termosolar), así como de la inexistencia en la literatura revisada de reportes confiables de las curvas de entalpía-temperatura de los materiales más referidos en el área, en esta tesis se abordarán las diferencias entre las técnicas de caracterización de estos materiales y las razones por las que en este trabajo se prefiere el uso de la técnica dT-History por sobre las demás, con la finalidad de obtener una descripción detallada de las propiedades termofísicas de los materiales durante el cambio de fase en el rango de las temperaturas de operación de las plantas CSP. Esto resulta necesario para poder determinar cuáles son los materiales más adecuados para estas aplicaciones. Para esta caracterización se emplearán diferentes arreglos experimentales para obtener las curvas T vs t en las transiciones líquido-sólido y sólido-líquido, como parte del método. Una vez obtenidas estas curvas se realizará la calorimetría para poder caracterizar las sales.

La técnica se empleará primero con un enfoque de aplicación a altas temperaturas, con la finalidad de obtener y evaluar los resultados de la caracterización térmica de una muestra de sal KNO_3 , en condiciones de temperatura similares a aquellas con las que opera un sistema de almacenamiento térmico de una planta de potencia termosolar. Posteriormente, se propone un arreglo experimental similar para la generación de curvas T-t de una muestra de hexadecano, el cual es un material utilizado en aplicaciones de almacenamiento térmico para bajas temperaturas.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales

- Implementar un método experimental que permita la caracterización térmica de materiales de cambio de fase para sistemas de almacenamiento térmico en un amplio rango de temperaturas, con énfasis en la región de 300 a 550°C.
- Usar el método dT-History como técnica de caracterización de materiales para aplicaciones con manejo de altas temperaturas. Particularmente para su uso en las sales comúnmente empleadas en los sistemas de almacenamiento térmico de las plantas de potencia termosolar.

1.5.2 Objetivos específicos

- Obtener las curvas Temperatura-tiempo de las diferentes muestras sujetas a estudio.
- Hallar las propiedades termofísicas más representativas (entalpía y calor específico) de diferentes materiales típicos del área de generación de potencia termosolar.

CAPÍTULO 2. Almacenamiento de energía térmica

*“Nunca alguna obra se ha hecho de prisa.
Lograr un gran descubrimiento científico,
imprimir una excelente fotografía, escribir un
poema inmortal, convertirse en ministro o en
un general famoso: hacer cualquier gran logro
requiere tiempo, paciencia y perseverancia.”*

-W.J. Wilmont Buxton

2.1 Almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía presenta diversos beneficios que pueden llevar a satisfacer las necesidades de la sociedad de una manera más eficiente y en armonía con el medio ambiente. Algunos de estos beneficios son: Reducción de costos de energía, reducción en el consumo de energía, mejor calidad del aire en interiores, mayor flexibilidad de operación, reducción de costos iniciales y de mantenimiento, reducción del tamaño de los equipos, utilización más eficiente y efectiva de los equipos, conservación de combustibles fósiles y reducción de emisiones contaminantes (Dincer y Rosen, 2011).

Sin considerar el almacenamiento de energía correspondiente a los combustibles fósiles, en la actualidad hay diferentes métodos de almacenamiento en creciente desarrollo. (Dincer, 1999), agrupó las diferentes técnicas de acuerdo a la forma de energía que es almacenada. Esta agrupación incluye a las técnicas de almacenamiento de energía: Mecánica, Térmica, Química, Biológica y Magnética (Figura 2.1).

En esta tesis se abordan solo los métodos de almacenamiento térmico, ya que el almacenamiento de energía térmica es una de las partes fundamentales que hacen de una planta de potencia termosolar una propuesta competitiva de generación de energía eléctrica en la actualidad.

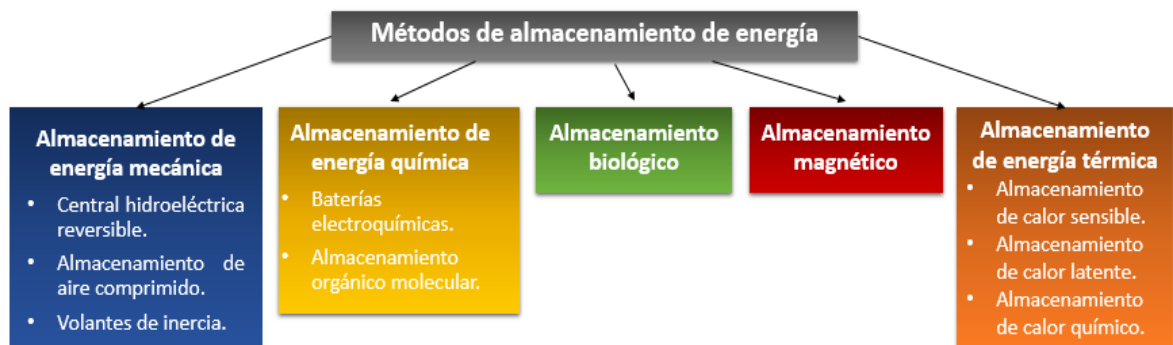


Figura 2.1. Clasificación de los métodos de almacenamiento de energía (Dincer, 1999).

2.1.1 Almacenamiento de energía térmica

La demanda energética en los diferentes sectores industriales varía en gran medida debido a los diferentes procesos y aplicaciones, por esta razón es necesario incluir sistemas de almacenamiento en estos sectores que operen de manera sinérgica y que estén acoplados directamente en cada aplicación.

Los sectores que hacen uso de energía térmica (por ejemplo en aplicaciones como calentamiento de espacios, calentamiento de agua, enfriamiento o refrigeración, aire acondicionado, etc.) recientemente han presentado un gran interés en los sistemas de almacenamiento térmico (TES, por sus siglas en inglés). El uso de estos sistemas incrementa el valor de las tecnologías mencionadas, y facilitan la disponibilidad de la energía en gran escala, potenciando la viabilidad económica de estos sistemas.

Particularmente, el uso de TES en las tecnologías de aprovechamiento de la energía solar térmica incrementa su potencial para sustituir a las tecnologías que utilizan combustibles convencionales como fuente de energía. Dicho esto, lo que hace sustentable la propuesta de generación de energía por medios solares y su implementación a la red de distribución, es la implementación de un sistema de almacenamiento térmico eficiente y rentable, ya que con éste se corrige la problemática que presenta la intermitencia en el aprovechamiento del recurso solar. Sin embargo, ésta parte es la que ha tenido menor desarrollo, ya que sólo algunas plantas en el mundo han abordado el reto de implementar un sistema de almacenamiento de energía. (Gil *et al.*, 2010). Algunos ejemplos de los beneficios que presenta un sistema TES pueden ser: Permiten el almacenamiento de energía para aplicaciones de calefacción nocturna, almacenamiento de calor en verano para su uso en invierno, generación de hielo en invierno para refrigeración en verano, el uso de calor o frío generado en horas de baja demanda para su uso posterior en horas pico de demanda, y cubrir las altas demandas de energía para refrigeración (coincidentes con los niveles mínimos de radiación) después de la puesta de sol.

Cualquier material puede almacenar una determinada cantidad de calor. Esta propiedad recibe el nombre de capacidad térmica o capacidad calorífica. Por este hecho, existen dos tipos principales de sistemas de almacenamiento térmico (Gil *et al.*, 2010):

- Sistemas de almacenamiento de calor sensible: El **calor sensible** es la energía liberada (o absorbida) por un material cuando la temperatura del mismo se reduce (o se incrementa).
- Sistemas de almacenamiento de calor latente: Estos sistemas almacenan la energía que se requiere para que un material cambie de fase, es decir el cambio de entalpía en el proceso. El calor latente de fusión se refiere a la cantidad de energía que requiere una sustancia para lograr una transición de fase sólido-líquido. Por otro lado, el calor latente de vaporización es característico de la transición de fase líquida a gaseosa.

Existe otra categoría de almacenamiento de calor, el cual se presenta en reacciones químicas endotérmicas reversibles. A éste se le denomina calor químico, y se asocia al calor que requiere una reacción química para disociar un producto químico. Este calor es recuperado posteriormente mediante una reacción de síntesis.

2.1.2 Tipos de almacenamiento de energía térmica

Como se mencionó anteriormente, existen distintas formas de almacenar la energía térmica, la selección adecuada de la técnica y del medio de almacenamiento varía dependiendo de la aplicación y del rango de temperatura de la misma. Con esto en mente, se describen a los tipos de almacenamiento comúnmente utilizados, estos son: de calor sensible, calor latente y calor químico (Figura 2.2) (De Gracia y Cabeza, 2015).

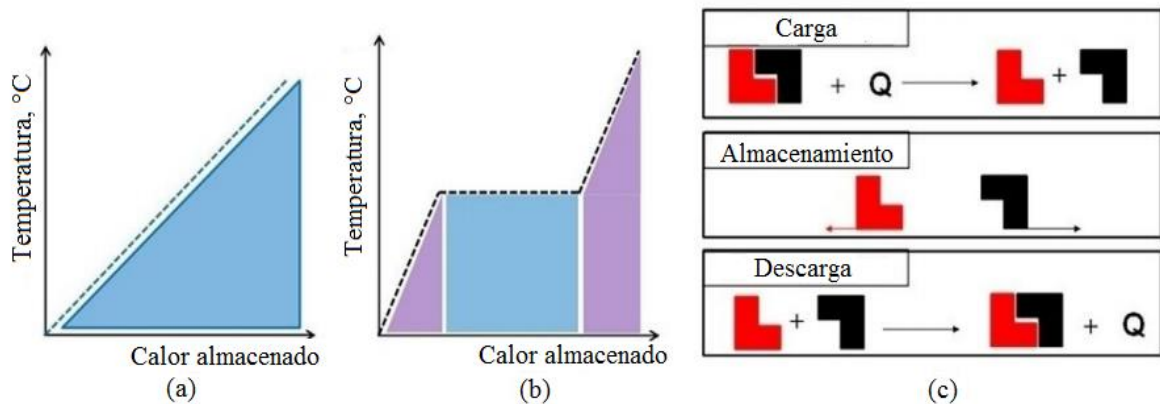


Figura 2.2. Tipos de almacenamiento de energía térmica. a) Almacenamiento de calor sensible b) Almacenamiento de calor latente c) Almacenamiento de calor químico (De Gracia y Cabeza, 2015).

2.1.2.1 Almacenamiento de calor sensible

El almacenamiento de calor sensible (SHS, por sus siglas en inglés) (Figura 2.2a), es el método más simple de almacenamiento de energía térmica. Éste consiste en calentar o enfriar un medio líquido o sólido (como agua, arena, sales fundidas, o rocas). Este medio de almacenamiento a la fecha es muy barato y los materiales comúnmente utilizados no son tóxicos (Sarbu y Sebarchievici, 2018).

Un sistema SHS utiliza la capacidad calorífica y el cambio de temperatura del medio de almacenamiento cuando el mismo es sometido a procesos de carga y descarga. Como puede verse en la ecuación 2.1, la cantidad de calor almacenado depende del calor específico y de la masa del medio de almacenamiento, y la variación en las temperaturas a la que éste es sometido (Lane, 1983).

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = mc_p(T_f - T_i) \quad (2.1)$$

En donde Q_s es la cantidad de calor almacenado, en Joules; m es la masa del material de almacenamiento, en kg; c_p es el calor específico del material, en J/(kg · K); T_i es la temperatura inicial a la que se somete el material, en °C y T_f es la temperatura final, en °C.

Como se mencionó, el almacenamiento de calor sensible puede realizarse en un medio sólido o líquido. Los medios sólidos utilizados para usos a altas temperaturas, como en aplicaciones solares, son generalmente concreto de alta temperatura y cerámicas moldeables. Éstos generalmente son utilizados como camas compactas y para realizar el intercambio de calor requieren de un fluido adicional, por lo que se le llaman también sistemas duales de almacenamiento. El uso de este tipo de sistemas presentan ventajas importantes, por ejemplo que los materiales (ya sea roca, arena o concreto), presentan buenas propiedades térmicas, son baratos, tienen alta disponibilidad y son de fácil procesado (Gil *et al.*, 2010).

Por otro lado, cuando se trata de un medio líquido para almacenar calor sensible, generalmente se utilizan sales fundidas, silicio, aceites minerales o aceites sintéticos. Sin embargo, el silicio y los aceites sintéticos son muy caros, y las sales fundidas

presentan altos niveles de corrosión. Los sistemas de potencia solar concentrada hacen uso de estos fluidos como medios de almacenamiento de energía, para después transmitirla desde el campo de concentradores solares hacia la planta de potencia eléctrica.

2.1.2.2 Almacenamiento de calor latente

Como se mencionó anteriormente, es posible almacenar energía casi isotérmicamente mediante el calor latente de cambio de fase (Figura 2.2b). Actualmente, el almacenamiento del calor de fusión en la transición sólido-líquida es el medio más utilizado en los sistemas de almacenamiento de calor latente (LHS, por sus siglas en inglés). Esto es posible mediante el uso de materiales de cambio de fase (PCM, por sus siglas en inglés). Como puede apreciarse en la figura 2.2b, al inicio estos materiales se comportan igual que los materiales de almacenamiento de calor sensible, es decir, el incremento de la entalpía en el sistema es lineal al incremento de la temperatura. Sin embargo, más adelante el calor es absorbido (o liberado) a temperatura casi constante mientras sucede un cambio de estado físico, en este caso del estado sólido a líquido.

La ecuación 2.2 y 2.3 representan el proceso de almacenamiento de calor en un medio PCM (Lane, 1983):

$$Q_s = \int_{T_i}^{T_m} mc_p dT + mf\Delta q + \int_{T_m}^{T_f} mc_p dT \quad (2.2)$$

$$Q_s = m[c_{ps}(T_m - T_i) + f\Delta q + c_{pl}(T_f - T_m)] \quad (2.3)$$

En donde Q_s es la capacidad de almacenamiento, en Joules; T_m es la temperatura de fusión, en °C; m es la masa del PCM, en kg; c_{ps} es el calor específico promedio de la fase sólida entre T_i (temperatura inicial) y T_m , en kJ/(kg · K); c_{pl} es el calor específico promedio de la fase líquida entre T_m y T_f (temperatura final), en kJ/(kg · K); f es la fracción de fusión o fracción derretida; Δq es el calor latente de fusión, en J/kg.

Los sistemas que utilizan PCMs permiten el almacenamiento de grandes cantidades de energía en pequeños volúmenes, siendo esta una ventaja con respecto a los sistemas de almacenamiento de calor sensible. Esta reducción del volumen de almacenamiento

resulta en una reducción importante en los costos. Sin embargo, el diseño de estos sistemas es más complicado y experiencias previas con algunos materiales como sales para bajas temperaturas han presentado una rápida degradación después de varios ciclos de transición de fase.

Por lo tanto, el almacenamiento de calor latente presenta múltiples ventajas con respecto al almacenamiento de calor sensible, como por ejemplo (Dolado, 2011):

- Es posible almacenar más energía tan solo en un intervalo pequeño de temperatura (Temperatura de cambio de fase).
- Es posible reducir el espacio destinado a almacenamiento, debido a que la densidad de energía almacenada es mayor.
- La restitución de la energía se lleva a cabo a temperatura constante o en un pequeño intervalo de temperaturas.

En algunos casos, los sistemas que utilizan materiales PCM ya presentan una viabilidad técnica y económica, y ya se comercializan actualmente. Sin embargo, esta viabilidad económica depende del descenso en los precios de los PCM o del incremento del costo de energía eléctrica. La reducción de costos de los PCM será posible cuando estos materiales se fabriquen a escala industrial.

2.1.2.3 Almacenamiento de calor químico

El almacenamiento de calor químico, o TCS, por sus siglas en inglés, hace uso de materiales termoquímicos para almacenar y liberar calor cuando una reacción endotérmica o exotérmica ocurre (Figura 2.2c). Estas reacciones presentan una diferencia de entalpías al inicio y al final del proceso. A esta diferencia de entalpías se le denomina **calor de reacción**. Cuando la reacción es endotérmica, el material absorbe el calor durante el proceso, mientras que si la reacción es exotérmica, el calor es liberado. Los materiales termoquímicos adecuados para almacenamiento de calor químico presentan altos calores de reacción durante la reacción.

El proceso considera un proceso de carga y uno de descarga. El primero consiste en aplicar calor a un material termoquímico A, el cual resulta en una separación de componentes B y C. Los productos de la reacción pueden ser almacenados para su futura descarga. Para el proceso de descarga, los componentes B y C se mezclan a

temperatura y presión determinadas para liberar la energía. Mientras los componentes están almacenados las pérdidas térmicas son bajas, ya que estas se limitan a pérdidas por calor sensible, las cuales son menores en comparación con calor de reacción.

Actualmente se llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción de químicos con oxígeno como medio de almacenamiento de calor químico, debido a la abundancia del oxígeno en el ambiente. Es posible calcular la cantidad de calor almacenado en una reacción química mediante la ecuación 2.4, usando el cambio de entalpía apropiado.

$$\Delta Q = \Delta H = m \cdot \Delta h \quad (2.4)$$

Este tipo de tecnología presenta distintas barreras a superar, como la corrosión, el desempeño pobre en la transferencia de masa y de calor, y el desarrollo de materiales (Aydin *et al.*, 2015). Además, como la energía de enlace en las reacciones químicas es grande, la temperatura para destruir el enlace suele ser demasiado alta.

2.1.3 Materiales para almacenamiento de energía térmica

Los materiales utilizados en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica se muestran a continuación de acuerdo a la clasificación de (De Gracia y Cabeza, 2015), mencionado en la sección anterior. A continuación se presentan los materiales de interés para este trabajo. Ya que se centran los esfuerzos en el aporte científico para el campo de los sistemas de almacenamiento térmicos para plantas de potencia termosolar, los materiales a abordar son aquellos utilizados para almacenar calor sensible y calor latente.

2.1.3.1 Materiales de almacenamiento de calor sensible

Los materiales que almacenan energía durante el incremento o disminución de la temperatura del medio de almacenamiento, los materiales de almacenamiento de calor

sensible, son la tecnología más desarrollada actualmente y pueden ser materiales en fase sólida (Tabla 2-1) o líquida (Tabla 2-2).

Materiales en estado sólido

Algunas características comunes en los materiales sólidos para el almacenamiento de calor sensible son:

- Comúnmente son minerales de arena y roca, concretos, ladrillos refractarios y materiales con aleaciones de hierro.
- Rangos de temperaturas de trabajo de 200 - 1200°C.
- Excelentes conductividades térmicas: 1.0 – 7.0 W/m · K en minerales de arena y roca, concretos y ladrillos refractarios; y de 37 – 40 W/m · K para materiales con aleaciones de hierro.
- Presentan bajos costos. En el rango de 0.05 – 5.00 US \$/Kg.
- Bajas capacidades caloríficas. Desde 0.56 a 1.3 kJ/ kg · °C. Esta característica es una desventaja para este tipo de tecnologías de almacenamiento, ya que hace que el sistema de almacenamiento ocupe un área muy grande.

Tabla 2-1. Materiales de almacenamiento de calor sensible en estado sólido (Gil et al., 2010).

Materiales de almacenamiento	Temperaturas de operación (°C)	Densidad (kg/m ³)	Conductividad Térmica (W/m · K)	Calor específico (kJ/kg · °C)	Calor específico (kWh _t /m ³ · °C)	Costo por Kg (US\$/kg)	Costo por kWh _t (US\$/kWh _t)
Minerales de arena y roca	200-300	1700	1.0	1.30	0.61	0.15	4.2
Concreto reforzado	200-400	2200	1.5	0.85	0.52	0.05	1.0
Hierro fundido	200-400	7200	37.0	0.56	1.12	1.00	32.0
NaCl	200-500	2160	7.0	0.85	0.51	0.15	1.5
Acero fundido	200-700	7800	40.0	0.60	1.30	5.00	60.0
Ladrillos refractarios de Sílice	200-700	1820	1.5	1.00	0.51	1.00	7.0

Ladrillos refractarios de Magnesita	200-1200	3000	5.0	1.15	0.96	2.00	6.0
-------------------------------------	----------	------	-----	------	------	------	-----

Materiales en estado líquido

Los materiales de almacenamiento de calor sensible en estado líquido son utilizados como medio de almacenamiento y también como fluidos de transferencia térmica (HTF, por sus siglas en inglés) en las plantas de potencia termosolar. Sin embargo, para que un material pueda ser considerado adecuado debe cumplir con las siguientes características (Dehghani *et al.*, 2016):

- Bajo costo. El HTF representa gran parte del costo del sistema de almacenamiento. Por ejemplo, para una planta CSP con sistema de almacenamiento de dos tanques, el HTF representa el 49% del costo total (Figura 2.3).

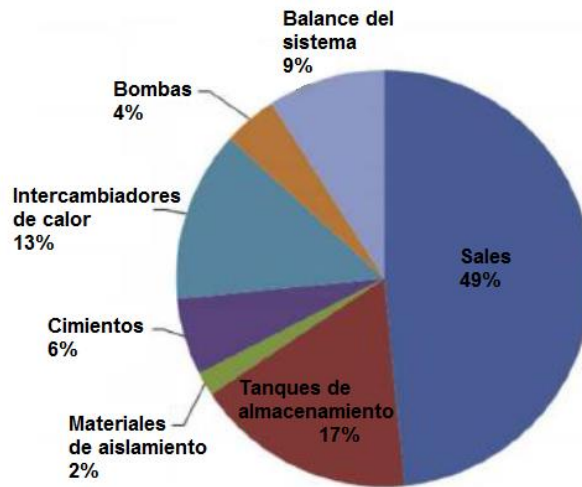


Figura 2.3. Distribución de costos de los componentes de un sistema de almacenamiento térmico de dos tanques para una planta CSP (IRENA, 2012).

- Bajo punto de fusión. Las altas temperaturas de operación garantizan una mejora en la eficiencia del ciclo Rankine de la planta. Por esta razón es importante que el HTF no tienda a congelarse a altas temperaturas. Si el fluido

tiene alto punto de fusión, la situación conlleva a costos extras de mantenimiento y de operación.

- Alto punto de ebullición. Una alta presión de vapor implica costos importantes en contenedores de presión. Por este motivo, es necesario que el fluido tenga baja presión de vapor y un alto punto de ebullición para que el sistema sea operable a temperaturas altas.
- Estabilidad química. El HTF debe ser químicamente estable a altas temperaturas y poco corrosivo con los materiales de los tanques y de las tuberías de transporte.
- Buenas propiedades termofísicas. Estas propiedades deben garantizar una transferencia de calor eficiente entre el colector solar y el fluido.

Por lo tanto, algunas características comunes que los materiales líquidos para almacenamiento de calor sensible presentan son:

- Comúnmente se incluyen aceites, sodio líquido y sales fundidas inorgánicas.
- Rangos de temperatura de operación en el rango de 120 – 850 °C.
- Los aceites térmicos presentan las conductividades térmicas más bajas, de 0.10 a 0.12 W/m · K. Las sales presentan buenas conductividades térmicas de entre 0.52 y 2.00 W/m · K. Por su parte, el sodio líquido tiene la más alta conductividad térmica de aproximadamente 71.0 W/m · K
- Bajos costos. De un rango aproximado de 0.3 – 5.00 US \$/kg.
- Presentan capacidades caloríficas más altas que los materiales sólidos. Estas están en un rango de 1.3 – 2.6 kJ/kg · °C.

Tabla 2-2 Materiales de almacenamiento de calor sensible en estado líquido (Gil et al., 2010).

Materiales de almacenamiento	Temperaturas de operación (°C)	Densidad (kg/m ³)	Conductividad Térmica (W/m · K)	Calor específico (kJ/kg · °C)	Calor específico (kWh _t /m ³ · °C)	Costo por Kg (US\$/kg)	Costo por kWh _t (US\$/kWh _t)
Sal Solar Hitec	220-600	1899	No disponible	1.5	0.79	0.93	10.7
Sal Solar HitecXL	120-500	1992	0.52	1.4	0.77	1.19	13.1
Aceite Mineral	200-300	770	0.12	2.6	0.56	0.30	4.2
Aceite Sintético	250-350	900	0.11	2.3	0.58	3.00	43.0
Aceite de Silicona	300-400	900	0.10	2.1	0.53	5.00	80.0

Capítulo 2. Almacenamiento de energía térmica

Sales de Nitrito	250-450	1825	0.57	1.5	0.76	1.00	12.0
Sodio Líquido	270-530	850	71.0	1.3	0.31	2.00	21.0
Sales de Nitrato	265-565	1870	0.52	1.6	0.83	0.50	3.7
Sales Carbonatadas	450-850	2100	2.0	1.8	1.05	2.40	11.0

Los sistemas que utilizan aceites generalmente trabajan a altas presiones, por lo que se requieren sistemas herméticos propensos a generar problemas de seguridad. Por otro lado, el sodio líquido, a pesar de tener una excelente conductividad térmica, tiene la desventaja de ser altamente inestable en reactividad química a altas temperaturas.

Las sales fundidas son consideradas la mejor opción para su aplicación en sistemas de potencia termosolar, debido a sus excelentes propiedades térmicas, permiten operar a la planta a temperaturas más altas (arriba de los 550°C) que las generadas con aceites sintéticos baja presión de vapor, su nula inflamabilidad y nula toxicidad.

Las sales fundidas con mayor popularidad son la llamada Sal Solar y la Sal comercial HitecXL. La primera es una sal binaria compuesta por 60% NaNO_3 y 40% KNO_3 , y funde a los 221°C y se mantiene líquida hasta los 288°C. Por otro lado, la Sal HitecXL es una sal ternaria compuesta de 48% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 7% NaNO_3 y 45% KNO_3 . El comportamiento de esta última se estudió en las plantas CSPs de PSA y Themis. La sal HitecXL es una mejora a la Sal Hitec, la cual se conforma por 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3 y 53% KNO y tiene una temperatura de fusión de 142°C (Gil *et al.*, 2010).

(Zhao y Wu, 2011) reportaron algunas mezclas de sales ternarias con temperaturas de fusión de hasta 76°C. Estas sales estuvieron compuestas por KNO_3 , LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y presentaron viscosidades más bajas que la de los aceites térmicos y de las y otras sales fundidas comerciales. (Wang *et al.*, 2013) también encontraron una sal eutéctica cuaternaria con una temperatura de fusión de 99°C. La gran ventaja de contar con sales con temperaturas de fusión menores a los 100°C, es que se reduce el gran riesgo que presenta la solidificación de las sales en el sistema de almacenamiento térmico.

2.1.3.2 Materiales de almacenamiento de calor latente

Los materiales de cambio de fase pueden almacenar o liberar una gran cantidad de calor a través de la restructuración de sus moléculas durante los procesos de cambio de estado termodinámico. Esto es, durante los procesos de fusión/solidificación o gasificación/licuefacción.

Estos materiales se diferencian de los materiales de almacenamiento de calor sensible porque poseen una mayor densidad de almacenamiento (Figura 2.4), debido a sus altas entalpías de transición de fase (generalmente de 100 a 200 veces más grande que la de los materiales de almacenamiento de calor sensible). Por otro lado, a diferencia de los sistemas de almacenamiento de calor sensible, que utilizan rangos de temperatura amplios para almacenar o liberar la energía térmica, el almacenamiento (o liberación) de calor latente se presenta de manera casi isotérmica debido a las condiciones de la transición de cambio de fase.

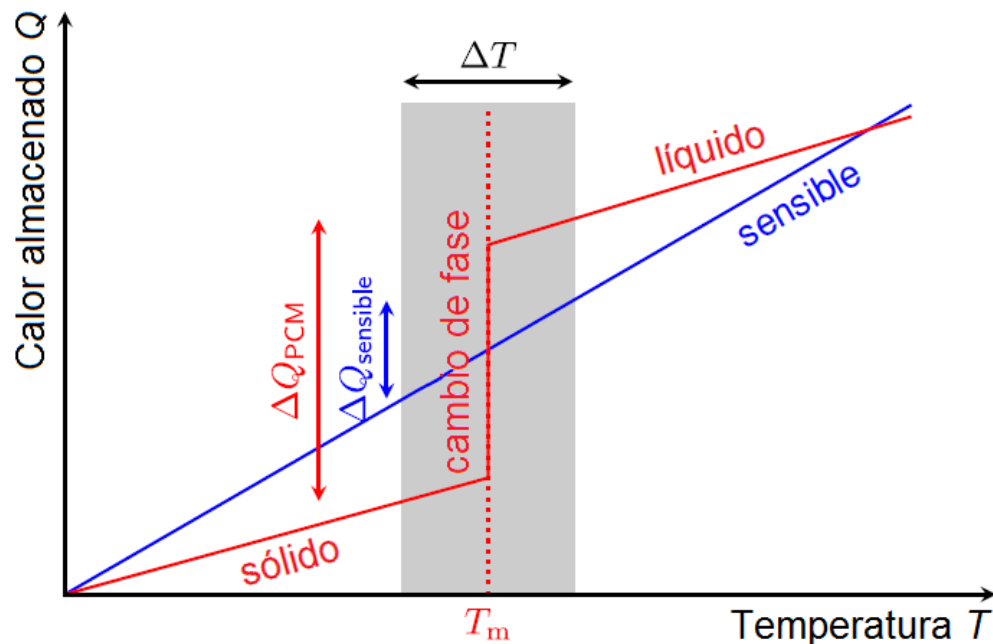


Figura 2.4. Comparación de densidad de almacenamiento ΔQ entre materiales de almacenamiento de calor sensible y materiales de almacenamiento de calor latente para un intervalo de temperaturas ΔT (Günther et al., 2009).

Estas ventajas han motivado al creciente desarrollo de sistemas de almacenamiento térmico que usen PCMs, sobre todo por la mejora potencial en la eficiencia energética, la cantidad de energía de almacenamiento y la liberación de energía térmica a

temperatura casi constante. Sin embargo, la mayoría de los PCMs tienen baja conductividad térmica y por consiguiente lentas razones de carga y descarga.

A manera de nota, es importante mencionar que los PCMs han llamado el interés tanto de la industria solar térmica de potencia, como de la industria de enfriamiento y refrigeración, sobre todo en las aplicaciones de enfriamiento de procesos, preservación de alimentos y sistemas de aire acondicionado en edificios (Delgado *et al.*, 2012). Los materiales PCMs usados en aplicaciones de aire acondicionado y refrigeración (almacenamiento en hielo), tienen temperaturas de fusión en el rango de -5 a 15°C . A estas temperaturas los PCMs son mejores que los materiales de almacenamiento de calor sensible (Sarbu y Sebarchievici, 2018).

Para que un material PCM pueda ser considerado adecuado en el diseño de sistemas de almacenamiento térmico, este debe cumplir con las siguientes características (Abhat, 1983):

- Excelentes propiedades térmicas. La temperatura de cambio de fase del material debe coincidir con las temperaturas de operación de enfriamiento y calentamiento, debe almacenarse la mayor cantidad de calor latente en el volumen mínimo posible, y debe existir una muy buena conductividad térmica en el proceso de carga y descarga.
- Excelentes propiedades físicas. Debe existir una estabilidad durante la transición de fase, el material debe tener una alta densidad energética para reducir el tamaño de los contenedores, además, se buscan mínimos cambios de volumen y baja presión de vapor durante el proceso de cambio de fase.
- Buenas propiedades cinéticas. Principalmente el material debe presentar nulo superenfriamiento, ya que el mismo interfiere en los procesos de carga y descarga.
- Buenas propiedades químicas. El material debe tener una buena estabilidad química que prevenga la rápida degradación, además de tener inflamabilidad y toxicidad nulas.
- En el aspecto económico, un material PCM que se pueda considerar adecuado debe ser de fácil acceso, abundante y de bajo costo.

Una clasificación general de los materiales de cambio de fase, o PCMs, se muestra en la figura 2.3 (Sharma *et al.*, 2009):

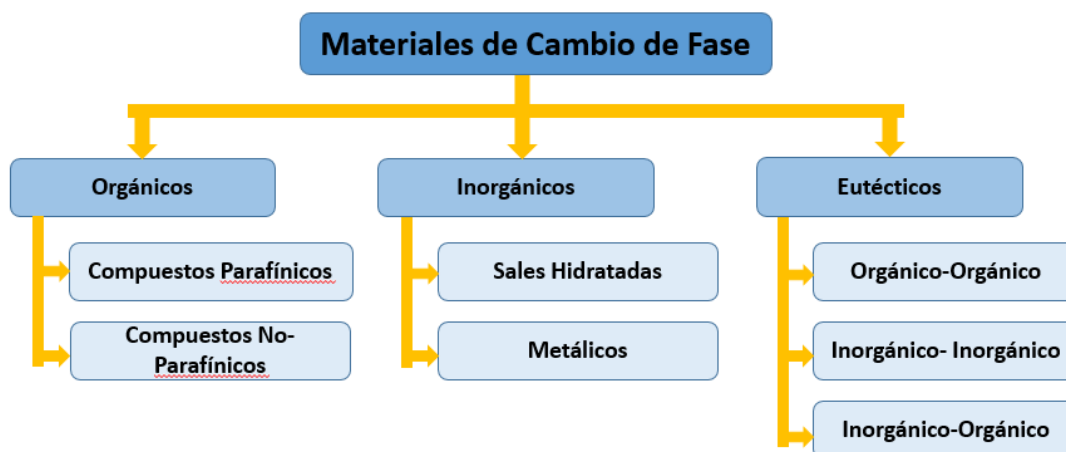


Figura 2.5. Clasificación de los Materiales de Cambio de Fase (Sharma et al., 2009).

Dentro de los materiales de almacenamiento de calor latente existentes, se identifican los orgánicos, inorgánicos y eutéticos. Estos materiales son considerados PCMs debido a que cumplen con requisitos térmicos como la temperatura y el calor latente de fusión. Sin embargo, a pesar de cumplir con estas propiedades, la gran mayoría no cumple con todos los requisitos mencionados anteriormente, por lo que no existe un material PCM ideal que pueda satisfacer todas las aplicaciones. Por esta razón, es necesario hacer un análisis a detalle de las propiedades específicas de cada tipo de material al momento de diseñar un sistema de almacenamiento térmico de calor latente.

Materiales de cambio de fase orgánicos

Los PCMs orgánicos poseen tres características distintivas: Un derretimiento congruente, lo cual significa que el material se puede derretir y congelar múltiples veces sin presentar una segregación de fase y una degradación consecuente de su calor latente de fusión; una auto nucleación, que implica que el material pasa a su estado sólido con poco o nulo superenfriamiento; y no son corrosivos. Los materiales orgánicos pueden ser compuestos parafínicos y no parafínicos.

- **Compuestos parafínicos.** Químicamente hablando, las parafinas están conformadas de una mezcla de alcanos en su mayoría de cadena lineal del tipo alcanos $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-CH}_3$. La cristalización de la cadena $\text{(CH}_2\text{)-}$ libera una gran cantidad de calor latente. Estos compuestos tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente. Además, se encuentran disponibles a diferentes rangos

Capítulo 2. Almacenamiento de energía térmica

de temperatura, tienen un calor de fusión razonablemente alto y no presentan superenfriamiento al pasar al estado sólido (Abhat, 1983). Por debajo de los 500°C, estos materiales son estables e inertes, presentan mínimos cambios de volumen al fundirse y tienen baja presión de vapor en su fase líquida. En la tabla 2-3 se presentan las propiedades físicas de algunos compuestos parafínicos.

Tabla 2-3 Propiedades físicas de algunos compuestos parafínicos (Sharma et al., 2009).

Parafinas (No. de átomos de carbono)	Punto de fusión (°C)	Calor latente de Fusión (kJ/kg)	Grupo ^a
14	5.5	228	I
15	10	205	II
16	16.7	237.1	I
17	21.7	213	II
18	28	244	I
19	32	222	II
20	36.7	246	I
21	40.2	200	II
22	44	249	II
23	47.5	232	II
24	50.6	255	II
25	49.4	238	II
26	56.3	256	II
27	58.8	236	II
28	61.6	253	II
29	63.4	240	II
30	65.4	251	II
31	68	242	II
32	69.5	170	II
33	73.9	268	II

34	75.9	269	II
----	------	-----	----

^a Grupo I: Más prometedor; Grupo II: Prometedor; Grupo III: Menos prometedor; - : Datos insuficientes.

A pesar de las ventajas mencionadas, los compuestos parafínicos cuentan con algunas características indeseadas para su implementación en un TES:

- Poca conductividad térmica.
 - No compatibles con contenedores de plástico.
 - Inflamabilidad moderada.
-
- Compuestos no-parafínicos. Estos compuestos son más numerosos y poseen características muy variables con respecto a los compuestos parafínicos. Dentro de estos materiales se pueden identificar a los ésteres, ácidos grasos, alcoholes y glicoles. (Abhat, 1983) se enfoca en el grupo de ácidos grasos ya que los otros materiales orgánicos no parafínicos presentan propiedades similares.

Las características más importantes de estos materiales son las siguientes:

- Alto calor de fusión.
- Inflamabilidad.
- Baja conductividad térmica.
- Bajos puntos de inflamabilidad.
- Nivel de toxicidad variable.
- Inestabilidad a altas temperaturas.

Los ácidos grasos son compuestos orgánicos calificados como buenos PCMs y están dados por la fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n} \cdot \text{COOH}$. Estos presentan, al igual que los compuestos parafínicos, altos valores de calores de fusión, derretimientos y congelamientos reproducibles sin superenfriamiento. Sin embargo, son hasta 2.5 veces más caros que los compuestos parafínicos y suavemente corrosivos. La tabla 2-4 muestra algunos compuestos ácidos grasos más representativos.

Tabla 2-4 Punto de fusión y calor latente de fusión de ácidos grasos (Sharma et al., 2009).

Material	Fórmula	Punto de fusión (°C)	Calor latente (kJ/kg)	Grupo ^a
Ácido Acético	CH ₃ COOH	16.7	184	I
Polietilenglicol 600	H(OC ₂ H ₂) _N · OH	20-25	146	I
Ácido Capric	CH ₃ (CH ₂) ₈ · COOH	36	152	-
Ácido Elaidico	C ₈ H ₇ C ₉ H ₁₆ · COOH	47	218	I
Ácido Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ · COOH	49	178	II
Ácido Pentadecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ · COOH	52.5	178	-
Triestearina	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃ C ₃ H ₅	56	191	I
Ácido Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ · COOH	58	199	I
Ácido Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ · COOH	55	163	I
Ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ · COOH	69.4	199	I
Acetamida	CH ₃ CONH ₂	81	241	I
Metilfumarato	(CHCO ₂ NH ₃) ₂	102	242	I

^a Grupo I: Más prometedor; Grupo II: Prometedor; Grupo III: Menos prometedor; - : Datos insuficientes.

Materiales de cambio de fase inorgánicos.

Los PCMs inorgánicos se clasifican en sales hidratadas y en compuestos metálicos. Este tipo de materiales no presentan un superenfriamiento apreciable y no existe degradación de su calor de fusión en los ciclos de congelamiento/derretimiento.

- Sales hidratadas. Este tipo de sales pueden entenderse como una aleación de sales inorgánicas con agua, formando una estructura sólida cristalina de forma AB · nH₂O. Las sales hidratadas son el grupo más importante de los materiales de cambio de fase y las más representativas se pueden apreciar en la tabla 2-5. Sus propiedades más destacadas son las siguientes:
 - Alto calor latente de fusión por unidad de volumen.
 - Alta conductividad térmica (aproximadamente el doble de los compuestos parafínicos).
 - Cambios mínimos de volumen al fundirse.

- No son muy corrosivas.
- Compatibles con recipientes de plástico.
- Ligeramente tóxicas.
- La mayoría son económicas.

Por otro lado, algunas desventajas que las sales hidratadas presentan son:

- Es común que no exista un derretimiento congruente, esto sucede cuando el agua de cristalización liberada no es suficiente para disolver la fase sólida por completo. Como consecuencia de esta diferencia en densidades, el hidrato inferior (o sal anhidra) se sedimenta al fondo del contenedor.
- La mayoría de estas sales no presentan una buena nucleación, por lo que experimentan superenfriamiento de la fase líquida antes de realizar la transición a fase sólida.
- Las condiciones mencionadas generan un ciclo de derretimiento-congelamiento irreversible.

Tabla 2-5 Punto de fusión y calor latente de fusión de sales hidratadas (Sharma et al., 2009).

Material	Punto de fusión (°C)	Calor latente (kJ/kg)	Grupo ^a
$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	14	109	II
$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	21	105	II
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	25.5	148	II
$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	27	105	II
$CaCl_2 \cdot 12H_2O$	29.8	174	I
$LiNO_3 \cdot 2H_2O$	30	296	I
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	30	189	I
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	32	267	II
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32.4	241	II
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	33	173	I
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	34	138	II
$LiBr_2 \cdot 2H_2O$	34	124	I

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36.1	134	III
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37	223	I
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37.1	115	II
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40	279	II
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40.7	170	I
$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	162	III
$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42	133	III
$\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42	162	III
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45	145	II
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45	110	III
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47	142	II
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47	153	I
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47	155	I
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48	168	II
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	48	99	II
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48.5	210	II
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48.5	202	II
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	51	104	I
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55	68	III
$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56	90	I
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57	169	II
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58	151	II
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58	178	II
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58	265	II
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60.5	126	-
$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	61	181	I
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	64.3	273	I

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	65	190	-
$\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70	150	II
$\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	72	155	I
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	78	265	II
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	89.9	167	II
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	91	184	II
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	117	167	I

^a Grupo I: Más prometedor; Grupo II: Prometedor; Grupo III: Menos prometedor; - : Datos insuficientes.

- Compuestos metálicos. En este tipo de compuestos se encuentran los metales de bajo punto de fusión y los eutécticos metálicos. Los compuestos metálicos aún forman parte de una tecnología reciente y aún presentan problemas técnicos en su implementación, por ejemplo, penalizaciones de peso adicionales. Sin embargo, son buenos candidatos debido a su alto calor de fusión por unidad de volumen y a su alta conductividad térmica. Por lo tanto, nombrando algunas características de estos materiales, estos presentan:
 - Bajo calor de fusión por unidad de peso.
 - Alto calor de fusión por unidad de volumen.
 - Alta conductividad térmica
 - Bajo calor específico.
 - Relativamente, baja presión de vapor.

En la tabla 2-6 se presenta una lista de algunos compuestos metálicos candidatos a PCMs:

Tabla 2-6 Punto de fusión y calor latente de fusión de compuestos metálicos (Sharma et al., 2009).

Material	Punto de fusión (°C)	Calor latente (kJ/kg)	Grupo ^a
Galio-galio	29.8	-	-
Antimonio eutéctico			
Galio	30	80.3	I
Cerrolow eutéctico	58	90.9	-

Bi-Cd-In eutéctico	61	25	-
Cerrobend eutéctico	70	32.6	I
Bi-Pb-In eutéctico	70	29	-
Bi-In eutéctico	72	25	-
Bi-Pb-Sn eutéctico	96	-	-
Bi-Pb eutéctico	125	-	-

^a Grupo I: Más prometedor; Grupo II: Prometedor; Grupo III: Menos prometedor; - : Datos insuficientes.

Materiales de cambio de fase eutécticos

Los materiales eutécticos están conformados por una combinación de dos o más materiales con puntos de fusión y congelamiento bajos y similares (o congruentes). La mezcla de compuestos generalmente no presenta una segregación en su transición de fase y tienen alta conductividad térmica.

La variación del porcentaje de cada componente en la mezcla resulta en diferentes puntos de fusión del compuesto eutéctico final. Esta versatilidad hace de los materiales eutécticos un tipo de PCM prometedor. Por otro lado, algunos inconvenientes de los mismos es que tienen capacidades caloríficas y calores latentes de fusión bajos (Su *et al.*, 2015). Algunos materiales eutécticos orgánicos e inorgánicos se presentan en la tabla 2-7.

Tabla 2-7 Punto de fusión y calor latente de fusión de materiales eutécticos orgánicos e inorgánicos (Sharma et al., 2009).

Material	Composición (% de masa)	Punto de fusión (°C)	Calor latente (kJ/kg)	Grupo ^a
CaCl ₂ · 6H ₂ O + CaBr ₂ · 6H ₂ O	45+55	14.7	140	-
Trietiloletano + agua + urea	38.5+31.5+30	13.4	160	I
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ + C ₁₀ H ₂₀ O ₂	34+66	24	147.7	-
CaCl ₂ + MgCl ₂ · 6H ₂ O	50+50	25	95	II
CH ₃ CONH ₂ + NH ₂ CONH ₂	50+50	27	163	II

Trietiloletano + urea	62.5+37.5	29.8	218	I
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O + Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	47+53	30	136	-
CH ₃ COONa · 3H ₂ O + NH ₂ CONH ₂	40+60	30	200.5	I
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ NO ₃	53+47	46	95	II
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + NH ₄ NO ₃	61.5+38.5	52	125.5	I
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + MgCl ₂ · 6H ₂ O	58.7+41.3	59	132.2	I
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + MgCl ₂ · 6H ₂ O	50+50	59.1	144	-
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	53+47	61	148	-
CH ₃ CONH ₂ + C ₁₇ H ₃₅ COOH	50+50	65	218	-
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + MgBr ₂ · 6H ₂ O	59+41	66	168	I
Naftalina + Ácido Benzoico	67.1+32.9	67	123.4	-
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ Br	66.6+33.4	76	151	II
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	25+65+10	80.5	113	-
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	26.4+58.7+14.9	81.5	116	-
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	27+68+5	81.6	108	-

^a Grupo I: Más prometedor; Grupo II: Prometedor; Grupo III: Menos prometedor; - : Datos insuficientes.

2.2 Técnicas de caracterización de propiedades térmicas de materiales para TES

La Agencia Internacional de Energía (IEA), con motivo del acuerdo para la implementación de la conservación de energía a través de su almacenamiento (ECES-IA), ha promovido el desarrollo y la investigación de nuevos materiales de cambio de fase para el almacenamiento de energía térmica, así como las técnicas de caracterización de sus propiedades físicas. Ejemplo de ello son las reuniones especializadas Annex 10, 14, 17 y 20, y las conferencias Futurestock, Eurostock y Eurosun, de las cuales han surgido diversas publicaciones científicas. También se han definido estándares de control de calidad en la industria de los PCM, en donde destacan los de la Asociación de Calidad para PCM del Comité del Reich Alemán para términos y condiciones de venta, RAL (RAL, 2009).

Los estándares de control de calidad especifican que para la definición completa de un material de cambio de fase se deben cumplir los siguientes parámetros físicos (Moreno-Álvarez, 2012):

- Calores específicos de cada fase (sólida y líquida).
- Conductividades térmicas de cada fase (sólida y líquida).
- Temperatura o intervalo de temperaturas del cambio de fase.
- Temperatura de subenfriamiento.
- Calor latente de transformación.
- Curva de entalpía en función de la temperatura del material durante el proceso de transición de fase.

El uso de técnicas de medición que permitan determinar estos parámetros termofísicos es necesario. Además, estos deben cumplir con las normas de precisión establecidas (RAL, 2009). La RAL recomienda el uso de 5 métodos para determinar estos parámetros: hf-DSC (heat flux DSC), m-DSC (Temperature modulated DSC), CALVET-DSC, Calorimetría de capa triple y el método T-History. Los primeros tres se basan en la calorimetría diferencial de barrido (que se verá más adelante en 2.2.1). La calorimetría de capa triple consiste en una preparación de diferentes muestras en una película de aluminio con propiedades calibradas para analizarse en una cámara comercial. Finalmente el método T-History (abordado con más detalle en 2.2.2) es un procedimiento de obtención de parámetros térmicos mediante la comparación de curvas de Temperatura contra tiempo (T vs t) entre el PCM que se desea analizar y un material de referencia, cuando ambos son sometidos a un mismo ambiente térmico.

2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido o DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) es el método estándar (por el hecho de existir dispositivos comerciales) para obtener las propiedades de un material y evaluar su cambio de fase. La técnica se basa en la detección de diferencias en las respuestas térmicas que muestran un material de referencia y una muestra de algún material bajo estudio, cuando simultáneamente son sometidos a cambios controlados de temperatura. El registro de la diferencia de flujo de calor (energía absorbida/liberada) permite obtener las curvas $C_p(T)$ de los materiales analizados y para detectar y cuantificar algunos otros efectos térmicos.

El dispositivo DSC de flujo de calor (hf-DSC) (forma más común de la técnica) consiste en un horno en donde está integrado un sensor destinado a sostener a la muestra y a la referencia (Figura 2.6a). Las áreas del sensor están conectadas a termopares o son parte del termopar. Esto permite registrar la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (señal DSC) y la temperatura absoluta de la muestra o de la referencia (NETZSCH, 2018).

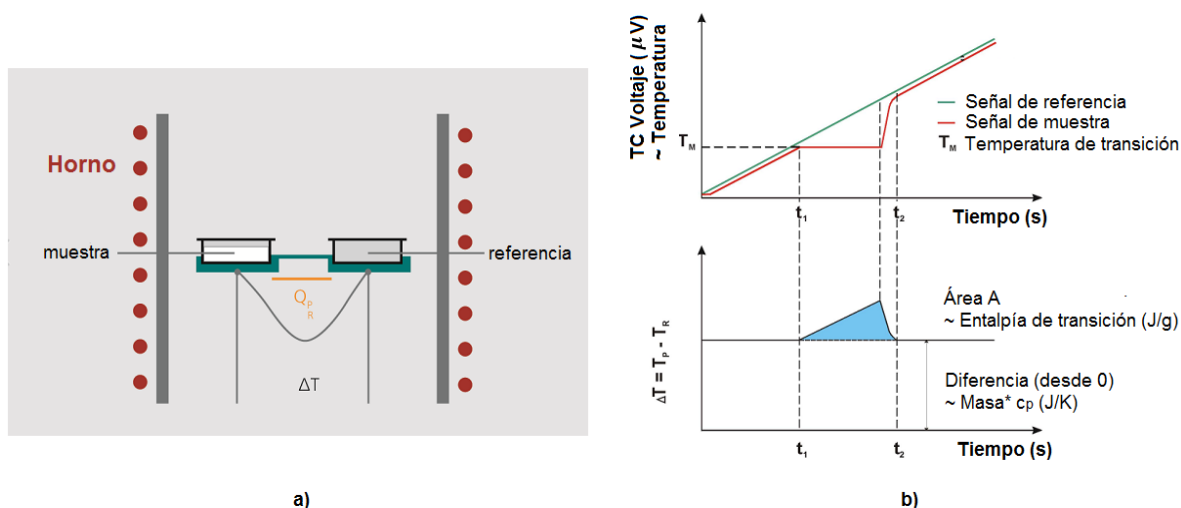


Figura 2.6. Principio operativo del DSC (NETZSCH, 2018).

El lado de referencia (el crisol vacío) se calienta más rápido durante la rampa de calentamiento que el lado de la muestra, como consecuencia de su capacidad calorífica. Es decir, la temperatura de referencia (T_R , verde) aumenta ligeramente más rápido que la temperatura de la muestra (T_P , rojo) (Figura 2.6b). Como se puede ver en la misma, ambas curvas de calentamiento tienen un comportamiento paralelo, hasta que ocurre una transición de fase (fusión) en la muestra en t_1 . La temperatura de la muestra no cambia durante la transición de fase, sin embargo, la temperatura correspondiente a la referencia continúa aumentando linealmente. Una vez que se completa la fusión en el lado de la muestra, las curvas de temperatura de ambos crisoles son nuevamente paralelas y tienen un comportamiento lineal en t_2 . En la figura 2.6b también se puede observar la señal diferencial (ΔT) de ambas curvas de temperatura. Justo en el medio de la curva, el cálculo de las diferencias genera un pico (triángulo azul) que representa el proceso de fusión endotérmico. El área azul generada se correlaciona con la entalpía en la transición (J/g).

El modo dinámico es la forma de operación más común del hf-DSC, y consta de mediciones con tasas de enfriamiento o calentamiento constantes. Las rampas típicas para medir calor específico son de 2 K/min hasta 10 K/min y los tamaños de las muestras comúnmente se encuentran en el entre los 10 μL y los 50 μL (Günther *et al.*, 2009). (Dehghani *et al.*, 2016) realizaron campañas experimentales mediante hf-DSC para la caracterización térmica de sales fundidas en aplicaciones solares térmicas. En la experimentación determinaron que la cantidad adecuada de masa de muestra de sal para el análisis fue de 15 a 20 mg, valores de masa fuera de este rango producen señales ruidosas e imprecisas en los resultados. En la figura 2.7 se puede observar un arreglo completo para realizar calorimetría por hf-DSC. El quipo principal es un Analizador Térmico Simultáneo (STA, por sus siglas en inglés) modelo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. El STA realiza una calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un Análisis Termogravimétrico (TGA), y es utilizado para la caracterización de sales fundidas para aplicaciones solares en el Departamento de Ingeniería Mecánica y Aeroespacial de la Universidad de Arizona.

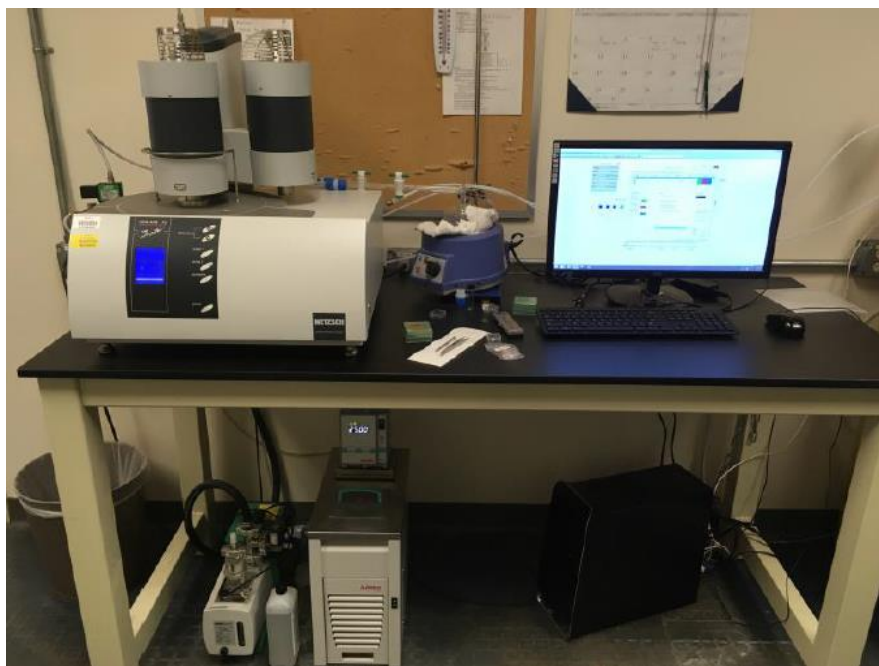


Figura 2.7. Arreglo completo de calorimetría por hf-DSC. (Fotografía tomada en el Laboratorio de Energía y Celdas de Combustible de la Universidad de Arizona).

(Günther *et al.*, 2009) hallaron que los resultados obtenidos por el hf-DSC varían considerablemente si se realizan cambios en la configuración de la medición, principalmente al incrementar el tamaño de la muestra y la velocidad de calentamiento (Figura 2.8). Este desfase en la temperatura de fusión (el pico de la curva de calor específico) se debe principalmente por un incremento en el gradiente térmico de la muestra.

Ahondando un poco más en el fenómeno térmico al interior del dispositivo DSC, se sabe que al iniciar un proceso de calentamiento en el horno, el calor entra a la muestra desde el exterior del crisol y es absorbido por la muestra a través de un fenómeno conductivo. Ya que se suministra calor de manera constante, se crea un gradiente al interior de la muestra que incrementa al aumentar la velocidad de calentamiento o la masa de la muestra. Sin embargo, ya que el sensor solo registra la temperatura en la superficie de la muestra (y estrictamente, la temperatura en la superficie del crisol), la temperatura se sobreestima en el proceso. Es por eso que la medición registra un crecimiento en el pico de fusión a medida que aumenta el gradiente térmico, al incrementar la velocidad de la rampa de calentamiento o el tamaño de la muestra.

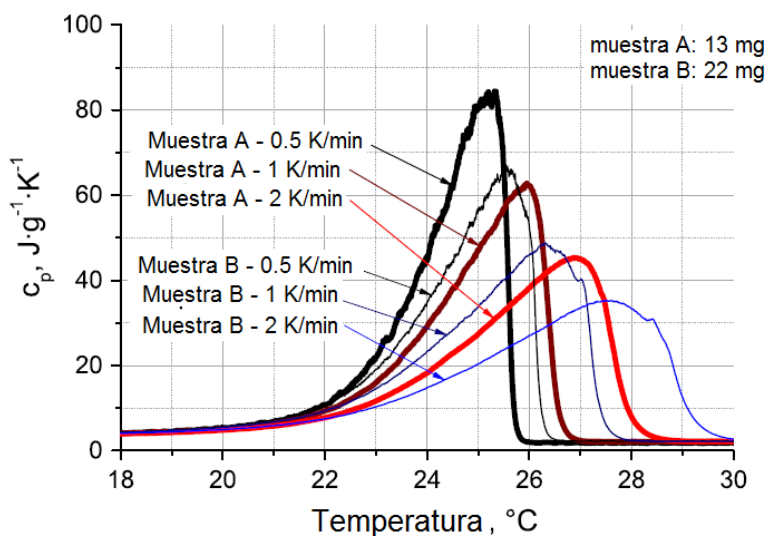


Figura 2.8. Diferencias en la lectura del calor específico al utilizar diferentes rampas de calentamiento y tamaños de muestra (Günther *et al.*, 2009).

Este comportamiento resulta más problemático si se desean caracterizar las propiedades térmicas de materiales de cambio de fase, ya que la mayoría de ellos presentan baja conductividad térmica y a su vez absorben gran cantidad de calor por unidad de volumen. Estas propiedades generan mayores gradientes térmicos al interior de la muestra, comparado con otros tipos materiales.

Una manera de corregir estos inconvenientes es mediante el método de *escalones isotérmicos* (Günther *et al.*, 2009). Este modo de operar el DSC consiste en calentar la muestra escalonadamente en intervalos de temperatura determinados. En cada escalón se lleva al crisol de la muestra y al de la referencia a una determinada temperatura hasta que alcanzan estabilidad térmica, es decir, hasta que no existe un gradiente de temperatura entre ambos crisoles. Con este arreglo, se reduce la incertidumbre de la temperatura, ya que ésta se limita al tamaño del escalón. Sin embargo, sigue siendo inadecuado para el análisis de PCMs debido a que estos presentan subenfriamiento si el tamaño de la muestra es pequeña. Por ende, el subenfriamiento que se presente en el análisis no será representativo en el material en su aplicación real. Además, cuando la muestra a analizar es heterogénea, el tamaño máximo de la muestra en el DSC (entre 10 y 50 μL) tampoco asegura que la composición de la misma sea igual en el volumen de su aplicación real. Por lo tanto, es necesario el uso de muestras más grandes para lograr una mejor representatividad.

Existen otras técnicas de medición utilizando un dispositivo DSC y que la RAL considera recomendables para la caracterización de materiales, estos son la Calorimetría Diferencial de Barrido de temperatura modulada (m-DSC) y el DSC tipo Calvet. El primero es una extensión del DSC en la cual se aplica una rampa de temperatura de onda sinusoidal, los datos resultantes posteriormente son tratados numéricamente para una mejor calidad de la información (Coleman y Craig, 1996). Sin embargo, el m-DSC utiliza el dispositivo DSC original, por lo que no se corrigen los principales problemas de la técnica para la caracterización de materiales PCM. El segundo método, el DSC tipo Calvet, es una variante al DSC que permite trabajar con muestras mucho más grandes y mediante una medición de temperatura 3D de mayor precisión. Las desventajas de este tipo de calorímetros es su alto precio, su rango limitado de temperaturas y tiempos de medición demasiado largos, por lo que se limita aún más su uso para cierto tipo de análisis de materiales (Schick, 2009).

Resulta claro que, a pesar de que la calorimetría DSC es la técnica más madura en la actualidad, existen múltiples desventajas en su aplicación para la caracterización térmica de materiales utilizados en sistemas de almacenamiento térmico, particularmente en PCM. La falta de representatividad en la composición de los materiales estudiados (muchos de ellos mezclas complejas de distintos compuestos) debido al reducido tamaño de las muestras utilizadas, y el efecto que la rapidez de la rampa de calentamiento/enfriamiento de la medición tiene sobre los valores medidos generan incertidumbre en los valores de la temperatura registrados. Además, el uso de este método necesita de técnicos especializados y una inversión alta en la compra del equipo DSC y de también de su mantenimiento. El método T History surgió como una alternativa a superar los inconvenientes que presenta la calorimetría por DSC.

2.2.2 Método T-History

El método T-History (o método de historia de temperatura o historia térmica) fue propuesto por Yinping en 1999 (Zhang *et al.*, 1999) para abordar las limitaciones de la técnica de calorimetría por DSC. Este método se basa en comparar las temperaturas de una muestra de PCM y otra de un material de referencia (usualmente agua) durante un proceso de enfriamiento/calentamiento transiente, mientras el sistema evoluciona en el tiempo hacia el equilibrio térmico con un ambiente común que se encuentra a una temperatura constante. Durante este proceso se presenta un cambio de fase solamente en el material analizado y no en el material de referencia. En este análisis se obtiene el punto de fusión, el calor de fusión, el grado de subenfriamiento, la conductividad térmica y el calor específico del material de análisis (Solé *et al.*, 2013).

La técnica experimental básica se puede apreciar en la figura 2.9 (Moreno-Álvarez, 2012). En el arreglo, las muestras del material a caracterizar y del material de referencia (p. ej. agua) se colocan en recipientes idealmente idénticos y se someten al mismo ambiente térmico. La geometría idéntica de los recipientes asegura una misma transferencia de calor con el ambiente. Un cambio en la temperatura del ambiente lleva a ambas muestras desde el equilibrio hacia una temperatura de equilibrio final, en donde el material a analizar cambia de fase mientras que el material de referencia permanece en su fase inicial. En este proceso se registra la temperatura de cada muestra y del ambiente para obtener curvas T vs t . La comparación de éstas permite calcular los parámetros termofísicos del material de análisis a partir de aquellos conocidos del

material de referencia. La técnica T-History, desde un nuevo enfoque propuesto por Moreno-Álvarez (2012), denominada dT-History, se describe a detalle en el capítulo 3.

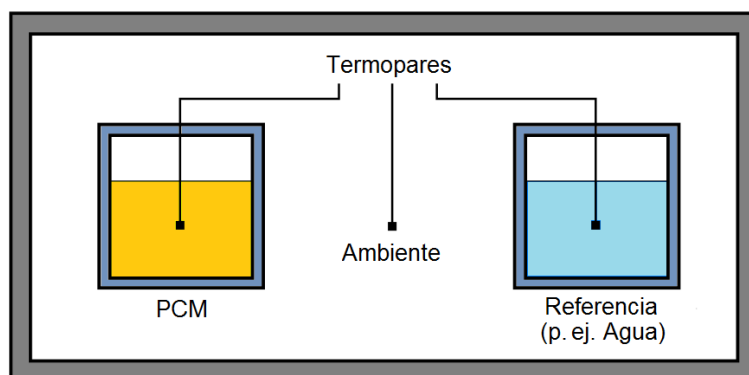


Figura 2.9. Arreglo experimental general del método T-History (Moreno-Álvarez, 2012).

Ventajas del método T-History

Las principales ventajas de la técnica T-History son:

- Debido a la flexibilidad en el tamaño de la muestra a utilizar (lo cual permite tener una mayor representatividad de la misma), la técnica puede ser utilizada para estudiar PCMs inorgánicos, orgánicos, encapsulados y compuestos.
- Es posible analizar materiales de almacenamiento de calor latente, de calor sensible y de calor químico.
- Las rampas de calentamiento y enfriamiento y los rangos de temperatura típicos de un experimento T-History son lo suficientemente grandes como para adecuarse al estudio de PCMs destinados a cualquier aplicación.
- Permite caracterizar muestras de materiales en tiempos menores y sin las complicaciones técnicas en el uso del equipo y la preparación de la muestra a caracterizar que se presentan en otras técnicas calorimétricas, como el DSC. Esto sin comprometer la competitividad de los resultados obtenidos.
- La instrumentación y la configuración de un arreglo T-History debe ser de fácil montaje y de costos competitivos con los sistemas calorimétricos comerciales.
- Permite estudiar también algunas propiedades como el subenfriamiento, histéresis y rangos de temperatura de cambio de fase.
- El procedimiento de la técnica puede no necesitar de capacitación especializada para su adecuada utilización.

- La técnica puede ser más versátil en cuanto al rango de temperaturas posibles.

Por otro lado, una desventaja de este método es que hasta ahora no hay ningún instrumento comercial disponible para emplearlo como un sistema de caracterización estándar. Cada instalación T-History se monta individualmente, y la evaluación de los datos también depende de la técnica matemática específica que se elija para efectuar la calorimetría. (Lázaro *et al.*, 2006).

La técnica calorimétrica empleada en esta tesis, el método dT-History, es una reciente propuesta de mejora de Moreno-Álvarez (por publicarse) a los estudios previos realizados sobre la técnica T-History, propuesta por (Zhang *et al.*, 1999). Los arreglos experimentales y estudios más representativos dentro del estado del arte de la misma se presentan a continuación.

2.2.3 Arreglos experimentales T-History

Método de Zhang

El equipo de trabajo de Zhang fue el primero en proponer de manera oficial la técnica de calorimetría T-History para el estudio de materiales de cambio de fase en el año de 1999 (Zhang *et al.*, 1999). Esta fue una propuesta para calcular el calor latente en la transición líquido-sólido y los calores específicos de cada fase, por medio de curvas de Temperatura contra tiempo obtenidas en su particular arreglo experimental. El arreglo experimental original se puede apreciar en la figura 2.10.

En este arreglo se posicionaron múltiples tubos de ensayo con muestras de PCMs diferentes y un tubo de ensayo con agua como material de referencia. Ellos colocaban primero todos los tubos en un recipiente con agua a temperatura superior a los puntos de fusión de los PCMs. Posteriormente, se retiraban de ese recipiente o baño para colocarlos en otro con agua a temperatura ambiente. De esta manera pudieron observar los cambios de fase de los PCMs al interior los tubos de ensayo, a la par de obtener sus curvas $T-t$ (Solé *et al.*, 2013).

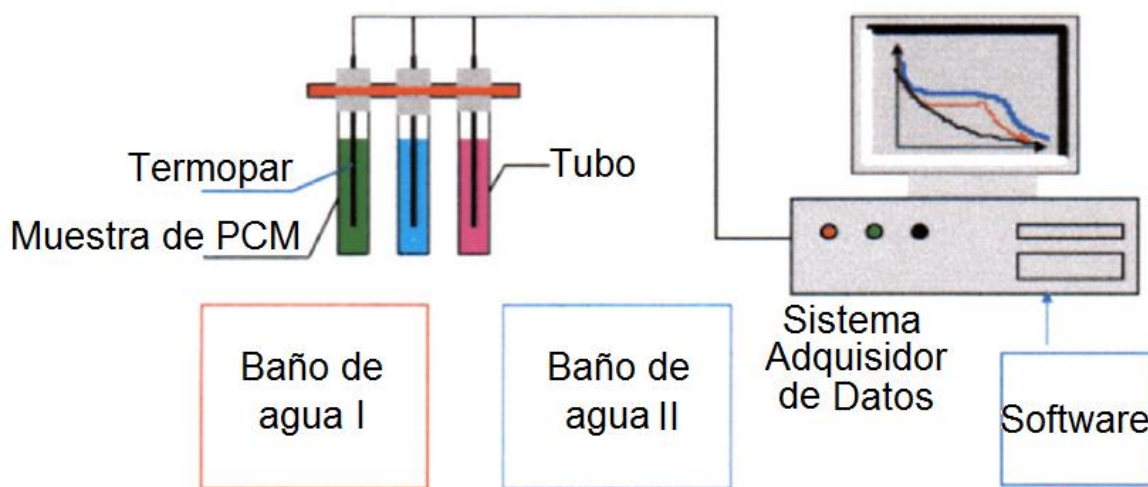


Figura 2.10. Arreglo experimental original propuesto por Zhang et al. (1999).

Una gran desventaja del arreglo original era el procedimiento de colocar los tubos en cada baño de agua, ya que al no ser un sistema cerrado, la transferencia de calor por convección en el proceso de retirar las muestras de un baño y colocarlas en el otro, hace más compleja la descripción completa del fenómeno de interés. Además, no se proporciona información de las dimensiones de los baños de agua, la interacción de los mismos con los múltiples tubos de ensayo posicionados en su interior, ni de los parámetros de medición de temperatura implementados. Es importante señalar que el método de determinación de exactitud de su modelo es contradictoria, ya que comparan los valores obtenidos tomando como referencia resultados reportados en la literatura para técnicas como la DSC (siendo los inconvenientes en la medición de PCMs de la calorimetría por DSC, la razón por la que surgió el método T-History) (Moreno-Álvarez, 2012).

Método de Marín

Marín *et al.* (2003) propusieron una simplificación al arreglo experimental implementado por Zhang et al. (1999). En el nuevo arreglo consideraron tan solo dos tubos idénticos, un tubo con una muestra PCM y el otro con el material de referencia (en este caso se utilizó agua destilada). Los tubos se colocaron en una cámara aislada de aire estático, resolviendo de esta manera, las desventajas del arreglo experimental original del grupo de Zhang. Este nuevo arreglo, presentado en la figura 11, simplificó

la termodinámica del sistema. Por otro lado, los autores mencionan que se omitieron algunas consideraciones, como el problema de la convección libre, la imprecisión de los termopares utilizados y los fenómenos de transporte de masa y convección dentro de los tubos de ambas muestras.

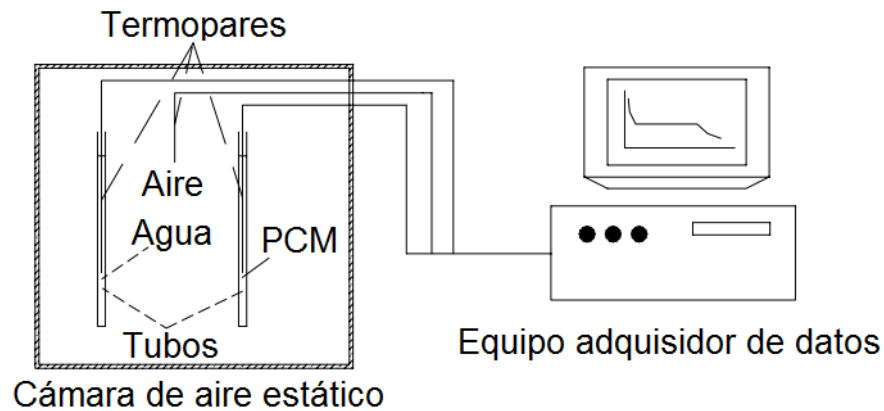


Figura 2.11. Arreglo experimental propuesto por Marín et al. (1999).

Estos puntos se abordaron en un trabajo posterior (Marín *et al.*, 2005), en el cual se colocaron los tubos de las muestras en posición horizontal para disminuir los efectos convectivos generados por la gravedad del sólido en el líquido. Además, utilizaron esta vez termopares Pt-100 para una mayor precisión. Estos resultados mejoraron en un 15% la exactitud de sus mediciones previas. Los efectos de radiación también fueron analizados en este arreglo, forrando los tubos experimentales con una capa de aluminio. Sin embargo, la diferencia en los resultados no fue muy representativa, por lo que estos efectos se descartaron del modelo.

De igual manera en este arreglo experimental no se toma en cuenta la participación del tubo experimental en el modelo del sistema. También, el análisis de exactitud fue estimado comparándose con resultados obtenidos con técnicas como la calorimetría por DSC y no mediante un análisis de la propia técnica. Misma situación que se presentó en el arreglo experimental original de Zhang et al. (1999) (Moreno-Álvarez, 2012).

Método de Peck

El método implementado por Peck et al. (2006) se basa principalmente en el posicionamiento horizontal de los tubos de ensayo con las muestras en un sistema aislado, como el propuesto por el equipo de trabajo de Marín (Figura 2.12). La novedad del arreglo es la implementación de un tubo para el control del volumen, que disminuye la convección interna de la muestra y permite estimar el área efectiva de convección.

Sin embargo, este arreglo experimental contempla los mismos problemas presentes en los arreglos anteriores, principalmente en el método para determinar exactitud mediante la comparación de los resultados de las mediciones de este arreglo con los de otros métodos calorimétricos de referencia, como el DSC. Además, el paso de aire en el uso del dispositivo de control de volumen modifica las condiciones originales de la muestra y por lo tanto no se puede lograr una repetibilidad en la medición

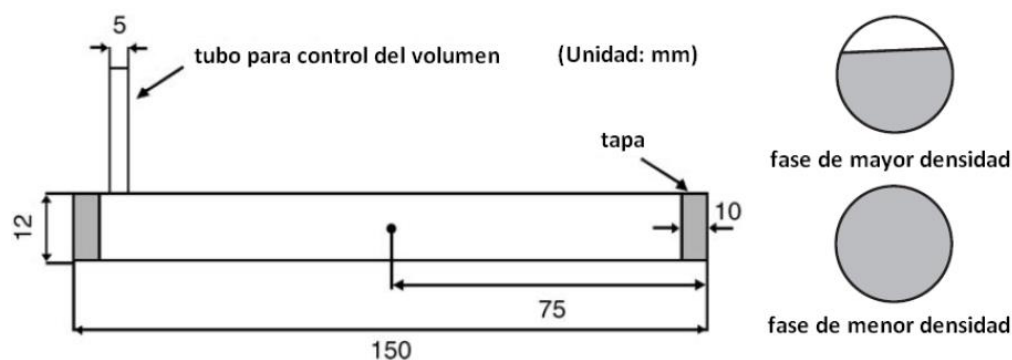


Figura 2.12. Arreglo experimental propuesto por Peck et al. (2006).

Método de Günther-Hiebler

Este método fue diseñado por Günther (2004) y por Lázaro *et al.* (2006) para la ZAE-Bayern en Alemania y posteriormente fue revisado por Hiebler (2007). El arreglo consistió en una cámara de aire aislada, cuya temperatura es controlada mediante un controlador PID conectado a un baño termostático que calienta o enfría el aire al interior, en un rango de temperaturas de operación desde -20 a 65°C (Figura 2.13). Los tamaños posibles de las muestras en este arreglo pueden ser desde 15 ml hasta 150 ml, aproximadamente y se cubren con una capa aislante de Polipropileno expandido (EPP). Se utilizaron termopares tipo “K” de 0.5 mm de diámetro, con una respuesta

de ± 0.1 K. El sistema se diseñó para el estudio de PCMs utilizados en aplicaciones de refrigeración en edificaciones.

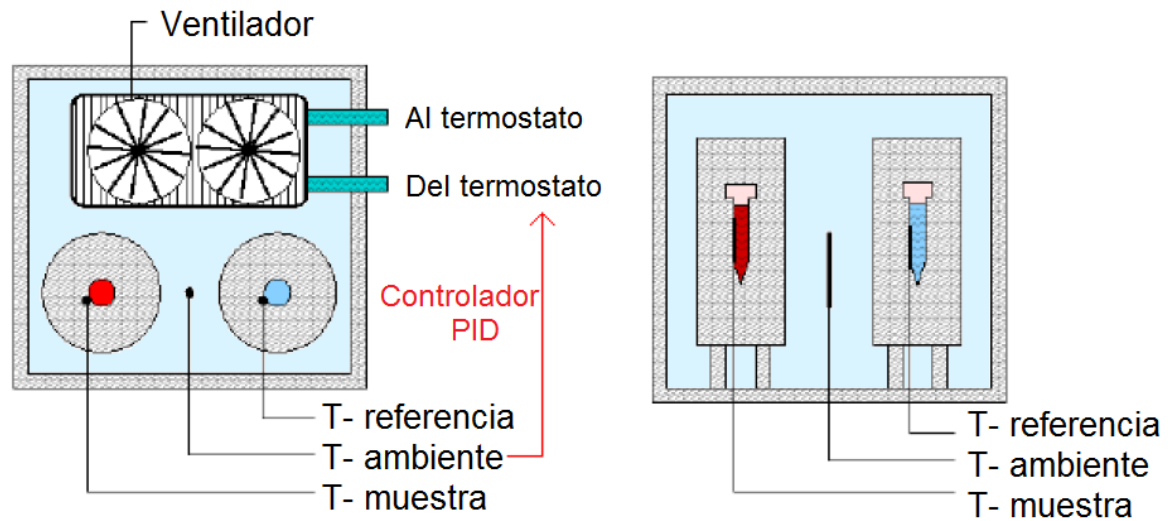


Figura 2.13. Arreglo experimental del método Günther-Hiebler (Hiebler, 2007).

Este arreglo experimental presenta algunas ventajas con respecto a los modelos experimentales anteriores (Moreno-Álvarez, 2012):

- Como se trata de un sistema cerrado, la convección sobre los contenedores es forzada y puede hacerse uso de las ecuaciones deducidas de la ley de Newton para la resistencia térmica efectiva de todos los modos de convección.
- La técnica tiene buena repetibilidad debido a la alta precisión en el control de la medición de la temperatura (mediante un sensor de temperatura Pt-100) y de la velocidad de aire en la cámara.
- Este arreglo se puede montar fácilmente en otro laboratorio.

Por otro lado, el método Günther-Hiebler también tiene algunas desventajas, principalmente en la posición en la que se colocan los termopares, entre la pared del contenedor y de la capa de aislante EPP. La temperatura registrada en ese punto, es mayormente producto de las propiedades térmicas del aislante y no del material que se quiere caracterizar (Günther, 2007). Además, en este arreglo tampoco se soluciona el problema de la convección adentro de los porta muestras y que está presente en los modelos previos.

Método de Kravvaritis

Otro arreglo experimental T-History fue propuesto por Kravvaritis et al. (2010). Ellos configuraron una cámara de pruebas a partir de un congelador, de manera que pudiera realizar mediciones de calentamiento y enfriamiento de manera automática. En este arreglo se colocaron resistencias eléctricas y serpentines de enfriamiento, permitiendo un rango de temperaturas de operación de -30 a 120°C y se usó agua bidestilada como fluido de referencia (Figura 2.14). La automatización de la técnica reduce considerablemente el tiempo de las mediciones que presentan los arreglos anteriores y además, permite caracterizar distintas muestras PCM simultáneamente.

Un aspecto a considerar es que los autores propusieron también una manera diferente de procesamiento de los datos medidos. Ellos plantean el análisis del “retraso térmico” (o diferencia de temperaturas) de las curvas T-t entre el material a caracterizar y el material de referencia en un mismo punto de tiempo. A diferencia del método T-History, ya que en este se examina el “retraso de tiempo” entre el material a caracterizar y el material de referencia a una temperatura especificada. Los autores reportan algunas ventajas en este método de análisis: mayor precisión en la medición y una reducción en la duración de la misma.

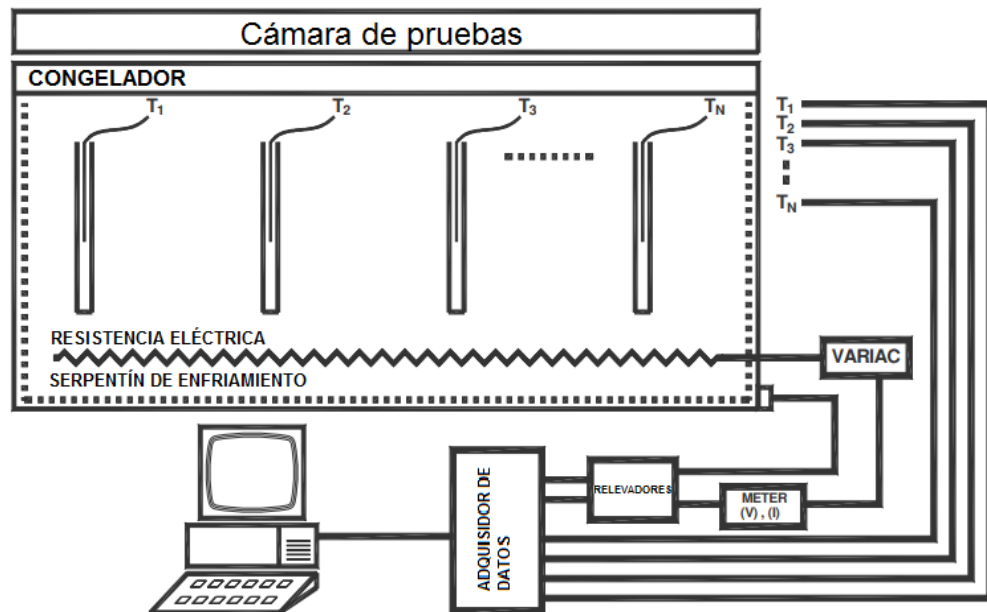


Figura 2.14. Arreglo experimental del método Günther-Hiebler (Hiebler, 2007).

Método de Omaraa

Omaraa *et al.* (2017), presentaron un arreglo T-History modificado para la Universidad del Sur de Australia. Este dispositivo permitió obtener las propiedades termofísicas de diferentes mezclas de sales en un rango de temperaturas de entre 200 a 400°C. Esto resultó novedoso ya que las instalaciones T-History reportadas anteriormente no sobrepasaban una temperatura de operación de 200°C.

El arreglo consiste en un contenedor aislado en donde se introducen dos muestras a analizar, una con cobre como material de referencia y otra con NaNO_3 como la muestra de sal a caracterizar. La cámara se calienta mediante bandas calefactoras cuya potencia térmica es controlada mediante un variac y se utilizan controladores PID de temperatura para cada muestra. Para el enfriamiento se apagan las bandas y se toman datos hasta que la temperatura alcance la temperatura ambiente. La medición de temperatura se realiza mediante termopares tipo K, los cuales se posicionan (en pares) al centro de los contenedores de la muestra y la referencia (Figura 2.15).

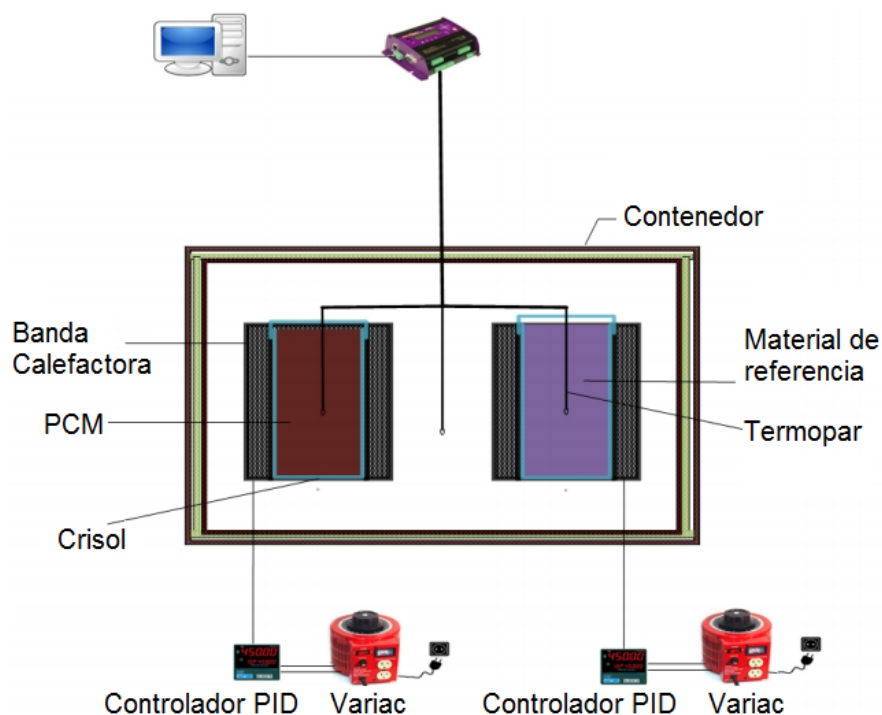


Figura 2.15. Arreglo experimental T-History de Omaraa *et al.* (2017).

Los resultados de los parámetros termofísicos de la sal analizada fueron comparados con datos en la literatura para la misma. Estos tuvieron discrepancias importantes debido a que la banda calefactora no pudo mantener una temperatura cercana al punto de fusión, por lo que hubo una alta pérdida de calor entre las muestras y el ambiente. Además, los materiales de la banda calefactora crearon condiciones diferentes a las modeladas mediante simulación con CFD. Los autores sugirieron agregar calefactores extras para reducir estas pérdidas de calor.

Método de Moreno-Álvarez

En un intento por homologar las ecuaciones de análisis calorimétrico de esta técnica y hacerlas consistentes con la termodinámica del cambio de fases, (Moreno-Álvarez, 2012) formuló el método dT-History, el cual aporta una ecuación calorimétrica basada en el conocimiento de la física del dispositivo experimental y de los fenómenos a medir, para obtener información más confiable de las curvas de historia térmica registradas, particularmente de las curvas diferenciales. Este método calorimétrico, abordado a detalle en el capítulo 3, además de proporcionar los valores de las propiedades termofísicas como lo hacían las formulaciones previas, les da un significado dentro del marco conceptual del fenómeno de las transiciones de fase y de la transferencia de calor en el sistema de medición. Esto permite al experimentador conocer el efecto que cualquier modificación realizada al dispositivo tendrá en la exactitud y en la precisión de sus resultados. Dicho de otra manera, este método presenta un mecanismo de estimación y control de la exactitud y precisión de la calorimetría a partir de las mediciones de las curvas $T-t$ que se presentaban en la técnica básica.

CAPÍTULO 3. Método dT-History

*“El hombre ignorante se maravilla de lo excepcional;
el hombre sabio se maravilla de lo común; la mayor
maravilla de todas es la regularidad de la naturaleza.”*

-G.D. Boardman

3.1 Calorimetría por historia térmica o T-History

Para poder hacer una caracterización térmica de cualquier material para aplicaciones de almacenamiento, es necesario realizar el modelado de la calorimetría por historia térmica. El modelo de calorimetría por historia térmica propuesto por (Moreno-Álvarez, 2012) considera que la evolución de la temperatura de la muestra a caracterizar se puede estudiar a través la temperatura T_1 del punto ‘central’ de la misma, lo que permite considerar al modelo de transferencia de calor en el sistema como una analogía al análisis de circuitos eléctricos RC, sin necesidad de hacer referencia estricta al régimen de capacidad calorífica global (Moreno-Álvarez, 2013).

3.1.1 Calentamiento de un cilindro sólido

Para el entendimiento del modelo de calorimetría, en la figura 3.1 se muestra el diagrama térmico equivalente de un sistema compuesto por un cilindro sólido que intercambia energía con el medio ambiente.

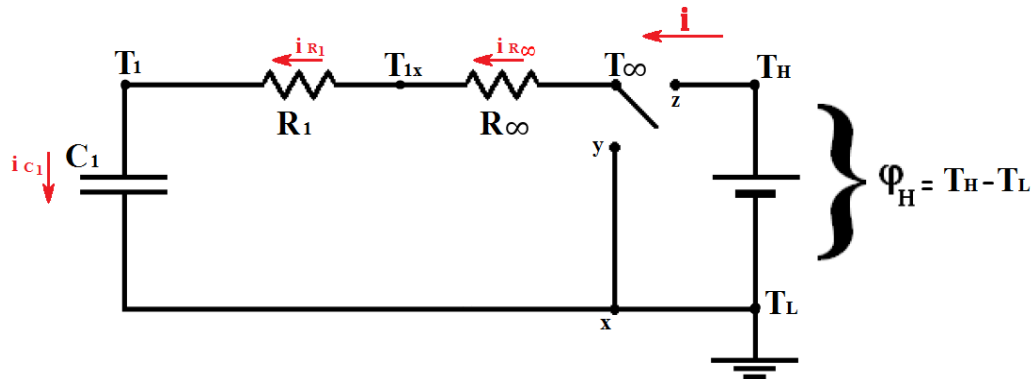


Figura 3.1. Diagrama de circuito térmico para el sistema compuesto por un cilindro sólido que intercambia energía con el medio ambiente.

En donde: C_1 es la capacidad calorífica constante (o el calor absorbido) por el cilindro sólido; R_1 es la resistencia térmica constante radial del cilindro sólido; T_1 es la temperatura en el centro del cilindro sólido; T_{1x} es la temperatura en la cara externa del cilindro sólido; T_∞ es la temperatura del medio (esta temperatura corresponde a T_H al calentar o a T_L al enfriar); R_∞ es la resistencia al paso de la energía entre el medio y la cara externa del cilindro sólido. Las resistencias térmicas de este arreglo se encuentran superpuestas a la geometría del sistema en la figura 3.2.

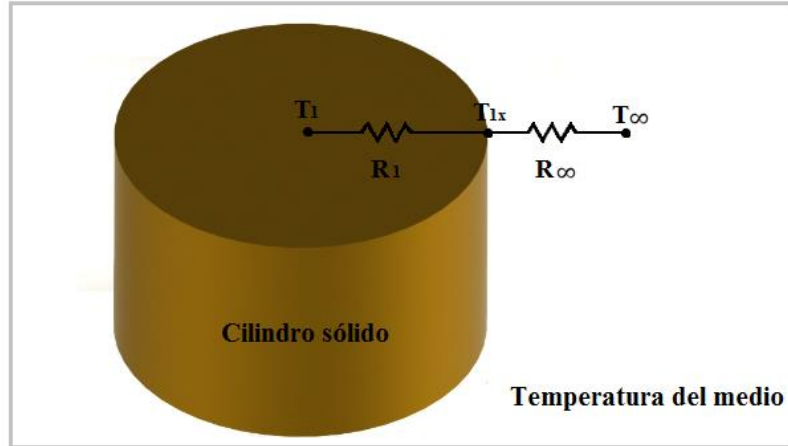


Figura 3.2. Esquema del sistema “cilindro sólido-medio ambiente”. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC.

Antes de iniciar el proceso de medición, el interruptor térmico está posicionado en “y”, por lo que la temperatura del sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T_L . Cuando el interruptor pasa a la posición “z”, se modifica la temperatura T_∞ del ambiente térmico al valor T_H , es decir, se incrementa la temperatura en el medio hasta alcanzar una determinada T_H . Para el caso presentado en el diagrama de la figura 3.1, $\varphi_H = T_H - T_L > 0$, por lo que el calor se transmite a una razón $i = dQ/dt$ desde el medio hacia el cilindro sólido a través de la resistencia R_1 , causando una “carga” térmica del capacitor (capacidad calorífica) C_1 al incrementar la energía interna del cilindro mediante conducción. Para el caso contrario, cuando el interruptor térmico pasa de T_H a T_L , hay una disminución de temperatura y la dirección de $i = dQ/dt$, sería opuesta a la de la figura 3.1, por lo que la energía interna en el capacitor disminuirá.

Es importante considerar que para que el sistema pueda analizarse en una sola dimensión, es necesario que la transferencia de calor del medio hacia el cilindro sólido se dé de manera homogénea a lo largo de toda la superficie del cilindro. Por lo tanto, es necesario utilizar un sistema que garantice esta transferencia de calor uniforme y radial. Con esto se elimina la componente longitudinal y la componente acimutal de la ecuación de calor.

Entonces, si la capacidad calorífica del sistema es constante, la primera ley de la termodinámica puede interpretarse igual que el teorema de circuito cerrado en los circuitos eléctricos (con $\theta = T - T_\infty = \varphi - \varphi_\infty$). Por lo tanto, tomando las consideraciones de las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3, y aplicando las leyes de Kirchhoff al

circuito térmico, obtenemos ecuación de malla 3.4 para el proceso de calentamiento (Moreno-Álvarez, 2018):

$$i = i_{R_\infty} = i_{R_1} = i_{C_1} \quad (3.1)$$

$$\varphi_j = T_j - T_L \quad (3.2)$$

$$\theta_j = T_j - T_\infty = \varphi_j - \varphi_\infty \quad (3.3)$$

$$\varphi_H - i_{R_\infty} R_\infty - i_{R_1} R_1 - \frac{q_1}{C_1} = 0 \quad (3.4)$$

En donde q_1 es la entalpía a presión constante y volumen variable.

Si consideramos también:

$$i = C\dot{\varphi} = C\dot{T} = C\dot{\theta} \quad (3.5)$$

$$\tau_{ij} = R_i C_j \quad (3.6)$$

La ecuación 3.4 también puede expresarse como:

$$\tilde{\tau}_{11}\dot{\varphi}_1 + \varphi_1 = \varphi_H \quad (3.7)$$

En donde: $\tilde{\tau}_{11} = \tilde{R}_1 C_1$; $\tilde{R}_1 = R_1 + R_\infty$

Ahora, aplicando la ecuación 3.3 obtenemos la ecuación diferencial principal del circuito térmico:

$$\tilde{\tau}_{11}\dot{\theta}_1 + \theta_1 = 0 \quad (3.8)$$

Si dividimos la ecuación 3.8 entre $\theta_{1,0} = \theta_1(t=0) = T_1(0) - T_\infty(0)$, obtenemos la ecuación diferencial principal del circuito en su forma *adimensional*:

$$\tilde{\tau}_{11}\dot{\theta}_1^* + \theta_1^* = 0 \quad (3.9)$$

En donde: $\theta_1^* = \frac{\theta_1}{\theta_{1,0}}$

Como se puede ver en la ecuación 3.9, es posible conocer $\tilde{\tau}_{11}$ a partir de las temperaturas y de sus derivadas en el tiempo. Una vez que tenemos $\tilde{\tau}_{11}$, y conociendo el valor de R_1 , podemos calcular el valor de C_1 mediante la ecuación 3.6. Cabe mencionar que la forma adimensional de la ecuación diferencial principal nos permite considerar el comportamiento térmico del sistema durante los procesos de calentamiento y enfriamiento en una misma ecuación.

En caso de no conocer los valores de R_1 y C_1 , podemos encontrar τ a partir de la ecuación diferencial principal (ecu. 3.8) y despejando para $\tilde{\tau}_{11}$, como se aprecia en la ecuación 3.10. Otra manera es mediante la integración de la ecuación diferencial principal (ecu. 3.8) y despejando para t (ecu. 3.11).

$$\tilde{\tau}_{11} = -\theta_1 \dot{T}_1^{-1} \quad (3.10)$$

$$t = \tilde{\tau}_{11} \ln(\theta_1^{*-1}) + t_0 \quad (3.11)$$

Cuando la medición de los datos experimentales no tiene una precisión considerable, es preferible utilizar la ecuación 3.10, ya que el uso de la ecuación logarítmica 3.11 puede conducir a un mayor error en la determinación de $\tilde{\tau}_{11}$.

Si conocemos los valores para R_1 y R_∞ , podemos calcular el número de Biot de manera experimental (mediante la medición de temperaturas y tiempo) al considerar las ecuaciones 3.1 y 3.3, quedando así:

$$Bi + 1 = \frac{\theta_1}{\theta_{1x}} \quad (3.12)$$

En donde: $Bi = \frac{R_1}{R_\infty}$

La literatura menciona que la ecuación 3.8 tiene solución únicamente en el régimen de capacidad calorífica global, para el cual es necesario que el sistema tenga un número de Biot $\ll 1$. Sin embargo, no necesariamente debe ser así, ya que cualquiera que sea el valor de Bi , éste se encuentra implícito en la ecuación diferencial principal del sistema. Para demostrarlo partimos de la ecuación diferencial principal en la forma presentada en la ecuación 3.10 y reacomodando la ecuación:

$$i = C_1 \dot{T}_1 = -\frac{\theta_1}{\tilde{R}_1} = \frac{-T_1 + T_\infty}{R_1 + R_\infty} = -\frac{\theta_1}{(Bi + 1)R_\infty} \quad (3.13)$$

Como se aprecia en el denominador de la ecuación 3.13, el número de Biot es inherente a la ecuación térmica del sistema, por lo que no es necesario que su valor sea mucho menor a 1 para obtener su solución, siempre que se pueda considerar a $C \cong cte$ en la muestra. (Moreno-Álvarez, 2018).

La ecuación diferencial principal del circuito térmico (ecu. 3.8) nos permite realizar la calorimetría del sistema mediante la medición de las temperaturas y del tiempo, durante el calentamiento o el enfriamiento del sistema. Para conocer el sistema completamente hay que determinar R_1 o R_∞ o C_1 o i . Sin embargo, ya que la capacidad calorífica C_1 y la resistencia térmica R_1 se encuentran acopladas en τ_{11} , la información proporcionada por la ecuación no es suficiente y es necesario contar con algún valor de referencia conocido (ya sea de $C_{1,ref}$ y $R_{1,ref}$), que supone la realización de un experimento adicional para obtenerlo.

3.1.2 Técnica T-history con referencia conocida

La técnica de caracterización T-History permite conocer las propiedades térmicas del material que se desea caracterizar, a través de las propiedades térmicas conocidas de un material de referencia, $C_{1,ref}$ y $R_{1,ref}$. Además, como R_∞ depende de la geometría del sistema y del medio, y ya que el sistema de referencia está compuesto por la misma geometría y el mismo medio que el sistema original a caracterizar, R_∞ idealmente es el mismo en ambos sistemas, o de diferencia experimentalmente determinable mediante comparación. Por lo tanto, retomando la ecuación 3.13 de la aproximación dT-History de Moreno-Álvarez (2012) (la cual es la derivada de la ecuación diferencial principal del circuito térmico del sistema de cilindro sólido de la figura 3.1), obtenemos:

$$R_\infty = -\frac{\theta_1}{(Bi + 1)C_1\dot{T}_1} = -\frac{\theta_{1,ref}}{(Bi_{ref} + 1)C_{1,ref}\dot{T}_{1,ref}} \quad (3.14)$$

Considerando la ecuación 3.10, $Bi \ll 1$ y despejando para C_1 (ecu. 3.15), es posible obtener la calorimetría del material que se desea caracterizar.

$$C_1 = -\frac{\tilde{\tau}_{11}}{\tilde{\tau}_{11,ref}} C_{1,ref} \quad (3.15)$$

Los métodos T-History publicados a la fecha realizan una aproximación para obtener los valores de τ . Sin embargo, la mayoría de los métodos presentan algunas

inconsistencias. Una de ellas es que las ecuaciones calorimétricas relacionadas con la ecuación 3.15, proporcionan un valor de C_1 se aleja del valor termodinámico real durante el proceso de cambio de fase. Por otra parte, tampoco consideran el comportamiento térmico del sistema experimental con el que se realiza la calorimetría del material por separado. Es decir, el valor de C_1 del modelo general engloba los valores de C correspondientes al material a caracterizar C_m y al tubo contenedor de la muestra C_t (Figura 3.3). Es decir, C_1 está definido por la ecuación 3.16:

$$C_1 = C_m + C_t = m_m c_{p,m} + m_t c_{p,t} \quad (3.16)$$

En donde: m_m y $c_{p,m}$ corresponden a los valores de masa y calor específico del material a caracterizar; m_t y $c_{p,t}$ corresponden a los valores de masa y calor específico del tubo contenedor del material.

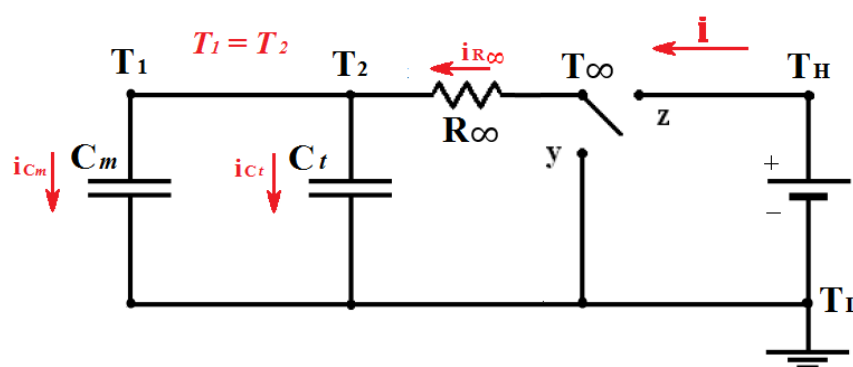


Figura 3.3. Diagrama de circuito térmico para el sistema de calorimetría T-History considerando las componentes de capacidad calorífica para la muestra a caracterizar y para el tubo contenedor de la misma.

La técnica dT-History propuesta por Moreno-Álvarez (2012) proporciona consistencia termodinámica y una mejor aproximación del valor real de C_1 , al considerar el efecto de la variación temporal de la temperatura en el cambio de fase (ecu. 3.10), que se manifiesta en un cambio en las curvas de T vs t resultantes de la técnica calorimétrica. Además, mediante el modelo del sistema completo que se presenta a continuación, la calorimetría permite conocer los parámetros térmicos para los diferentes componentes del sistema experimental utilizado. Esto es, para el material a caracterizar, para el tubo contenedor del material y el cilindro sólido que entrega calor de manera homogénea.

3.1.3 Calorimetría dT-History del sistema completo

El modelo completo para realizar la calorimetría T-History de algún material, de acuerdo a la aproximación dT-History de Moreno-Álvarez (2012), permite considerar al modelo de transferencia de calor en el sistema como una analogía al análisis de circuitos eléctricos. Además, como se mencionó anteriormente, este modelo supone: que los valores para R y C son aproximadamente constantes (en particular el valor de C), y que los cambios, tanto en R como en C , se manifestarán en los cambios en τ , y por lo tanto, en los cambios de las derivadas de las curvas T vs t (de ahí el nombre dT-History). Esto brinda la consistencia termodinámica a la calorimetría. Una ventaja de la propuesta de Moreno-Álvarez, es que si el material presenta un cambio de fase durante la rampa de temperatura de análisis, el cambio de fase modificará también la conducta de la temperatura en el tiempo, es decir, el cambio de fase se manifestará con un cambio en las curvas de T vs t.

De acuerdo con este modelo de análisis calorimétrico, el arreglo experimental conformado por la muestra del material a caracterizar, por el tubo contenedor de la misma y por el cilindro sólido que intercambia energía con el medio (o fuente homogénea de calor) y realiza una transferencia de calor homogénea hacia el tubo contenedor, se representa mediante el esquema de la figura 3.4. El cilindro sólido corresponderá a la pieza cilíndrica metálica (o inserto metálico) perteneciente a un calibrador de temperatura de referencia. El calibrador de temperatura de referencia es un dispositivo que permite proporcionar una transferencia de calor homogénea (azimutal y longitudinalmente) desde la fuente de calor hacia todo el interior del tubo contenedor, y por ende también a la muestra del material a caracterizar.

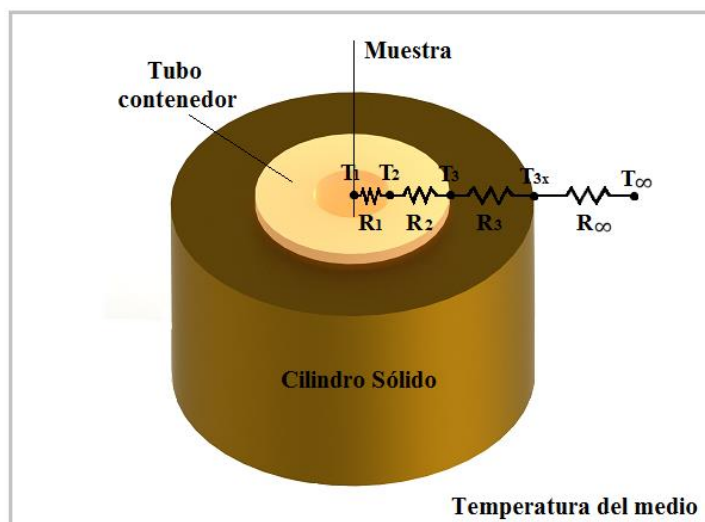


Figura 3.4. Esquema del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de algún material que cambia de fase. El arreglo está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma y el cilindro sólido que intercambia energía con el medio o fuente de calor. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC.

El diagrama de circuito térmico completo para la calorimetría dT-History de un material con propiedades térmicas desconocidas se muestra en la figura 3.5. Este modelo está compuesto por el material, el tubo contenedor del mismo y un cilindro sólido que intercambia energía con una fuente generadora de calor. En el circuito: C_1 y R_1 son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial de la muestra de material a caracterizar; C_2 y R_2 son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del tubo contenedor de la muestra; C_3 y R_3 son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del cilindro sólido que intercambia temperatura con el medio (o fuente homogénea de calor); T_1 es la temperatura en el centro de la muestra; T_2 es la temperatura en la cara interna del contenedor en contacto con la muestra; T_3 es la temperatura entre la cara externa del tubo contenedor y la cara interna del cilindro sólido; T_{3x} es la temperatura en la cara externa del cilindro sólido; T_∞ es la temperatura del medio (o fuente homogénea de calor; T_H al calentarse y T_L al enfriarse); R_∞ es la resistencia al paso de la energía entre el medio y la cara externa del cilindro sólido. Las resistencias térmicas del arreglo se encuentran superpuestas a la geometría del sistema en el esquema de la figura 3.4.

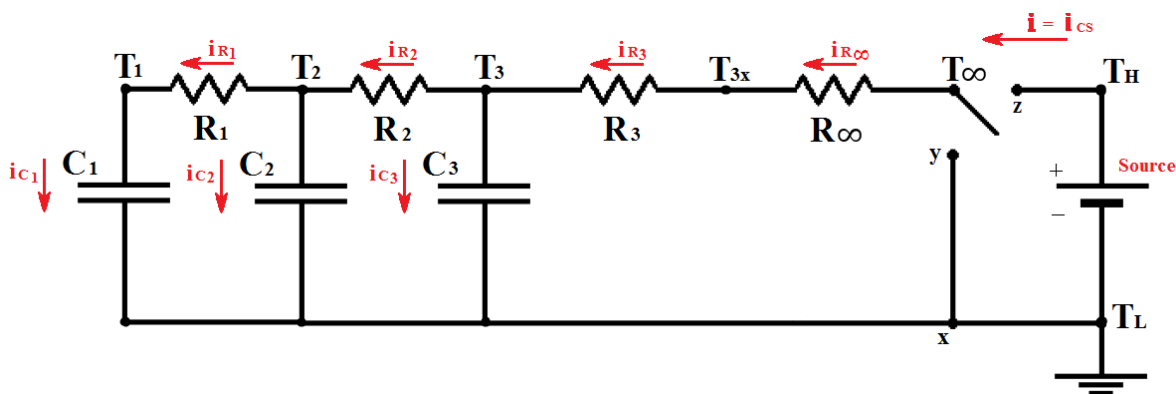


Figura 3.5. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de un material que cambia de fase. El arreglo está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma y el cilindro sólido que intercambia energía con el medio o fuente de calor.

Un instante previo a iniciar el proceso de medición, el interruptor térmico está posicionado en “y”, por lo que la temperatura del sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T_L . Ésta es la temperatura menor fijada por la fuente. Cuando el interruptor pasa a la posición “z”, se modifica la temperatura T_∞ del ambiente térmico (o fuente de calor) al valor T_H , es decir, se incrementa la temperatura en el medio hasta alcanzar una determinada T_H , la cual es la temperatura más alta fijada por la fuente. Dentro del rango de temperaturas del proceso (desde T_L hasta T_H), la muestra con valores de C_1 y R_1 experimenta una transición de fase sólida a fase líquida.

Para el caso presentado en el diagrama de la figura 3.5, $\varphi_H = T_H - T_L > 0$, por lo que el calor se transmite a una razón $i = dQ/dt$ desde la fuente de calor hacia el cilindro sólido a través de las resistencias R_1 , R_2 y R_3 , causando una “carga” térmica de los capacitores (capacidad calorífica) C_1 , C_2 y C_3 , al incrementar la energía interna de los mismos mediante conducción. Para el caso contrario, cuando el interruptor térmico pasa de T_H a T_L , hay una disminución de temperatura y la dirección de $i = dQ/dt$, sería opuesta a la de la figura 3.5, por lo que la energía interna en los capacitores disminuirá.

Ya que la capacidad calorífica del sistema es constante en $\varphi = T - T_L$, la primera ley de la termodinámica puede interpretarse igual que el teorema de circuito cerrado en los circuitos eléctricos (con $\theta = T - T_\infty = \varphi - \varphi_\infty$). Por lo tanto, retomando las consideraciones de las ecuaciones 3.2, 3.3, 3.5 y 3.6, y definiendo las direcciones de las corrientes i como:

$$i_{C_1} = i_{R_1} \quad (3.17)$$

$$i_{C_2} = i_{R_1} + i_{R_2} \quad (3.18)$$

$$i_{C_3} = i_{R_2} + i_{R_3} \quad (3.19)$$

Podemos aplicar las leyes de Kirchhoff al circuito térmico, y así obtener las ecuaciones de malla para el proceso de calentamiento (Moreno-Álvarez, 2018). Las ecuaciones diferenciales principales obtenidas mediante la solución de las mallas del circuito térmico de la figura 3.5, para el proceso de calentamiento, son las siguientes:

$$\tau_{11}\dot{\varphi}_1 + \varphi_1 = \varphi_2 \quad (3.20)$$

$$\tau_{22}\dot{\varphi}_2 + \varphi_2 = \varphi_3 - \tau_{21}\dot{\varphi}_1 \quad (3.21)$$

$$\tilde{\tau}_{33}\dot{\varphi}_3 + \varphi_3 - \varphi_H = -\tilde{\tau}_{32}\dot{\varphi}_2 - \tilde{\tau}_{31}\dot{\varphi}_1 \quad (3.22)$$

En donde: $\tau_{ij} = R_i C_j$; $\tilde{\tau}_{33} = \tilde{R}_3 C_3$; $\tilde{R}_3 = R_3 + R_\infty$.

Haciendo uso de la ecuación 3.3 y dividiendo entre $\theta_{i,0} = \theta_i(t=0) = T_i(0) - T_\infty(0)$, obtenemos las ecuaciones diferenciales principales del circuito en su forma *adimensional*:

$$\tau_{11}\dot{\theta}_1^* + \theta_1^* = \theta_2^* \quad (3.23)$$

$$\tau_{22}\dot{\theta}_2^* + \theta_2^* = \theta_3^* - \tau_{21}\dot{\theta}_1^* \quad (3.24)$$

$$\tilde{\tau}_{33}\dot{\theta}_3^* + \theta_3^* = -(\tilde{\tau}_{31}\dot{\theta}_1^* + \tilde{\tau}_{32}\dot{\theta}_2^*) \quad (3.25)$$

En donde: $\theta_i^* = \frac{\theta_i}{\theta_{i,0}}$

3.1.3.1 Predicciones físicas de las ecuaciones diferenciales principales del circuito

Condiciones iniciales:

Volviendo al circuito térmico de la figura 3.5. Si se considera el instante previo a iniciar el proceso de medición ($t=0$), en donde el interruptor térmico está posicionado en “y”, tenemos que la temperatura del medio T_∞ es igual a la temperatura de la fuente T_L . Por lo que a partir de la ecuación 3.2, tenemos la siguiente condición inicial:

$$\varphi_1(t = 0) = \varphi_2(t = 0) = \varphi_3(t = 0) = 0 \quad (3.26)$$

Aplicando la condición inicial de la ecuación 3.26 a la primera ecuación diferencial principal del circuito térmico (ecu. 3.20), tenemos:

$$\tau_{11}\dot{\varphi}_1(t = 0) = 0 \rightarrow \dot{\varphi}_1(t = 0) = 0 \quad (3.27)$$

La ecuación 3.27 indica que, justo en el instante previo en el que el interruptor cambia desde la posición “y” a la posición “z”, no existe variación de la temperatura φ_1 en el tiempo. Una vez que se realiza el cambio de posición, la curva T-t para φ_1 empieza a incrementar desde 0. La curva de historia térmica para φ_1 se aprecia en la figura 3.6.

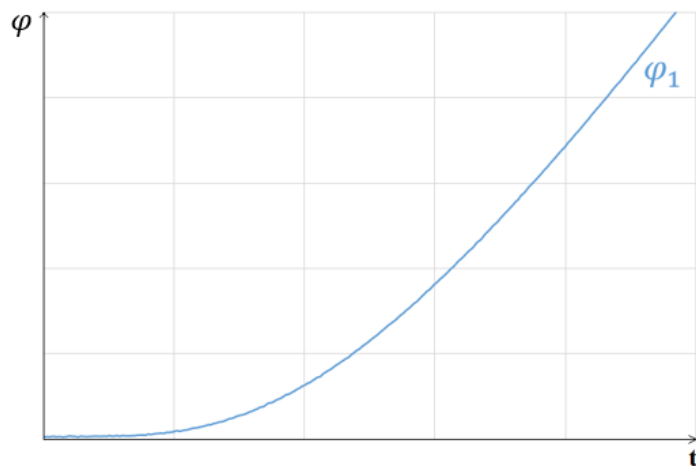


Figura 3.6. Curva φ - t para la temperatura φ_1 en $t=0$.

El mismo caso ocurre si utilizamos la misma condición inicial de la ecuación 3.26 en la segunda ecuación diferencial principal del circuito térmico (ecu. 3.24):

$$\tau_{22}\dot{\varphi}_2(t=0) = 0 \rightarrow \dot{\varphi}_2(t=0) = 0 \quad (3.28)$$

Por otro lado, al aplicar la misma condición inicial a la tercera ecuación diferencial principal del circuito térmico (Ecu. 3.22), obtenemos la siguiente ecuación:

$$\dot{\varphi}_3(t=0) = \frac{\varphi_H}{\tilde{\tau}_{33}} > 0 \quad (3.29)$$

En donde φ_3 es la temperatura del cilindro sólido que está en contacto con el ambiente térmico o la fuente de calor.

La ecuación 3.29 indica que cuando el interruptor pasa de la posición “y” a la posición “z” en $t=0$, la variación de temperatura φ_3 en el tiempo, no inicia con un valor 0; es decir, la temperatura φ_3 comienza con una pendiente distinta de 0 desde el inicio del proceso. Este comportamiento se ejemplifica en la figura 3.7.

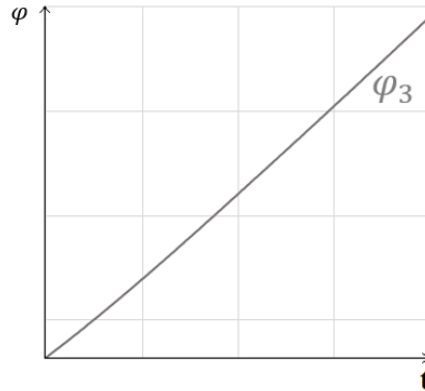


Figura 3.7. Curva φ - t para la temperatura φ_3 en $t=0$.

Condiciones finales:

Ahora consideramos el instante en el que el sistema alcanza una temperatura estable en $t \rightarrow \infty$, en este punto el interruptor térmico se encuentra posicionado en “z” y ya ha transcurrido un tiempo en esa posición. La temperatura del medio T_∞ es igual a la temperatura más alta fijada por la fuente T_H . Ya que la temperatura en el sistema se encuentra estable, y utilizando la ecuación 3.2 tenemos la siguiente condición final:

$$\dot{\varphi}_j(t \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.30)$$

Aplicando la condición de la ecuación 3.30 a las ecuaciones diferenciales principales 3.20, 3.21 y 3.22, obtenemos la ecuación 3.31:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_H \quad (3.31)$$

La ecuación 3.32 nos confirma que todas las temperaturas serán φ_H cuando $t \rightarrow \infty$, es decir, cuando la temperatura en el sistema alcanza la estabilidad.

La técnica calorimétrica dT-History nos permite conocer la capacidad calorífica C_1 y la resistencia térmica radial R_1 de un material que cambia de fase. Estas propiedades pueden ser encontradas a partir de las ecuaciones diferenciales principales (ecuaciones 3.20, 3.21 y 3.22) del circuito térmico de la figura 3.5. Sin embargo, como puede apreciarse en las ecuaciones, para conocer las propiedades térmicas C_1 y R_1 , es necesario conocer las capacidades caloríficas y las resistencias térmicas del tubo contenedor y del cilindro sólido en el sistema, es decir C_2 , R_2 , C_3 y R_3 .

3.1.3.2 Solución de las ecuaciones diferenciales del circuito

Las propiedades térmicas correspondientes al tubo contenedor y al cilindro sólido (C_2 , R_2 , C_3 y R_3), se obtienen a partir de la medición experimental de las temperaturas T_1 , T_2 , T_3 y T_{3x} que se muestran en el diagrama de la figura 3.5. Sin embargo, por complicaciones experimentales que se abordan a detalle en el capítulo 4, ***no es posible llevar a cabo la medición de T_2*** , por lo que se requiere de una expresión para calcular su medida a partir de T_3 , o bien, expresar las ecuaciones para θ_2^* en términos de θ_3^* en las ecuaciones 3.24 y 3.25.

Utilizando la consideración de la ecuación 3.6 en las ecuaciones 3.24 y 3.25, podemos igualarlas para obtener una expresión para θ_2^* en términos de θ_3^* :

$$\theta_2^* = \left(1 - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\right) \theta_3^* - \frac{R_2}{\tilde{R}_3} \tilde{\tau}_{33} \dot{\theta}_3^* \quad (3.32)$$

Si R_2 , \tilde{R}_3 y $\tilde{\tau}_{33}$ son constantes:

$$\dot{\theta}_2^* = \left(1 - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\right) \dot{\theta}_3^* - \frac{R_2}{\tilde{R}_3} \tilde{\tau}_{33} \ddot{\theta}_3^* \quad (3.33)$$

Con la consideración de la ecuación 3.6, tenemos:

$$R_1 = \frac{\tau_{11}\dot{\theta}_1^*}{C_1\dot{\theta}_1^*} \quad (3.34)$$

Sustituyendo la ecuación 3.32 en la ecuación 3.23 para obtener $\tau_{11}\dot{\theta}_1^*$, y la ecuación 3.33 en la ecuación 3.35 (la cual proviene de la ecuación 3.25) para obtener $C_1\dot{\theta}_1^*$ y resolviendo la ecuación 3.34, obtenemos la resistencia térmica R_1 (ecu. 3.36).

$$C_1\dot{\theta}_1^* = C_2\dot{\theta}_2^* - \frac{(\tilde{\tau}_{33}\dot{\theta}_3^* + \theta_3^*)}{\tilde{R}_3} \quad (3.35)$$

$$R_1 = \frac{\left(1 - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\right)\theta_3^* - \theta_1^* - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\tilde{\tau}_{33}\dot{\theta}_3^*}{\left[\left(\frac{\tilde{R}_3}{R_2} - 1\right)\tau_{22} - \tilde{\tau}_{33}\right]\dot{\theta}_3^* - \theta_3^* - \tau_{22}\tilde{\tau}_{33}\ddot{\theta}_3^*} \tilde{R}_3 \quad (3.36)$$

Así mismo:

$$C_1 = \frac{C_1\dot{\theta}_1^*}{\dot{\theta}_1^*} \quad (3.37)$$

Y por lo tanto:

$$C_1 = \frac{\left[\left(1 - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\right)\dot{\theta}_3^* - \frac{R_2}{\tilde{R}_3}\tilde{\tau}_{33}\ddot{\theta}_3^*\right]C_2 - \left(\dot{\theta}_3^* + \frac{\theta_3^*}{\tau_{33}}\right)C_3}{\dot{\theta}_1^*} \quad (3.38)$$

Las ecuaciones 3.36 y 3.38 nos dan la calorimetría del material 1 que se desea caracterizar, en términos de θ_1 , θ_3 , R_2 , \tilde{R}_3 , C_2 y C_3 , que deben ser conocidas a partir de experimentos de caracterización previos.

Si experimentalmente observamos que $\dot{\theta}_3^* = cte$, lo cual es consecuencia de la variación en el tiempo de la temperatura de la fuente $\dot{T}_s = cte$, entonces tenemos que:

$$\dot{\theta}_3^* \approx \dot{\theta}_3^*(t = 0) = -\frac{1}{\tilde{\tau}_{33}} = cte \quad (3.39)$$

Por lo que al sustituir en las ecuaciones 3.36 y 3.38, obtenemos:

$$R_1 = \frac{\theta_3^* - \theta_1^* + \frac{R_2}{\tilde{R}_3} (1 - \dot{\theta}_3^*)}{1 - \theta_3^* - \left(\frac{\tilde{R}_3}{R_2} - 1\right) \frac{\tau_{22}}{\tilde{\tau}_{33}}} \tilde{R}_3 \quad (3.40)$$

$$C_1 = \frac{\left(\frac{1 - \theta_3^*}{\tilde{\tau}_{33}}\right) C_3 - \left(\frac{1 - R_2/\tilde{R}_3}{\tilde{\tau}_{33}}\right) C_2}{\dot{\theta}_1^*} \quad (3.41)$$

Como se mencionó anteriormente, la obtención de C_1 y R_1 puede realizarse de dos maneras:

- Mediante el uso de un material de referencia. Este material no debe cambiar de fase dentro del rango de temperaturas del proceso de prueba y sus parámetros deben ser conocidos. El material de referencia permite realizar una comparación de sus curvas T-t con las del material que se desea caracterizar.
- Mediante la caracterización del sistema calorimétrico. En caso de no contar con un material de referencia, es necesario caracterizar por completo el sistema calorimétrico (en este caso el arreglo experimental T-History conformado por el tubo contenedor de la muestra y el cilindro sólido - inserto metálico - que interactúa con la temperatura del medio fijada por la fuente de generación de calor o calibrador de temperatura).

Para el primer caso, no es necesario conocer C_2 y R_2 , ya que se conocen los valores de $C_{1,ref}$ y $\tilde{\tau}_{11,ref}$ del material de referencia, con los cuales puede resolverse la ecuación 3.15. Para el segundo caso, es necesario un experimento adicional para la caracterización térmica del tubo contenedor, de esta manera es posible obtener C_2 y R_2 . Para ambos casos debe caracterizarse el cilindro sólido que interactúa con el medio para conocer C_3 y \tilde{R}_3 .

3.1.4 Caracterización térmica del tubo contenedor cerámico para obtener C_2 y R_2

El modelo para la caracterización del tubo contenedor se puede apreciar en la figura 3.8. En ésta se presenta la vista superior del arreglo experimental compuesto por un tubo contenedor aislado térmicamente por una capa gruesa de algún material aislante, en interacción con la temperatura ambiente T_L del laboratorio. Al interior del tubo se hace circular una corriente eléctrica por medio de una resistencia, la cual es controlada mediante un variac para conseguir una fuente térmica variable G .

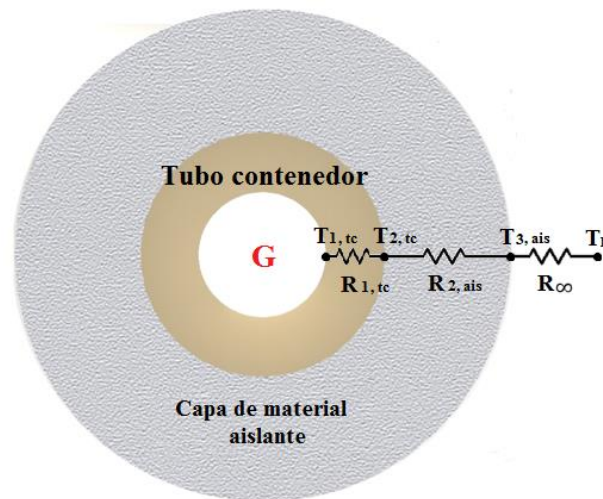


Figura 3.8. Vista frontal del modelo para la caracterización térmica del tubo contenedor.

El diagrama de circuito térmico del arreglo experimental para la caracterización del tubo contenedor se muestra en la figura 3.9. En donde: $C_{1,tc}$ y $R_{1,tc}$ son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del tubo contenedor; $C_{2,ais}$ y $R_{2,ais}$ son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial de la capa de material aislante; $T_{1,tc}$ es la temperatura entre la fuente de energía, generada por la resistencia eléctrica, y la cara interna del tubo contenedor; $T_{2,tc}$ es la temperatura entre la cara externa del tubo contenedor que está en contacto con la capa interna de la capa de material aislante; $T_{3,ais}$ es la temperatura en la cara externa de la capa de material aislante; T_L es la temperatura ambiente del laboratorio; R_{∞} es la resistencia al paso de la energía entre el ambiente del laboratorio y la cara externa de la capa de material aislante. El circuito se presenta superpuesto en el esquema de la figura 3.8.

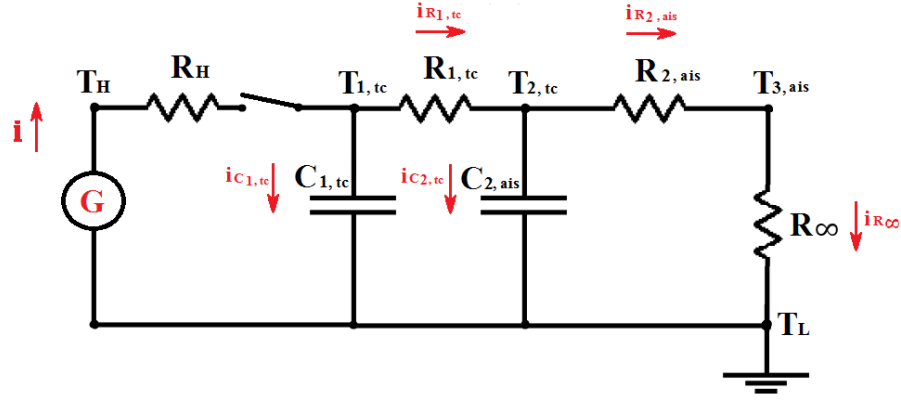


Figura 3.9. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental para la caracterización térmica del tubo contenedor.

Antes de alimentar la resistencia eléctrica con una corriente, el interruptor térmico está desconectado, por lo que la temperatura del sistema se encuentra en equilibrio con la temperatura ambiente del laboratorio $T_{1,tc} = T_{2,tc} = T_{3,ais} = T_L$. Una vez que el interruptor se cierra y se le proporciona un voltaje al variac, la corriente eléctrica genera un calor radial que se transmite a una razón $i = dQ/dt$ desde la cara interna del tubo contenedor (en contacto con la resistencia eléctrica) hacia el ambiente, liberándolo a través de R_{∞} . Para el caso presentado en el diagrama $\varphi_H = T_H - T_L > 0$, por lo tanto el calor se transmite desde la cara interna del tubo contenedor hacia la muestra, a través de las resistencias R_H , $R_{1,tc}$ y $R_{2,ais}$, generando una “carga” térmica de los capacitores $C_{1,tc}$ y $C_{2,ais}$, al incrementar la energía interna de los mismos mediante conducción. En este caso las temperaturas en el sistema tienden a T_H , la cual es la temperatura más alta fijada a través de la corriente en el variac. Por otro lado, cuando el interruptor se desconecta nuevamente, $T_{1,tc} = T_{2,tc} = T_{3,ais}$ tienden otra vez a T_L , y la carga térmica en los capacitores pasa por $R_{1,tc}$ y $R_{2,ais}$ y es liberado a través de R_{∞} . Por lo tanto hay una disminución de temperatura y la energía interna en los capacitores disminuirá.

Resolviendo el circuito nuevamente mediante las leyes de Kirchof para el circuito térmico de la figura 3.9, obtenemos las ecuaciones de malla para el proceso de calentamiento (Moreno-Álvarez, 2018). Las ecuaciones diferenciales obtenidas mediante la solución de las mallas del circuito térmico, son las siguientes:

$$\tau_{11,tc}\dot{\varphi}_{1,tc} + \varphi_{1,tc} = \varphi_{2,tc} + iR_{1,tc} \quad (3.42)$$

$$\tau_{22,ais}\dot{\varphi}_{2,tc} + \varphi_{2,tc} = \varphi_{3,ais} - \tau_{21}\dot{\varphi}_{1,tc} + iR_{2,ais} \quad (3.43)$$

En donde: $\tau_{ij} = R_i C_j$; $\tau_{21} = R_{2,ais} C_{1,tc}$

La ecuación 3.43 puede expresarse también en términos de $\tilde{R}_2 = R_{2,ais} + R_\infty$, quedando entonces:

$$\tilde{\tau}_{22,ais} \dot{\phi}_{2,tc} + \varphi_{2,ais} = -\tilde{\tau}_{21} \dot{\phi}_{1,tc} + i\tilde{R}_{2,ais} \quad (3.44)$$

En términos de temperaturas, las tres ecuaciones del circuito 3.9 para el proceso de *calentamiento* quedan expresadas como:

$$\tau_{11,tc} \dot{T}_{1,tc} + T_{1,tc} = T_{2,tc} + iR_{1,tc} \quad (3.45)$$

$$\tau_{22,ais} \dot{T}_{2,tc} + T_{2,tc} = T_{3,ais} - \tau_{21} \dot{T}_{1,tc} + iR_{2,ais} \quad (3.46)$$

$$\tilde{\tau}_{22,ais} \dot{T}_{2,tc} + T_{2,tc} = T_L - \tilde{\tau}_{21} \dot{T}_{1,tc} + i\tilde{R}_{2,ais} \quad (3.47)$$

Mientras que para el proceso de *enfriamiento*, no hay corriente eléctrica que genere un calor radial y que se transmita a una razón $i = dQ/dt$. Por lo tanto, al sustituir $i = 0$ en las tres ecuaciones anteriores, obtenemos:

$$\tau_{11,tc} \dot{T}_{1,tc} + T_{1,tc} = T_{2,tc} \quad (3.48)$$

$$\tau_{22,ais} \dot{T}_{2,tc} + T_{2,tc} = T_{3,ais} - \tau_{21} \dot{T}_{1,tc} \quad (3.49)$$

$$\tilde{\tau}_{22,ais} \dot{T}_{2,tc} + T_{2,tc} = T_L - \tilde{\tau}_{21} \dot{T}_{1,tc} \quad (3.50)$$

3.1.4.1 Predicciones físicas de las ecuaciones diferenciales principales del circuito

Condiciones iniciales (Calentamiento):

Si se considera el instante previo a iniciar el proceso de medición ($t=0$), en donde el interruptor térmico pasa de estar abierto a cerrar el circuito, tenemos que la temperatura del medio T_∞ es igual a la temperatura más baja fijada en la fuente T_L . Por lo que tenemos la siguiente condición inicial:

$$T_{1,tc}(t = 0) = T_{2,tc}(t = 0) = T_{3,ais}(t = 0) = T_L \quad (3.51)$$

Por lo tanto, si se aplica la condición inicial de la ecuación 3.51 a la primera ecuación diferencial principal del circuito térmico (ecu. 3.45), tenemos:

$$\dot{T}_{1,tc}(t = 0) = iR_{1,tc}/\tau_{11,tc} = i/C_{1,tc} > 0 \quad (3.52)$$

Si se aplica ahora a la ecuación 3.46, y utilizando la ecuación 3.52, obtenemos la condición inicial para la $\dot{T}_{2,tc}$:

$$\dot{T}_{2,tc}(t = 0) = 0 \quad (3.53)$$

Las ecuaciones 3.52 y 3.53 nos indican el comportamiento que presentan las temperaturas al interior y al exterior del tubo contenedor al momento de cerrarse el interruptor en el $t=0$. La ecuación 3.52 nos indica que la variación de la $T_{1,tc}$ con respecto del tiempo, no inicia con algún retraso en el tiempo al ser ésta mayor a 0. Es decir, la temperatura $T_{1,tc}$ comienza con una pendiente positiva desde el inicio, como puede verse ejemplificado en la figura 3.10.

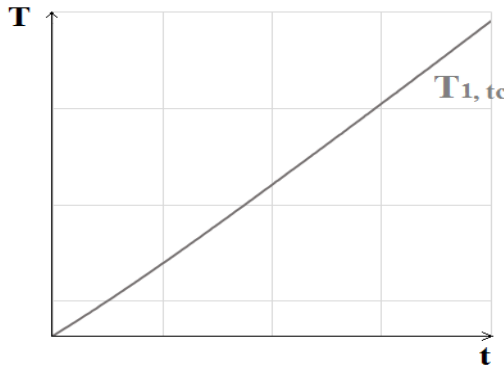


Figura 3.10. Curva T-t para la temperatura $T_{1,tc}$ en $t=0$.

Por otro lado, la ecuación 3.53 nos indica que no existe variación de $T_{2,tc}$ con respecto del tiempo en el instante previo en el que el interruptor cambia de posición. Esto quiere decir que la curva T-t para $T_{2,tc}$ empezará a incrementar desde 0, como puede verse ejemplificado en la figura 3.11.

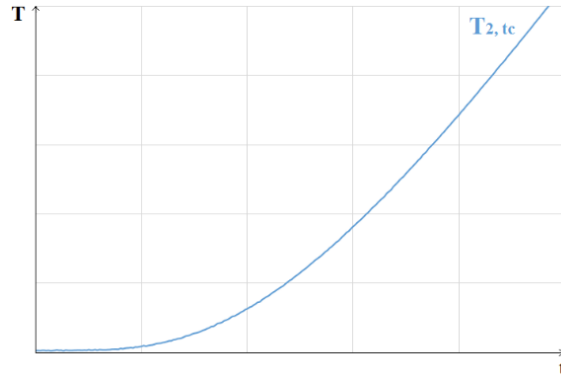


Figura 3.11. Curva T-t para la temperatura $T_{2,tc}$ en $t=0$.

Condiciones finales (Calentamiento):

El sistema alcanza una temperatura estable cuando $t \rightarrow \infty$. En este punto, el interruptor térmico se encuentra cerrado y ya ha transcurrido un tiempo en esa posición. Por experiencia, sabemos que para $t \rightarrow \infty$:

$$\dot{T}_{1,tc} = \dot{T}_{2,tc} = \dot{T}_{3,ais} = \dot{T}_L = 0 \quad (3.54)$$

Aplicando esta condición a la ecuación 3.45, obtenemos la ecuación 3.55:

$$T_{1,tc} = T_{2,tc} + iR_{1,tc} > T_{2,tc} \quad (3.55)$$

Esta ecuación nos indica que, una vez que se alcanza el estado estacionario en alguna temperatura fijada por la corriente eléctrica del variac, $T_{1,tc}$ es más grande que $T_{2,tc}$, lo cual se refleja en la figura 3.12:

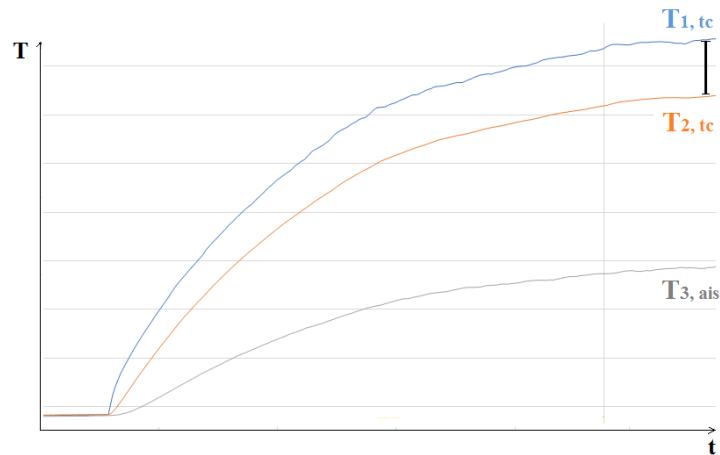


Figura 3.12. Relación entre $T_{1,tc}$, $T_{2,tc}$ y $T_{3,ais}$ cuando alcanzan una temperatura estable en el calentamiento.

Así mismo, si se aplica la condición de la ecuación 3.54 en la ecuación 3.46 del circuito térmico, se obtiene una expresión similar para $T_{2,tc}$ y $T_{3,ais}$. Esta relación también puede apreciarse en la figura 3.12.

$$T_{2,tc} = T_{3,ais} + iR_{2,ais} > T_{3,ais} \quad (3.56)$$

Condiciones iniciales (Enfriamiento):

Para el caso del enfriamiento del tubo contenedor, se considera como tiempo inicial ($t=0$) el instante en el que se abre el interruptor del circuito térmico (interruptor de variac) de la figura 3.9, una vez que se ha alcanzado estabilidad a una temperatura máxima fijada por la corriente del variac. En este instante en que el interruptor térmico pasa de estar cerrado a abrir el circuito, tenemos que la temperatura del medio T_{∞} es igual a la temperatura más alta fijada por la corriente en el variac T_H , y que está registrada por $T_{1,tc}$. Por lo tanto, tenemos a las temperaturas en el sistema como:

$$T_H = T_{1,tc}(t = 0) > T_{2,tc}(t = 0) > T_{3,ais}(t = 0) \quad (3.57)$$

Esta condición puede apreciarse también en la figura 3.12.

Si se consideran las ecuaciones para el final del proceso de calentamiento en el mismo instante ($t=0$), entonces se tiene que las derivadas de las temperaturas con respecto del tiempo son iguales a 0, al ser las temperaturas constantes debido a la estabilidad. Por lo tanto, las ecuaciones 3.45, 3.46 y 3.47, nos dan las condiciones iniciales del sistema en el enfriamiento:

$$T_{1,tc}(t = 0) = T_{2,tc} + iR_{1,tc} \quad (3.58)$$

$$T_{2,tc}(t = 0) = T_{3,ais} + iR_{2,ais} \quad (3.59)$$

$$T_{2,tc}(t = 0) = T_L + i\tilde{R}_{2,ais} \quad (3.60)$$

Sustituyendo la ecuación 3.58 en la ecuación 3.48 y despejando para $\dot{T}_{1,tc}$, obtenemos:

$$\dot{T}_{1,tc} = -iR_{1,tc}/\tau_{11,tc} = -i/C_{1,tc} < 0 \quad (3.61)$$

Esta ecuación refleja que al iniciar el proceso de enfriamiento, el comportamiento de respuesta para $\dot{T}_{1,tc}$ es similar al de su proceso de calentamiento (ecu. 3.52) pero de forma descendente. En otras palabras, la temperatura $T_{1,tc}$ comienza con una pendiente negativa desde el inicio.

Ahora, sustituyendo la ecuación 3.59 en la ecuación 3.49, y despejando para $\dot{T}_{2,tc}$ se obtiene la ecuación 3.62. Por su parte, derivando la ecuación 3.49 y despejando la ecuación resultante para $\dot{T}_{3,ais}$, se obtiene la ecuación 3.63.

$$\dot{T}_{2,tc} = 0 \quad (3.62)$$

$$\dot{T}_{3,ais} = 0 \quad (3.63)$$

Estas ecuaciones, similares a las del proceso de calentamiento, indican que no existe variación de $T_{2,tc}$ ni de $T_{3,ais}$ con respecto del tiempo en el instante previo en el que el interruptor se abre y deja de haber un flujo de corriente. Esto quiere decir que las curvas T-t para $T_{2,tc}$ y $T_{3,ais}$ empezarán a disminuir desde 0, sin tener pendientes negativas definidas desde el inicio.

Condiciones finales (Enfriamiento):

Por experiencia, se sabe también que el sistema alcanza una temperatura ambiente estable cuando $t \rightarrow \infty$, que en este caso es la temperatura del laboratorio T_L . En este punto, el interruptor térmico se encuentra abierto y ya ha transcurrido un tiempo en esa posición. Por lo tanto, sabemos que para $t \rightarrow \infty$:

$$\dot{T}_{1,tc} = \dot{T}_{2,tc} = \dot{T}_{3,ais} = \dot{T}_L = 0 \quad (3.64)$$

Sustituyendo esta condición en las ecuaciones 3.48, 3.49 y 3.50, se obtiene que para $t \rightarrow \infty$ en el proceso de enfriamiento:

$$T_{1,tc} = T_{2,tc} = T_{3,ais} = T_L \quad (3.65)$$

Como puede observarse, esta ecuación indica que todas las temperaturas alcanzarán la temperatura ambiente (temperatura del laboratorio) T_L una vez que la rampa de enfriamiento haya concluido en $t \rightarrow \infty$. Esto también puede observarse en la figura 3.13.

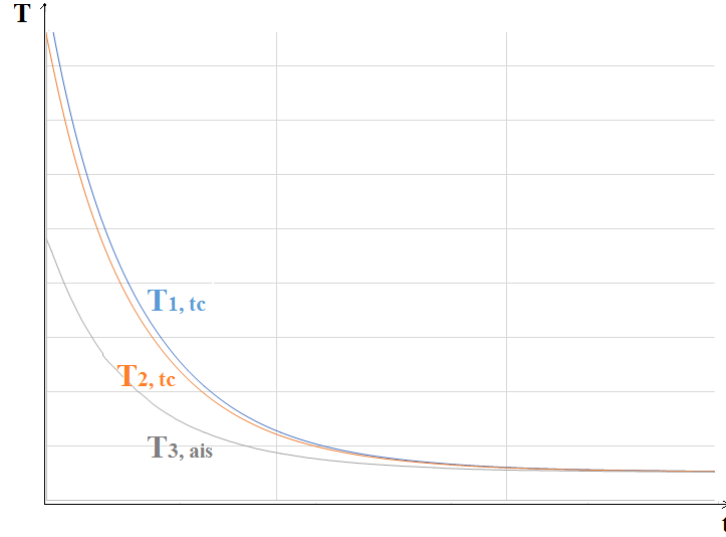


Figura 3.13. Relación entre $T_{1,tc}$, $T_{2,tc}$ y $T_{3,ais}$ cuando alcanzan una temperatura ambiente estable en el enfriamiento.

3.1.4.2 Obtención de los parámetros térmicos del tubo contenedor (R_2 , C_2 , τ_{22} , k_2 y c_{p2})

Para obtener la caracterización térmica del tubo contenedor del modelo dT-History del sistema completo de la sección 3.1.3, es necesario utilizar las predicciones físicas para el modelo calorimétrico del tubo contenedor de esta sección (3.1.4), tanto para el proceso de calentamiento, como para el proceso de enfriamiento. Es importante mencionar que, la nomenclatura usada en esta sección para referirse al tubo contenedor ($R_{1,tc}$, $C_{1,tc}$, $\tau_{11,tc}$, $k_{1,tc}$ y $c_{p1,tc}$) pasará a ser R_2 , C_2 , τ_{22} , k_2 y c_{p2} , respectivamente, para ser utilizadas en las ecuaciones del modelo dT-History completo de la sección 3.1.3.

Es posible calcular el valor de R_2 de dos maneras. La primera es a partir del despeje de $R_{1,tc}$ en la ecuación 3.55 para $t \rightarrow \infty$ en el proceso de calentamiento, obteniendo:

$$R_{1,tc} = \frac{T_{1,tc} - T_{2,tc}}{i} = R_2 \quad (3.66)$$

$$i = \frac{dq}{dt} = I_{elect} V_{elect} = W \quad (3.67)$$

En donde: i es la potencia eléctrica (W) y I_{elect} y V_{elect} son la corriente eléctrica (A) y el voltaje eléctrico (V) generados por el variac.

Otra forma de obtener R_2 , es mediante el uso de las leyes de transferencia de calor en analogía de circuitos térmicos para un cilindro hueco:

$$R_{1,tc} = \frac{\ln(r_{ex}/r_{in})}{2\pi Lk} = R_2 \quad (3.68)$$

$$k_{1,tc} = \frac{I_{elect}V_{elect} \ln(r_{ex}/r_{in})}{2\pi L(T_{1,tc} - T_{2,tc})} = k_2 \quad (3.69)$$

En donde: r_{ex} es el radio exterior del tubo contenedor (m); r_{in} es el radio interior del tubo contenedor (m); L es la longitud del tubo contenedor (m) y $k_{1,tc}$ es la conductividad térmica del material del que está compuesto el tubo contenedor (W/m · K).

Ahora se procede a la obtención de τ_{22} . Si desde el último valor de i , cuando $T_{1,tc}$ está en el valor máximo alcanzado, se hace $i = 0$ y se deja enfriar el sistema hacia T_L , la ecuación 3.48 nos dará $\tau_{11,tc}$ para la región de temperaturas $[T_L, T_{1,tc max}]$:

$$T_{1,tc} - T_{2,tc} = \Delta T = -\tau_{11,tc}\dot{T}_{1,tc} = -\tau_{22}\dot{T}_{1,tc} \quad (3.70)$$

Por lo tanto, es a partir de esta ecuación de recta que podemos conocer el valor τ_{22} .

Ahora que se conocen los valores de R_2 y τ_{22} es posible conocer C_2 ($C_{1,tc}$) a partir de la ecuación 3.6, la cual se vuelve a presentar a continuación con el despeje correspondiente:

$$C_2 = \frac{\tau_{22}}{R_2} \quad (3.71)$$

Al dividir C_2 entre la masa del tubo contenedor se obtiene el valor de c_{p2} .

Con lo que tenemos la caracterización completa: R_2 , C_2 , τ_{22} del material, y por tanto k_2 y c_{p2} .

3.1.5 Caracterización térmica del cilindro sólido (inserto metálico) para obtener C_3 y \tilde{R}_3

Como se mencionó en la sección 3.1.3, es necesario realizar la caracterización térmica del cilindro sólido que interactúa con el medio para conocer C_3 y \tilde{R}_3 . Estos parámetros, combinados con los obtenidos en la sección anterior para el tubo contenedor (C_2 y R_2), nos permiten resolver el modelo de calorimetría dT-History del sistema completo, y por lo tanto, conocer las propiedades térmicas del material que se desea caracterizar (C_1 y R_1 , ecuaciones 3.36, 3.38, 3.40 y 3.41).

El circuito térmico presentado en la figura 3.14 corresponde al circuito térmico del sistema experimental “cilindro sólido-tubo contenedor” para la caracterización del cilindro sólido. En donde: $C_{2,tc}$ y $R_{2,tc}$ son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del tubo contenedor (definidas en la sección 3.1.4); $C_{3,cs}$ y $R_{3,cs}$ son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del cilindro sólido (inserto metálico del calibrador); $T_{2,tc}$ es la temperatura en la cara interna del tubo contenedor; $T_{3,cs}$ es la temperatura en la cara externa del tubo contenedor en contacto con la cara interna del cilindro sólido; $T_{3x,cs}$ es la temperatura en la cara externa del inserto metálico; T_∞ es la temperatura del medio (T_H al calentarse y T_L al enfriarse); R_∞ es la resistencia al paso de la energía entre el medio y la cara externa del inserto.

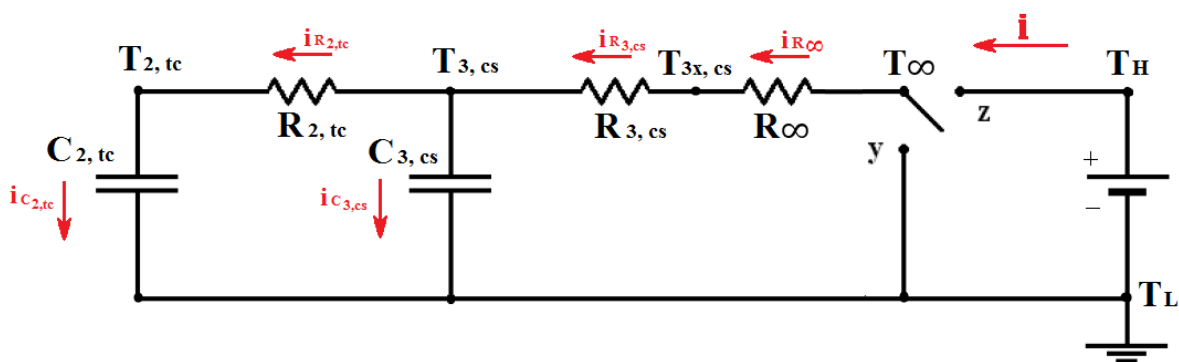


Figura 3.14. Diagrama de circuito térmico del arreglo experimental “cilindro sólido-tubo contenedor” para la caracterización térmica del cilindro sólido.

Las resistencias térmicas para la caracterización del cilindro sólido se puede apreciar superpuestas en el esquema de la figura 3.15. En este esquema se muestra el arreglo experimental compuesto por el cilindro sólido (en contacto directo con la temperatura del medio fijada por el calibrador), el tubo contenedor y un relleno de papel de alúmina

aislante al interior del tubo contenedor, con el fin de evitar cualquier efecto convectivo en la transferencia de calor en el sistema.

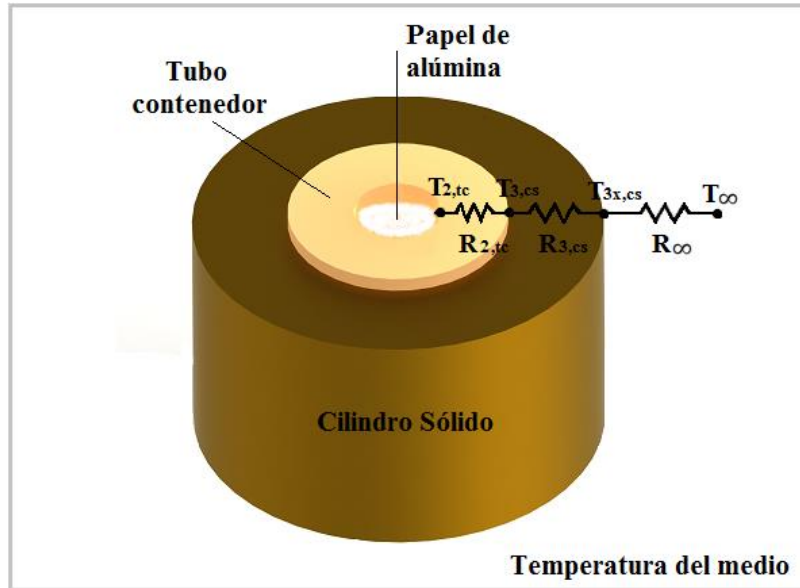


Figura 3.15. Esquema del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido. El arreglo está conformado por: cilindro sólido, tubo contenedor y papel de alúmina como material aislante al interior del tubo. Superpuesto se presentan las componentes de temperatura y resistencia térmicas del arreglo RC.

El modelo de transferencia de calor del circuito térmico de la figura 3.14 presenta un comportamiento similar al del modelo de calorimetría dT-History del sistema completo (sección 3.1.3). En un instante previo a iniciar el proceso de medición, el interruptor térmico está posicionado en “y”, por lo que la temperatura del sistema se encuentra en equilibrio a una temperatura T_L . Ésta es la temperatura menor fijada por el calibrador. Cuando el interruptor pasa a la posición “z”, se modifica la temperatura T_{∞} al valor T_H . Para el caso presentado en el diagrama de la figura 3.14, $\varphi_H = T_H - T_L > 0$, por lo que el calor se transmite a una razón $i = dQ/dt$ desde la fuente de calor hacia el cilindro sólido a través de las resistencias, $R_{2,tc}$ y $R_{3,cs}$, causando una “carga” térmica de los capacitores (capacidad calorífica) $C_{2,tc}$ y $C_{3,cs}$, al incrementar la energía interna de los mismos mediante conducción. Para el caso contrario, cuando el interruptor térmico pasa de T_H a T_L , hay una disminución de temperatura y la dirección de $i = dQ/dt$ sería opuesta a la de la figura 3.14, por lo que la energía interna en los capacitores disminuirá.

Resolviendo nuevamente el circuito utilizando las leyes de Kirchhof para circuitos térmicos, obtenemos las ecuaciones de malla para el proceso de calentamiento (Moreno-Álvarez, 2018):

$$\tau_{22,tc}\dot{\varphi}_{2,tc} + \varphi_{2,tc} = \varphi_{3,cs} \quad (3.72)$$

$$\tilde{\tau}_{33,cs}\dot{\varphi}_{3,cs} + \varphi_{3,cs} = \varphi_H + \tilde{\tau}_{32}\dot{\varphi}_{2,tc} \quad (3.73)$$

En donde: $\tau_{ij} = R_i C_j$; $\tilde{\tau}_{32} = \tilde{R}_{3,cs} C_{2,tc}$; $\tilde{R}_{3,cs} = R_{3,cs} + R_\infty$

Haciendo uso de la ecuación 3.3 y dividiendo entre $\theta_{i,0} = \theta_i(t=0) = T_i(0) - T_\infty(0)$, obtenemos las ecuaciones diferenciales del circuito en su forma adimensional. Esto permite tener una sola ecuación que englobe los procesos de calentamiento y enfriamiento.

$$\tau_{22,tc}\dot{\theta}_{2,tc}^* + \theta_{2,tc}^* = \theta_{3,cs}^* \quad (3.74)$$

$$\tilde{\tau}_{33,cs}\dot{\theta}_{3,cs}^* + \theta_{3,cs}^* = \tilde{\tau}_{32}\dot{\theta}_{2,tc}^* \quad (3.75)$$

En donde: $\theta_i^* = \frac{\theta_i}{\theta_{i,0}}$

3.1.5.1 Predicciones físicas de las ecuaciones diferenciales principales del circuito

Condiciones iniciales (Calentamiento):

Al igual que para el modelo dT-History del sistema completo, en el instante previo a iniciar el proceso de medición ($t=0$), el interruptor térmico pasa de estar abierto en la posición “y” a cerrar el circuito en la posición “z”. Por lo tanto, se tiene que la temperatura del medio T_∞ para $t=0$ es igual a la temperatura de la fuente T_L . Por lo que tenemos la siguiente condición inicial:

$$\varphi_{2,tc}(t=0) = \varphi_{3,cs}(t=0) = \varphi_{3x,cs}(t=0) = T_L \quad (3.76)$$

Ahora aplicando la condición inicial de la ecuación 3.76 a la ecuación 3.72, se obtiene que para $t=0$:

$$\dot{\varphi}_{2,tc}(t=0) = 0 \quad (3.77)$$

Lo cual quiere decir que, no existe variación de la temperatura $\varphi_{2,tc}$ con respecto del tiempo en el instante previo al cambio de posición del interruptor. Por lo tanto, la curva φ - t de $\varphi_{2,tc}$ empezará a incrementar desde 0 con una ligera curva ascendente, como puede verse en la figura 3.16.

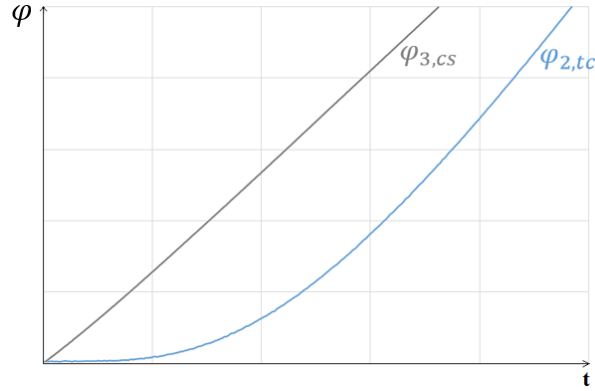


Figura 3.16. Curva φ - t para la temperatura $\varphi_{2,tc}$ y $\varphi_{3,cs}$ en $t=0$.

Por otro lado, si la misma condición se aplica ahora a la ecuación 3.73, se obtiene que:

$$\dot{\varphi}_{3,cs} = \varphi_H / \tilde{\tau}_{33,cs} > 0 \quad (3.78)$$

Lo cual indica que, la variación de la temperatura al exterior del cilindro sólido con respecto del tiempo, comienza con una pendiente positiva desde el inicio. Esto también se puede apreciar en la figura 3.16.

Condiciones finales (Calentamiento):

Cuando $t \rightarrow \infty$, el sistema alcanza estabilidad en la temperatura más alta fijada por la fuente o calibrador, es decir, en φ_H . Por experiencia se sabe también que, todo el sistema debe alcanzar la misma temperatura, por lo que la condición final para este proceso es la siguiente:

$$\varphi_{2,tc} = \varphi_{3,cs} = \varphi_{3x,cs} = \varphi_H \quad (3.79)$$

3.1.5.2 Obtención de los parámetros térmicos del cilindro sólido (\tilde{R}_3 , C_3 y $\tilde{\tau}_{33}$):

Para la caracterización térmica del cilindro sólido del modelo dT-History del sistema completo de la sección 3.1.3, se parte de la ecuación 3.75. Ya que se conoce que $\tilde{\tau}_{32} = \tilde{R}_{3,cs}C_{2,tc}$, es posible realizar el despeje de $\tilde{R}_{3,cs}$ (ecu. 3.80). Es importante mencionar que, la nomenclatura usada en esta sección para referirse al cilindro sólido ($\tilde{R}_{3,cs}$, $C_{3,cs}$ y $\tilde{\tau}_{33,cs}$) pasará a ser \tilde{R}_3 , C_3 y $\tilde{\tau}_{33}$ respectivamente, para ser utilizadas en las ecuaciones del modelo dT-History completo de la sección 3.1.3.

$$\tilde{R}_{3,cs} = \frac{\tilde{\tau}_{33,cs} \left(\dot{\theta}_{3,cs}^* + \theta_{3,cs}^* / \tilde{\tau}_{33,cs} \right)}{C_{2,tc} \dot{\theta}_{2,tc}^*} = \tilde{R}_3 \quad (3.80)$$

Por lo tanto, de la ecuación 3.6 es posible obtener $C_{3,cs}$:

$$C_{3,cs} = \frac{\tilde{\tau}_{33,cs}}{\tilde{R}_{3,cs}} = C_3 \quad (3.81)$$

Para conocer la solución de las ecuaciones 3.80 y 3.81 es necesario conocer $\tilde{\tau}_{33,cs}$. Para esto necesitamos llevar a cabo un experimento adicional con un cilindro sólido independiente, que no tenga una perforación para insertar el tubo contenedor y la muestra. A este cilindro se le denomina “cs’”. El modelo de análisis calorimétrico es similar y se representa en la figura 3.17a, junto a su superposición en el esquema de la figura 3.17b. Para este modelo: $C_{3,cs'}$ y $R_{3,cs'}$ son la capacidad calorífica y la resistencia térmica radial del cilindro sólido (sin perforación para el tubo contenedor de la muestra); $T_{3,cs'}$ y $T_{3x,cs'}$ son la temperatura en el centro y la temperatura en la cara externa del mismo cilindro sólido; T_∞ es la temperatura del medio (T_H al calentarse y T_L al enfriarse); R_∞ es la resistencia al paso de la energía entre el medio y la cara externa del cilindro sólido.

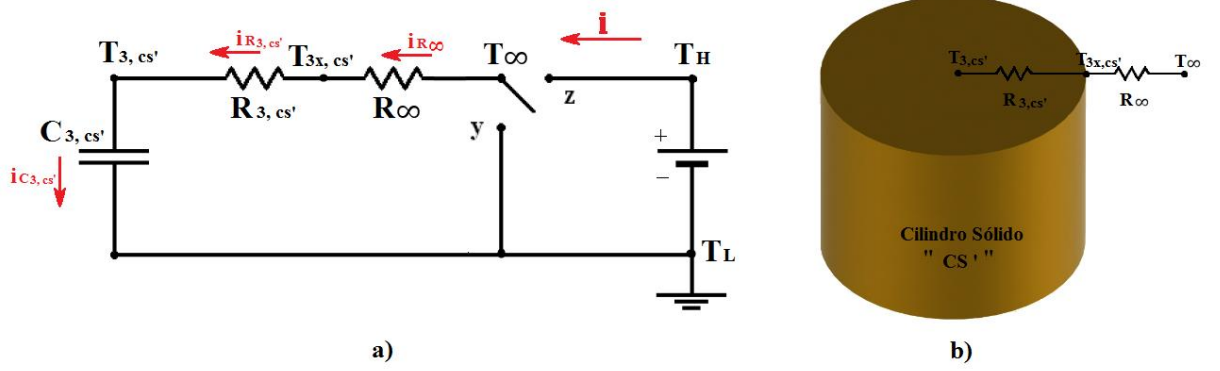


Figura 3.17. Circuito térmico (a) y esquema (b) del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido sin perforar.

Resolviendo el circuito para la rampa de calentamiento, se obtienen la ecuación 3.82 y su solución (ecu. 3.83) en su forma adimensional.

$$\tilde{\tau}_{33,cs'} \dot{\theta}_{3,cs'}^* + \theta_{3,cs'}^* = 0 \quad (3.82)$$

$$\theta_{3,cs'}^* = e^{\left(-t/\tilde{\tau}_{33,cs'}\right)} \quad (3.83)$$

En una condición i constante de temperatura, la ecuación 3.83 se reduce a la ecuación 3.84, de la cual obtenemos experimentalmente $\tilde{\tau}_{33,cs'}$.

$$\theta_{3,cs'}^* = 1 - t/\tilde{\tau}_{33,cs'} \quad (3.84)$$

Ahora, si se compara el circuito térmico del cilindro sólido sin perforar con el cilindro sólido perforado (figura 3.18), se puede observar que la única diferencia reside en el radio interno r_{in} de estos. Sin embargo, el radio externo r_{ex} , la longitud L y la conductividad térmica k son los mismos para ambos casos.

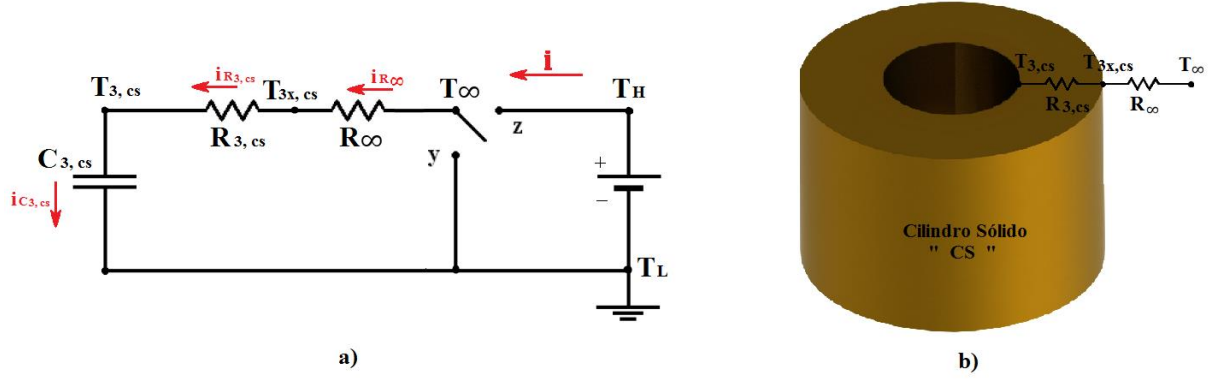


Figura 3.18. Circuito térmico (a) y esquema (b) del arreglo experimental para la caracterización del cilindro sólido perforado.

Por lo tanto, por geometría, el $\tilde{\tau}_{33,cs}$ del cilindro sólido perforado utilizado en la calorimetría dT-History del sistema completo es:

$$\tilde{\tau}_{33,cs} = \frac{\ln\left(\frac{r_{3ex,cs}}{r_{3in,cs}}\right)}{\ln\left(\frac{r_{3ex,cs'}}{r_{3in,cs'}}\right)} \left(\frac{m_{3,cs}}{m_{3,cs'}}\right) \tilde{\tau}_{33,cs'} = \tilde{\tau}_{33} \quad (3.85)$$

De donde:

$$\frac{m_{3,cs}}{m_{3,cs'}} = \frac{(r_{3ex,cs}^2 - r_{3in,cs}^2)L_{3,cs}}{(r_{3ex,cs'}^2 - r_{3in,cs'}^2)L_{3,cs'}} \quad (3.86)$$

Con los parámetros térmicos obtenidos por medio de los modelos aquí presentados, es posible realizar la caracterización térmica de cualquier material que cambia de fase dentro de un proceso de calentamiento o enfriamiento. Los montajes experimentales de los modelos se muestran en el siguiente capítulo, y el análisis de los resultados obtenidos en los mismos, y su discusión, se exponen en el capítulo 5.

3.1.6 Corrección al modelo incluyendo el efecto RC de la fuente de calor

A partir de las predicciones físicas se pudo notar que aunque la conducta observada en las curvas T-t de los materiales analizados se aproxima de manera estrecha a las predicciones físicas de las ecuaciones de la sección 3.1.3.1, las desviaciones de esta aproximación resultan relevantes al momento de efectuar la calorimetría de la muestra. Esto se debe a que también debe incluirse el efecto térmico del proceso de

calentamiento/enfriamiento interno del aparato calibrador utilizado como la fuente de calor.

Como se mostró en la figura 3.7, la resistencia interna de la fuente de calor genera una temperatura φ_3 que crece de manera recta, es decir, comienza con una pendiente distinta de 0 desde el inicio del proceso. Sin embargo, el calibrador de temperatura con el que se cuenta para realizar la experimentación, inicia con cierta curva. Esto indica que existen resistencias y capacitancias internas adicionales, las cuales pueden modelarse de acuerdo al siguiente diagrama:

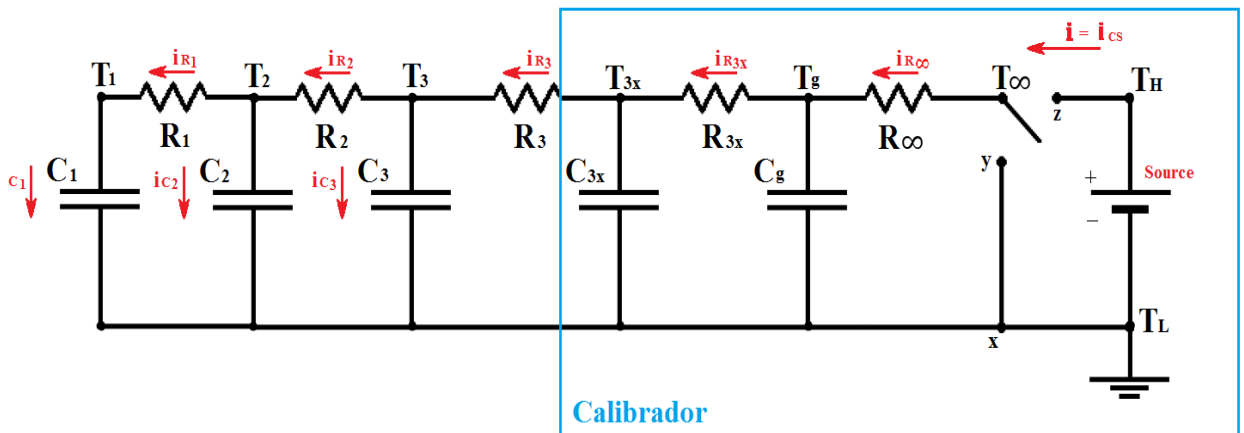


Figura 3.19. Diagrama corregido del circuito térmico del arreglo experimental completo para la calorimetría dT-History de un material que cambia de fase. El arreglo corregido está conformado por: la muestra a caracterizar, el tubo contenedor de la misma, el cilindro sólido que intercambia energía con el medio y el efecto RC de la fuente de calor.

En este nuevo arreglo se incluyen los parámetros térmicos de: la muestra a caracterizar (C_1 y R_1); el tubo contenedor de la misma (C_2 y R_2); el cilindro sólido que intercambia energía con el medio (C_3 y R_3); y el efecto RC de la fuente de calor (calibrador). Este último se conforma por la unión de la cara externa del cilindro contenedor con el bloque seco interno del calibrador (C_{3x} y R_{3x}), y los parámetros térmicos registrados por los sensores de temperatura internos del calibrador (C_g y R_∞).

Al incluir dicho efecto, las ecuaciones para calcular los parámetros del sistema completo deben ser modificadas a como se presenta a continuación:

$$\tau_{22} = \frac{(\theta_{3,cs}^* - \theta_{2,tc}^*)}{\dot{\theta}_{2,tc}^*} \quad (3.87)$$

$$\tau_{33} = \frac{(\theta_{3x,cs'}^* - \theta_{3,cs'}^*)}{\dot{\theta}_{3,cs'}^*} \quad (3.88)$$

$$R_3 = \frac{\theta_{3x,cs}^* - (\theta_{3,cs}^* + \tau_{33}\dot{\theta}_{3,cs}^*)}{\theta_{3,cs}^* - \theta_{2,tc}^*} R_2 \quad (3.89)$$

$$C_3 = \frac{\tau_{33}}{R_3} \quad (3.90)$$

$$Bi_{12} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{\theta_1^* - \theta_2^*}{(\tau_{22}\dot{\theta}_2^* + \theta_2^*) - \theta_3^*} \quad (3.91)$$

$$R_1 = \frac{\theta_1^* - \theta_2^*}{(\tau_{22}\dot{\theta}_2^* + \theta_2^*) - \theta_3^*} R_2 \quad (3.92)$$

$$\theta_2^* = Bi_{23}(\tau_{33}\dot{\theta}_3^* + \theta_3^* - \theta_{3x}^*) + \theta_3^* \quad (3.93)$$

$$C_1 = \frac{\tau_{11}}{R_1} = \frac{\theta_3^* - (\tau_{22}\dot{\theta}_2^* + \theta_2^*)}{R_2\dot{\theta}_1^*} \quad (3.94)$$

CAPÍTULO 4. Montajes experimentales

*“Lo más importante respecto a un problema
no es su solución, sino la fortaleza que
adquirimos al encontrarla.”*

- Anónimo

4.1 Calibrador de Temperatura de Referencia

En el capítulo 3, se comentó la importancia que tiene que la transferencia de calor sea de manera homogénea a lo largo de toda la superficie del sistema de calorimetría dT-History, desde el medio el centro del sistema en donde se encuentra colocada la muestra. Por lo tanto, los modelos de transferencia de calor de una sola dimensión presentados en el mismo capítulo, solo se cumplen si se garantiza una transferencia de calor uniforme y radial hacia el sistema. Con esto se elimina la componente longitudinal y la componente acimutal de la ecuación de calor.

Un calibrador de temperatura de referencia generalmente funciona bajo el principio de bloque seco, el cual consiste en calentar un bloque de metal y mantenerlo a una temperatura estable. Este principio presenta algunas ventajas en comparación con los tradicionales baños térmicos, entre las cuales se encuentran (AMETEK, 2019): calentamiento y enfriamiento mucho más rápido; rangos amplios de temperatura; físicamente más pequeño y ligero y está diseñado para aplicaciones industriales. Este equipo es utilizado principalmente para la calibración de dispositivos sensores de temperatura.

El calibrador de temperatura de referencia seleccionado para realizar la calorimetría, proporciona una transferencia de calor homogénea desde la fuente de calor hacia todo el largo del tubo contenedor, y por ende también a la muestra del material a caracterizar. La tecnología utilizada en este calibrador es denominada de calentamiento de triple zona activa, con la cual se controla de manera precisa cada zona de calentamiento al interior del pozo del sistema (figura 4.1). El par de elementos de calentamiento en la parte inferior del pozo, la zona principal, garantizan una transferencia homogénea óptima de calor. Por otro lado, en la zona superior un elemento de calentamiento adicional compensa la pérdida de calor del sensor bajo prueba y de la parte superior abierta del pozo. Por lo tanto, la tecnología de zona triple mejora la homogeneidad en el pozo ajustando la temperatura en la parte superior a la misma temperatura que en la parte inferior, manteniendo una diferencia mínima (AMETEK, 2016).

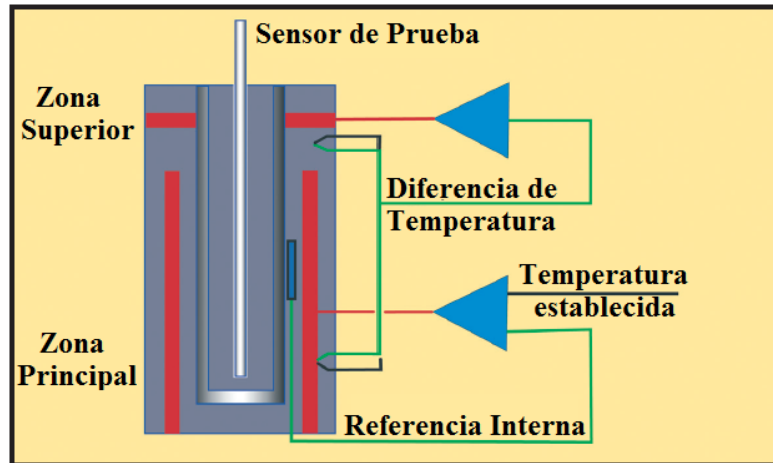


Figura 4.1. Esquema de funcionamiento de la tecnología de calentamiento de triple zona activa (AMETEK, 2016).

4.2 Montaje experimental del sistema de calorimetría dT-History

Dentro del trabajo realizado en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, se llevaron a cabo dos montajes experimentales para realizar la calorimetría dT-History, uno para altas temperaturas y otro para bajas temperaturas. Ambos arreglos son similares, pero varían los equipos y materiales utilizados. A continuación se exponen los arreglos experimentales necesarios para obtener la calorimetría de una muestra de sal KNO_3 , la cual es utilizada en aplicaciones de almacenamiento térmico a altas temperaturas. Posteriormente se menciona el arreglo experimental utilizado para una muestra de hexadecano, el cual es un material de cambio de fase utilizado en aplicaciones a bajas temperaturas.

4.2.1 Montaje del sistema experimental completo para la caracterización de la muestra

Para realizar la calorimetría de la muestra, se utilizó un calibrador de temperatura de referencia modelo JOFRA RTC-700 B. Este equipo permite fijar temperaturas en un rango de entre 33 y 700°C, lo cual permite realizar calorimetría dT-History para distintos tipos de materiales utilizados en aplicaciones a medianas y altas temperaturas.

Por ejemplo, para mezclas de sales fundidas utilizadas en los sistemas de almacenamiento térmico en plantas solares, ya que éstas tienen puntos de fusión que van desde los 100 hasta los 400 °C, aproximadamente. Por lo tanto, el JOFRA tiene la ventaja de ser utilizado como un calorímetro, lo cual es una opción adicional a su función original de calibración y referenciación de sensores de temperatura (Figura 4.2a).

El JOFRA cuenta con un pozo de diámetro interior de 29.8 mm y una profundidad de 200 mm, en donde se colocan los insertos metálicos (Figura 4.2b). Estos insertos, con un diámetro exterior de 29.8 mm y un largo de 210 mm, entran de manera justa en el pozo para asegurar una mejor transferencia de calor desde los elementos de calentamiento del jofra hacia la muestra (Figura 4.2c). Es importante mencionar que AMETEK no proporciona información específica sobre el tipo de aleación de la que están compuestos los insertos metálicos.

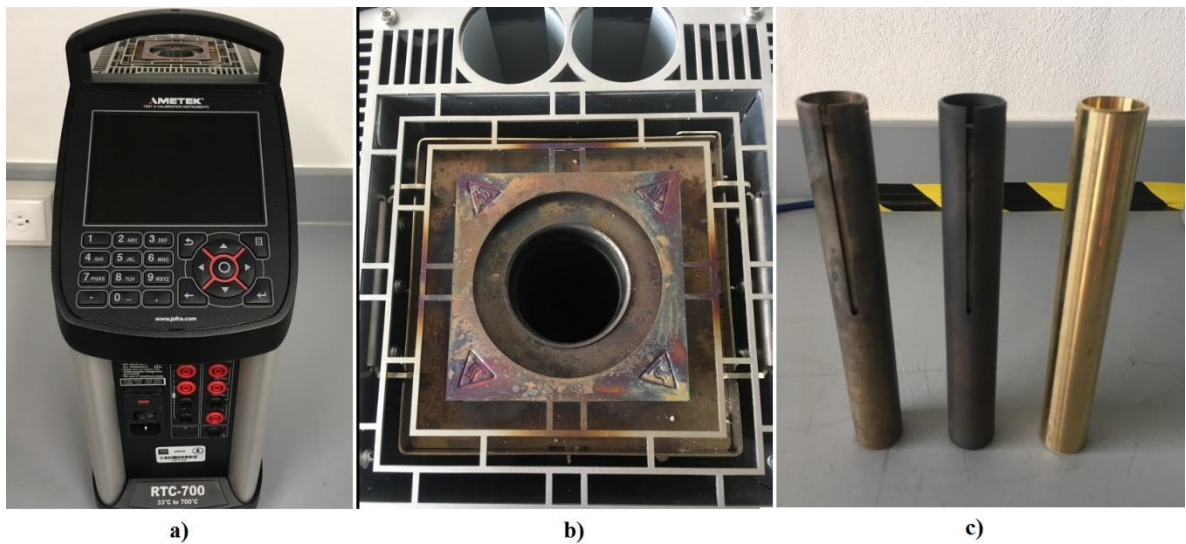


Figura 4.2. a) Equipo JOFRA RTC-700 B. b) Pozo del calibrador. c) Insertos metálicos

Para esta configuración, se realiza una perforación de 1/2” al centro del inserto sólido con una broca metálica. La profundidad de la perforación fue de aproximadamente 18 cm. Por otro lado, a la misma pieza se le realiza un maquinado en la superficie externa para proporcionar un espacio a un sensor de temperatura (Figura 4.3a), este maquinado se extiende hasta la mitad del inserto, como puede verse también en la figura 4.2c. En la figura 4.3b se puede apreciar el posicionamiento del inserto en el pozo del calibrador.

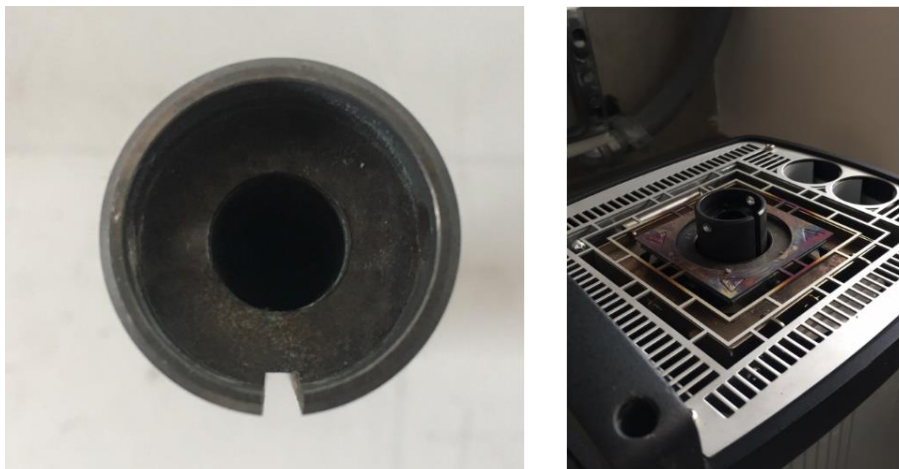


Figura 4.3. a) Vista superior del inserto metálico perforado y maquinado. b) Posicionamiento del inserto al interior del pozo del calibrador.

Se utilizaron 16.22 g de sal KNO_3 como muestra a caracterizar. Esta muestra se colocó sobre un tubo contenedor cerámico de marca OMEGA modelo OMEGATITE 450 de 5/16" de diámetro interior, 7/16" de diámetro exterior, 19.2 cm de longitud y composición de 99.8% Al_2O_3 . El tubo contenedor cerámico se posicionó en el inserto metálico del calibrador con la perforación de 1/2". Se utilizaron 4 termopares OMEGA tipo K con recubrimiento de fibra de vidrio, diámetro del conductor de 0.5 mm y diámetro nominal de 2.3mm.

Los termopares se colocan todos a la misma altura (definida aproximadamente por la profundidad del maquinado de la superficie externa del inserto), y se ordenan de la siguiente manera (Figura 4.4):

- Termopar 1 (Tp_1). Se posiciona al centro de la muestra en el interior del tubo contenedor cerámico para registrar la temperatura T_1 , de acuerdo al modelo de la sección 3.1.3. Este termopar proporciona información sobre el comportamiento térmico de la muestra durante todo el proceso de calentamiento o enfriamiento. Puede percibirse el cambio de fase de la misma.
- Termopar 2 (Tp_2). Colocado entre la superficie externa del tubo contenedor de Al_2O_3 y la superficie interna del barreno de 1/2" del inserto metálico del calibrador, para registrar la temperatura T_3 del modelo de la sección 3.1.3. *Importante:* De acuerdo al mismo modelo de circuito térmico de la figura 3.5 de la sección 3.1.3, sería necesario colocar un sensor adicional en la superficie del diámetro interno del tubo contenedor para registrar la temperatura T_2 (Figura

4.4). Sin embargo, debido al grosor de los termopares con los que se cuenta, no es posible colocar dos termopares al interior del mismo sin abarcar demasiada área de muestra de la sal. Un área menor de muestra puede generar efectos indeseables en el comportamiento térmico de la sal durante la rampa de temperatura.

- Termopar 3 (T_{p3}). Este termopar se inserta en la ranura maquinada del inserto metálico que se mostró en la figura 4.3a para registrar la temperatura T_{3x} del modelo de la sección 3.1.3. Debe cuidarse que la punta del termopar tenga un buen contacto con el inserto al final del maquinado.
- Termopar 4 (T_{p4}). Un termopar adicional se utilizó para medir la temperatura ambiente del laboratorio en donde se llevó a cabo la experimentación.

Tabla 4-1. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.3.

Termopar	Temperatura registrada (Modelo Sección 3.1.3)	Punto de contacto
T_{p1}	T_1	Centro de la muestra
T_{p2}	T_3	Superficie de contacto entre el tubo contenedor y el inserto metálico
T_{p3}	T_{3x}	Superficie de contacto entre el inserto metálico y el pozo del calibrador
T_{p4}	T_{lab}	Exterior del calibrador

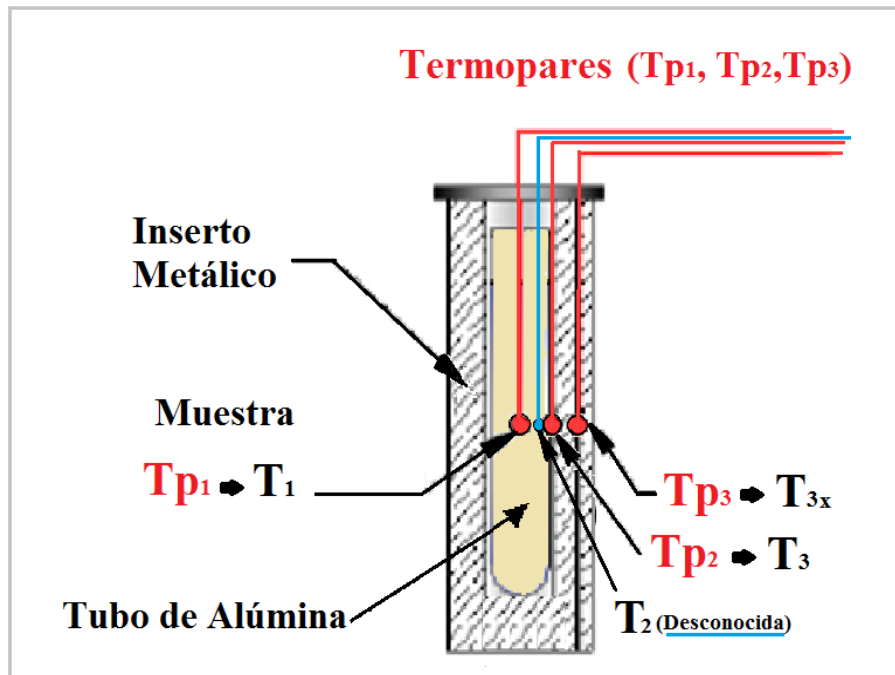


Figura 4.4. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la sección 3.1.3.

Los datos se procesan mediante un adquisidor de datos NI cDAQ-9191 y la evolución en tiempo real de las temperaturas se monitorea mediante el software LabVIEW 2014. El esquema del arreglo experimental se muestra en la figura 4.5. Como se mencionó anteriormente, las generalidades de este arreglo experimental también funcionan para las pruebas de caracterización de materiales para aplicaciones a bajas temperaturas, como se verá más adelante en la sección 4.2.4.

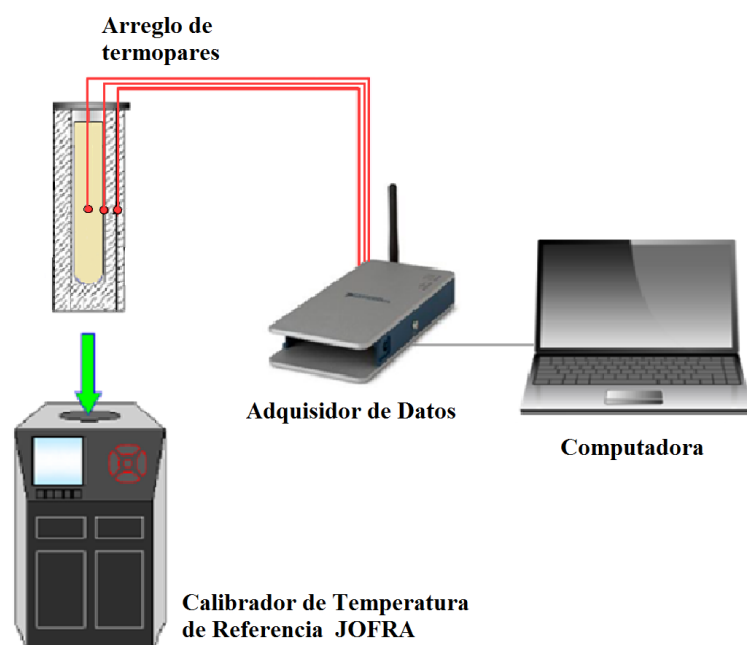


Figura 4.5. Esquema del arreglo experimental para la técnica dT-History del sistema completo.

En la figura 4.6 se puede apreciar un acercamiento al pozo del calibrador, una vez que se ha colocado el inserto metálico, el tubo contenedor cerámico, la muestra de sal KNO_3 y los termopares. Por otro lado, en la figura 4.7 se presenta el arreglo del calibrador de temperatura de referencia con el ensamble completo para la calorimetría dT-History de la muestra, la tarjeta adquisidora de los datos experimentales y los termopares.

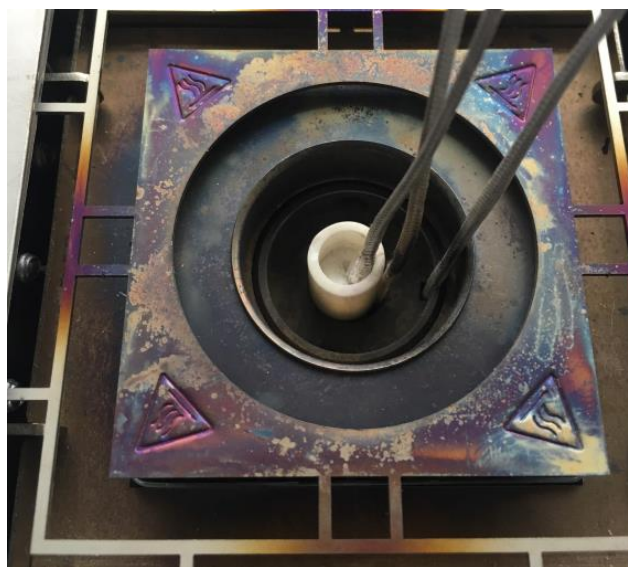


Figura 4.6. Posicionamiento de los termopares en el arreglo del sistema completo (inserto metálico-tubo contenedor-muestra de sal).



Figura 4.7. Arreglo experimental de calorimetría dT-History.

4.2.1.1 Parámetros de la ejecución experimental

Una vez montado el equipo para la experimentación, se fijan los valores de la rampa de temperatura a la que se someterá la muestra. Considerando que la sal KNO_3 posee un punto de fusión de 334°C y un punto de ebullición de 400°C , la rampa de temperatura fijada en el calibrador debe abarcar este rango. Por lo tanto, para asegurar que la muestra de sal cambie de fase sólida a fase líquida, y además evitar una transición a fase gaseosa, se configura el rango de temperaturas en el JOFRA desde 35 hasta 385°C .

Para asegurar una rampa de temperatura constante, se fija en el calibrador para que tenga un incremento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ durante toda la rampa de calentamiento y enfriamiento. La velocidad de adquisición de los datos de temperatura es de 1 dato por segundo.

En el proceso de calentamiento, el JOFRA se configura para tomar 5 min de datos experimentales una vez que la temperatura está estable en 35°C . Posterior a esto, el equipo fija automáticamente la temperatura máxima de 385°C y una vez que la

alcanza, la mantiene durante 5 minutos más hasta alcanzar estabilidad. Se espera que durante este proceso la muestra de sal experimente un cambio de fase sólida a líquida aproximadamente a los 334°C. Para la rampa de enfriamiento el proceso se repite, pero ahora pasando desde los 385 hasta los 35°C. Esta vez la muestra presenta una transición de fase líquida a sólida, aproximadamente a la misma temperatura.

4.2.2 Montaje experimental del sistema de caracterización del tubo cerámico

Como se mencionó en la sección 3.1.3, ya que no se cuenta con un material de referencia que cambie de fase en el rango de temperaturas definido, y cuyos parámetros conocidos permitan resolver la ecuación 3.15, es necesario caracterizar el tubo contenedor cerámico para poder obtener C_2 y R_2 . Para esto se monta un arreglo experimental que permita conocer el comportamiento térmico del contenedor de Al_2O_3 al someterlo a rampas de temperatura de calentamiento y enfriamiento definidas.

Para este arreglo de caracterización, se utilizó una muestra del tubo contenedor cerámico de la marca OMEGA modelo OMEGATITE 450 de 5/16" de diámetro interior, 7/16" de diámetro exterior, 11.29 cm de longitud y de composición de 99.8% de Al_2O_3 . También se utilizó una resistencia eléctrica para calefacción de agua con una resistencia de $4.9 \Omega \pm 10\%$. La resistencia eléctrica se introduce al interior del tubo de manera que abarque toda la longitud del mismo, saliendo únicamente las puntas de la resistencia para su conexión a una fuente variable de voltaje y corriente "Variac". El diámetro de las espiras de la resistencia se ajusta al diámetro interno del tubo cerámico para hacer contacto con su cara interna. En la figura 4.8 se puede apreciar la muestra del tubo utilizado en esta experimentación, así como también la resistencia eléctrica que se introduce en el mismo.



Figura 4.8. Muestra utilizada para la caracterización del tubo contenedor cerámico y la resistencia eléctrica utilizada.

Una envolvente aislante de papel de alúmina se enrolló al tubo, formando una capa a su alrededor con un grosor de 10 mm (Figura 4.9). Con esta capa se asegura que no haya pérdidas importantes entre el tubo y el ambiente del laboratorio.



Figura 4.9. Envoltura aislante de papel de alúmina en la muestra de tubo cerámico.

4 termopares OMEGA tipo K con recubrimiento de fibra de vidrio, diámetro del conductor de 0.5 mm y diámetro nominal de 2.3 mm, se utilizaron para realizar la medición de temperaturas.

El posicionamiento de los termopares quedó definido de la siguiente manera:

- Termopar 1 (T_{p1}). Se coloca al centro del tubo de alúmina tocando la superficie interna del mismo. El termopar se desliza al interior a través de las espiras (Figura 4.10) para asegurar que la punta del mismo toca al tubo en todo momento. Este termopar también se aísla de tal manera que no haga contacto con las espiras de la resistencia, y al mismo tiempo minimice los efectos convectivos al interior del tubo. En la figura 4.11 se puede apreciar que el termopar ya ha sido colocado al interior del arreglo (tubo de alúmina-envoltura aislante). Este termopar registra la temperatura $T_{1,tc}$, de acuerdo al modelo de circuito térmico de la sección 3.1.4.

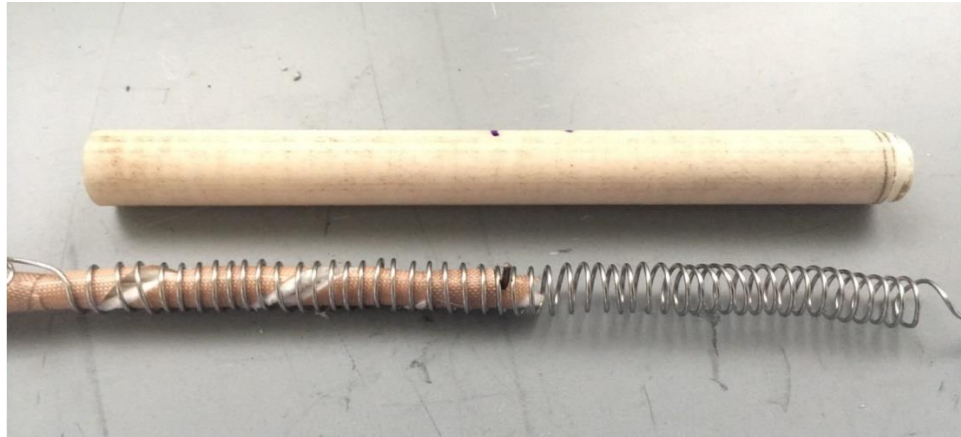


Figura 4.10. Termopar aislado y colocado al interior de la resistencia eléctrica.



Figura 4.11. Termopar T_{p1} colocado en el arreglo de resistencia-tubo cerámico-envolvente aislante.

- Termopar 2 (T_{p2}). Este termopar se posicionó haciendo contacto con la superficie externa del tubo contenedor a una posición paralela con respecto al T_{p1} , y procurando que ambos toquen en el mismo punto en ambas superficies del tubo cerámico. La temperatura registrada por este termopar de acuerdo al modelo de la figura 3.9, corresponde a la temperatura $T_{2,tc}$. En la figura 4.12 se puede ver que el termopar se coloca de manera que hace contacto con el tubo cerámico, a través de una perforación a la envolvente de material aislante que rodea al tubo. El termopar se pegó a la superficie del tubo cerámico con una pasta fijadora de termopares con aplicación a altas temperaturas. Una vez que el termopar se encuentra fijo, se sella el orificio con el mismo material aislante.

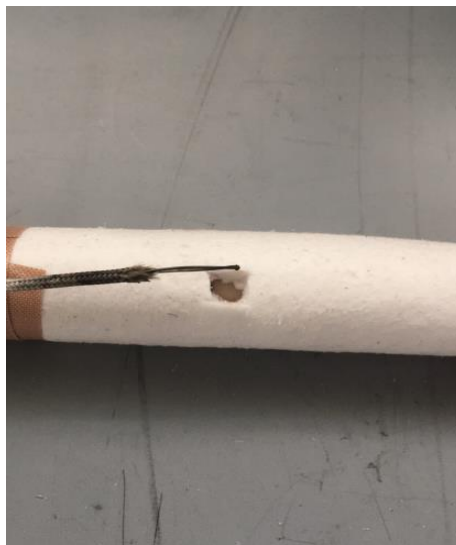


Figura 4.12. Orificio en la envoltura de material aislante para colocación del termopar en la superficie del tubo cerámico.

- Termopar 3 (T_{p3}). El T_{p3} censa la temperatura en la superficie externa de la capa del material aislante (papel de alúmina), procurando que la punta del termopar toque aproximadamente a la misma distancia del punto registrado por el termopar T_{p2} . La temperatura registrada, de acuerdo al modelo de la sección 3.1.4, corresponde a la temperatura $T_{3,ais}$.
- Termopar 4 (T_{p4}). Un termopar adicional se utiliza nuevamente para medir la temperatura ambiente del laboratorio en donde se llevó a cabo la experimentación.

Tabla 4-2. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.4.

Termopar	Temperatura registrada (Modelo Sección 3.1.4)	Punto de contacto
T_{p1}	$T_{1,tc}$	Al centro del tubo, haciendo contacto con la superficie interna del mismo.
T_{p2}	$T_{2,tc}$	Superficie externa del tubo.
T_{p3}	$T_{3,ais}$	Superficie externa de la capa de material aislante.
T_{p4}	T_{lab}	Exterior del calibrador

En el esquema de la figura 3.8 se puede observar de manera clara como quedarían colocados los termopares al centro del arreglo tubo cerámico-material aislante, conforme a las temperaturas registradas.

La corriente de alimentación del variac se monitoreó a través de un amperímetro de gancho. Un adquisidor de datos NI cDAQ-9191 registro la evolución en tiempo real de las temperaturas, y se hizo uso del software LabVIEW 2014 para su monitoreo. En la figura 4.13 se muestra el arreglo experimental completo para la caracterización térmica del material del tubo contenedor. En la figura 4.14 se presentan dos acercamientos a los extremos del tubo cerámico ya montado.

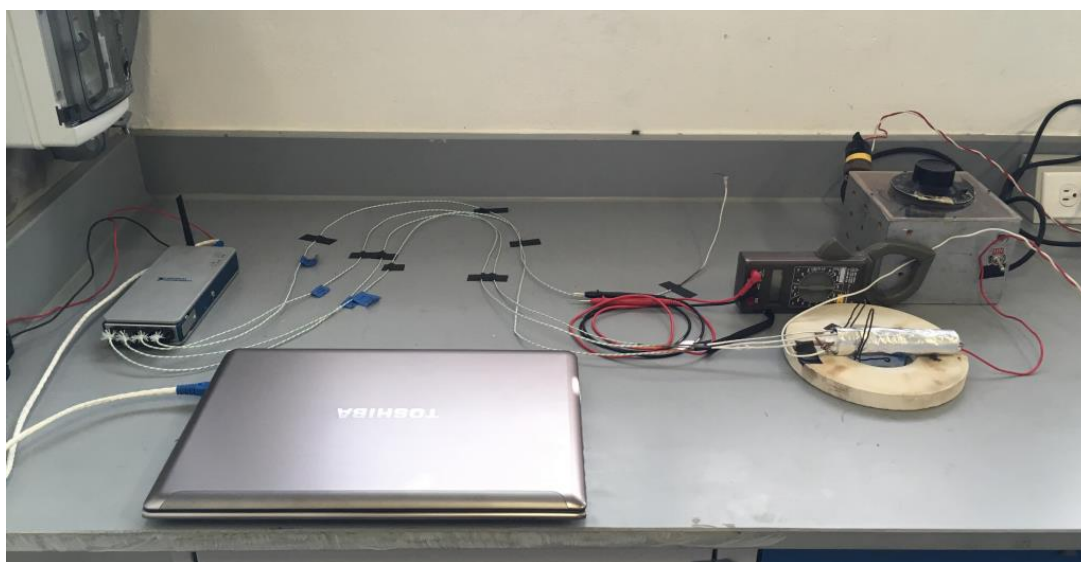


Figura 4.13. Arreglo experimental completo para la caracterización térmica del material del tubo contenedor.

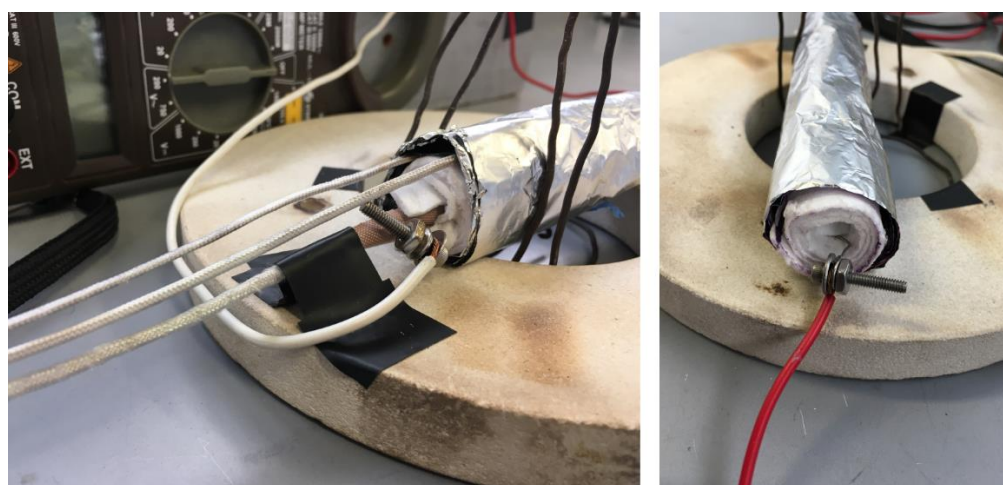


Figura 4.14. Acercamientos a los extremos del tubo cerámico una vez montado.

4.2.2.1 Parámetros de la ejecución experimental

La ejecución experimental consiste en fijar distintos punto de corriente y voltaje en el Variac para generar una fuente de calor, por medio de la resistencia eléctrica, al interior de la muestra de tubo cerámico. La transferencia de calor se dará de manera conductiva desde la resistencia, pasando por el tubo, luego al material aislante y finalmente al ambiente del laboratorio.

Se utiliza una rampa de temperatura de calentamiento con 5 puntos diferentes. Las corrientes, los voltajes y las temperaturas generadas al interior del tubo cerámico al alcanzar estabilidad, se muestran en la tabla 4-3. Para cada punto de temperatura, se mantiene una corriente fija durante el tiempo suficiente para que se alcance una estabilidad. Cuando la temperatura no presenta variaciones considerables, entonces se pasa a definir el siguiente punto de corriente. La velocidad de adquisición de los datos de temperatura es de 1 dato por segundo.

Es importante mencionar que, el rango de temperaturas fijado en esta prueba, debe incluir al rango de temperaturas de operación de la muestra de sal a caracterizar. Por lo tanto, ya que el rango de temperaturas de operación definido para la muestra de sal KNO_3 en la sección 4.1.1.1 es de 35 hasta 385°C , los puntos de corrientes fijados por el Variac deben generar temperaturas dentro de este rango al interior del tubo.

Tabla 4-3. Corriente y voltaje fijados en el Variac, y temperatura generada al interior del tubo cerámico al alcanzar estabilidad.

Corriente (A)	Voltaje (V)	Temperatura en T_{p1} al alcanzar estabilidad ($^\circ\text{C}$)
0.00	0.00	24.3
0.51 +/- 0.5	2.0	64.6
1.07 +/- 0.5	4.6	174.3
1.48	5.9	274.4
1.99	7.9	400.2
2.45	10	537.8

Para la rampa de enfriamiento, se realiza un registro de datos en un solo cambio de temperaturas. Particularmente, cuando se desconecta el interruptor del paso de corriente una vez que se alcanzó estabilidad a una temperatura de 537.8 °C (obtenida con 2.45 A de corriente), y el sistema alcanza la estabilidad en la temperatura ambiente.

4.2.3 Montaje experimental del sistema de caracterización térmica del inserto metálico

De acuerdo a la sección 3.1.5 del capítulo 3, para la caracterización térmica del inserto metálico, es necesario llevar a cabo dos montajes experimentales (figura 3.15 y figura 3.17), los cuales se describen a continuación:

4.2.3.1 Montaje de inserto-tubo contenedor

Este arreglo experimental es similar al utilizado para la caracterización térmica de la muestra de sal en la sección 4.2.1 de este mismo capítulo. Sin embargo, en vez de colocar una muestra de sal al interior del tubo contenedor cerámico, se colocará un empaquetado de material aislante (papel de alúmina) para reducir los efectos convectivos al interior del mismo en el proceso de calentamiento y enfriamiento.

Para realizar esta calorimetría, se utilizó el mismo calibrador de temperatura de referencia modelo JOFRA RTC-700 B (descrito en la sección 4.2.1). Este equipo permite fijar temperaturas en un rango de entre 33 y 700°C, lo cual permite realizar calorimetría dT-History para distintos tipos de materiales utilizados en aplicaciones a medianas y altas temperaturas.

En este arreglo se utiliza el inserto metálico con la perforación de 1/2" de diámetro y 18 cm de profundidad al centro del mismo, y con la ranura maquinada en la superficie externa para la colocación del sensor de temperatura (Figura 4.3a). Por otro lado, el tubo contenedor debe ser el mismo (o al menos deberá tener las mismas características) que el utilizado en el montaje experimental para la calorimetría de la muestra (sección 4.2.1). Este tubo es de la marca OMEGA modelo OMEGATITE 450 de 5/16" de diámetro interior, 7/16" de diámetro exterior, 19.2 cm de longitud y composición de 99.8% Al₂O₃.

El tubo contenedor cerámico se coloca en el inserto metálico del calibrador y ambos son posicionados en el pozo del mismo. El interior del tubo contenedor se rellena de papel de alúmina en esta ocasión, procurando que no queden espacios en donde puedan generarse efectos de transferencia de calor convectivos. Se utilizaron 4 termopares OMEGA tipo K con recubrimiento de fibra de vidrio, diámetro del conductor de 0.5 mm y diámetro nominal de 2.3mm.

El posicionamiento de los termopares quedó definido de la siguiente manera (Figura 4.15):

- Termopar 1 (T_{p1}). Se posiciona al interior del tubo contenedor cerámico para registrar la temperatura $T_{2,tc}$, de acuerdo al modelo de la sección 3.1.5 (figura 3.14). Este termopar se fija de tal manera que quede en contacto con la superficie interna del tubo contenedor, aproximadamente a una profundidad igual a la de la ranura maquinada de la superficie externa del inserto. El empaquetado de papel de alúmina al interior del tubo es utilizado también para ejercer presión en el termopar, asegurando que este quede fijo, haga buen contacto con el tubo, y no se mueva.
- Termopar 2 (T_{p2}). Este termopar es colocado entre la superficie externa del tubo contenedor de Al_2O_3 y la superficie interna de la perforación de 1/2" del inserto metálico del calibrador, para registrar la temperatura $T_{3,cs}$ del modelo de la sección 3.1.5. La punta del termopar debe quedar a la misma altura que la punta del termopar 1.
- Termopar 3 (T_{p3}). Este termopar se inserta en la ranura maquinada del inserto metálico que se mostró en la figura 4.3a para registrar la temperatura $T_{3x,cs}$ del modelo de la sección 3.1.5. Debe cuidarse que la punta del termopar tenga un buen contacto con la superficie final del maquinado.
- Termopar 4 (T_{p4}). Un termopar adicional se utilizó para medir la temperatura ambiente del laboratorio en donde se llevó a cabo la experimentación.

Tabla 4-4. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la sección 3.1.5.

Termopar	Temperatura registrada (Modelo Sección 3.1.3)	Punto de contacto
T_{p1}	$T_{2,tc}$	Superficie interna del tubo contenedor
T_{p2}	$T_{3,cs}$	Superficie de contacto entre el tubo contenedor y el inserto metálico

T_{p3}	$T_{3x,cs}$	Superficie de contacto entre el inserto metálico y el pozo del calibrador
T_{p4}	T_{lab}	Exterior del calibrador

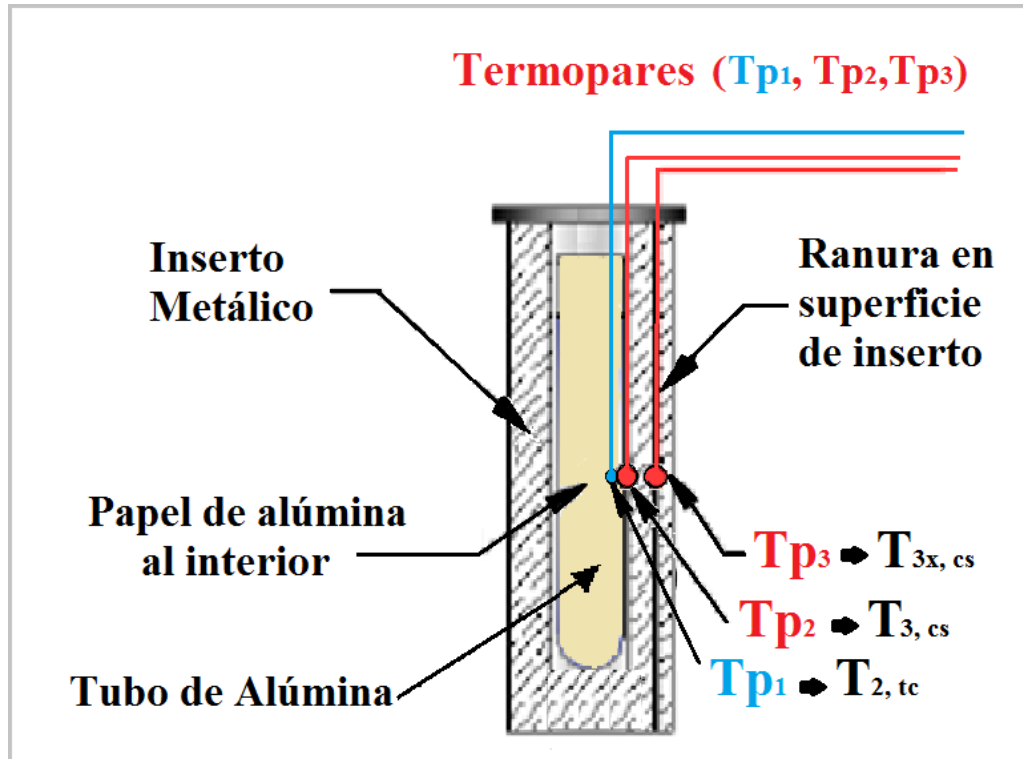


Figura 4.15. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la sección 3.1.5.

Los datos se procesan mediante el adquisidor de datos NI cDAQ-9191 y la evolución en tiempo real de las temperaturas se monitorea mediante el software LabVIEW 2014. El arreglo experimental completo se muestra en la figura 4.16a. Como se mencionó anteriormente, las generalidades de este arreglo experimental también funcionan para las pruebas de caracterización de materiales para aplicaciones a bajas temperaturas, como se verá más adelante en la sección 4.2.4. En la figura 4.16b se puede apreciar un acercamiento al pozo del calibrador, una vez que se ha colocado el inserto metálico, el tubo contenedor cerámico, el empaquetado de alúmina al interior del tubo y los termopares.

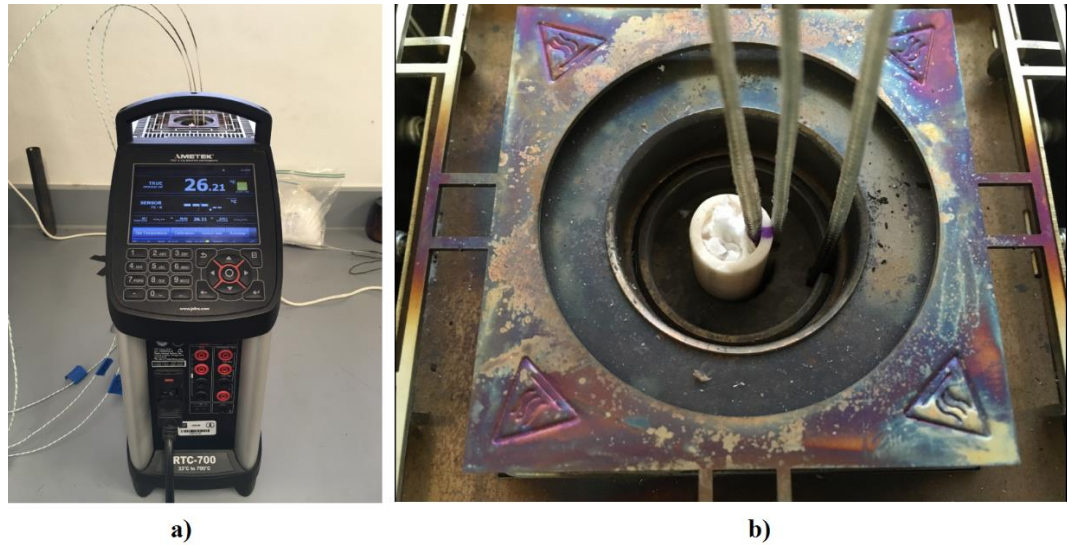


Figura 4.16. a) Esquema del arreglo experimental para la caracterización térmica del inserto metálico. b) Acercamiento del posicionamiento de los termopares en el arreglo.

4.2.3.2 Montaje de inserto metálico de 1/4" y de 1/2"

Este arreglo experimental consiste en someter solamente al inserto metálico a una rampa de calentamiento y enfriamiento dentro del pozo del calibrador. Con las temperaturas registradas en esta ejecución experimental, es posible obtener $\tilde{\tau}_{33,cs}$ con la ecuación 3.85, para posteriormente resolver las ecuaciones 3.80 y 3.81 del modelo calorimétrico de la sección 3.1.5.2.

Para realizar esta calorimetría, se utilizó de igual manera el calibrador de temperatura de referencia modelo JOFRA RTC-700 B (descrito en la sección 4.2.1). Este montaje experimental se realiza para dos insertos diferentes, con perforaciones de 1/4" y 1/2" de diámetro y profundidad de 18 cm al centro de los mismos.

Para el primer montaje se utiliza un inserto metálico cuyas características sean similares a las de un cilindro completamente sólido. Sin embargo, para poder medir la temperatura al centro del mismo, es necesario realizar una perforación de 1/4" en el centro del inserto, con el objetivo de poder introducir el termopar. Además, también se le realiza un maquinado en la superficie externa del inserto para poder colocar un segundo sensor (Figura 4.17).



Figura 4.17. Inserto metálico con perforación de 1/4" de diámetro al centro.

En este experimento se utilizan 3 termopares OMEGA tipo K con recubrimiento de fibra de vidrio, diámetro del conductor de 0.5 mm y diámetro nominal de 2.3 mm. Los datos son procesados nuevamente con el adquisidor NI cDAQ-9191 y la evolución en tiempo real de las temperaturas se monitorea mediante el software LabVIEW 2014

El posicionamiento de los termopares quedó definido de la siguiente manera (Figura 4.18):

- Termopar 1 (T_{p1}). Se posiciona al interior del inserto metálico para registrar la temperatura $T_{3,cs'}$, de acuerdo al modelo de la sección 3.1.5.2 (figura 3.17). Debido a que el diámetro de la perforación al centro del inserto es pequeño, el termopar puede posicionarse de tal manera que hace contacto con la superficie interna de la perforación, sin tener que hacer uso de papel de alúmina. La profundidad de inserción del termopar nuevamente queda fijada por la profundidad de la ranura en la superficie externa del inserto.
- Termopar 2 (T_{p2}). Este termopar se inserta en la ranura de la superficie externa del inserto metálico (figura 4.17) para registrar la temperatura $T_{3x,cs'}$ del modelo de la sección 3.1.5.2 (figura 3.17). La punta del termopar debe entrar hasta el tope de la ranura.
- Termopar 3 (T_{p3}). Un termopar adicional se utilizó para medir la temperatura ambiente del laboratorio en donde se llevó a cabo la experimentación.

Tabla 4-5. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la figura 3.17 de la sección 3.1.5.2.

Termopar	Temperatura registrada (Modelo Fig 3.17)	Punto de contacto
T_{p1}	$T_{3,cs'}$	Superficie interna del inserto metálico
T_{p2}	$T_{3x,cs'}$	Superficie de contacto entre el inserto metálico y el pozo del calibrador
T_{p3}	T_{lab}	Exterior del calibrador

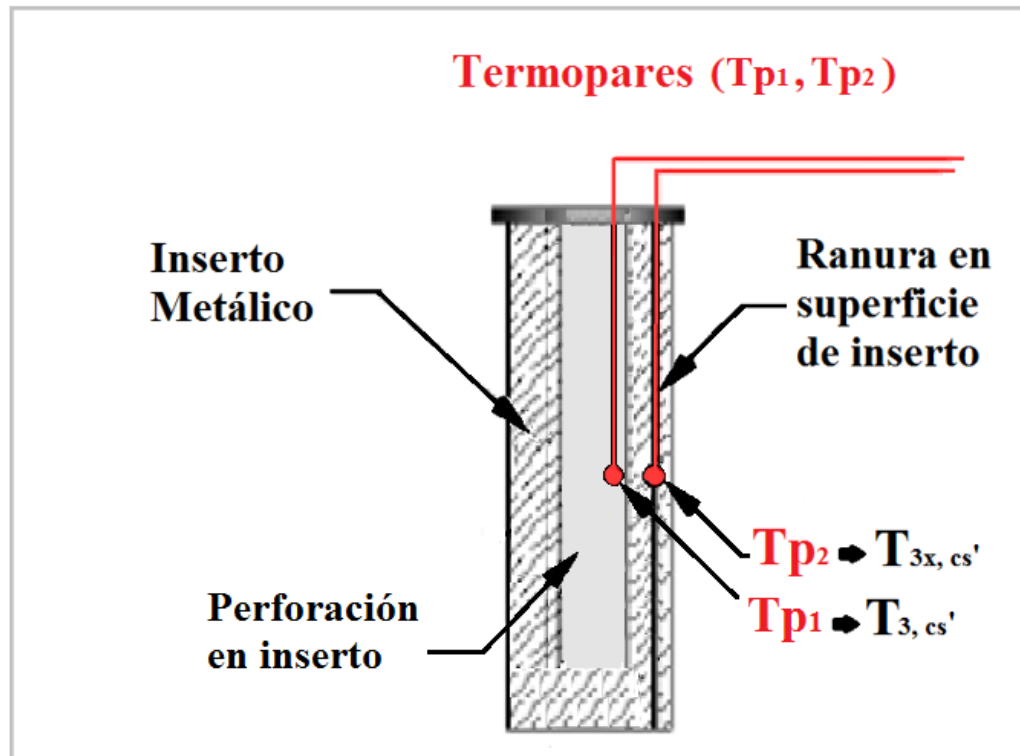


Figura 4.18. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la figura 3.17 de la sección 3.1.5.2.

Para el segundo arreglo con el inserto metálico con la perforación de 1/2" (Figura 4.19), el procedimiento es exactamente el mismo, salvo que para fijar el termopar 1 a la superficie interna de la perforación, es necesario utilizar un empaquetado de papel de alúmina. Por lo tanto, la relación entre los termopares y las temperaturas que

registran, de acuerdo al modelo de la figura 3.18 de la sección 3.1.5.2, queda definida como se muestra en la tabla 4-6 (Fig. 4.20).



Figura 4.19. Inserto metálico con perforación de 1/2" de diámetro al centro.

Tabla 4-6. Relación entre termopares y temperaturas según el modelo de la figura 3.18 de la sección 3.1.5.2.

Termopar	Temperatura registrada (Modelo Fig. 3.18)	Punto de contacto
T_{p1}	$T_{3,cs}$	Superficie interna del inserto metálico
T_{p2}	$T_{3x,cs}$	Superficie de contacto entre el inserto metálico y el pozo del calibrador
T_{p3}	T_{lab}	Exterior del calibrador

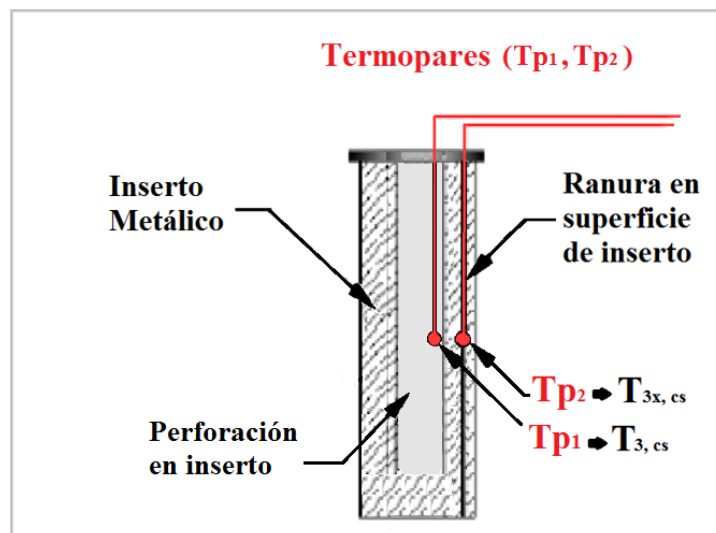


Figura 4.20. Posicionamiento de los termopares en el sistema y las temperaturas registradas, de acuerdo al circuito térmico de la figura 3.18 de la sección 3.1.5.2.

4.2.4 Arreglo experimental para calorimetría de materiales a bajas temperaturas.

Un experimento adicional se llevó a cabo para evaluar la herramienta numérica propuesta por Moreno-Álvarez et al. (2019), para la simulación de curvas T-History de materiales de cambio de fase de composición pura. Esta herramienta, fundamentada en el conocimiento de la física del dispositivo experimental y en la teoría de cambio de fase, permite reproducir las curvas T-t de un material de cambio de fase de composición pura, de manera muy similar a aquellas obtenidas en un experimento típico T-History. Cabe mencionar que en este trabajo no se abordó a detalle a la herramienta numérica mencionada, sino que se hizo énfasis en el uso del arreglo experimental adecuado para obtener las curvas T-t de la muestra.

Este arreglo experimental, a diferencia del presentado en la sección 4.2.1 para la caracterización de la muestra de KNO_3 , tuvo la finalidad de obtener las curvas T-t reales de un material de cambio de fase, para poder compararlas con las curvas T-t simuladas con la herramienta para el mismo material. La reproducción de las curvas de historia térmica a partir del método propuesto por Moreno-Álvarez et al. (2019), proporciona información adicional que fortalece la teoría del método dT-History expuesto en el capítulo 3.

Se utilizó una muestra de aproximadamente 17 ml de hexadecano puro (99%sigma-Aldrich) con una masa medida de 13.03×10^{-3} kg. La muestra se colocó en un tubo de ensayo cilíndrico de Pyrex con una longitud de 150.4 mm. Los diámetros exterior e interior del tubo de ensayo son de 15.7 mm y 13.4 mm respectivamente.

El arreglo experimental es el mismo que el presentado en la sección 4.2.1 para la caracterización de la muestra de sal KNO_3 . Sin embargo, ya que el hexadecano puro tiene un punto de congelamiento de 18°C , es necesario utilizar un equipo que opere en rangos de temperaturas menores. Para este caso, se utilizó un Calibrador Térmico Profesional modelo JOFRA PTC-155B como ambiente externo, para lograr un coeficiente de transferencia de calor constante para el sistema térmico.

Las temperaturas de interés (al centro de la muestra de hexadecano y al interior del inserto metálico del calibrador) se obtuvieron con dos termopares tipo T marca OMEGA (cable de 0.30 mm de diámetro) con una unión metálica blindada con esferas de grafito de 0.66 mm de diámetro en promedio. Los datos fueron registrados con un

sistema de adquisición de datos Agilent 34972a conectado a una computadora personal. Se registró un dato por segundo para este arreglo. El esquema del arreglo puede apreciarse en la figura 4.21, y una fotografía del mismo en la figura 4.22. Los resultados de esta experimentación se abordan de manera breve en el capítulo 5.

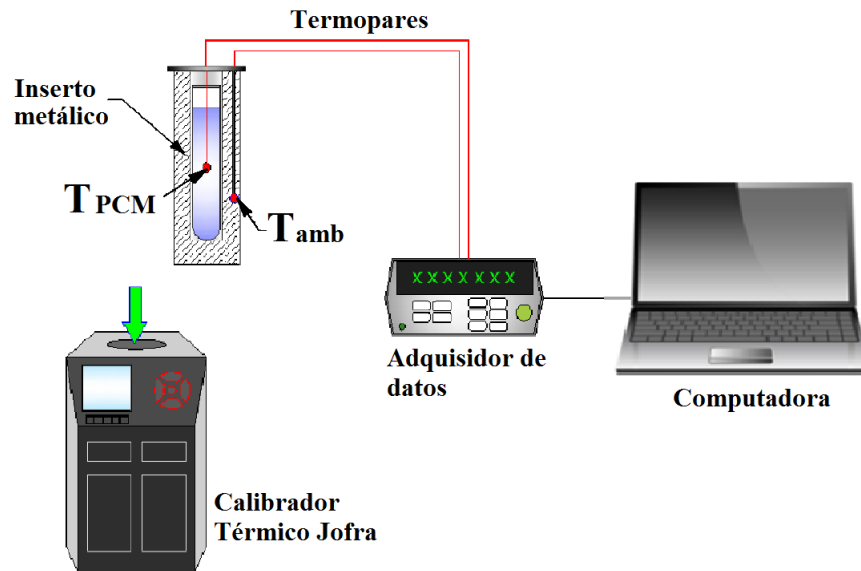


Figura 4.21. Esquema del arreglo experimental para el arreglo a bajas temperaturas.



Figura 4.22. Arreglo experimental T-History para bajas temperaturas. a) Calibrador Térmico Jofra. b) Adquisidor de Datos Agilent. c) Computadora personal

CAPÍTULO 5. Análisis de resultados y discusión

“Investigar es ver lo que todos los demás han visto

Y pensar lo que nadie jamás ha pensado.”

-Albert Szent Györgyi

5.1 Cálculo de conductividad térmica k_2 del tubo contenedor cerámico

Con el montaje experimental descrito en la sección 4.2.2, se pudieron obtener los parámetros eléctricos para los cinco puntos de corriente definidos en la sección 4.2.2.1 de parámetros de la ejecución experimental. Como puede verse en la Tabla 5-1, para cada valor de corriente I_{elect} fijada en el variac (y medida con un amperímetro de gancho), se midió el valor de diferencia de potencial V_{elect} , y se calculó el valor de la resistencia R_{elect} y la potencia i .

Tabla 5-1. Resultados obtenidos del montaje experimental para la caracterización del tubo cerámico.

I_{elect} (A)	V_{elect} (V)	R_{elect} (Ω)	i (W)	$T_{1,tc}$ ($^{\circ}C$)	$T_{2,tc}$ ($^{\circ}C$)	ΔT ($^{\circ}C$)	k_2 (W/Km)	R_2 (K/W)
0.51	2.0	3.92	1.02	62.387	56.764	5.622	0.091	5.512
1.07	4.6	4.30	4.92	173.010	151.434	21.576	0.114	4.384
1.48	5.9	3.99	8.73	261.727	227.227	34.500	0.126	3.951
1.99	7.9	3.97	15.72	396.343	341.610	54.733	0.143	3.481
2.45	10.0	4.08	24.50	537.070	462.463	74.607	0.164	3.045

La curva T-t del experimento se presenta en la figura 5.1. Como puede apreciarse, cada punto de corriente I_{elect} produjo un aumento de temperatura, el cual fue medido por los diferentes termopares en el sistema experimental. Las temperaturas registradas por los termopares para los cinco puntos de corriente se muestran en la misma figura, y las etiquetas hacen referencia al modelo de circuito térmico teórico de la sección 3.1.4. Para cada uno de los cinco puntos experimentales, se intentó mantener una corriente fija durante al menos 5000 segundos. Esta duración permitió alcanzar temperaturas estables para cada punto. La estabilidad en la temperatura se ve reflejada por una meseta en la curva T-t.

Es importante mencionar que el comportamiento térmico del sistema cumple con las predicciones físicas para las condiciones finales de la rampa de calentamiento descritas en la sección 3.1.4.1.

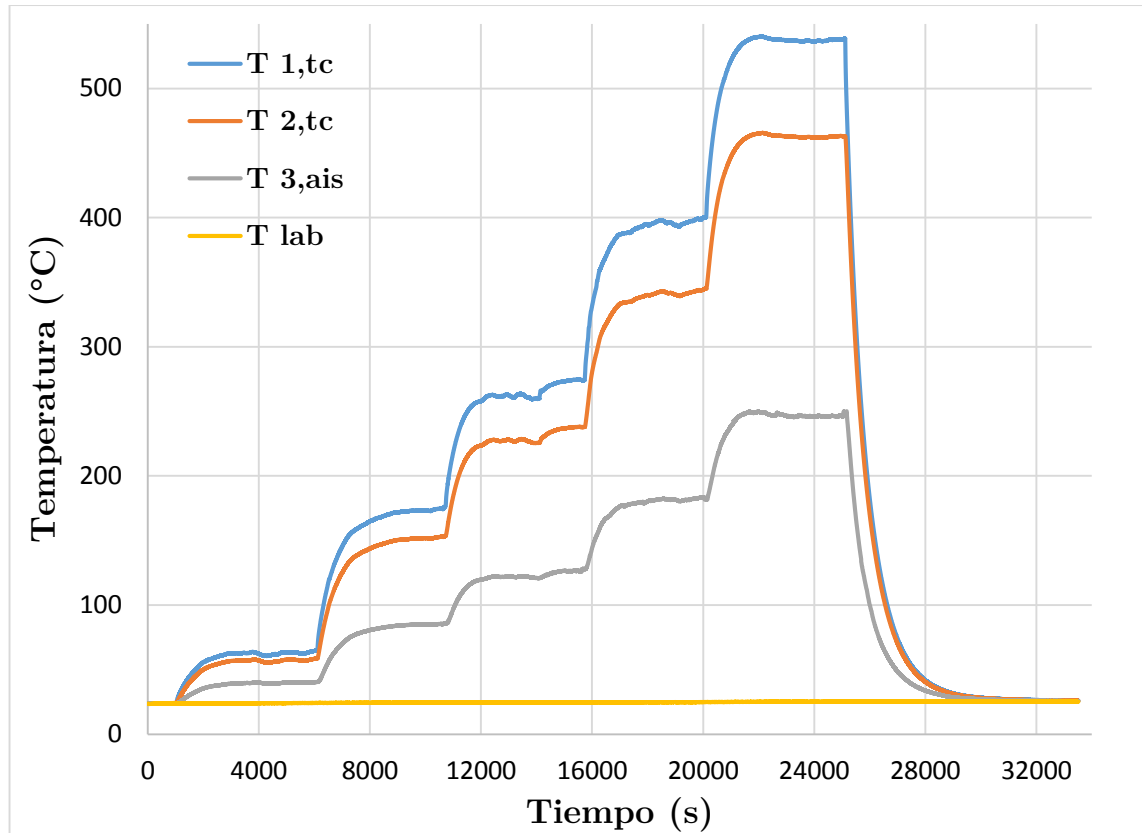


Figura 5.1. Curva de historia térmica ($T-t$) del sistema de caracterización del tubo contenedor cerámico (Calentamiento).

Para obtener los valores de $T_{1,tc}$, $T_{2,tc}$ y ΔT presentados en la tabla 5-1, se realizó un promedio de los datos más representativos de las temperaturas registradas en las zonas de estabilidad. $T_{1,tc}$ es la temperatura entre la fuente de energía, generada por la resistencia eléctrica, y la cara interna del tubo contenedor; $T_{2,tc}$ es la temperatura entre la cara externa del tubo contenedor que está en contacto con la capa interna de la capa de material aislante; ΔT es la diferencia entre ellas.

Al conocer la masa y las dimensiones de la muestra del tubo contenedor de alúmina utilizado (Tabla 5-2), y mediante la ecuación 3.69 para el cálculo de la conductividad

térmica de un material con geometría cilíndrica-hueca, es posible obtener los valores de k_2 que se presentan en la tabla 5-1.

Tabla 5-2. Características de la muestra del tubo de alúmina utilizado en el experimento.

Masa (g)	21.50
Longitud (m)	0.1129
r_{ex} (m)	0.0057
r_{in} (m)	0.004

Una vez obtenidos los valores de k_2 para cada uno de los cinco puntos de interés, se realizó una gráfica de k_2 contra $T_{1,tc}$ para obtener la curva de ajuste de la conductividad térmica del tubo de alúmina para cada punto de temperatura al que se someta el interior del mismo. Esta curva se presenta en la figura 5.2. Los resultados de este experimento, presentados en la tabla 5-1, serán de utilidad para la obtención de los parámetros térmicos R_2 , C_2 y τ_{22} del tubo contenedor cerámico del sistema dT-History final.

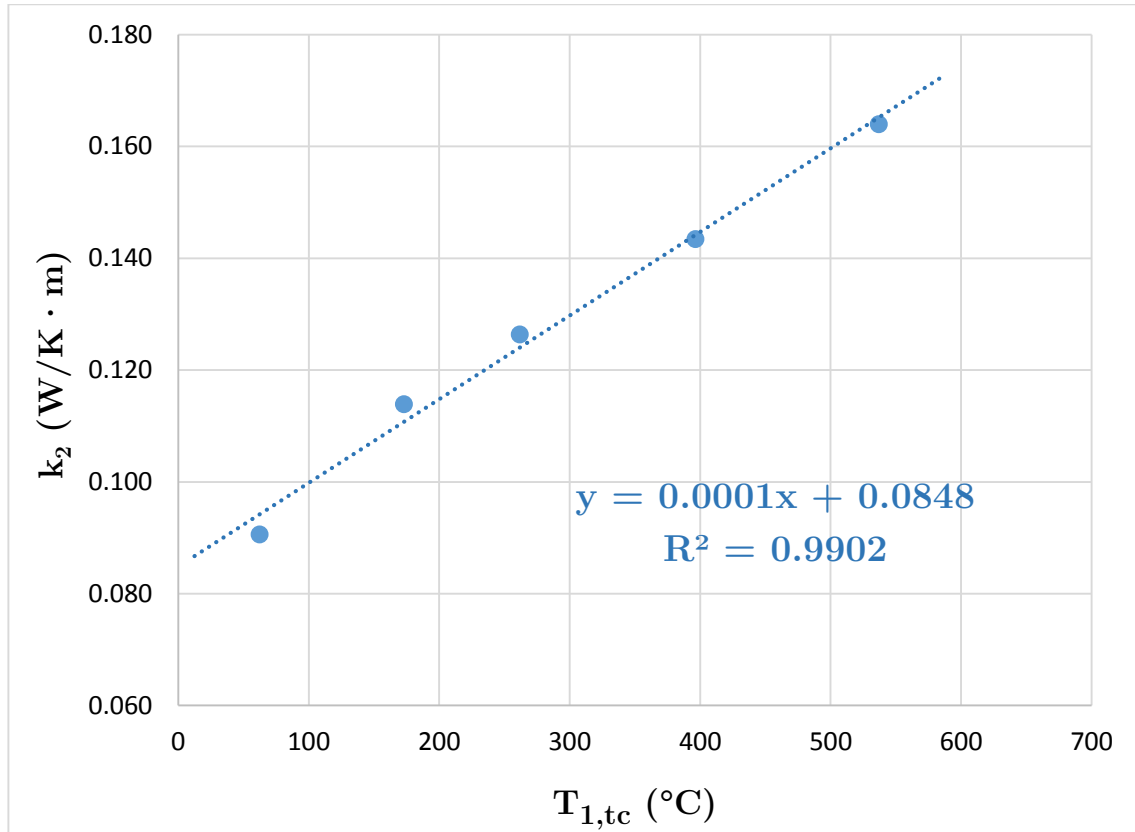


Figura 5.2. Curva de ajuste para la conductividad térmica del tubo contenedor de alúmina k_2 .

5.2 Obtención de τ_{33} del inserto metálico

Para el cálculo de τ_{33} (necesario para obtener la resistencia térmica radial R_3 y la capacidad calorífica C_3 del inserto metálico, y para realizar la calorimetría de la muestra de sal), se utilizan los datos de temperaturas obtenidos mediante el arreglo experimental para la caracterización del inserto metálico independiente con perforación de 1/4" de la sección 4.2.3.2. Las temperaturas registradas en la ejecución experimental se referenciaron de acuerdo a la ecuación 5.1. Con este ajuste se definió una temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$ al inicio de la prueba, es decir, desde $t=0$, y un valor de temperatura de 385 $^{\circ}\text{C}$ cuando el sistema alcanza la temperatura máxima en la rampa de calentamiento. La ecuación para la calibración de temperaturas se presenta a continuación:

$$T_{ajuste} = \frac{(T - T_{0p})}{(T_{0p} - T_{fp})} (T_0 - T_f) + T_0 \quad (5.1)$$

En donde: T_{0p} y T_{fp} son los valores de temperatura inicial y final, elegidos de los puntos experimentales para su ajuste; T_0 y T_f son los valores de temperatura inicial y final de referencia, en este caso 35 y 385°C (Sección 4.2.1.1).

La curva T-t con los valores ajustados de temperatura se presenta en la figura 5.3. Las etiquetas para cada temperatura hacen referencia al modelo de circuito térmico de la sección 3.1.5.2, figura 3.17. La temperatura T_{lab} es el promedio de los valores de temperatura registrados en el laboratorio durante la misma rampa de calentamiento.

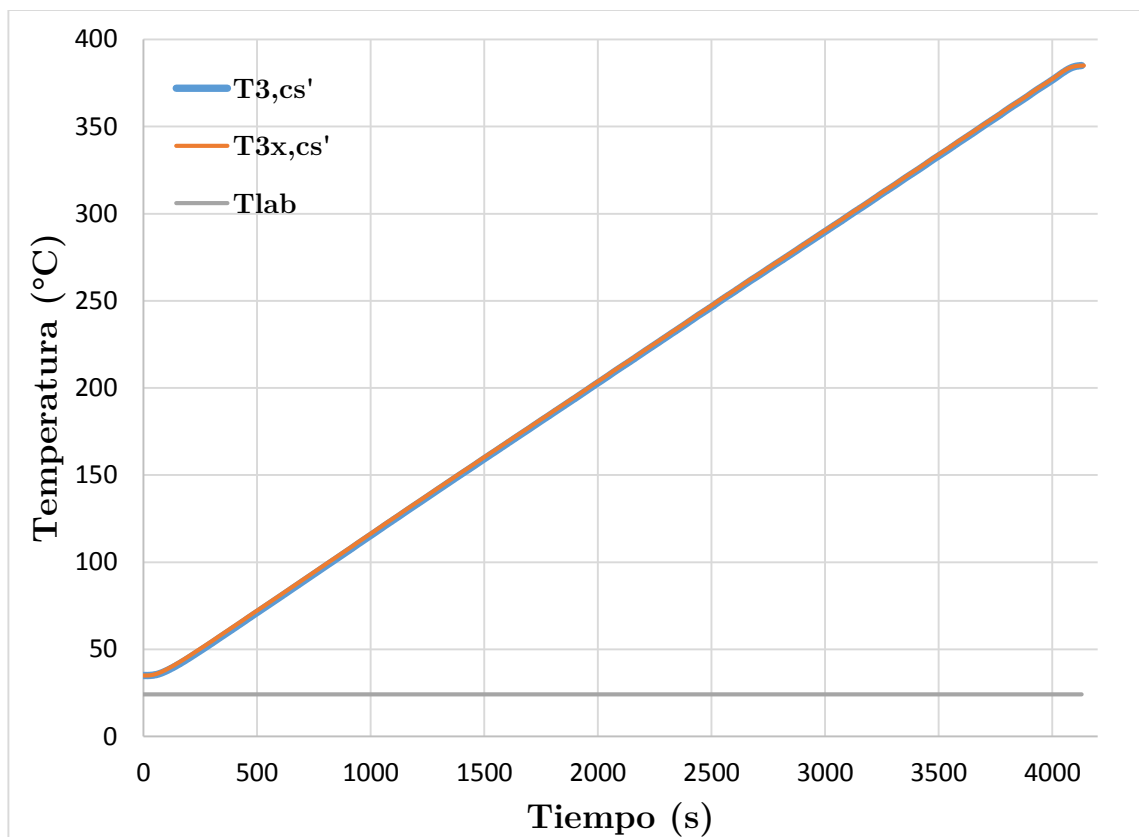


Figura 5.3. Curva de historia térmica (T-t) del arreglo experimental para la caracterización del inserto metálico con perforación de 1/4" (Calentamiento).

Una vez que se tienen las temperaturas referenciadas ($T_{3,cs'}$, $T_{3x,cs'}$ y T_{lab}), se hace uso de la ecuación 3.3 (para calentamiento) para obtener $\theta_{3,cs'}$, $\theta_{3x,cs'}$ y θ_{lab} . Después se calculan los valores de las temperaturas en su forma adimensional, dividiéndolas entre $\theta_{1,0} = \theta_1(t = 0) = T_1(0) - T_\infty(0)$, como se describió en la sección 3.1.1. De esta manera se obtuvieron: $\theta_{3,cs'}^*$, $\theta_{3x,cs'}^*$ y θ_{lab}^* .

Ahora, se procede al tratamiento de las derivadas de las temperaturas obtenidas. La expresión formal de las ecuaciones de la técnica de calorimetría dT-History está planteada en términos de funciones continuas, mientras que los datos obtenidos experimentalmente son discretos por naturaleza (Moreno-Álvarez, 2012). Por esta razón resulta necesario traducir las ecuaciones en su forma de diferencias finitas, para implementarlas en el cálculo de los parámetros físicos deseados. La fórmula general de la representación en diferencias finitas de la derivada f' de la función $f(x)$ es (Necati, 1994):

$$f'_i = \frac{(1 - \varepsilon)f_{i+1} + 2\varepsilon f_i - (1 + \varepsilon)f_{i-1}}{(1 - \varepsilon)x_{i+1} + 2\varepsilon x_i - (1 + \varepsilon)x_{i-1}} \quad (5.2)$$

Cuando el parámetro $\varepsilon = 1$, la derivada es denominada como “desde atrás” (o *backward*), y el error en la aproximación es del orden de Δx ; si $\varepsilon = 0$, la derivada se denomina “central”, con un error en la aproximación del orden de Δx^2 ; finalmente si $\varepsilon = -1$, a la derivada se le conoce como “hacia adelante” (o *forward*) y presenta una aproximación de Δx (Moreno-Álvarez, 2012).

Al relacionar las matrices experimentales (t_i, T_i) con la matriz (f_i, x_i) , las derivadas $(dt/dT)_i$ quedan definidas, para los tres casos, como se indica a continuación:

Si $\varepsilon = 0$ (Central):

$$\dot{T}_{1i} = \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (5.3)$$

Si $\varepsilon = -1$ (Forward):

$$\dot{T}_{1i} = \frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (5.4)$$

Si $\varepsilon = 1$ (Backward):

$$\dot{T}_{1i} = \frac{T_i - T_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (5.5)$$

Utilizando la central se genera un menor ruido numérico para la aproximación de la derivada que en las otras dos opciones y por esta razón se prefirió para efectuar el análisis calorimétrico.

Ya que se tienen las temperaturas y sus derivadas, se hace uso de la ecuación 3.88 para calcular finalmente los valores de τ_{33} . La figura 5.4 muestra la ecuación de ajuste obtenida para el cálculo de τ_{33} a cualquier valor de temperatura $T_{3,cs'}$.

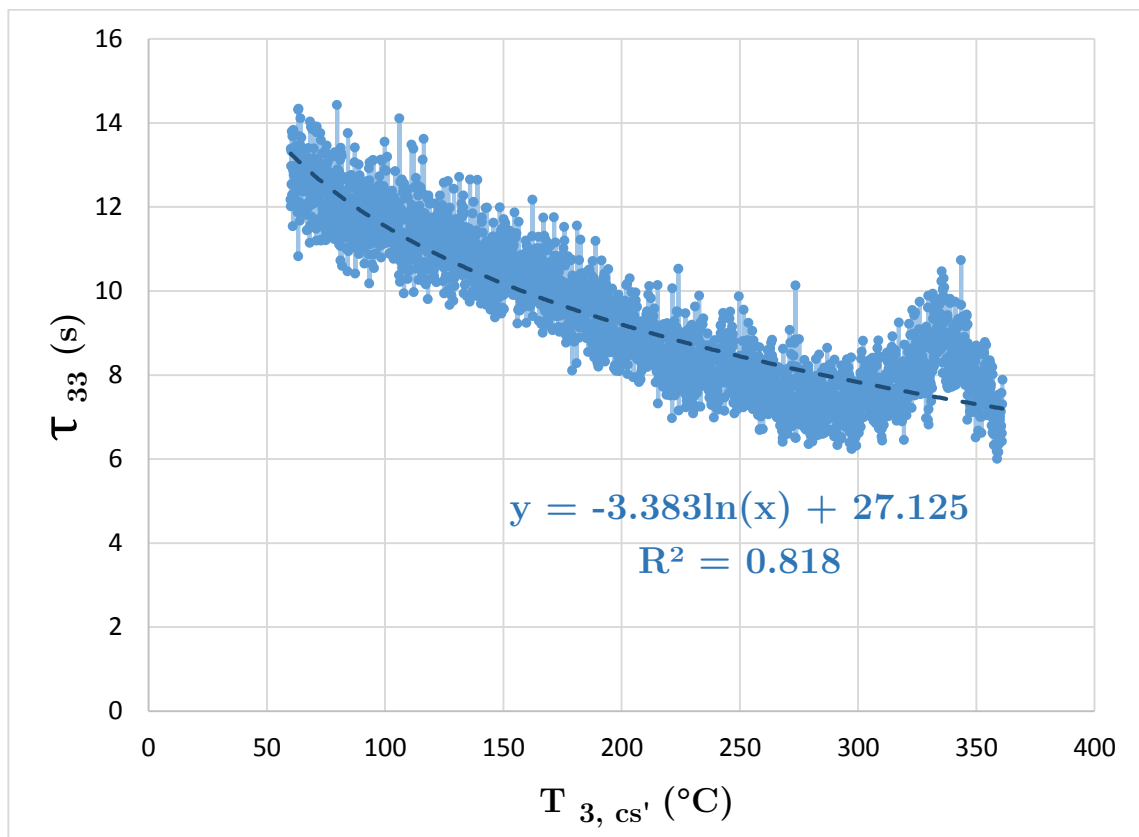


Figura 5.4. Obtención de curva de ajuste de τ_{33} para cualquier valor de temperatura $T_{3,cs'}$.

Ya que se obtuvieron los parámetros k_2 y τ_{33} con experimentos independientes, se procede a obtener los parámetros térmicos restantes de los componentes del sistema dT-History (tanto del tubo contenedor como del inserto metálico), utilizando solamente el arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” descrito en la sección 4.2.3.1. Con los valores de temperatura obtenidos en este arreglo, y con sus derivadas, es posible obtener los parámetros térmicos R_2 , C_2 y τ_{22} del tubo contenedor de alúmina. De igual manera, mediante el tratamiento de los datos de temperatura capturados en este experimento, y haciendo uso de la ecuación de ajuste para τ_{33} de esta sección, es posible obtener los parámetros R_3 y C_3 del inserto metálico (cilindro sólido) del arreglo dT-History (sección 5.4).

5.3 Calorimetría del tubo contenedor cerámico y del inserto metálico

Como se mencionó anteriormente, para obtener la caracterización térmica del tubo de alúmina y del inserto metálico, se utilizaron los datos de temperatura capturados mediante el arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” descrito en la sección 4.2.3.1. También se utilizó el modelo teórico “cilindro sólido-tubo contenedor” presentado con el circuito térmico en la sección 3.1.5 (Figura 3.14).

Retomando la metodología descrita en la sección anterior para la referenciación de las temperaturas registradas en la ejecución experimental, se obtuvo la curva T-t que se presenta en la figura 5.5 con los valores ajustados de las temperaturas. Las etiquetas para cada temperatura hacen referencia al modelo de circuito térmico de la sección 3.1.5.

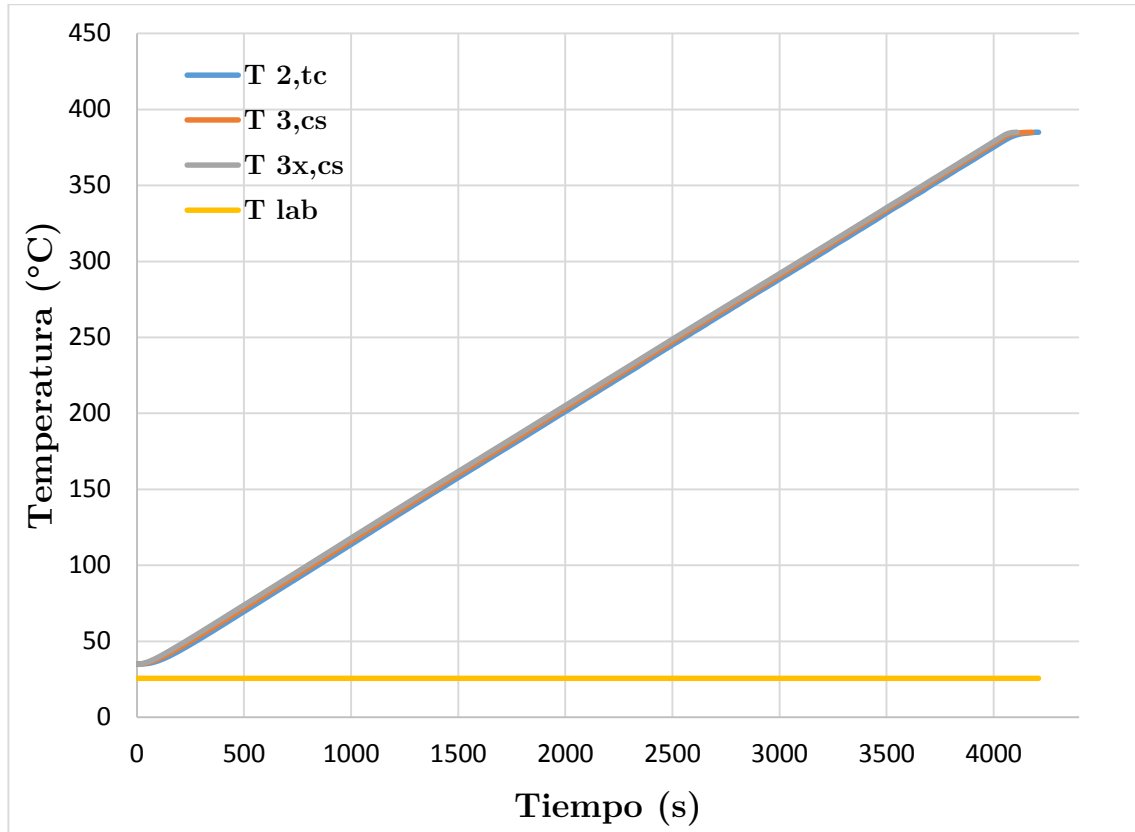


Figura 5.5. Curva de historia térmica ($T-t$) del arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” para la caracterización del inserto metálico (Calentamiento).

Con las correspondientes temperaturas referenciadas: $T_{2,tc}$, $T_{3,cs}$, $T_{3x,cs}$ y T_{lab} , se hace uso nuevamente de la ecuación 3.3 (para la rampa de calentamiento) para obtener $\theta_{2,tc}$, $\theta_{3,cs}$, $\theta_{3x,cs}$ y θ_{lab} . Posterior a esto, se calculan los valores de las temperaturas en su forma adimensional, dividiéndolas entre $\theta_{1,0} = \theta_1(t = 0) = T_1(0) - T_\infty(0)$, como se describió en la sección 3.1.1. De esta manera se obtuvieron $\theta_{2,tc}^*$, $\theta_{3,cs}^*$, $\theta_{3x,cs}^*$ y θ_{lab}^* . Aunado a esto, siguiendo la metodología de diferencias finitas descrita en la sección anterior, se calcularon las derivadas de cada una de las temperaturas, obteniendo de esta manera valores para $\dot{T}_{2,tc}$, $\dot{T}_{3,cs}$, $\dot{T}_{3x,cs}$, \dot{T}_{lab} , $\dot{\theta}_{2,tc}$, $\dot{\theta}_{3,cs}$, $\dot{\theta}_{3x,cs}$, $\dot{\theta}_{lab}$, $\dot{\theta}_{2,tc}^*$, $\dot{\theta}_{3,cs}^*$, $\dot{\theta}_{3x,cs}^*$ y $\dot{\theta}_{lab}^*$. Ya que se tienen estos valores, se procede a realizar la calorimetría del tubo de alúmina y del inserto metálico.

5.3.1 Tubo contenedor cerámico

Para calcular la resistencia térmica radial R_2 del tubo de alúmina, se utiliza el arreglo experimental de la sección 4.2.2, cuyos resultados se presentaron en la tabla 5-1. Al

sustituir los valores correspondientes de la tabla 5-1 en la ecuación 3.68, se obtuvieron los valores de R_2 para los cinco puntos de corriente I_{elect} definidos en la experimentación. Estos valores también se presentan en la misma tabla. Sin embargo, para completar la calorimetría, es necesario encontrar una ecuación de ajuste que proporcione un valor de R_2 para cualquier temperatura $T_{2,tc}$ del tubo contenedor (Figura 5.6).

La temperatura $T_{2,tc}$ se refiere a la temperatura en la superficie externa del tubo contenedor. Como se mencionó en la sección 3.1.3.2, para el arreglo experimental dT-History del sistema completo, por razones de espacio no es posible medir la temperatura T_2 en la superficie interna del tubo contenedor, por lo que se adaptaron las ecuaciones para realizar la calorimetría a través de la temperatura T_3 en la superficie externa del mismo. Por lo tanto, se puede decir que:

$$T_3 = T_{2,tc} \tag{5.6}$$

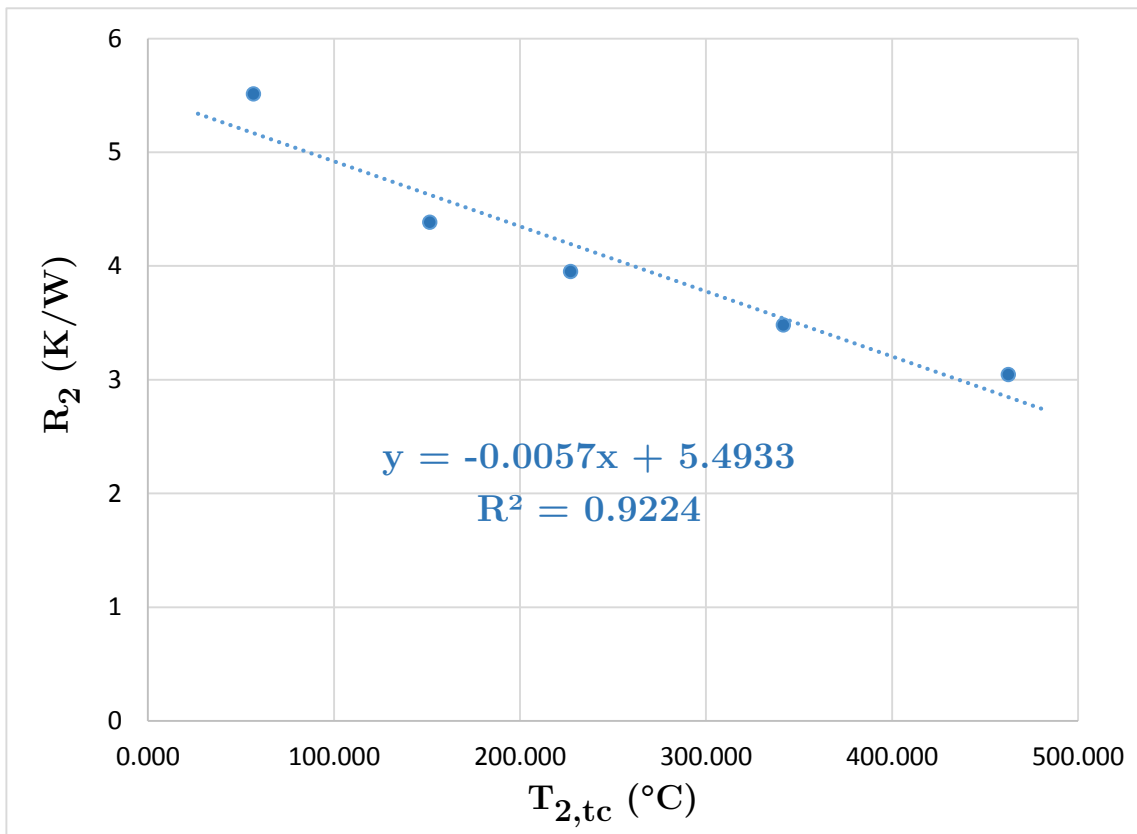


Figura 5.6. Obtención de curva de ajuste para la resistencia térmica radial R_2 del tubo contenedor para cualquier valor de $T_{2,tc}$.

El cálculo del parámetro τ_{22} se realiza mediante la ecuación 3.87, obteniendo así valores de τ_{22} para cada temperatura registrada. Posteriormente, se hace uso de la ecuación 3.71 para obtener los valores correspondientes de C_2 . Con este procedimiento se obtiene la caracterización térmica completa del tubo contenedor de alúmina en este experimento. Sin embargo, la curva de ajuste para R_2 permite su uso en el cálculo de los parámetros térmicos de la muestra de sal (sección 5.4), a pesar de utilizarse un experimento adicional. Para el uso de τ_{22} en los cálculos de caracterización de la muestra de sal (sección 5.4.1), se realiza un promedio de todos los valores de τ_{22} durante la rampa de calentamiento.

5.3.2 Inserto metálico

La obtención de los parámetros térmicos R_3 y C_3 del inserto metálico con perforación de 1/2" se realiza una vez que se tienen las mediciones de las temperaturas (y el cálculo de sus derivadas) del arreglo experimental "inserto-tubo contenedor" de la sección 3.1.5.

Para el cálculo de la resistencia térmica radial R_3 del inserto metálico, primero se obtienen valores para τ_{33} sustituyendo los datos de $T_{3,cs}$ del experimento, en la ecuación de ajuste obtenida en la sección 5.2. Posteriormente, mediante la ecuación 3.89 se obtienen valores de R_3 , y con la ecuación 3.90, los de C_3 . En la figura 5.7 se presenta la ecuación para obtener R_3 a partir de cualquier valor de temperatura $T_{3,cs}$. Esta ecuación permite trasladar la resistencia térmica radial R_3 del inserto, al experimento seguido para la caracterización de la muestra de sal.

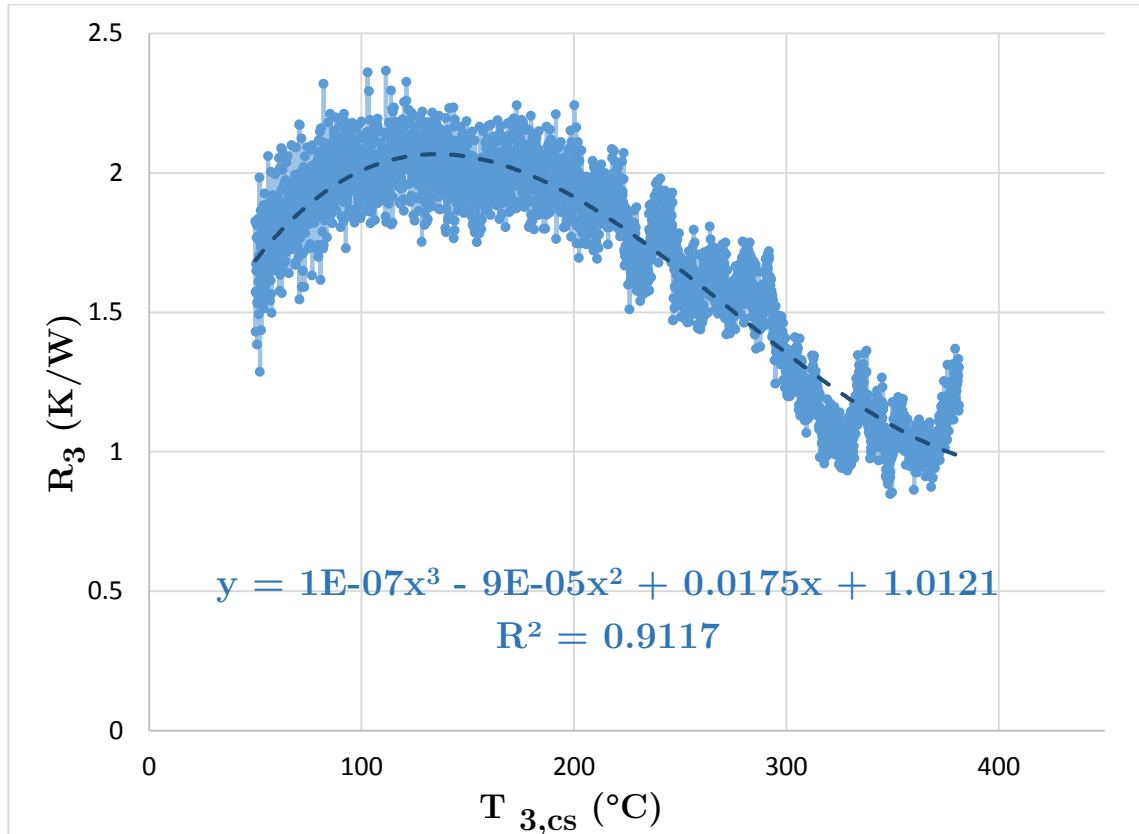


Figura 5.7. Obtención de curva de ajuste de R_3 para cualquier valor de temperatura $T_{3,cs}$.

Es importante mencionar que, la precisión en la obtención de los parámetros τ_{33} , R_3 y C_3 para el inserto sólido metálico se podría mejorar si se midiera la capacidad calorífica y la conductividad del material aislante de alúmina que se coloca en el arreglo experimental. Específicamente, el papel de alúmina colocado al interior del tubo contenedor cerámico en el arreglo experimental “inserto-tubo contenedor” de la sección 4.2.3.1.

5.4 Calorimetría de la muestra de sal

Ya que se tienen las curvas de propiedades térmicas de los componentes del sistema de calorimetría dT-History, es posible realizar la medición de la resistencia térmica radial R_1 y la capacidad calorífica C_1 de la muestra de sal. De acuerdo al montaje experimental completo para la caracterización de la muestra (expuesto en la sección

4.2.1), el procedimiento de obtención de temperaturas se repite. Sin embargo, en este experimento la muestra de sal presenta un cambio de fase, el cual se registra como cambios en el comportamiento de la temperatura en el tiempo.

Retomando la metodología para la calibración de las temperaturas registradas en la ejecución experimental, se obtuvo la curva T-t que se presenta en la figura 5.8 con los valores ajustados de las mismas. Las etiquetas para cada temperatura hacen referencia a las temperaturas del modelo de circuito térmico de la sección 3.1.3. En la curva de la figura 5.8 se presentan los puntos experimentales ajustados de temperatura obtenidos durante el proceso de calentamiento, y en la figura 5.9 los puntos experimentales registrados en la rampa de enfriamiento. Estas curvas son fundamentales para realizar la calorimetría dT-History, ya que a partir de estas se pueden obtener las propiedades térmicas buscadas.

Como puede observarse en las figuras 5.8 y 5.9, se presentan dos cambios importantes en el comportamiento lineal de la temperatura T_1 durante el calentamiento y el enfriamiento. De acuerdo a Carling (1983), este comportamiento hace referencia a dos transiciones de fase de la sal KNO_3 : una transición sólido-sólido a una temperatura de 132.85°C (406 K); y una transición sólido-líquido, a una temperatura de 338.85°C (612 K). El cambio de fase sólido-sólido implica un cambio discontinuo de una estructura cristalina ortorrómbica (fase II) a otra romboédrica (fase I) a los 132.85°C .

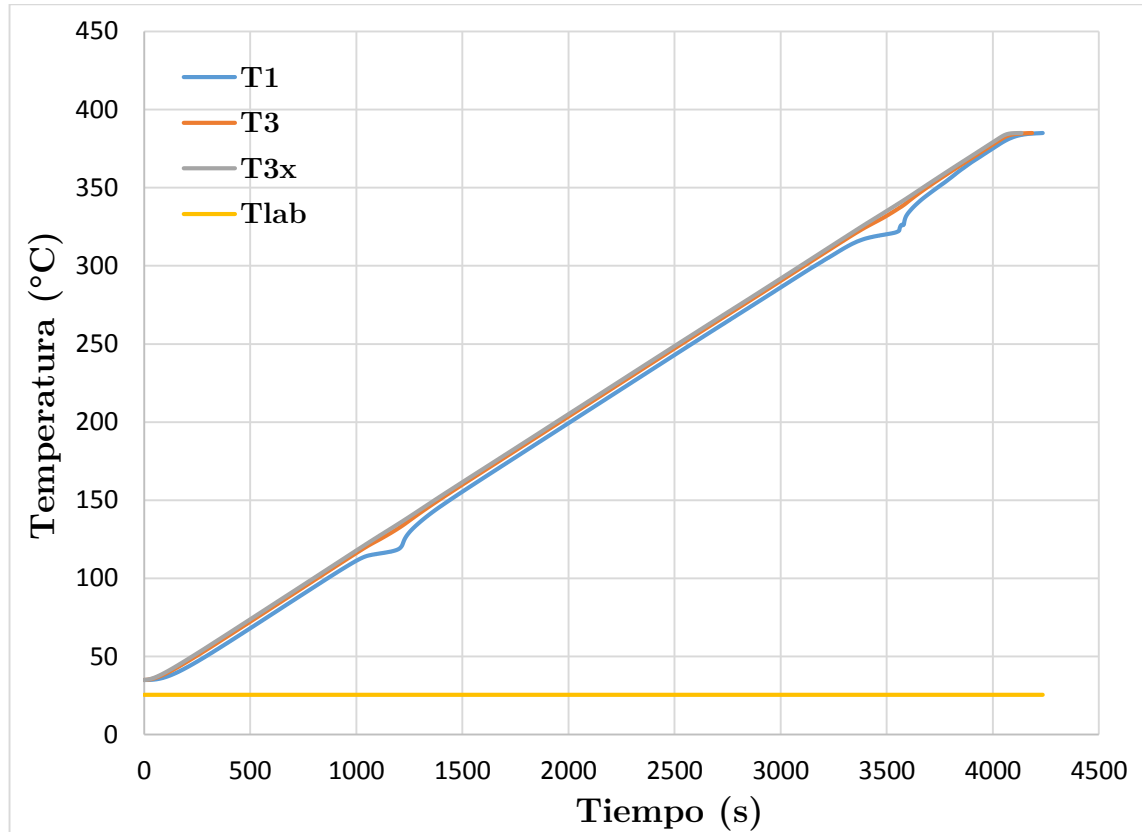


Figura 5.8. Curva de historia térmica ($T-t$) para caracterización de muestra de sal KNO_3 (Calentamiento).

Como puede verse en la figura 5.8, la sal presenta una meseta pequeña en el cambio de fase, lo que indica que no absorbe mucho calor latente durante el mismo. Se puede decir que esta es una de las razones por las que a este tipo de materiales se les considera más para almacenamiento de calor sensible. Este comportamiento se mantiene también en la rampa de enfriamiento, la cual se muestra en la figura 5.9.

Es importante resaltar que las transiciones de fase ocurren a una temperatura ligeramente inferior durante el proceso de enfriamiento. Como puede verse en la figura 5.9, la transición líquido-sólido ocurre aproximadamente a una temperatura de 322 $^{\circ}C$, y la transición sólido-sólido a una temperatura de 96 $^{\circ}C$. Esto puede deberse a que la muestra de sal presenta subenfriamiento en ese punto de cambio de fase, para la rampa definida de enfriamiento de 5 $^{\circ}C/min$.

Otro comportamiento que pudo observarse en la rampa de enfriamiento, fue la discontinuidad del JOFRA para fijar la rampa de descenso de temperatura. Como

puede verse, a diferencia de la rampa de calentamiento, aproximadamente a los 4000 segundos la rampa de descenso de temperatura deja de ser lineal y se presenta un decrecimiento exponencial para alcanzar la temperatura ambiente. Este comportamiento no uniforme en la rampa de enfriamiento del calibrador no es deseado y puede llevar a tener imprecisiones en la calorimetría de la muestra de sal.

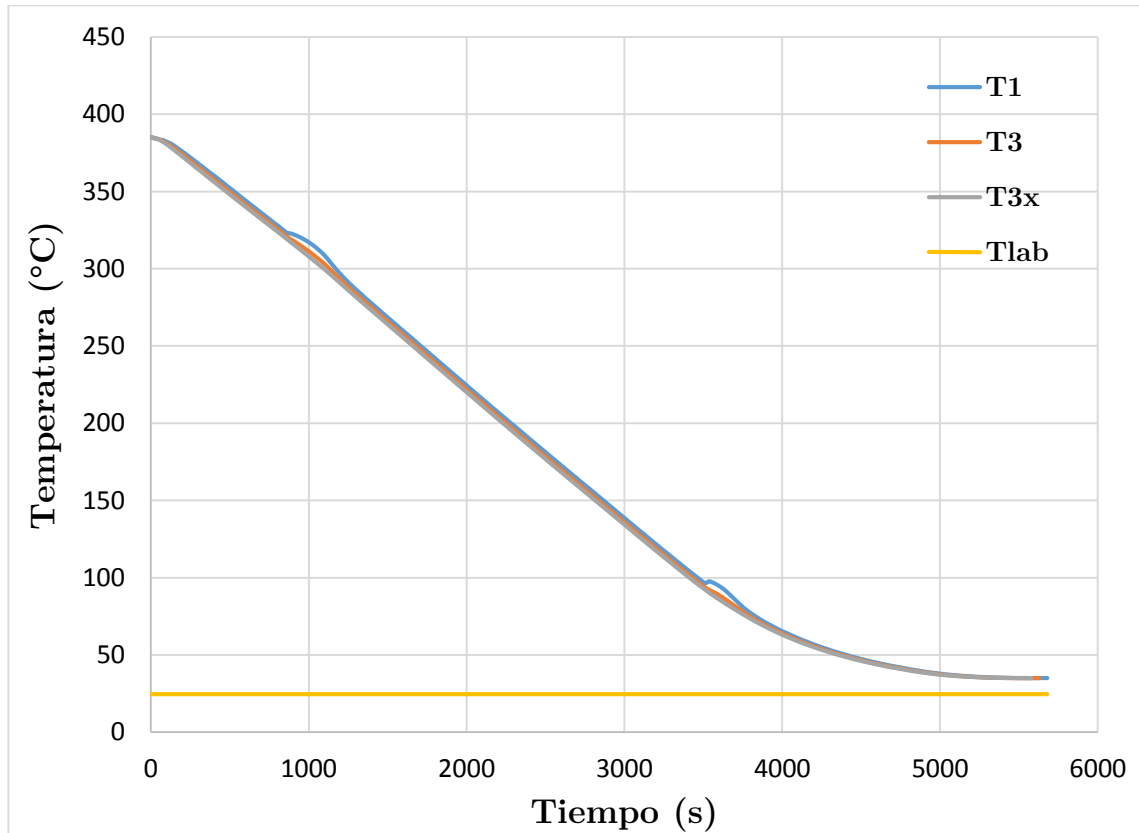


Figura 5.9. Curva de historia térmica ($T-t$) para caracterización de muestra de sal KNO_3 (Enfriamiento).

5.4.1 Obtención de C_1 con rampa de calentamiento

Una vez que se tienen los datos de temperaturas calibradas T_i (donde $i = 1, 3, 3x, lab$ de acuerdo al circuito térmico de la sección 3.1.3), se calculan valores de \dot{T}_i , θ_i , $\dot{\theta}_i$, θ_i^* y $\dot{\theta}_i^*$ con la metodología expuesta en este capítulo.

Las ecuaciones 3.92 y 3.94 permiten obtener los valores de R_1 y C_1 de la muestra de sal (Sección 3.1.6), utilizando el valor de las temperaturas registradas de manera

experimental en su forma adimensional. A partir de estos valores, y mediante la ecuación 3.94, es posible obtener τ_{11} , y de esta manera, la caracterización completa de la muestra. Sin embargo, estas ecuaciones demandan recalcular algunos de los parámetros térmicos, tanto del tubo contenedor como del inserto metálico, en su arreglo para la caracterización de la muestra (sección 4.2.1), ya que este se trata de un montaje experimental adicional. Para esto, se hace uso de las ecuaciones de ajuste obtenidas para algunos de estos parámetros térmicos en las secciones previas de este mismo capítulo.

Para el *tubo contenedor* cerámico, se hace uso de la ecuación obtenida en la sección 5.3.1, y que se presenta en la figura 5.6, para la obtención de los valores de R_2 , correspondientes al experimento en cuestión. Por otro lado, para obtener el valor de C_2 se utiliza la ecuación 3.6, la cual considera el valor de τ_{22} promedio calculado al final de la sección 5.3.1. De esta manera se obtienen los parámetros térmicos R_2 , C_2 y τ_{22} del tubo contenedor para el montaje experimental del sistema completo de caracterización de la muestra sal, en su rampa de calentamiento.

El cálculo de las propiedades térmicas del *inserto metálico* de este experimento, se realiza mediante la sustitución de las temperaturas T_3 registradas, en las ecuaciones de ajuste obtenidas para τ_{33} en la sección 5.2 (Figura 5.4), y para R_3 en la sección 5.3.2 (Figura 5.7). El valor de C_3 se obtiene entonces con la ecuación 3.90. Con esto se obtienen los tres parámetros térmicos del inserto metálico para la rampa de calentamiento.

Como se mencionó en la sección 3.1.3.2 y en la sección 4.2.1, debido al espacio reducido del radio interno del tubo contenedor de alúmina en el equipo experimental, no fue posible registrar datos del valor de temperatura T_2 en el arreglo completo que incluye a la muestra de sal. Sin embargo, ya que las ecuaciones definidas para obtener la calorimetría de la muestra de sal (ecu. 3.92 y ecu. 3.94) solo pueden resolverse si se cuenta con valores de θ_2^* y $\dot{\theta}_2^*$, entonces resulta necesario obtener indirectamente valores de T_2 . La ecuación 3.93, definida en la sección 3.1.6, permite obtener θ_2^* a partir de Bi_{23} . Este último se obtuvo mediante la ecuación 3.91 para R_2 y R_3 .

Una vez calculados los valores indirectos de θ_2^* para cada punto calibrado de tiempo en la rampa de calentamiento mostrada en la figura 5.8, se procede a la generación de una ecuación de ajuste en donde $y = \theta_2^*$ y $x = t$ (s). La curva y la ecuación de ajuste

se presentan en la figura 5.10. Con los valores de θ_2^* , obtenidos a partir de la ecuación de ajuste, se calculan los correspondientes valores de $\dot{\theta}_2^*$.

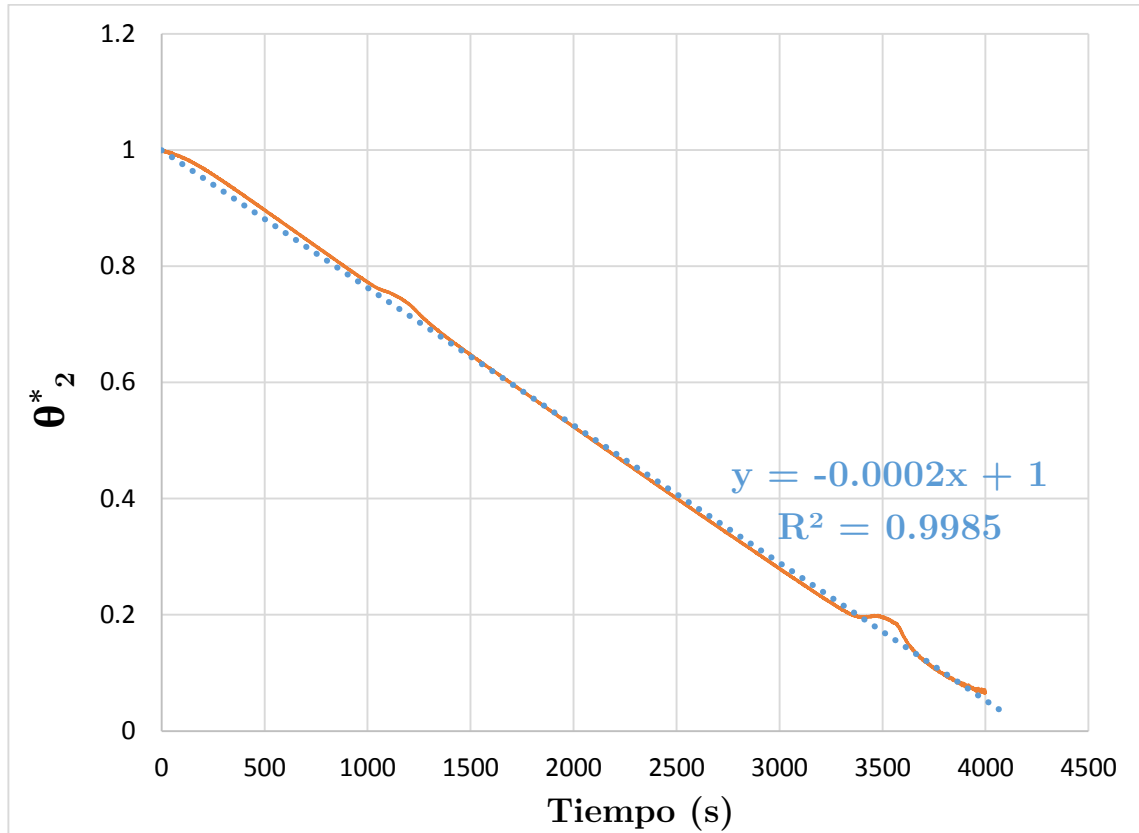


Figura 5.10. Obtención de curva de ajuste de θ_2^* para cualquier tiempo en el experimento con muestra de sal de la sección 4.2.1. Línea sólida: Valores indirectos de θ_2^* ; Línea punteada: Ajuste lineal.

Una vez que se tienen todas las variables necesarias para el cálculo de los parámetros térmicos de la muestra de sal, se obtiene R_1 mediante la ecuación 3.92, y C_1 con la ecuación 3.94. En la figura 5.11 se presenta la curva de calorimetría C_{p1} vs T de la muestra de sal para la rampa de calentamiento que va desde 35 hasta 385°C. La figura presenta los valores del calor específico C_{p1} con unidades en J/K·mol y los de la temperatura T_1 en K.

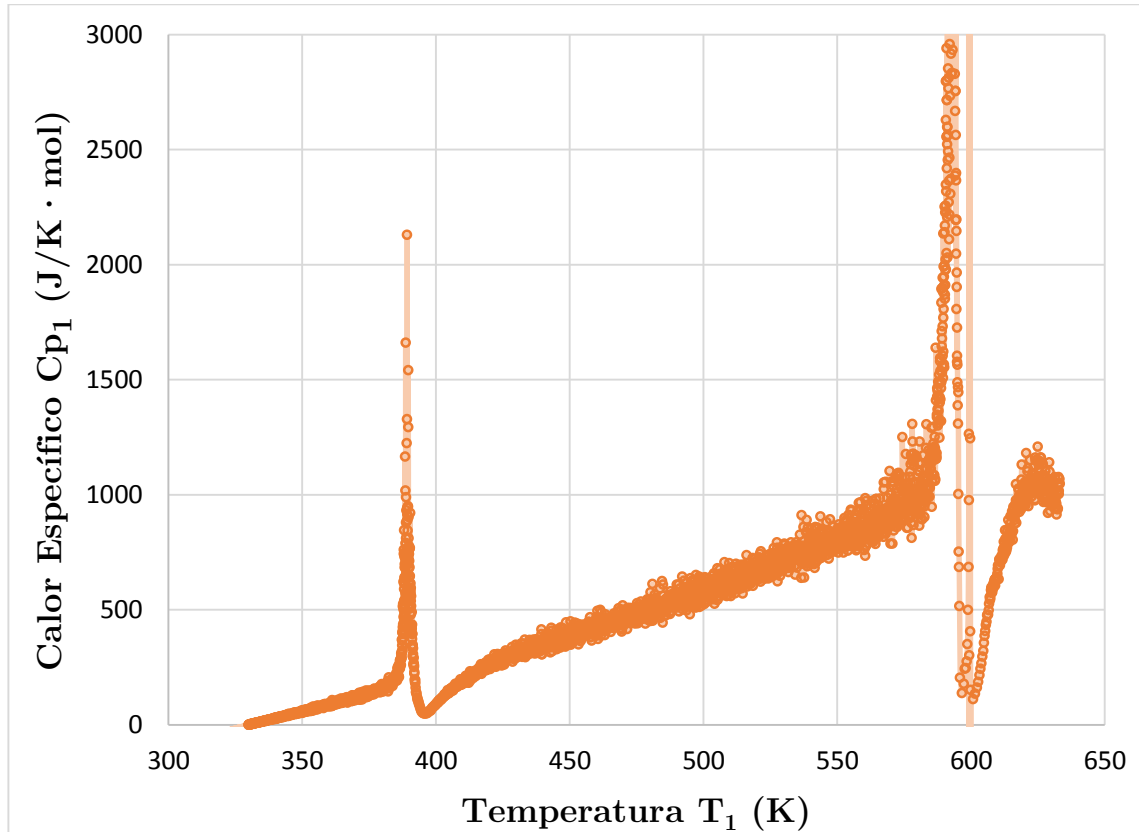


Figura 5.11. Curva de calor específico C_{p1} en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica *dT-History* para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de calentamiento.

Como puede notarse en la figura 5.11, el método *dT-History* permite reproducir los aspectos termodinámicos característicos de la transición de fase observada en la curva de calor específico, como por ejemplo, el rizo de inestabilidad durante el crecimiento de la fase sólida bajo condiciones de subenfriamiento. A diferencia de las temperaturas de transición de fase mencionadas por Carling (1983) (sólido-sólido=406 K, y sólido-líquido=612 K), en la curva obtenida se pueden apreciar desfases en las mismas. El cambio sólido-sólido ocurre aproximadamente a los 390 K, y el sólido-líquido a los 600 K.

En la figura 5.12, se presenta la curva de calor específico en función de la temperatura, obtenida por Carling (1983), para una muestra de sal de KNO_3 mediante calorimetría DSC. Como puede verse, cualitativamente los resultados son similares, pero con la técnica *dT-History*, se puede apreciar con mayor detalle el efecto del cambio térmico (dT/dt) del proceso en la curva de calor específico C_{p1} .

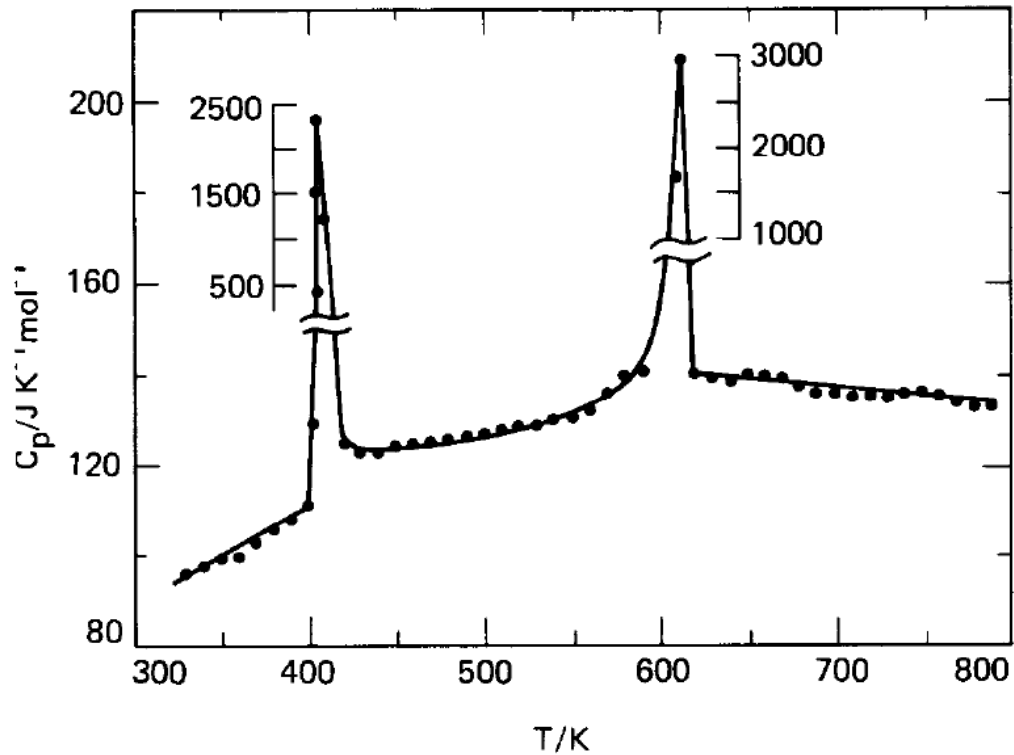


Figura 5.12. Curva de calor específico C_p en función de la temperatura, obtenido mediante calorimetría DSC para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de calentamiento.

Si se comparan ambas curvas de calor específico, se puede apreciar que los resultados de ambas técnicas coinciden al inicio del proceso (desde los 300 hasta los 350 K), sin embargo, la curva de la técnica dT- History difiere con la de DSC en la zona posterior a los cambios de fase. Esto puede deberse a: algún efecto numérico generado por utilizar valores indirectos de la temperatura T_2 en la superficie interna del tubo contenedor, por el hecho presentarse limitaciones técnicas en la experimentación; o puede ser la conducta real del material al utilizarse un tamaño de muestra más representativa en la técnica dT-History. De la misma manera, los picos exhibidos por C_{p1} para la transición sólido-sólido son similares en ambas curvas, mientras que para la transición líquido-sólido coinciden en su aparición dentro del mismo rango de temperaturas.

La semejanza entre las curvas de calor específico nos indica que la técnica dT-History recrea de manera efectiva el comportamiento térmico de la muestra de sal, además, presenta mayor detalle en el comportamiento del calor específico en el tiempo. Este tipo de curvas tiene una gran ventaja con respecto a la ecuación de calor básica para la obtención del calor específico, ya que en ésta última no se conoce la variación de la

temperatura contra el tiempo. Si se extrapolara este acercamiento a las aplicaciones en el área del almacenamiento térmico de la energía generada con medios solares, podríamos decir que la curva de calor específico obtenida con la técnica de calorimetría dT-History permite, además de conocer la cantidad de energía requerida, realizar un cálculo adecuado de la disponibilidad de la energía, ya que se conoce la parte temporal.

5.4.2 Obtención de C_1 con rampa de enfriamiento

Para la obtención de la curva de calor específico en función de la temperatura de la muestra durante la rampa de enfriamiento, se siguió el mismo procedimiento descrito en este capítulo, pero a partir del cálculo de τ_{33} en la sección 5.2. La curva resultante se presenta en la figura 5.13. En ella se reproducen también los rizados de inestabilidad durante los cambios de fase sólido-sólido y sólido-líquido. Para este caso la transición sólido-sólido ocurre aproximadamente a la temperatura de 370 K y el cambio líquido-sólido a los 597 K. Este desfase en las temperaturas de transición puede deberse a que la sal está presentando subenfriamiento en ambos cambios de fase.

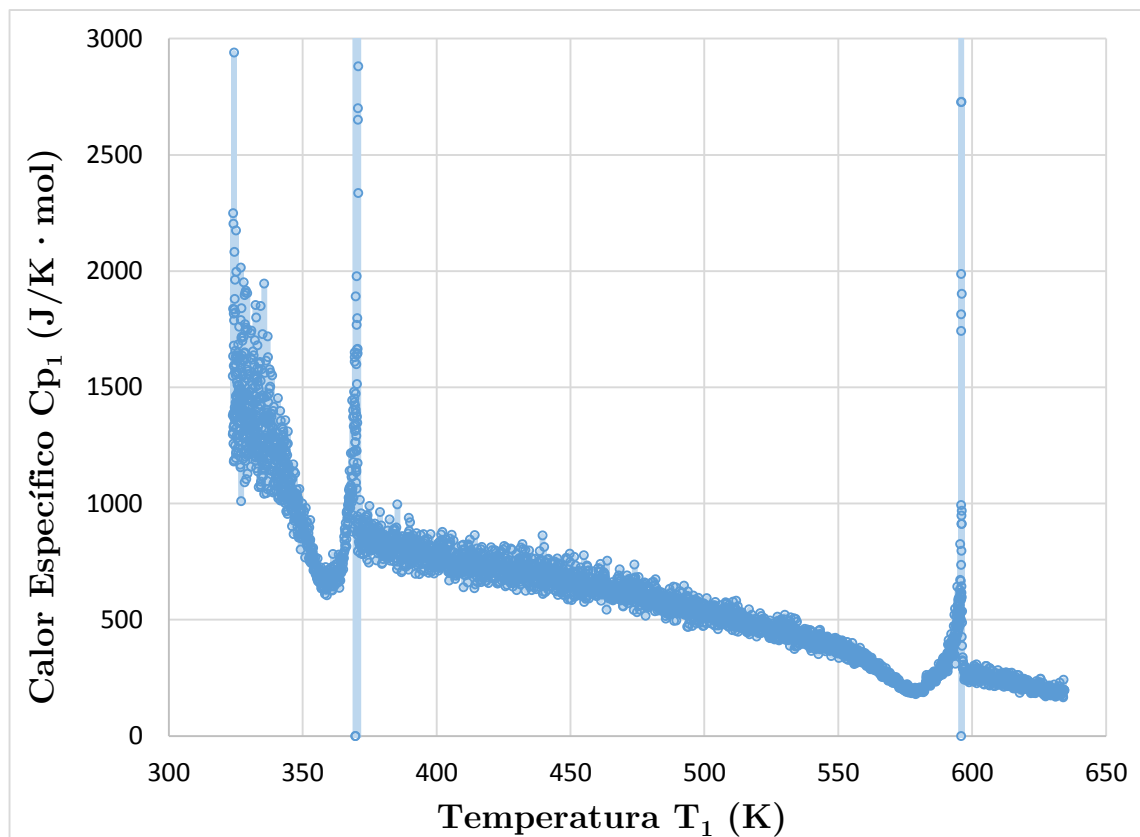


Figura 5.13. Curva de calor específico C_{p1} en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica dT -History para la muestra de sal KNO_3 en la rampa de enfriamiento.

Como puede apreciarse en la figura 5.14, la curva de calor específico para la rampa de calentamiento y la rampa de enfriamiento tienen comportamientos similares en las zonas de interés, siendo la transición sólido-sólido el punto en donde ambas curvas se desfasan con mayor notoriedad, posiblemente como consecuencia del subenfriamiento que presenta el material. Sin embargo, para el caso de la transición sólido-líquido, las dos curvas presentan el cambio de fase aproximadamente a los 600 K.

Debe tenerse en cuenta que, la curva de calor específico para la rampa de calentamiento es más confiable que la de la rampa de enfriamiento, ya que como se vio en la figura 5.9, el comportamiento del JOFRA en la rampa de enfriamiento (particularmente después de los 70°C y hasta alcanzar la temperatura menor estable), no es uniforme y presenta una velocidad de enfriamiento más lenta que la fijada en los parámetros iniciales de la ejecución experimental. Esto puede deberse al efecto convectivo que realiza el equipo para enfriar el bloque seco en su interior, para llevarlo a la temperatura inferior deseada.

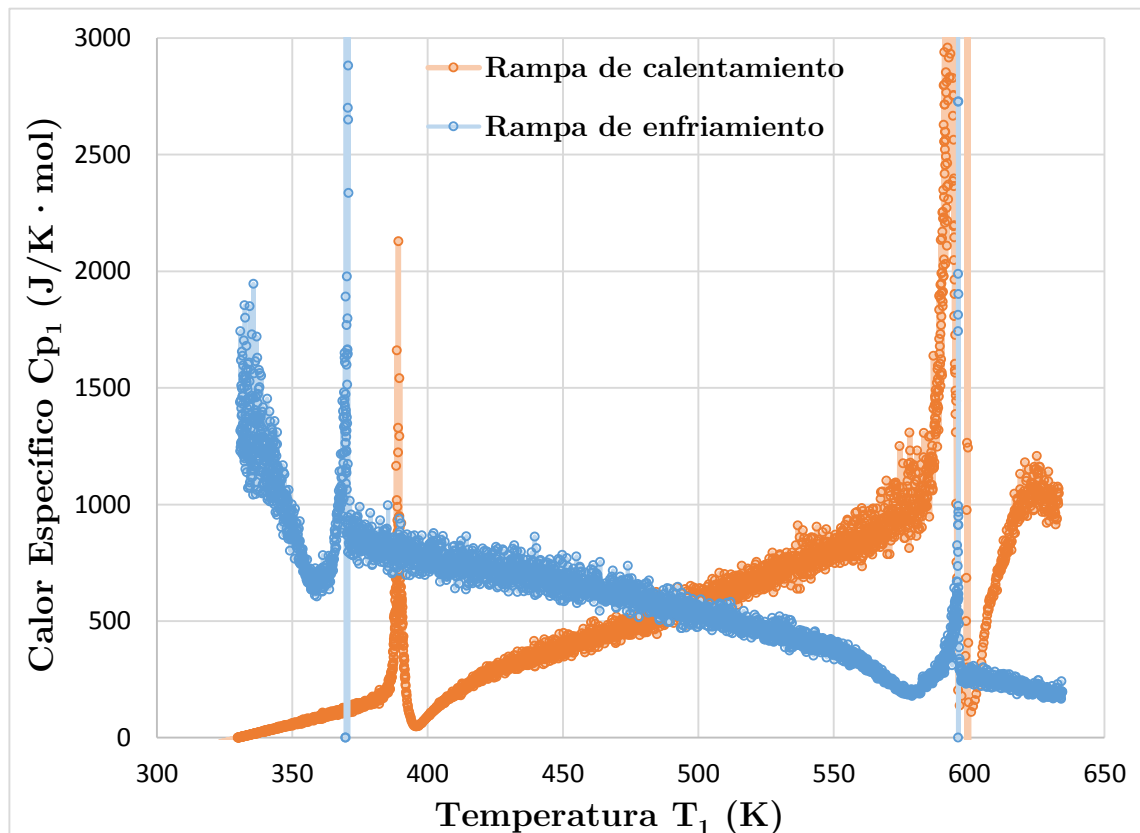


Figura 5.14. Curva de calor específico Cp_1 en función de la temperatura, obtenido experimentalmente con la técnica dT-History para la muestra de sal KNO_3 en las rampas de calentamiento/enfriamiento.

5.5 Resultados de la experimentación a bajas temperaturas

Los resultados del experimento adicional para la evaluación de la herramienta numérica propuesta por Moreno-Álvarez et al. (2019), para la simulación de curvas T-History de materiales de cambio de fase de composición pura, a partir del arreglo experimental dT-History propuesto en esta tesis, se presentan a continuación. Como se mencionó anteriormente, no fue objetivo de esta tesis abordar a detalle la formulación teórica de la herramienta numérica mencionada, sino más bien el uso adecuado del arreglo experimental para la generación de las curvas T-t de la muestra de hexadecano.

Cabe recordar que, el arreglo experimental adicional (descrito en la sección 4.2.4), a diferencia del presentado en la sección 4.2.1 para la caracterización de la muestra de KNO_3 , tuvo la finalidad de obtener las curvas T-t reales de un material de cambio de fase utilizado a bajas temperaturas (hexadecano), para poder compararlas con las curvas T-t obtenidas con la herramienta numérica mencionada. Esta reproducción de las curvas de historia térmica proporciona información adicional que fortalece la teoría del método dT-History expuesto en el capítulo 3.

La figura 5.15 presenta una comparativa de curvas T-History experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para la muestra de hexadecano. En la figura puede observarse la transición de fase líquido-sólido a una temperatura aproximada de 18°C , tanto en la curva experimental $T_{PCM-exp}$ como en la simulada $T_{PCM-sim}$. También se puede notar que el tamaño de la meseta generada durante el cambio de fase es mucho más grande para el hexadecano que para la muestra de sal KNO_3 (Figura 5.8, sección 5.4). Para el caso de la curva experimental T-t del hexadecano $T_{PCM-exp}$, se puede ver que la transición de fase líquido-sólido ocurre desde el segundo 100, hasta el segundo 1300, aproximadamente. Mucho mayor al tiempo que le toma a la sal KNO_3 cambiar de fase. En este hecho se comprueba la alta capacidad de un material de cambio de fase para almacenar una mayor cantidad de calor latente durante la transición de fase.

Por otro lado, se puede apreciar que la curva simulada $T_{PCM-sim}$ es muy similar a la curva obtenida con el arreglo experimental, salvo en el inicio y el final de la transición de fase, ya que como puede apreciarse, la curva simulada presenta cambios abruptos en estos puntos, y no el comportamiento de decrecimiento exponencial que naturalmente presenta el material al cambiar de fase. Es importante mencionar que los puntos de la curva $T_{PCM-sim}$ han sido ajustados durante el estado de equilibrio inicial, ya que la simulación presenta un pequeño desfase en esta zona. En el recuadro interno de la misma figura, se presentan los mismos puntos experimentales pero graficados desde su estado de equilibrio inicial y sin el ajuste mencionado. La figura 5.16 muestra las curvas T-t para la rampa de calentamiento.

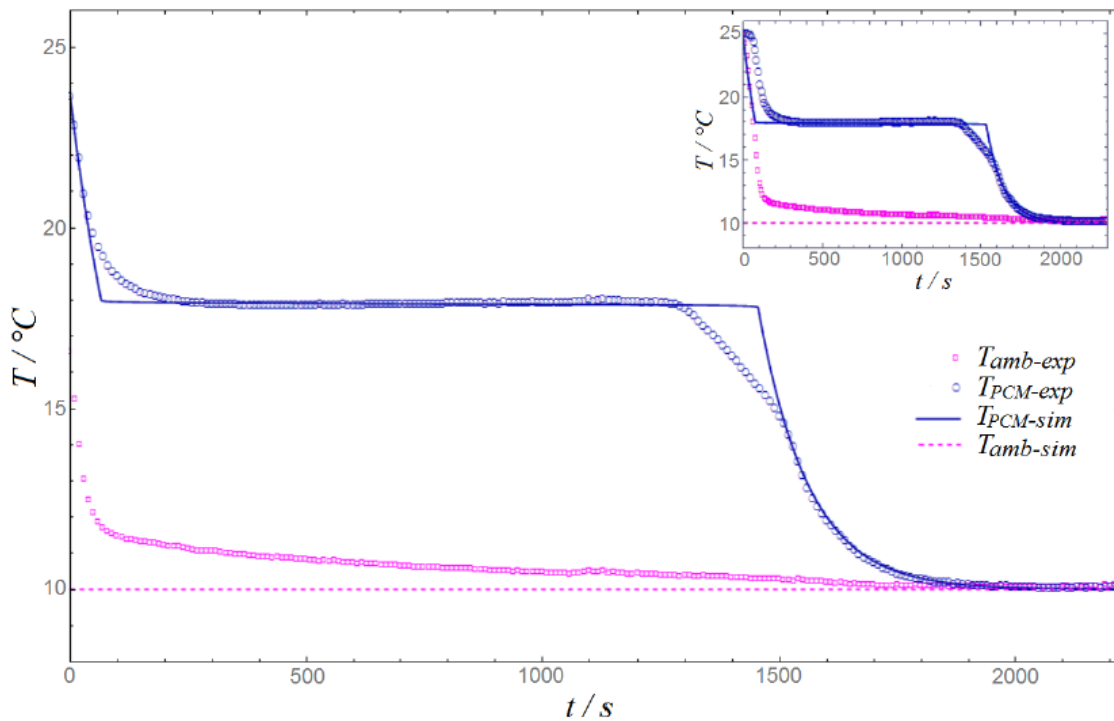


Figura 5.15. Comparación de curvas T-History obtenidas experimentalmente (puntos) y con la simulación (líneas) para una muestra de hexadecano en enfriamiento. Recuadro: Los mismos puntos experimentales graficados desde el estado de equilibrio.

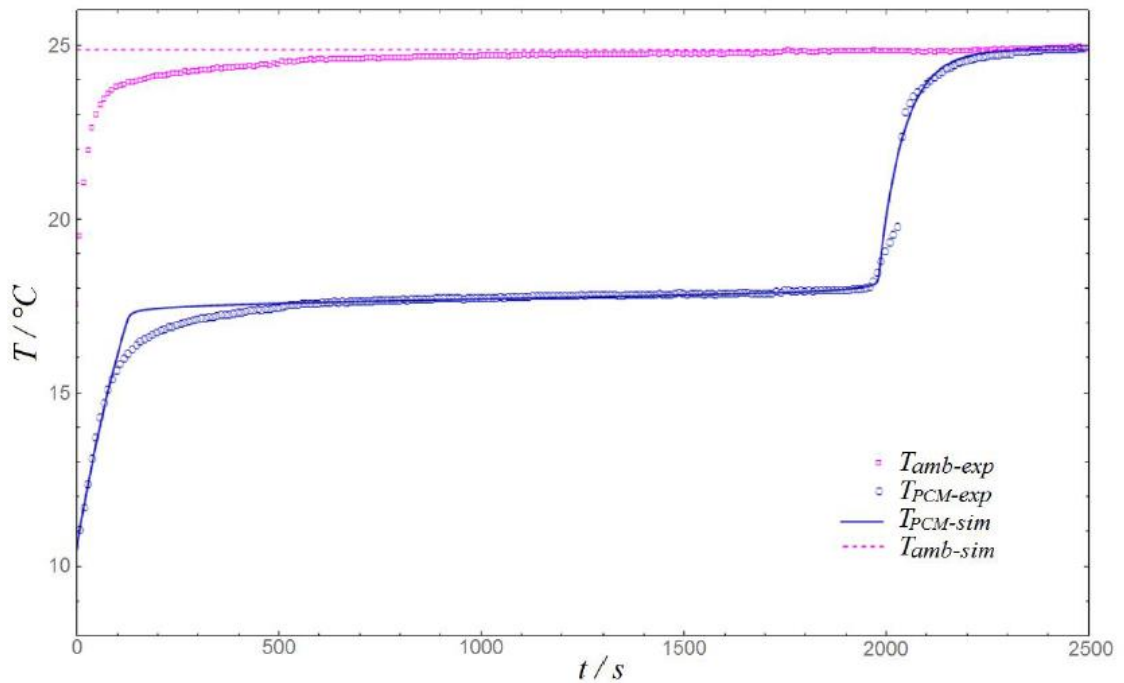


Figura 5.16. Curvas T-History experimentales y simuladas para el proceso de calentamiento de una muestra de hexadecano.

El arreglo experimental utilizado para la obtención de estas curvas T-t, resulta ser de gran utilidad para la evaluación de la herramienta numérica propuesta Moreno-Álvarez et al. (2019), ya que éste es de fácil montaje y operación. Además, si se cuenta con un material de referencia adecuado para el rango de temperaturas deseado, no es necesario realizar calorimetría para cada componente del arreglo experimental, por lo que el método se simplifica aún más. Otras ventajas del arreglo experimental, es que al modificar los parámetros de la ejecución experimental, se pueden apreciar también algunos efectos de subenfriamiento que presenta el material evaluado. Un ejemplo de esto efecto de subenfriamiento se muestra en la figura 5.17.

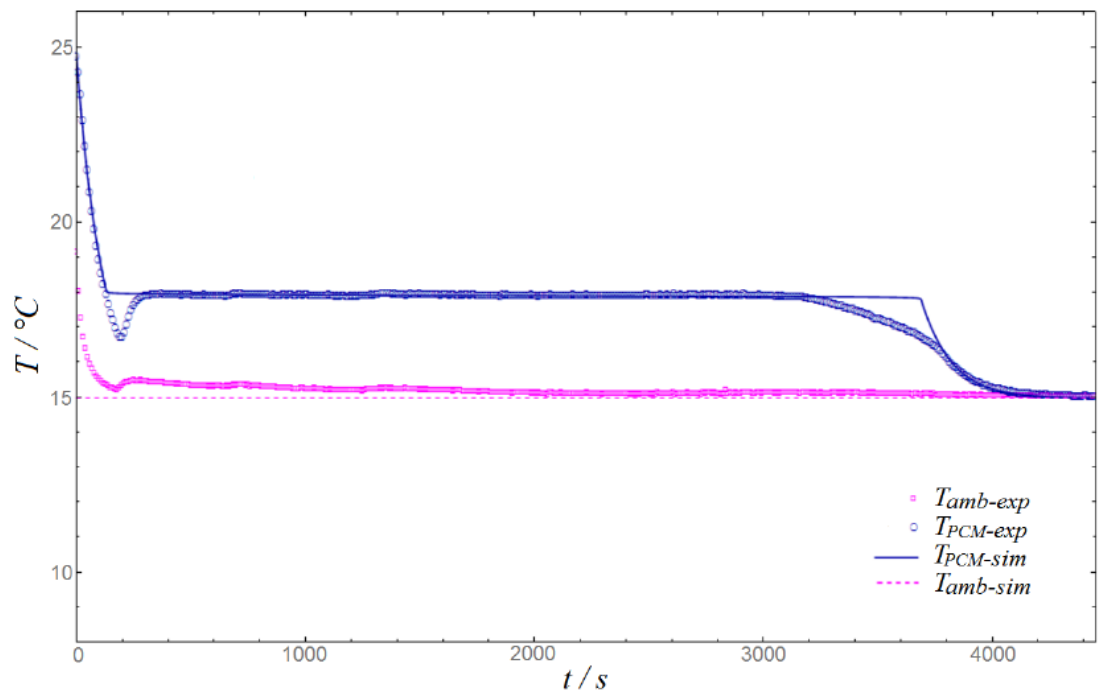


Figura 5.17. Curvas T-History experimentales y simuladas de enfriamiento de la muestra de hexadecano entre 24.9 y 15°C.

CAPÍTULO 6. Conclusiones y sugerencias para futuros estudios

*“La ciencia no es sino una perversión de sí misma,
a menos que tenga como objetivo final
el mejoramiento de la humanidad.”*

-Nikola Tesla

6.1 Conclusiones

En esta tesis se han expuesto las ventajas que presenta el aprovechamiento de la energía solar y la importancia de realizar una transición a una matriz energética diversificada que aproveche eficientemente el potencial de la misma. También se mencionó que, para que las tecnologías de aprovechamiento de recurso solar puedan volverse completamente competitivas contra las tecnologías convencionales (basadas en combustibles fósiles) es necesario que exista una disponibilidad energética, la cual se logra con la implementación de un sistema de almacenamiento de energía térmica eficiente y económico. De esta manera se corrige el desfase entre el suministro y la demanda de energía, generado por la intermitencia del ciclo día-noche.

Como se comentó también, los parámetros térmicos más importantes a conocer de un material y que determinan si el mismo es adecuado para su aplicación en un sistema de almacenamiento de energía térmica son: su capacidad de almacenamiento de energía, su conductividad térmica y la evolución de sus propiedades térmicas al variar la temperatura y el tiempo. Por esta razón, es necesario conocer a detalle las curvas temperatura-tiempo (o curvas de historia térmica) que presentan los materiales. Los métodos calorimétricos permiten obtener información determinante de los materiales mediante estas curvas. Sin embargo, la técnica más madura en la actualidad, la Calorimetría DSC, presenta múltiples desventajas en la caracterización térmica de materiales. La falta de representatividad en la composición de los materiales estudiados debido al reducido tamaño de las muestras utilizadas, y el efecto que la rapidez de la rampa de calentamiento/enfriamiento de la medición tiene sobre los valores medidos generan incertidumbre en los valores de la temperatura registrados. El método T History surgió como una alternativa a superar los inconvenientes que presenta la calorimetría por DSC.

En un intento por homologar las ecuaciones de análisis calorimétrico de esta técnica y hacerlas consistentes con la termodinámica del cambio de fases, (Moreno-Álvarez, 2012) formuló el método dT-History, el cual aporta una ecuación calorimétrica basada en el conocimiento de la física del dispositivo experimental y de los fenómenos a medir, para obtener información más confiable de las curvas de historia térmica registradas, particularmente de las curvas diferenciales. La formulación del método dT-History no

pretende llevar a la técnica experimental a niveles de exactitud y precisión comparables al de las técnicas más sofisticadas (DSC), sino aportar una ecuación calorimétrica basada en el conocimiento detallado de la física del dispositivo experimental empleado y de los fenómenos a medir, que permita obtener la información más confiable que pueda extraerse a partir de las curvas de historia térmica registradas por el instrumento, particularmente de las curvas diferenciales. Éste método entonces es una formulación general de la técnica calorimétrica particular T-History, que no solamente proporciona valores numéricos de las propiedades termofísicas medidas, como hacían las formulaciones previas, sino que además les provee de un significado dentro del marco conceptual del fenómeno de las transiciones de fase y de la transferencia de calor en el sistema de medición. Esto permite conocer el efecto que cualquier modificación realizada al dispositivo, tendrá en la exactitud y precisión de sus resultados, haciendo más flexible la técnica.

En esta tesis se propuso un procedimiento experimental dT-History basado en la formulación propuesta por Moreno-Álvarez (2012), para conocer las propiedades térmicas de una muestra de sal KNO_3 , la cual es utilizada en aplicaciones de almacenamiento de energía térmica a altas temperaturas, por ejemplo, para los sistemas de almacenamiento de energía en plantas de potencia termosolar. Con el arreglo experimental fue posible obtener curvas T-t para cada elemento del sistema de calorimetría. La aplicación del método dT-History a las curvas T-t, permitió reproducir los aspectos termodinámicos característicos de la transición de fase observada en la curva de calor específico, como por ejemplo, el rizo de inestabilidad durante el crecimiento de la fase sólida bajo condiciones de subenfriamiento. A diferencia de las temperaturas de transición de fase mencionadas por Carling (1983) (sólido-sólido=406 K, y sólido-líquido=612 K), en la curva obtenida se obtuvieron desfases en estos puntos de cambio de fase. El cambio sólido-sólido ocurrió aproximadamente a los 390 K, y el sólido-líquido a los 600 K.

Las curvas de calor específico obtenidas con el arreglo experimental propuesto, fueron comparadas con la curva de calor específico en función de la temperatura, obtenida por Carling (1983), también para una muestra de sal de KNO_3 , pero mediante calorimetría DSC. Los resultados fueron cualitativamente similares, pero con la técnica dT-History, se pudo apreciar con mayor detalle el efecto del cambio térmico (dT/dt) del proceso en la curva de calor específico C_{p1} . De la misma manera, se pudo apreciar que los resultados de ambas técnicas coinciden al inicio del proceso (desde los 300 hasta

los 350 K), sin embargo, la curva de la técnica dT- History difiere con la de DSC en la zona posterior a los cambios de fase. Esto pudo deberse a: algún efecto numérico generado por utilizar valores indirectos de la temperatura T_2 en la superficie interna del tubo contenedor, por el hecho presentarse limitaciones técnicas en la experimentación; o pudo ser la conducta real del material al utilizarse un tamaño de muestra más representativa en la técnica dT-History. De la misma manera, los picos alcanzados por Cp_1 en el eje y fueron similares en ambas curvas.

Por otro lado, la curva de calor específico para la rampa de calentamiento y la rampa de enfriamiento tuvieron comportamientos similares en las zonas de interés, siendo la transición sólido-sólido el punto en donde ambas curvas se desfazan con mayor notoriedad, posiblemente como consecuencia del subenfriamiento que presenta el material. Sin embargo, para el caso de la transición sólido-líquido, las dos curvas presentaron el cambio de fase aproximadamente a los 600 K. Además, ya que el comportamiento del calibrador en la rampa de enfriamiento es menos estable, posiblemente por el efecto convectivo generado por los ventiladores que utiliza el equipo para enfriar, la curva de calor específico para la rampa de calentamiento se estima es más confiable.

La semejanza entre las curvas finales de calor específico en función de la temperatura obtenidas experimentalmente y la reportada en la literatura, es un indicio de que la técnica dT-History recrea de manera efectiva el comportamiento térmico de la muestra de sal, además, presenta mayor detalle en el comportamiento del calor específico en el tiempo. Este tipo de curvas tiene una gran ventaja con respecto a la ecuación de calor básica para la obtención del calor específico, ya que en ésta última no se conoce la variación de la temperatura contra el tiempo. Si se extrapolara este acercamiento a las aplicaciones en el área del almacenamiento térmico de la energía generada con medios solares, podríamos decir que la curva de calor específico obtenida con la técnica de calorimetría dT-History permite, además de conocer la cantidad de energía requerida, realizar un cálculo adecuado de la disponibilidad de la energía, ya que se conoce la parte temporal.

Como actividad adicional, se comprobó que el arreglo experimental propuesto en esta tesis para la obtención de las curvas T-t, resulta ser de gran utilidad para la evaluación de la herramienta numérica propuesta Moreno-Álvarez et al. (2019) para obtención de curvas T-t simuladas para materiales de cambio de fase puro, ya que éste es de fácil

montaje y operación. Además, si se cuenta con un material de referencia adecuado para el rango de temperaturas deseado, no es necesario realizar calorimetría para cada componente del arreglo experimental, por lo que el método se simplifica aún más. Otras ventajas del arreglo experimental, es que al modificar los parámetros de la ejecución experimental, se pudieron apreciar también algunos efectos de subenfriamiento que presenta el material evaluado.

Finalmente se puede concluir que:

- La Técnica dT-History permite obtener calorimetría a partir de mediciones de T vs t únicamente, y mediante un arreglo experimental de fácil montaje y más económico que el equipo de calorimetría DSC (en un factor de 8 de acuerdo a cotizaciones efectuadas).
- La Técnica también permite caracterizar materiales con tamaños de muestras más representativas que las que permiten el equipo de calorimetría DSC.
- Si se cuenta con un material de referencia con propiedades térmicas conocidas y adecuado para el rango de temperaturas deseado, el procedimiento experimental se simplifica en gran medida, puesto que no es necesaria la caracterización térmica del tubo contenedor.
- La técnica dT-History recrea de manera efectiva el comportamiento térmico de la curva de calor específico en función de la temperatura de la muestra de sal, y además, presenta mayor detalle en el comportamiento del calor específico en el tiempo.
- El arreglo experimental propuesto en esta tesis para la obtención de las curvas T - t , resulta ser de gran utilidad para la evaluación de la herramienta numérica propuesta Moreno-Álvarez et al. (2019) para obtención de curvas T - t simuladas para materiales de cambio de fase puro.
- Una vez perfeccionada la técnica, se simplificaría y economizaría la caracterización de materiales de almacenamiento térmico con aplicaciones industriales a mayores escalas, como por ejemplo, en plantas de potencia termosolar.

6.2 Sugerencias para futuros estudios

Algunos trabajos sugeridos para futuros estudios se enumeran a continuación:

1. El trabajo permite la implementación de un modelo de utilidad con un calibrador de temperatura de referencia de pozo seco para altas temperaturas, como un calorímetro. Se está trabajando en la redacción del modelo de utilidad para calorimetría de baja y altas temperaturas.
2. Analizar la técnica con distintas aproximaciones de los parámetros en las ecuaciones diferenciales, para obtener valores calorimétricos de los materiales mucho más cercanos a los reportados en la literatura.
3. Determinar el efecto que tiene usar el valor de la capacidad calorífica en la temperatura central como representativo de todo el gradiente térmico de la muestra. Esto implica la inclusión del segundo termopar en el cálculo de C_p .
4. Determinar la influencia que tiene la rapidez de enfriamiento/calentamiento de los materiales en el proceso de cambio de fase.

Referencias

- A. Bulnes, C., & Best y Brown, R. (2010). Energía del Sol. *Energías alternativas. Revista Mexicana de Ciencias*, 10-17.
- Abhat, A. (1983). Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy Vol. 30 No. 4*, 313-332.
- AMETEK. SENSORS, TEST & CALIBRATION. (2016). Reference Temperature Calibrator RTC-700. (*Pub code SS-RTC-700 Issue 1602*), *Specification Sheet, SS-RTC-700*. Obtenido de www.ametekcalibration.com
- AMETEK. SENSORS, TEST & CALIBRATION. (21 de 02 de 2019). *The Dry Block Principle*. Obtenido de <https://www.ametekcalibration.com/knowledge/temperature-calibration/the-dry-block-principle>
- Aydin, D., Casey, S., & Riffa, S. (2015). The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable Sustainable Energy Reviews 41*, 356-367.
- Brand, B., Stambouli, A. B., & Zejli, D. (2012). The value of dispatchability of CSP plants in the electricity systems of Morocco and Algeria. *Energy Policy 47*, 321-331.
- Carling, R. W. (1983). Heat Capacities of NaNO₃ and KNO₃ from 350 to 800 K. *Thermochimica Acta 60*, 265-275.
- Cengel, Y. A., & Ghajar, A. J. (2011). *Transferencia de calor y masa. Fundamentos y aplicaciones* (Cuarta ed.). Mc Graw- Hill.
- Coleman, N. J., & Craig, D. Q. (1996). Modulated temperature differential scanning calorimetry: a novel approach to pharmaceutical thermal analysis. *International Journal of Pharmaceutics 135*, 13-29.
- De Gracia, A., & Cabeza, L. F. (2015). Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy and Buildings*, 414-419.
- Dehghani, G., Xu, X., & Li, P. (2016). Measurement of the basic properties of ternary eutectic chloride salts used as high temperature heat transfer fluids

-
- and thermal storage media. *Proceeding of the Power Energy 2016. ASME 2016 Power and Energy Conference and Exhibition*. NC, USA.
- Delgado, M., Lazzaro, A., Mazo, J., & Zalba, B. (2012). Review in phase change materials emulsions and microencapsulated phase change materials slurries: Materials, heat transfer studies and applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 16, 253-273.
- Dincer, I. (1999). Evaluation and selection of energy storage systems for solar thermal applications. *International Journal of Energy Research* 23, 1017-1028.
- Dincer, I., & Rosen, M. A. (2011). *Thermal Energy Storage. Systems and Applications*. Chichester, England: WILEY.
- DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt - German Aerospace Center). (2005). Concentrating Power for the Mediterranean Region. *MED-CSP, Final Report, DLR, Institute of Technical Thermodynamics*.
- Dolado B., P. (2011). Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Diseño y modelización de equipos de almacenamiento para intercambio de calor con aire. *Tesis Doctoral. Universidad Zaragoza*.
- Estrada et al. (2011). "A new high-flux solar furnace at CIE-UNAM in Temixco. Mexico. First Stage". *SolarPACES 2011 Symposium*.
- Estrada Gasca, C. A. (Octubre de 2013). Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S 59 (2)*, 75-84.
- European Solar Thermal Electricity Association (ESTELA), Greenpeace International and SolarPACES. (2016). *Solar Thermal Electricity Global Outlook 2016*. Bélgica.
- Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., & Cabeza, L. (2010). State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 31-55.
- Günther, E. (2004). Untersuchungen an Latenwärmespeichermaterialien zum Einsatz in der Gebäudeklimatisierung. *PhD Thesis. Technische Universität München*.

-
- Günther, E., Hiebler, S., & Mehling, H. (2006). Determination of the heat storage capacity of PCM and PCM-objects as function of temperature. *Proceedings of the 10th International Conference on Thermal Energy Storage (ECOSTOCK)*.
- Günther, E., Hiebler, S., Mehling, H., & Redlich, R. (2009). Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods. *International Journal of Thermophysics*.
- Günther, E., Mehling, H., & Hiebler, S. (2007). Modelling of subcooling and solidification of phase change materials. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 15, 879-892.
- Hiebler, S. (2007). Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latenwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs. *PhD Thesis, Technische Universität München*.
- IEA (International Energy Agency). (2008). Energy Technology Perspectives. Scenarios & Strategies to 2050.
- IEA (International Energy Agency). (2010). IEA Technology Road Map: Concentrating Solar Power. *OECD, IEA*.
- IEA. (2008). *Solar PACES Annual Report 2007*.
- IEA SolarPACES, Greenpeace International y European Solar Thermal Electricity Association (ESTELA). (2009). *Concentrated Solar Power Global Outlook 09*. España: Greenpeace International.
- IIE. (2010). Solar - Hybrid Power and Cogeneration Plants. Market potential assesment for cogenerations systems in Mexico. *Gerencia de Energías No Convencionales.*, Projeet no. 019830.
- International Energy Agency. (2012). World Energy Outlook 2012.
- International Energy Agency. (2016). Mexico Energy Outlook. *World Energy Outlook Special Report*.
- International Energy Agency. (2016). World Energy Balances 2016 Edition.
- International Renewable Energy Agency (IRENA). (2012). Renewable energy technologies: cost analysis series - concentrating solar power 2012.

-
- IPCC. (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 151 pp.
- IRENA. (2018). *Renewable Power Generation Costs in 2017*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- Kravvaritis, E., K.A., A., & Tzivanidis, C. (2010). Improvements to the measurement of thermal properties of phase change materials. *Measurement Science and Technology* 21, 045103 (9pp).
- Kumar, A., & Shukla, S. (2015). A Review on Thermal Energy Storage Unit for Solar Thermal Power Plant Application. *Energy Procedia* 74 , 462-469.
- Laing, D., Bahl, C., Bauer, T., Lehmann, D., & Steinmann, W. (2009). Thermal energy storage for direct steam generation. *Proceedings SolarPACES 2009*, 15-18.
- Lázaro, A., Günther, E., Mehling, H. H., Marín, J., & Zalba, B. (2006). Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. *Measurement Science and Technology* 17, 2168-2174.
- Li, P., Molina, E., Wang, K., Xu, X., Dehghani, G., Kholi, A., . . . Teja, A. S. (2016). Thermal and Transport properties of NaCl-KCl-ZnCl₂ Eutectic Salts for New Generation High-Temperature Heat- Transfer Fluids. *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 138 / 054501-1.
- Llorente, I., Álvarez, J., & Blanco, D. (2011). Performance model for parabolic trough solar thermal power with thermal storage: comparison to operating plant data. . *Solar Energy*, 85; 2443-60.
- Marín, J. M., Zalba, B., Cabeza, L., & Mehling, H. (2003). Determination of enthalpy-temperature curves of Phase Change Materials with the T-history method - Improvement to temperature dependent properties. *Measurement Science & Technology* 14, 184-189.
- Marín, J., Lázaro, A., & Zalba, B. (2005). New installation at the university of Zaragoza (Spain) of T-History method to measure the thermal properties. *Proceedings of the 8th workshop annex 17, ECES, IEA*.

-
- Moreno-Álvarez, L. (2012). Formulación del método de calorimetría dT-History. *Tesis Doctoral. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.*
- Moreno-Álvarez, L., Herrera-Pacheco, J. N., & Cruz-Meneses, F. (2013). Criterios de validez, precisión y exactitud para la calorimetría por historia térmica. *XXVIII CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA. CINVESTAV-Zacatenco, México DF.*
- Moreno-Álvarez, L., Serrano-Cornelio, J. M., Hernández-Tamayo, F., & Licurgo-Pedraza, J. (2019). First order simulation of T-History curves of pure composition phase change materials with a single-temperature specific heat function. *To be published.*
- National Petroleum Council. (2007). after Craig, Cunningham and Saigo.
- Necati, M. (1994). Finite Difference Methods in Heat Transfer. *CRC Press, Boca Raton.*
- NETZSCH Group. (31 de Julio de 2018). *Website Documentation.* Obtenido de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/>
- NREL. (9 de Abril de 2018). *National Renewable Energy Laboratory.* Obtenido de https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=135
- Omaraa, E., Saman, W., Bruno, F., & Liu, M. (2017). Modified T-History Method for Measuring Thermophysical Properties of Phase Change Materials at High Temperature. *AIP Conference Proceedings. SolarPACES 2016.*
- Pacheco et al. (2002, January). Final test and evaluation results from the Solar Two Project. *SAND2002-0120. Unlimited release.*
- Peck, J., Kim, J., Kang, C., & Hong, H. (2006). A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-History method. *International Journal of Refrigeration 29*, 1225-1232.
- REN21. (2017). *Renewables 2017 Global Status Report.* Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, París.
- Romero, M., & Gonzáles Aguilar, J. (2013). Solar thermal CSP technology. *WIRES Energy and Environment 2014*, 42-59.

-
- Sarbu, I., & Sebarchievici, C. (2018). A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability* 2018, 10, 191.
- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, 1589-1611.
- Secretaría de medio ambiente y recursos naturales (SEMARNAT) /Instituto nacional de ecología y cambio climático (INECC). (2016). *Análisis de metodologías, variables, requerimientos y justificación del enfoque y modelo para la estimación de los costos económicos del cambio climático. Informe final.* Ciudad de México.
- SENER. (2017). *Prospectiva de Energía Renovables 2017 - 2031.*
- SENER. Secretaría de Energía. Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. (2016). Sistema de Información Energética. *Balance Nacional de Energía 2015*, <http://sie.energia.gob.mx>.
- Secretaría de Energía. (2016). *Prospectiva de las Energías Renovables 2016 - 2030.* Ciudad de México.
- Sharma, A., Tyagi, V., Chen, C., & Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 318-345.
- Solé, A., Miró, L., Barreneche, C., Martorell, I., & Cabeza, L. F. (2013). Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26, 425-436.
- Su, W., Darkwa, J., & Kokogiannakis, G. (2015). Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 48, 373-391.
- The RAL Quality Association PCM e.V. (Noviembre de 2009). *Detailed regulations.* Obtenido de http://www.pcmral.de/uploads/media/RAL_GZ_896_Phase_Change_Material_2010.pdf
- Tian, Y., & Zhao, C. (2013). A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy* 104, 538-553.

-
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance. *Working Paper No. ESA/P/WP.241*.
- Wang, T., Mantha, D., & Reddy, R. (2013). Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal storage. *Applied Energy* , 102:1422-9.
- Zhang, H., Baeyens, J., Degreve, J., & Caceres, G. (2013). Concentrated solar power plants: Review and desing methodology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 22*, 466-481.
- Zhang, Y., Jiang, Y., & Jiang, Y. (1999). A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology 10*, 201-205.
- Zhao, C., & Wu, Z. (2011). Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 95:3341-6.