



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES UNAM

Diseño conceptual de un reactor solar termoquímico de lecho transportado a contra corriente acoplado a un sistema de recuperación y almacenamiento para producción continua de combustibles solares

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUDITH MIRIAM MUÑOZ LEYVA

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. LAURA IRENE MORALES GÓMEZ.

DR. PATRICIO JAVIER VALADÉS PELAYO.

SINODALES:

DR. MOISÉS MONTIEL GONZÁLES.

DRA. LAURA IRENE MORALES GÓMEZ.

DRA. MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO.

DR. PATRICIO JAVIER VALADÉS PELAYO.

DR. VICTOR VELÁZQUEZ FLORES.

CUERNAVACA, MOR.

Mayo 2021



AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a todas aquellas personas que han contribuido a la culminación de este trabajo, a los que han puesto su granito de arena y me han acompañado a lo largo de este tiempo.

Primeramente, quiero agradecer a mi familia por su ayuda y apoyo incondicional; principalmente a mi Madre por creer en mí, por motivarme a seguir adelante, por todo el apoyo y afecto que me ha brindado a pesar de la distancia, por ser un ejemplo para mí, toda mi admiración y afecto; a mi Padre por inculcarme desde la infancia el amor por la ciencia y el conocimiento; a mis hermanos por siempre recordarme que puedo ser capaz de lograr y cumplir mis sueños, por su aprecio, por las risas, por ser mis mejores amigos.

Agradezco a mis amigos de la facultad por los tiempos de diversión risa y juego, por darme ánimo, por su amistad y apoyo. También a mis amigos que aún conservo desde la preparatoria, por sus aportes en mi vida personal y profesional, por los buenos momentos compartidos, por nutrirme con sus conversaciones de su área de estudio, por las idas al café, por las visitas a la feria y demás tiempos juntos.

Gracias a los profesores que han sabido ejercer su profesión con pasión y dedicación para transmitir sus conocimientos y experiencia; por reconocer mis aciertos y corregir mis errores, por resolver mis dudas e impulsarme a investigar e indagar más a fondo los temas.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos en especial a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por permitirme cursar mis estudios y por la formación recibida.

A mis directores de tesis, la Dra Laura Irene Morales Gómez y particularmente al Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo investigador del IER UNAM por su enseñanza, su paciencia, por las pláticas de discusión y debate, por sus aportaciones, por escuchar mis ideas y compartir su conocimiento.

Al instituto de energías renovables IER UNAM por abrirme las puertas como estudiante externo, por incluirme en sus proyectos, por darme la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos y ampliar mi margen de aplicación profesional.

“Los mejores momentos de nuestra vida no son los momentos pasivos, receptivos y relajantes, aunque esas experiencias también pueden ser agradables si hemos trabajado duro para lograrlas. Los mejores momentos suelen ocurrir cuando el cuerpo o la mente de una persona se estiran hasta el límite en un esfuerzo voluntario por lograr algo difícil y valioso”

~ Mihaly Csikszentmihalyi~



RESUMEN

En este trabajo se realiza el diseño a nivel conceptual y simulación de un reactor solar termoquímico tipo multitubular para la reducción endotérmica de partículas sólidas de CeO_2 para producción de gas de síntesis basada en el ciclo termoquímico de dos pasos de reacción redox de CeO_2 . El proceso se divide en dos etapas, la primera etapa consiste en la reducción endotérmica de partículas de Cerio a contra flujo de gas inerte realizada en el reactor de reducción térmica solar en donde las partículas son llevadas a temperaturas de hasta 1500°C , posteriormente el Cerio reducido se reoxida con vapor de H_2O y CO_2 , produciendo H_2 y CO (gas de síntesis) en el reactor de oxidación exotérmica a temperatura de 800°C . También se implementa el diseño de dos tanques de almacenamiento de partículas uno para las partículas reducidas y otro para las partículas reoxidadas, esto con la finalidad de mantener la continuidad del proceso ya que la etapa de reducción es impulsada con energía solar, energía que depende de las condiciones climatológicas, así que el acoplamiento de tanques para almacenar partículas contribuye en la medida de lo posible tener partículas reducidas disponibles para oxidarlas con agua y monóxido de carbono produciendo de manera constante gas de síntesis. Se realiza una simulación del proceso en todo el sistema tanto en los dos tanques de almacenamiento como en el reactor solar termoquímico durante la etapa de reducción térmica. El código para la simulación se divide en varias subrutinas que incluyen los modelos de cinética de reacción, modelo de transporte de masa, modelo de transporte de calor para la fase gas, la fase sólida e interface y transporte de calor radiativo. Los modelos de transporte de masa y transporte de calor se establecen a partir de la ecuación de fenómeno convección-difusión, la cual se resuelve empleando el método de diferencias finitas evaluado a diferentes alturas para cada fase y se añade un término más como código fuente que es la interacción interfacial. La interacción entre fases se desarrolla en ecuaciones diferenciales que son estructuradas en su forma matricial y son resueltas mediante el concepto de vectores y valores propios; para la zona del reactor, además de los fenómenos anteriores se incluye el ingreso de calor radiativo que interactúa con la fase sólida, la radiación que fue absorbida por las paredes del reactor; también se incluye el efecto de la cinética de reacción que calcula la concentración de vacantes de oxígeno generadas durante la reducción térmica mediante un modelo cinético basado en la ecuación de Arrhenius, resuelto mediante el método de sustitución sucesiva. Todos los modelos son integrados a través de esquema de partición iterativa dentro del código. Finalmente, dicho sistema se simula a diferentes condiciones de operación para conocer la eficiencia térmica del sistema, la operatividad de proceso en continuo y la viabilidad de los prototipos propuestos de reactor y tanques de almacenamiento en la producción de combustibles solares utilizando el ciclo de CeO_2 .



ABSTRACT

In this work, the conceptual design and simulation of a multitubular-type solar thermal chemical reactor for endothermic reduction of solid particles of CeO_2 for production of synthesis gas based on the redox two-step thermochemical cycle of CeO_2 is carried out. The process is divided into two stages, the first stage consists of the endothermic reduction of Cerio particles against inert gas flow carried out in the solar thermal reduction reactor where the particles are carried at temperatures up to 1500°C , Subsequently the reduced Cerium was reoxidized with steam of H_2O and CO_2 , producing H_2 and CO (synthesis gas) in the exothermic oxidation reactor at a temperature of 800°C . The design of two particle storage tanks is also implemented, one for the reduced particles and the other for the reoxidized particles, in order to maintain the continuity of the process since the reduction stage is powered by solar energy, energy that depends on weather conditions, so coupling tanks to store particles contributes as much as possible to have reduced particles available to oxidize them with water and carbon monoxide. A system-wide process simulation is performed on both the two storage tanks and the thermochemical solar reactor during the thermal reduction stage. The code for the simulation is divided into several subroutines that include the reaction kinetics models, mass transport model, heat transport model for the gas phase, solid phase and radiative heat interface and transport. The mass transport and heat transport models are established from the convection-diffusion phenomenon equation. This is resolved using the finite difference method evaluated at different heights for each phase and a further term is added as source code that is interfacial interaction. The interaction between phases is developed in differential equations that are structured in their matrix form and resolved by the concept of own vectors and values; for the reactor area, in addition to the above phenomena, the radiation heat that interacts with the solid phase, the radiation that was absorbed by the reactor walls, is included; Also included is the effect of reaction kinetics that calculates the concentration of oxygen vacancies generated during thermal reduction using a kinetic model based on the Arrhenius equation, solved by the successive substitution method. All models are integrated through an interim partitioning scheme within the code. Finally, this system is simulated under different operating conditions to know the thermal efficiency of the system, the continuous process operativity and the feasibility of the proposed reactor and storage tank prototypes in the production of solar fuels using the CeO_2 cycle.



CONTENIDO

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
CONTENIDO	4
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURA	8
LISTA DE SÍMBOLOS	12
INTRODUCCIÓN	18
CAPÍTULO 1	24
1.1 Antecedentes.....	24
1.2 Planteamiento del problema.....	26
1.3 Justificación.....	27
1.4 Objetivos generales.....	28
1.4.1 Objetivos específicos.....	28
1.5 Estructura general de tesis.....	29
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	30
2.1 Introducción.....	30
2.2 Combustibles solares.....	30
2.2.1 Rutas para producción de combustibles solares.....	31
2.3 Ciclos termoquímicos solares.....	31
2.3.1 Ciclos termoquímicos de dos pasos.....	32
2.3.2 Termodinámica del ciclo redox de CeO_2	33



2.4 Cinética de reacción redox de CeO_2	35
2.5 Reactores solares.....	39
2.5.1 Clasificación de los reactores solares.....	39
2.5.2 Diseño y operatividad de reactores solares.....	43
2.5.3 Transporte de Radiación.....	44
2.5.4 Método de Monte Carlo.....	48
2.6 Transferencia de calor y masa.....	51
2.6.1 Recuperación de calor.....	52
2.7 Métodos numéricos.....	55
2.7.1 Método de diferencias finitas.....	55
2.7.2 Método de valores y vectores propios.....	56
2.7.3 Método de sustitución sucesiva.....	58
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	59
3.1 Introducción.....	59
3.1.1 Consideraciones para el modelo matemático.....	61
3.2 Modelo cinético de reacción.....	61
3.3 Modelo de transferencia de calor	63
3.4 Modelo de transferencia de masa	65
3.5 Ecuaciones del modelo	66
3.6 Solución de ecuaciones del modelo de transferencia de calor y masa....	68
3.6.1 Transferencia de calor interfacial e interacciones térmicas.....	70
3.7 Calculo del número de tubos y área de campo de heliostatos.....	74



3.8 Construcción de código de programación	75
3.8.1 Subrutina inversión de la matriz de convección difusión transitoria....	79
3.8.2 Subrutina actualización del vector b.....	79
3.8.3 Subrutina cinética de reacción.....	79
3.8.4 Código principal.....	79
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	82
CAPÍTULO 5. CONCLUSIÓN.....	95
5.1 Recomendaciones y perspectivas a futuro.....	97
REFERENCIAS.....	99
ANEXOS.....	106



LISTA DE TABLAS.

Capítulo 2.

Tabla 2.1 Constantes de la ecuación 2.16.....	37
--	----

Capítulo 3.

Tabla 3.1. Parámetros y valores de la ecuación cinética.....	63
---	----

Tabla 3.2. Parámetros físicos del sistema.....	76
---	----

Tabla 3.3. Información de Partículas.....	76
--	----

Tabla 3.4. Parámetros numéricos.....	76
---	----

Tabla 3.5. Información del gas.....	76
--	----

Capítulo 4.

Tabla 4.1. Parámetros ajustados, efecto de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor	84
---	----

Tabla 4.2. Resultados de primera simulación con coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados	84
--	----

Tabla 4.3. Resultados de segunda simulación con coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados	84
--	----

Tabla 4.4. Resultados de tercera simulación con coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados	84
--	----

Tabla 4.5. Parámetros ajustados, efecto velocidad de partículas	87
--	----

Tabla 4.6. Resultados de simulación a diferentes velocidades de partículas	87
---	----

Tabla 4.7. Parámetros ajustados, efecto de coeficiente de dispersión de partículas.....	90
--	----



Tabla 4.8. Resultados de simulación a diferentes valores de coeficientes de dispersión de partículas.....	90
--	----

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Emisiones CO ₂ por recurso energético a nivel mundial, durante los años 1990 - 2018. International Energy Agency (IEA).....	18
---	----

Figura 2. Irradiación horizontal global.....	19
---	----

Figura 3. Esquema del proceso de producción de gas de síntesis, R1 y R2 corresponden a los reactores de reducción y oxidación; y T1, T2 son los respectivos tanques de almacenamiento de partículas.....	22
---	----

Capítulo 2.

Figura 2.1. Esquema de una planta piloto solar de Zn 100kW desarrollada en PSI: 1) Montaje de ventana de cuarzo, 2) Apertura de la cavidad, 3) Carcasa de aluminio, 4) Tolva que contiene el óxido metálico, 5) Retráctil alimentador de tornillo, 6) Mangueras del producto, 7) Filtros del producto, 8) Carro móvil.....	40
---	----

Figura 2.2. Reactor solar de cavidad isotérmico.....	42
---	----

Figura 2.3. Reactor solar volumétrico irradiado directamente.....	42
--	----

Figura 2.4. Prototipo de reactor solar de 10kW.....	42
--	----

Figura 2.5. Reactor solar con ventana de cuarzo.....	42
---	----

Figura 2.6. Reactor solar de flujo vertical.....	42
---	----

Figura 2.7. Reactor solar de pared fluida.....	42
---	----

Figura 2.8. Reactor solar multitubular.....	42
--	----

Figura 2.9 Grafica de emisividad de un cuerpo negro a diferentes longitudes de onda.....	45
---	----

Figura 2.10 Dirección de emisión y ángulo sólido relacionado en hemisferio unitario.....	46
---	----

Figura 2.11 Esquema del modelo que representa un reactor termoquímico solar de doble zona para realizar la reacción redox no estequiometría de CeO ₂	53
--	----



Figura 2.12 Efecto de la recuperación de calor en fase sólida sobre la eficiencia térmica para concentración fija proporción de 3000..... 54

Figura 2.13 Eficiencia de un sistema ideal térmico con perfecta recuperación y sin recuperación de calor..... 54

Figura 2.14 Grafica que describe el método de diferencias finitas, el sistema converge cuando $g'(x) > 1$ 58

Capítulo 3.

Figura 3.1 Reducción térmica en un reactor tubular de lecho transportado de partículas de CeO_2 a contra flujo de gas inerte..... 59

Figura 3.2 Esquema de reactor tubular dividido en tres secciones a lo largo de la altura z 61

Figura 3.3 Modelo físico del sistema del proceso para la etapa de reducción térmica de CeO_2 67

Figura 3.4. Diagrama de flujo de la simulación del código principal para obtener el cambio de las temperaturas en el tanque inferior, superior y reactor termoquímico, dividido en varias sub rutinas basadas en el fenómeno de convección - difusión térmica..... 81

Capítulo 4.

Figura 4.1 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso en valores de los parámetros establecidos en las tablas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5..... 83

Figura 4.2 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso con valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, $hc = 5$, $ht = 0.8$ y $hi = 0.1$ W/m^2 . $EfQ = 27.3\%$, $\delta = 0.14$, $Area_c = 1.4$ hectáreas..... 85

Figura 4.3 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso con valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, $hc = 0.1$, $ht = 0.1$ y $hi = 1$ W/m^2 . $EfQ = 28.9\%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$ hectáreas..... 85

Figura 4.4 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso con valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, $hc = 0.005$, $ht = 0.008$ y $hi = 0.1$ W/m^2 . $EfQ = 29.1\%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$ hectáreas..... 86



Figura 4.5 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso. Velocidad de partículas de -1 m/s, $EfQ = 4.5\%$, $\delta = 0.24$, $Areac = 1.4$ hectáreas..... 88

Figura 4.6 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, velocidad de partículas de -5m/s. $EfQ = 16.7\%$, $\delta = 0.17$, $Areac = 1.4$ hectáreas..... 88

Figura 4.7 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, velocidad de partículas de -10m/s. $EfQ = 29.1\%$, $\delta = 0.15$, $Areac = 1.4$ hectáreas..... 89

Figura 4.8 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, coeficiente de dispersión $0.1 \text{ m}^2/\text{s}$. $EfQ = 29.1\%$, $\delta = 0.15$, $Areac = 1.4$ hectáreas..... 91

Figura 4.9 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, coeficiente de dispersión $0.001 \text{ m}^2/\text{s}$. $EfQ = 29.1\%$, $\delta = 0.15$, $Areac = 1.4$ hectáreas..... 91

Figura 4.10 Gráficas de nivel, simulación a diferentes velocidades de partículas 0.1-10 m/s e irradiancia solar térmica: 250 - 1000 W/m^3 . A) velocidad de partículas evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) velocidad de partículas evaluando el grado de reducción térmica..... 92

Figura 4.11 Gráficas de nivel a diferentes longitudes de tubos de reactor de 0.1-10 m, en diferentes valores de irradiancia solar térmica: 250 - 1000 W/m^3 . A) Longitud de tubos de reactor evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) Longitudes de tubos de reactor evaluando el grado de reducción térmica..... 93

Figura 4.12 Gráficas de nivel a diferentes longitudes de tubo de tanques de almacenamiento de 1-100 m e irradiancia solar térmica desde 250 - 1000 W/m^3 . A) Longitudes de tanque evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) Longitud de tanques de almacenamiento evaluando el grado de reducción térmica..... 94

Anexos

Figura A1. Subrutina de inversión de la matriz de convección difusión transitoria 106

Figura A2. Subrutina de actualización del vector b (el sistema es $Ax=b$). 106

Figura A3. Subrutina de cinética de reacción (método explícito)..... 107



Figura A4. Código principal.....	108
Figura A5. Código principal.....	109
Figura A6. Prototipo de reactor multitubular y tanques de almacenamiento de tubo enroscado acoplados al reactor en la etapa de reducción térmica de CeO_2	110
Figura A7. Tubos del reactor con dimensiones de 1 m de altura por 0.05 de diámetro.	110
Figura A8. Cavidad del reactor multitubular. A) cara frontal de cavidad de reactor. B) cara diagonal de cavidad de reactor	110



LISTA DE SÍMBOLOS.

δ	Vacantes de oxígeno, [-].
Δg°	Cambio estándar de energía libre de Gibbs, [J/mol].
Δh°	Cambio estándar de entalpia, [kJ/mol].
T	Temperatura, [°K].
Δs°	Cambio estándar de entropía, [J/°K].
R	Constante R de los gases ideales, [kJ/mol°K].
PO_2	Presión parcial de oxígeno, [bar].
P°	Presión estándar, [bar].
Δg	Cambio de energía libre de Gibbs, [J/mol].
Δs	Cambio de entropía, [J/°K].
Δg_δ	Cambio de energía libre de Gibbs a presiones no estándar, [J/mol].
Δh_δ°	Cambio de entalpia a presiones no estándar, [kJ/mol].
Δs_δ°	Cambio de entropía a presiones no estándar, [J/°K].
Δh_{rd}°	Cambio de entalpia de reacción a presiones no estándar, [kJ/mol].
x	Factor estequiométrico de vacantes de oxígeno, [-].
n	Parámetro numérico de ecuación cinética de reacción redox de CeO_2 , [-].
A_{red}	Factor de frecuencia de reducción, [s^{-1}].
A_{ox}	Factor de frecuencia de oxidación, [$bar^{-n} s^{-1}$].
E_{red}	Energía de activación de reducción, [kJ/mol].
E_{ox}	Energía de activación de oxidación, [kJ/mol].
ΔE	Cambio de energía de activación, [kJ/mol].
t	Tiempo, [s].
r	Radio de partículas de CeO_2 , [m].
D_o	Coefficiente de difusión, [m^2/s].
E_d	Energía de activación de difusión, [kJ/mol].
Q	Calor de reacción, [kJ/mol].
$\Delta\delta$	Cambio de vacantes de oxígeno, [-].
ΔH	Cambio de entalpia de reacción, [kJ/mol].



η_{rec}	Eficiencia de absorción, [-].
α_{rec}	Absortancia aparente, [-].
Q_{in}	Potencia radiativa total, [W].
Q_{split}	Perdida por derrame, [W].
$Q_{rad,em}$	Perdida por emisión, [W].
$Q_{conv,p}$	Perdida por convección, [W].
$Q_{cond,p}$	Perdida por conducción, [W].
λ_{max}	Longitud de onda máxima, [μm].
C_w	Constante de wien, [m°K].
P	Punto coordenada espacial, [-]
\hat{s}	Vector de dirección unitario [-]
\hat{n}	Vector unitario en la superficie normal [-]
ψ	Angulo azimutal, [rad].
dA	Área proyectada, [m^2].
I_λ	Intensidad espectral de irradiación, [$\text{m}^{-1}, \text{s}^{-1}, \text{sr}^{-1}$].
σ_λ	Coefficiente de onda especifica de absorción y dispersión, [m^{-1}].
k_λ	Frecuencia espacial de absorción, [s^{-1}].
β	Coefficiente de extinción, [$\text{cm}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$].
P	Probabilidad, [-].
Ω	Angulo sólido, [sr].
s	Longitud de trayectoria geométrica, [m].
x_t	Parámetro de tamaño de partícula, [m].
n_1, n_2	Índices de refracción, [-].
θ_1, θ_2	Ángulos de superficie, [-].
Ri	Número aleatorio, [-].
θ_g	Angulo cenital, [-].
ϕ_g	Angulo azimutal, [-].
σ_{sd}^2	Varianza de la fuente efectiva, [-].
σ_{sun}^2	Desviación estándar de distribución de brillo solar, [rad].



σ_{error}^2	Desviación estándar de distribución de error, [rad].
$\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2$	Números aleatorios, [-].
d	Distancia, [m].
\mathcal{R}_c	Numero aleatorio, [-].
B_λ	Coefficiente de extinción específico de CeO_2 , [cm^{-1}].
g	Parámetro de asimetría, [-].
ϕ	Angulo azimutal, [-].
\mathcal{R}_θ	Numero aleatorio, [-].
kp	Coefficiente de absorción medio global, [cm^{-1}].
$F_{\lambda i T - \lambda(i+1)T}$	Función fraccional de cuerpo negro para un intervalo de banda, [-].
σ	Constante de Stefan Boltzmann, [$\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$].
Q_{abs}^m	Cantidad total de energía radiativa absorbida por volumen unitario, [W/cm^2].
v	Velocidad, [m/s].
x, y, z	Coordenadas espaciales, [-].
α	Difusividad térmica, [m^2/s].
k	Conductividad térmica, [$\text{W}/\text{°K}\cdot\text{m}$].
ρ	Densidad, [kg/m^3].
C_p	Calor específico, [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$].
C_A	Concentración de la especie A, [mol].
D_{AB}	Difusividad másica, [m^2/s].
Q_{solar}	Energía concentrada solar, [W].
Q_{rerad}	Perdidas por reradiación, [W].
Q_{CeO_2}	Calor liberado de CeO_2 , [W].
Q_{ox}	Calor de reacción de oxidación, [W].
\dot{Q}_{other}	Perdida de intercambiadores, [W].
T_{red}	Temperatura de reducción, [$^{\circ}\text{K}$].
T_{ox}	Temperatura de oxidación, [$^{\circ}\text{K}$].
CeO_2	Fracción de recuperación térmica, [-].



\dot{n}_{N_2}	Numero de moles de nitrógeno, [mol].
\dot{n}_{O_2}	Numero de moles de oxígeno, [mol].
\dot{n}_{H_2}	Numero de moles de hidrógeno, [mol].
\dot{n}_{H_2O}	Numero de moles de agua, [mol].
\bar{h}_{N_2}	Entalpía de nitrógeno, [kJ/mol].
\bar{h}_{O_2}	Entalpía de oxígeno, [kJ/mol].
\bar{h}_{H_2}	Entalpía de hidrógeno, [kJ/mol].
\bar{h}_{H_2O}	Entalpía de agua, [kJ/mol].
T_0	Temperatura en el límite del sistema, [°K].
T_2	Temperatura de salida en el intercambiador, [°K].
Q_{gas}	Calor proveniente de la fase gas, [W].
$\alpha_{apparent}$	Propiedad radiativa aparente, [-].
C	Concentración solar, [W/m ²].
G	Irradiación solar, [W/m ²].
F	Factor de pérdida global, [-].
Pe_L	Numero de Peclet, [-].
L	Longitud de tubo, [m].
D	Difusividad, [m ² /s].
δ_{eq}	Vacancias en condiciones de equilibrio, [-].
r_t	Radio del tubo, [m].
e_i	Fracción de vacío interfacial, [-].
T_g	Temperatura de la fase gas, [°K].
V_g	Velocidad del gas [m/s].
D_g	Coeficiente de dispersión del gas, [m ² /s].
ρ_g	Densidad de la fase gas, [kg/m ³].
Cp_g	Calor específico del gas, [J/kg°K].
ρ_{CeO_2}	Densidad de CeO ₂ , [kg/m ³].



PM_{CeO_2}	Peso molecular de CeO_2 , [kg/kmol].
e	Fracción de vacío, [-].
h	Coefficiente térmico convectivo, [W/m ²].
T_s	Temperatura de la fase sólida, [°K].
V_p	Velocidad de las partículas, [m/s].
Di_p	Coefficiente de dispersión de partículas, [m ² /s].
C_{p_p}	Calor específico de las partículas, [J/kg°K].
a_v	Área de interfacial específica, [m ⁻¹].
\dot{q}_{Rad}	Calor radiativo, [W/m ²].
C_{O_2}	Concentración de oxígeno, [mol/m ³].
V_{O_2}	Velocidad de oxígeno, [m/s].
D_{O_2}	Coefficiente de dispersión de oxígeno, [m ² /s].
n_{CeO_2}	Moles de CeO_2 por unidad de volumen, [mol/m ³].
V	Volumen de CeO_2 , [m ³].
V_{mol}	Volumen molar, [m ³ /mol].
v_z	Velocidad en la dirección z, [m/s].
u	Parámetro de dirección de velocidad, [-].
\dot{q}_{conv}	Flujo de calor convectivo, [W/m ²].
\dot{q}_{neto}	Flujo de calor neto, [W/m ²].
ΔV	Volumen del reactor, [m ³].
T_i	Temperatura en la interfase, [°K].
Δz	Altura en z, [m].
a_i	Área interfacial, [m ²].
T_{gi}	Temperatura del gas en la interfase, [°K].
T_{pi}	Temperatura de las partículas en la interfase, [°K].
ρ_g	Densidad del gas, [kg/m ³].
C_{p_g}	Calor específico del gas, [J/kg°K].



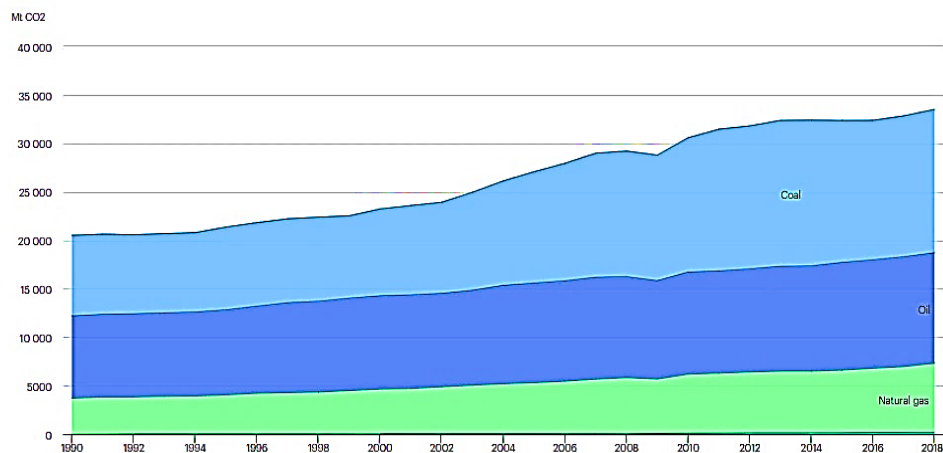
v_i	Volumen de partícula, [m ³].
h_i	Coefficiente de transferencia de calor de interfacial, [W/m ² °K].
D_p	Diámetro de partícula, [m].
λ	Valor propio, [-].
M	Matriz principal, [-].
r_{xn}	Reacción de reducción térmica, [kmol/m ³ s].
h_c	Coefficiente global de transferencia de calor de reactor, [W/m ² °K].
h_t	Coefficiente global de transferencia de calor de tanques, [W/m ² °K].
ϵ	Emisividad, [-].
Nt	Número de tubos, [-].
Dt	Diámetro de tubo, [m].
Dtr	Diámetro de tubo de reactor, [m].
EfQ	Eficiencia térmica, [-].
EQ	Energía de reacción, [kW].
Eo	Potencia energética por área en la sección del reactor, [kW/m ²].
$FMCe$	Flujo másico de partículas, [kg/s].
Cf	Factor de concentración del sistema óptico, [-].
$L1$	Longitud del tanque superior, [m].
$L2$	Longitud del tanque inferior, [m].
Lr	Longitud del reactor, [m].
m	Numero de nodos, [-].
FC	Fracción de radiación emitida por los tubos, [-].



INTRODUCCIÓN.

Actualmente se estima que la población mundial seguirá aumentando en más de mil millones de personas y llegará a 8,500 millones en el año 2030 y 9,700 millones en 2050 [1]. Estas poblaciones requieren de aire limpio para respirar, vestimenta, alimentos para nutrirse, vivienda, transporte, energía eléctrica y energía térmica, para llevar a cabo sus actividades y mantener su calidad de vida. Todas estas actividades son posibles gracias a los productos obtenidos de procesos industriales y de manufactura, los cuales funcionan con energía que en mayor parte proviene de fuentes convencionales de energía (carbón, petróleo, gas natural etc.). Las fuentes convencionales de energía constituyen más del 80% del consumo energético mundial [2-4]. La utilización y producción de esta energía es responsable del 80% del dióxido de carbono y dos tercios de las emisiones totales de gases de efecto invernadero en todo el mundo **figura 1** [5].

CO₂ emissions by energy source, World 1990-2018



IEA. All rights reserved.

◆ Coal ◆ Oil ◆ Natural gas ◆ Other

Figura 1. Emisiones CO₂ por recurso energético a nivel mundial, durante los años 1990 – 2018. International Energy Agency (IEA) [5].

El aumento de las emisiones de CO₂, principalmente de los países en desarrollo se debe al aumento significativo en el uso de estos combustibles para satisfacer el ritmo acelerado de la demanda energética [1]. El crecimiento de la población y el aumento del nivel de vida de las personas son los impulsores clave del aumento de la demanda energética actual [6,7].

Dentro del 80% de consumo energético, los sectores de la electricidad y el calor constituyen las fuentes importantes de emisiones de dióxido de carbono relacionadas con la energía, que representan el 42% del mundo [2,4,5,8]. El sector industrial consume enormes cantidades de energía tanto para operación como para satisfacer las necesidades de calor, luz, refrigeración, transporte y otros servicios.

La solución sería sustituir las energías convencionales por fuentes de energía limpia, lo cual se ha estudiado en las últimas décadas y se han propuesto diversas tecnologías que ayudan a mitigar el impacto ambiental que los combustibles fósiles producen, como son la energía fotovoltaica, energía geotérmica, energía eólica, energía hidráulica, energía mareomotriz, y nuclear; sin embargo, estas requieren grandes cantidades de territorio comparado con la producción insuficiente de energía que la demanda energética necesita, son económicamente no factibles y su eficiencia no está aún al nivel de competencia de los combustibles fósiles.

Los combustibles fósiles presentan tres etapas de conversión de energía: energía química a energía térmica mediante combustión con 80% de eficiencia, energía térmica a energía mecánica con 45% de eficiencia (eficiencia de Carnot) y energía mecánica en eléctrica (conversión altamente eficiente) [9]. Los combustibles fósiles son vectores energéticos adecuados para satisfacer las necesidades energéticas que la industria requiere, pues contienen una alta energía por unidad de masa y volumen. Sin embargo, también son un factor importante de contaminación ambiental y deterioro del ecosistema, debido a la sobreexplotación y alta emisión de gases de efecto invernadero, sin mencionar que en un par de años no habrá suficiente de este recurso por lo que su costo económico se elevará significativamente para los próximos años.

Por otro lado, la superficie de la tierra recibe 7900 veces más energía que la utilizada actualmente a nivel mundial. En el promedio mundial, cada metro cuadrado de tierra que recibe suficiente luz solar puede generar 1700 kW-h de energía cada año **figura 2**. [1,10]. Además, la energía solar es un recurso energético inagotable (al menos en los próximos 4,500 millones de años), es libre de contaminación y proporciona servicios energéticos de forma sostenible. Sin embargo, esta energía necesita capturarse y transformarse en energía utilizable, y sobre todo, almacenable.

GLOBAL HORIZONTAL IRRADIATION

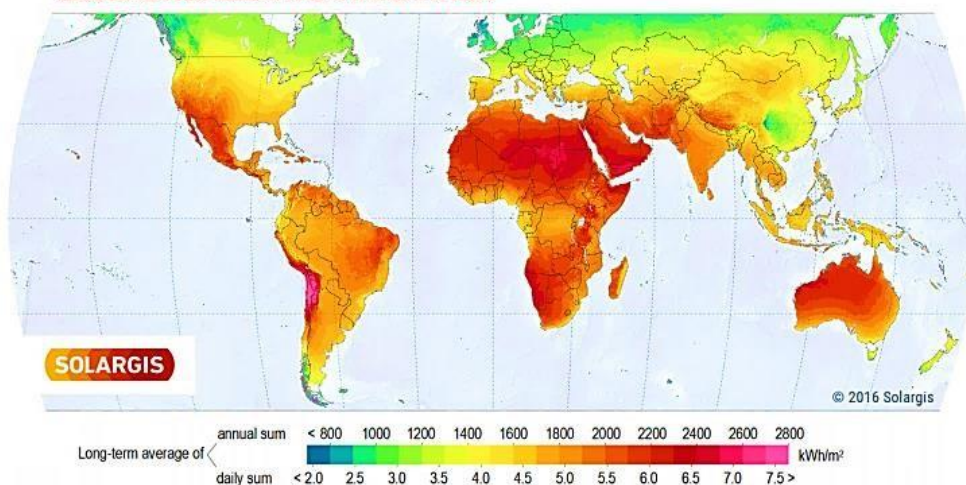


Figura 2. Irradiación horizontal global [11].



Los reactores solares termoquímicos operan a temperaturas cercanas a los 1500 °C para, entre otras cosas, realizar ciclos termoquímicos de uno o más pasos, que permiten la producción de combustibles. Para ello, la radiación solar debe concentrarse en un sistema de concentración solar CSP [1]. La producción de combustibles solares tiene el potencial de promover la transición energética hacia energías renovables utilizando CO₂, un subproducto de residuos de gases de combustión de las centrales eléctricas, el cual puede convertirse en materia prima para la producción de combustible, haciendo el proceso un continuo ciclo de producción de combustible y reciclaje de sus desechos gaseosos; además, es compatible con la infraestructura energética existente [12]. El desarrollo de producción de combustibles solares trabaja en conjunto con ramas pertenecientes a la ingeniería solar y la ingeniería química, también llamada “ingeniería de procesos solares”. El objetivo de los combustibles solares es esencialmente, descarbonizar el sector industrial y el de transporte, punto en el que esta tecnología está colaborando para dar paso a la transición energética.

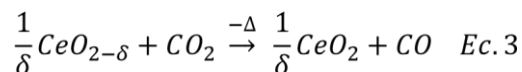
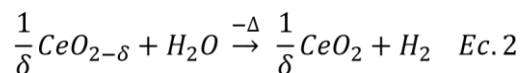
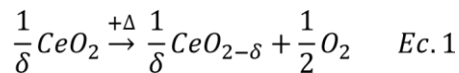
A principios del siglo XX durante los años de 1910 – 1926; los químicos alemanes Franz Fischer y Hans Tropsch, con la finalidad de solucionar la escasez de petróleo en Alemania, desarrollaron el llamado proceso de Fisher-Tropsch, proceso que consiste en la síntesis de hidrocarburos líquidos y gaseosos (gasolina, keroseno, gasoil) a partir de syngas o gas de síntesis (H₂ y CO), mediante la hidrogenación de carbón a alta presión 200 atm y a temperatura de 673 °K. Este hallazgo ayudó a que en años posteriores, durante la segunda guerra mundial, la Alemania Nazi contara con combustible suficiente para transporte de naves y automóviles, también contribuyó en la crisis de petróleo de 1973 [13]. El gas de síntesis puede producirse, mediante ciclos termoquímicos solares de dos pasos a partir del óxido-reducción de óxidos metálicos de alta estabilidad térmica. A pesar de que hay ciclos termoquímicos con distinto número de etapas, los de dos pasos han probado ser los más eficientes [14].

En este estudio se busca diseñar un reactor solar termoquímico de lecho transportado a través de ciclos termoquímicos de dos pasos de reacciones redox de óxidos metálicos, para la producción de gas de síntesis. H₂ y CO son productos resultantes de la reducción endotérmica de partículas de óxido de Cerio CeO₂ y reoxidación con H₂O y CO₂. Los productos H₂ y CO a través del proceso de polimerización, proceso de Fisher-Tropsch, son transformados para producir hidrocarburos gaseosos y líquidos.

El primer paso del ciclo termoquímico es la reducción endotérmica de CeO₂, aproximadamente a 1500°C, temperatura alcanzada mediante la irradiación de energía solar concentrada (CSP) sobre el reactor termoquímico, bajo condiciones de atmósfera inerte con baja presión parcial de oxígeno, dando lugar a la reducción de partículas de Cerio y liberación de oxígeno (Ec.1), el segundo paso consiste en la reoxidación ligeramente exotérmica de Cerio reducido con vapor de H₂O y CO₂, obteniendo finalmente el producto de interés que es gas de síntesis, H₂ y CO (Ec. 2-3) [15]. El proceso de reducción y oxidación de CeO₂ sigue el principio de Le Châtelier, los cambios de presión, volumen y temperatura perturban el equilibrio termodinámico del sistema afectando la



dirección en que procede la reacción de reducción/oxidación de Cerio (reacción reversible). La reacción de reducción de Cerio es de especial cuidado debido a las condiciones de altas temperaturas (Ec. 1) y el oxígeno producido durante esta etapa debe removerse del sistema para evitar su reacción inversa; además, si la reducción se realiza por completo ocurre una transición de fase que perjudica la eficiencia termodinámica durante el ciclaje.



Debido a las grandes diferencias de temperatura entre el paso de reducción (proceso que requiere una temperatura de 1500°C) y oxidación (proceso en un rango de temperatura entre 700-850°C), los materiales se degradan rápidamente al ser calentados y enfriados constantemente, esto origina bajas eficiencias térmicas del reactor y altos costos, dada la necesidad de estar cambiando constantemente los materiales cada vez que se deterioran. Otro factor importante es el factor clima ambiente, considerando las estaciones del año y los cambios climatológicos, como días nublados o lluviosos en los que la luz del sol es insuficiente para alcanzar la reducción térmica de Cerio (primer paso termoquímico). Ambos factores aquí expuestos, suponen complicaciones en la producción de H₂ y CO, bajo operación continua y a gran escala, lo que explica la falta de viabilidad económica de esta tecnología.

En este trabajo, se propone robustecer la capacidad de operación continua de estos sistemas e incrementar eficiencias térmicas y económicas. Para esto, se plantea la posibilidad de desacoplar el sistema, utilizando dos tanques de almacenamiento y dos reactores. La reducción térmica del Cerio con energía solar concentrada, se lleva a cabo en un reactor solar durante el día y las temporadas de recurso solar abundante. Las partículas de Cerio reducidas se colectan y son almacenadas en el primer tanque, mientras que el reactor de producción de combustible, toma esas partículas reducidas de Cerio para reoxidarlas en presencia de H₂O y CO₂, tanto de día como de noche y, de ser posible, en cualquier época del año. Para ello se busca estudiar el comportamiento del sistema propuesto con la intención de entender la capacidad de producir gas de síntesis de manera continua, pensando en alimentar constantemente al proceso Fisher Tropsch **figura 3**.

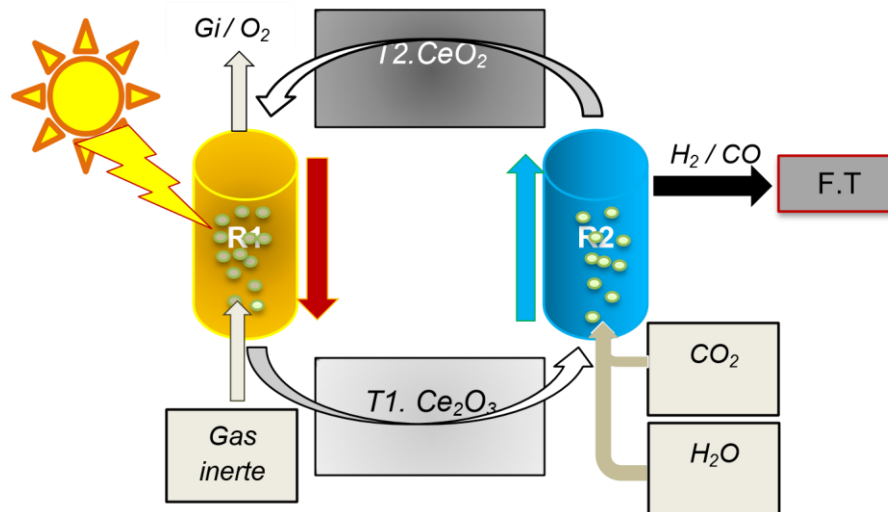


Figura 3. Esquema del proceso de producción de gas de síntesis, R1 y R2 corresponden a los reactores de reducción y oxidación; y T1, T2 son los respectivos tanques de almacenamiento de partículas.

Como parte de la estrategia para solucionar el problema económico y de continuidad del proceso, esta tesis se centrará en estudiar la dinámica térmica del reactor solar de reducción. Para esto deben calcularse las curvas de irradiación solar en el reactor, resolviendo la ecuación de transporte radiativo, a fin de describir la interacción de fotones con partículas de óxido metálico, considerando los fenómenos de absorción, dispersión y emisión de fotones. Además, se deben obtener las tasas de producción de H_2 y CO_2 a partir de un modelo cinético empírico para la reducción de Cerio. Se busca analizar las condiciones de equilibrio termodinámico del ciclo termoquímico, establecer parámetros y condiciones de operación en el reactor de reducción como el uso de gas inerte a contra corriente y/o operar al vacío para mantener una baja presión parcial de oxígeno P_{O_2} , (factor importante para obtener altas eficiencias del reactor de reducción), tamaño adecuado de las partículas de Cerio considerando criterios de área de exposición térmica, así como un tiempo de residencia de las partículas que sea conveniente. Además, se busca estudiar el impacto de la recuperación de calor para mejorar la eficiencia térmica aplicando balances de materia y energía de la entrada y salida del reactor considerando los dos tanques de almacenamiento.

Tomando en cuenta estos factores se pueden promover parámetros térmicos y termodinámicos de las variables del sistema, considerando las inestabilidades provenientes de la cantidad de radiación solar recibida por el reactor.

El análisis del comportamiento termoquímico del sistema, equilibrio termodinámico del proceso redox de Cerio, proporcionan información necesaria de las condiciones a las que debe operar el reactor y proponer un diseño conceptual adecuado para el reactor solar termoquímico de reducción, tipo reactor tubular o PFR de lecho transportado operado a baja presión parcial de oxígeno, para producción continua de H_2 y CO .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

El proceso que se establece en este trabajo busca explorar la posibilidad de utilizar estos ciclos solares termoquímicos para impulsar la transición hacia fuentes de energía limpia.



CAPÍTULO 1.

1.1 ANTECEDENTES.

Actualmente nos encontramos frente a una fuerte dependencia económica a los combustibles fósiles, debido al incremento en la demanda energética mundial de los combustibles fósiles como vectores energéticos, se ha iniciado investigación en la búsqueda y desarrollo de tecnologías en la generación de energías limpias que contribuyan a disminuir dicha dependencia en la que se encuentra principalmente la industria energética, de producción y de procesamiento de materiales. La producción de combustible y el procesamiento de materiales mediante tecnología térmica solar tienen el potencial de eliminar la dependencia energética de los combustibles convencionales [16]. La energía solar térmica o térmica solar es aprovechada por los receptores o reactores solares los cuales realizan procesos con energía solar concentrada, la cual es capturada de un campo de heliostatos y direccionada sobre los receptores solares. La investigación en el desarrollo de reactores solares para la producción de combustibles solares y procesamiento de materiales a alta temperatura con energía solar, posiblemente será temática en los próximos años, cuyo desarrollo se encuentra en proceso. El desarrollo de la energía térmica solar en la producción de combustibles solares, parte de la escala laboratorio, la escala piloto y avanza hasta llegar a la escala industrial, no sin antes mejorar la eficiencia térmica de los receptores solares; lograr que los combustibles solares sean capaces de competir económicamente con los combustibles fósiles, combinado con el agotamiento de los combustibles y restricciones por normas ambientales hará que finalmente alcancen su potencial para abastecer la demanda de energía.

La idea de producir combustibles mediante energía solar utilizando ciclos termoquímicos de reacciones redox de óxidos metálicos inició a principios de los años 60 con un proyecto llamado "Energy Depot", este proyecto buscaba producir combustibles a partir de tierra, aire y agua, esto llamó la atención de la comunidad científica, y a finales de los 60 se inició la búsqueda de ciclos termoquímicos para producir hidrógeno de manera eficiente. Los primeros ciclos propuestos consistieron en varios pasos, pero algunos de estos procesos resultaron ser demasiado complicados para aplicaciones solares prácticas [14]. Los ciclos más simples, los ciclos de dos pasos, requieren temperaturas altas pero inferiores a los ciclos de un solo paso, y son mucho más eficientes que los de un paso.

El uso de óxidos metálicos presenta un reto importante, algunos requieren temperaturas de operación más altas mientras que otros presentan cambios de fase durante las operaciones. El primero fue propuesto por Nakamura, en 1977, basado en la reducción de Fe_3O_4 a FeO [14]. Hasta la fecha se han probado experimentalmente diversos ciclos termoquímicos impulsados con energía solar concentrada. Algunos de los pares redox que han sido probados son: $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{FeO}$, $\text{TiO}_2 / \text{TiOx}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4 / \text{MnO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoO}$, ZnO / Zn , $\text{SnO}_2 / \text{SnO}$, $\text{CuO} / \text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{CeO}_2 / \text{Ce}_2\text{O}_3$ [14].



El laboratorio de tecnología solar (STL) en el Paul Scherrer Institute (PSI) y el ETH Zúrich, en más de 25 años de investigación han realizado proyectos en el desarrollo del diseño de reactores solares en la producción de gas de síntesis utilizando ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos que operan a 2000 °K. El ciclo de CeO_2 es nombrado como material de última generación [17] que funciona a temperaturas de hasta 2000 °K para implementarse en los ciclos termoquímicos que producen H_2 y CO .

El ciclo de Cerio fue propuesto en 2006 por Abanades et al., como material potencial para obtención de hidrógeno solar mediante la reducción-oxidación de Cerio a altas temperaturas. Ellos demostraron que el Cerio se puede reducir térmicamente en condiciones de flujo de gas inerte a 2223 °K y baja presión [16], obteniendo un 98% de conversión, sin embargo, presento un 50% de pérdida de material por sublimación [16] y bajas eficiencias térmicas. Para mejorar el ciclaje se ha propuesto bajar la temperatura de reducción de Cerio y al bajar la temperatura disminuye su capacidad de intercambio de oxígeno, pero el Cerio tiene la ventaja de poseer rápida cinética de reacción y buena estabilidad térmica [15] por lo que el material puede llevarse a reducción parcial, evitando la transición de fase. También se ha logrado disminuir la temperatura requerida para reducción de Cerio adicionando dopantes como zirconio o tantalio y mejorar el rendimiento, sin embargo, se ha observado que al adicionar dopantes la producción de H_2 disminuye [18, 19, 20]. A pesar de ello el CeO_2 sigue siendo un buen candidato a utilizar en los ciclos termoquímicos de alta temperatura para división de H_2O y CO_2 .

La producción de combustibles mediante ciclos termoquímicos se realiza en reactores solares. Los reactores solares son receptores solares que aprovechan la radiación solar concentrada obtenida de sistemas ópticos de concentración solar para impulsar procesos. En los reactores solares la radiación térmica juega un papel importante sobre su diseño ya que es el principal fenómeno térmico que interviene para que una reacción química pueda realizarse, agilizarse o alentarse, por este motivo la geometría del reactor toma relevancia en el diseño del mismo. Se busca diseño de reactores solares que sean capaces de absorber la mayoría de la radiación incidente reduciendo pérdidas por reradiación, emisión y reflexión, junto con otros factores como el mezclado, absorción de radiación por las partículas reactivas, fenómenos de transferencia de masa y energía son considerados también [14].

El diseño de reactores solares es muy diverso, no hay un modelo global o reglamento internacional que especifique como debe ser el diseño de este tipo de receptores, sin embargo, la mayoría de los reactores solares diseñados hasta ahora presentan una configuración geométrica tipo cavidad aislada, eficaz para una captura eficiente de radiación [21]. Se han desarrollado aproximadamente 40 modelos distintos para la descripción de reactores termoquímicos solares, dependiendo del estado de óxido metálico, que puede estar suspendido o soportado; la forma en la que interactúa la energía solar y el óxido metálico, que puede calentarse directa o indirectamente; el modo de operación, que puede ser continuo o semicontinuo y la escala del reactor solar, que define el tipo de tecnología CSP que se utiliza para calentar el reactor [14], es decir son



diseñados de acuerdo a las características, condiciones de operación y necesidades del proceso.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Hoy en día los combustibles fósiles son ampliamente utilizados como generadores de energía representando el 81% a nivel mundial [22], la energía aprovechable de este recurso es obtenida mediante su combustión (reacción altamente exotérmica) con oxígeno, liberando la energía contenida en sus enlaces C-C y C-H, generando altas cantidades de energía en forma de calor la cual es transformada en energía eléctrica y mecánica liberando gases de desecho, H₂O y CO₂. Debido a la sobreexplotación de este recurso que se ha ido intensificando desde la era industrial hasta nuestros días, ha ocasionado un incrementado de contaminación por gases tóxicos, principalmente CO₂, liberados al ambiente ocasionando el efecto invernadero. Continuar de esta manera provoca inevitablemente el calentamiento global irreversible.

Los combustibles solares presentan una solución atractiva al problema de la contaminación ambiental y el agotamiento de combustibles fósiles. Los compuestos H₂ y CO son conocidos como combustibles solares o gas de síntesis con los que pueden producirse compuestos derivados del petróleo. Los combustibles solares tienen la ventaja de brindar los mismos beneficios que los combustibles convencionales sin incrementar las emisiones de CO₂ al ambiente, sino que recicla el CO₂ capturado del deshecho de las industrias para producir combustible, como en un ciclo renovable de producción de energía. A pesar de presentar una alternativa sustentable esta tecnología aún debe solucionar problemas económicos, su costo de producción se cotiza alrededor de 3 y 17 \$/kg [22]; y problemas de intermitencia que requiere soluciones de almacenamiento para acceder al recurso en cualquier momento, eso combinado con los altos requerimientos de temperatura para su producción por arriba de 1000°C, presenta bajas eficiencias e inestabilidades térmicas.

Los combustibles solares se obtienen más eficientemente a partir de los ciclos termoquímicos solares, dichos ciclos se realizan en reactores irradiados con luz solar concentrada, el aprovechamiento de la energía solar para impulsar procesos térmicos y termoquímicos pone especial atención en el diseño de receptores y reactores solares. A pesar de que se ha logrado alcanzar temperaturas de hasta 2000 °K con sistemas ópticos capaces de alcanzar concentraciones de hasta de 5000 soles [16], aun presenta problemas de pérdidas de radiación térmica solar, debido a las reradiaciones y calentamiento no uniforme en la superficies del receptor, presentando bajas eficiencias térmicas [23]; por lo tanto, un diseño adecuado y cuidadosamente estructurado es necesario si se quiere presentar a los combustibles solares como una solución viable para sustituir a los combustibles fósiles. Sin embargo, aunque el problema de la eficiencia térmica sea solucionado con el rediseño de reactor, aún está presente el problema de intermitencia del proceso, la mayoría de los procesos impulsados con energía térmica solar operan de manera batch o semi batch, convertir el proceso a la operación continua



requiere buscar la manera de como almacenar la energía que recibe el receptor para poder utilizarla continuamente, pero esto a simple vista no es posible debido a que la luz solar solo está disponible en ciertas horas del día y épocas de año, otro problema que enfrenta es la pérdida económica producida del rápido deterioro de los materiales cuando estos son expuestos a cambios bruscos de temperatura. Empero los ciclos termoquímicos de dos pasos basados en reacciones redox de óxidos metálicos pueden dividirse en dos etapas, etapa de reducción y etapa de oxidación. Termodinámicamente sabemos que la etapa de reducción de un óxido metálico no es espontánea se requiere aportar energía, por ejemplo, el ciclo de Cerio requiere 232 kJ/mol para que la reacción se active, por lo que esta etapa es la etapa limitante del proceso; mientras que la etapa de oxidación es espontánea y requiere de menor energía, 36 kJ/mol para concretarse, por lo que el proceso se puede dividir en dos fases con dos reactores para cada etapa. Otra ventaja de separar el proceso en dos etapas es que puede evitarse la mezcla explosiva O_2/H_2 ; el O_2 y H_2 se producen en pasos separados eliminando también la necesidad de separación de gases [16]. El ciclo de CeO_2 es el que presenta mayor estabilidad térmica y puede ser utilizado para producir combustibles solares, sin embargo, la reducción de partículas de Cerio está limitado debido a la sublimación del material por lo que se debe llevar a reducción parcial no estequiométrica para evitar pérdida de material y problemas de recuperación de reactivo. La etapa de reducción térmica es la etapa que mayor energía requiere, esta etapa puede impulsarse con energía térmica solar radiativa que solo puede ser aprovechable durante el día, tiempo en el que la energía del sol puede captarse y redirigirse hacia el reactor de reducción. Por lo tanto, las partículas reducidas durante este tiempo pueden ser almacenadas para la siguiente etapa, mientras que la oxidación al ser espontánea sucede haya abundante energía solar, mínima o incluso nula.

Siendo así es fundamental ejecutar el análisis de la dinámica térmica y másica en el desarrollo de diseño del reactor y tanques de almacenamiento de partículas implementados en el proceso, cuyo diseño debe facilitar la absorción de radiación concentrada (para el caso del reactor) e intercambio de calor efectivo por conducción y convección, así como un transporte de partículas e intercambio de masa difusivo con el fin de establecer parámetros de operación y características de diseño adecuado.

1.3 JUSTIFICACIÓN.

La importancia de este estudio radica en presentar una alternativa viable de obtención de energía renovable y amigable con el medio ambiente mediante ciclos termoquímicos de dos pasos basados en el ciclo redox de CeO_2 llevado en reactores solares para producción de gas de síntesis. Dicho estudio enfatiza en el diseño de reactor solar y tanques de almacenamiento de partículas mediante el análisis térmico de los prototipos que buscan estudiarse, probarse y evaluarse. Se busca aumentar la eficiencia térmica del proceso, el diseño de reactor solar termoquímico incluye el estudio de aprovechamiento de calor radiativo, interacción térmica entre fases, calor de reacción y recuperación de calor sensible, mientras que el diseño de tanques de almacenamiento beneficia a mantener y/o mejorar la continuidad del proceso así como también mejora la ciclabilidad y facilita el



transporte de partículas para evaluar la operatividad y viabilidad de los diseños propuestos en la producción de combustibles solares mediante vía termoquímica solar.

1.4 OBJETIVOS GENERALES.

Realizar el estudio y diseño de un reactor solar para la etapa de reducción térmica y tanques de almacenamiento de partículas en el proceso de producción de gas de síntesis mediante ciclos termoquímicos de dos pasos basados en reacción redox de CeO_2 , con la finalidad de evaluar la posibilidad y viabilidad del proceso el cual busca brindar aportaciones en la investigación de producción de fuentes de energía limpia y renovable para dar paso a la transición energética; mediante la evaluación del desempeño de un reactor tipo multitubular en términos de eficiencia térmica y grado de reducción de partículas de CeO_2 producidas, a partir del estudio térmico, cinético y dinámico, durante la etapa de reducción térmica y evaluar si el rediseño adecuado de tanques de almacenamiento y transporte de lecho de partículas contribuye a mantener la continuidad del proceso, mediante la realización de simulaciones computacionales basadas en parámetros fijos y parámetros ajustables basados en estudios realizados en artículos de investigación, asemejando lo más posible las condiciones de simulación a las que se encuentran en el campo experimental considerando los fenómenos fisicoquímicos que intervienen, estructurados en modelos matemáticos incluidos en el código de simulación del comportamiento de los prototipos propuestos para llevar a cabo el proceso.

1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Realizar el análisis del Sistema de proceso definiendo los parámetros físicos, parámetros ajustables, variables arbitrarias y definir las condiciones de frontera.
- Establecer los modelos matemáticos que describan los fenómenos de transferencia de masa y calor para la fase gas (N_2/O_2) y fase sólida (CeO_2) e implementar un método de solución de las ecuaciones resultantes.
- Definir las ecuaciones describan la interacción térmica y másica entre la fase gas y la fase sólida, es decir las ecuaciones que describen el comportamiento en la interfase.
- Establecer la ecuación cinética, parámetros fijos, parámetros ajustables y las variables del programa y definir el método de resolución de la ecuación cinética para calcular las vacantes de oxígeno generadas durante la etapa de reducción térmica.
- Escribir el código del algoritmo para simular el proceso que represente lo que ocurre dentro de los dos tanques de almacenamiento de partículas y el reactor solar el cual debe incluir las ecuaciones establecidas de cada fenómeno divididas en diferentes subrutinas dentro del código; dicho código se busca que sea estable, rápido, y de bajo costo



computacional y que proporcione resultados lógicos que concuerden con el comportamiento experimental realizado a escala laboratorio, o escala piloto.

- Realizar la simulación a diferentes deltas de tiempo, diferentes valores de potencia de irradiancia solar recibida por el reactor termoquímico junto con el factor de concentración de sistema óptico. Determinar los parámetros adecuados de operación y modificación de las dimensiones de diseño, que permitan obtener mayores eficiencias térmicas, mejor grado de reducción de partículas de Cerio sin causar deterioro de los materiales. Con la información obtenida durante la simulación analizar y evaluar si el rediseño de reactor solar junto con el acoplamiento de dos tanques de almacenamiento contribuye a mejorar la eficiencia térmica y la continuidad del proceso en la producción de combustibles solares.

1.5 ESTRUCTURA GENERAL DE TESIS.

La tesis está dividida en 5 capítulos. El primer capítulo aborda los antecedentes que contiene un estudio breve de trabajos de investigación que se han efectuado concerniente a los combustibles solares, ciclos termoquímicos basados en reacciones redox de óxidos metálicos y diseño de reactores solares, también abarca el planteamiento del problema, justificación en donde se explica la importancia y relevancia de este trabajo, y finalmente se presenta el objetivo general y los objetivos específicos. El capítulo 2 corresponde al marco teórico, este capítulo se encuentra dividido en 6 subtemas que incluye: combustibles solares, ciclos termoquímicos, cinética de reacción redox de CeO_2 , reactores solares, transferencia de calor y masa y finalmente métodos numéricos; aquí se presenta información práctica relevante que sustenta este trabajo y conceptos clave que nos brindan un panorama de la investigación que se ha efectuado y de la que se parte para realizar este proyecto. El capítulo 3 corresponde al desarrollo metodológico de simulación del proceso durante la etapa de reducción térmica; aquí se describe el procedimiento para realizar la simulación del proceso, las ecuaciones empleadas y los algoritmos del código. En el capítulo 4 se analizan y discuten los resultados obtenidos de la simulación. Finalmente, el capítulo 5 contiene las conclusiones del trabajo realizado en esta tesis donde se evalúa el cumplimiento de los objetivos planteados en el capítulo 1 y las mejoras que pueden realizarse en el modelo. Los Anexos y bibliografía consultada son incluidos al final del trabajo.



CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.

En este apartado se presenta una revisión literaria de las aportaciones de distintos autores junto con bases teóricas de algunas disciplinas concernientes al proceso de producción de gas de síntesis mediante ciclos termoquímicos de reacción redox de óxido de Cerio impulsados con energía solar para realizar el diseño de reactor solar para la reducción térmica de CeO_2 . Los temas tratados en este capítulo incluyen: i) Combustibles solares ii) Ciclos termoquímicos solares, iii) Cinética de reacción redox de CeO_2 , iv) Reactores solares, v) Transferencia de calor y masa, y vi) Métodos numéricos.

2.1 INTRODUCCIÓN.

En el presente capítulo se muestra información práctica recopilada de estudios realizados de artículos científicos y bibliografía relevante del diseño de reactores solares en la producción de gas de síntesis mediante ciclo termoquímicos de óxidos metálicos, en específico del uso del ciclo de Cerio para producción de H_2 y CO . Se hace revisión del concepto de combustibles solares y sus vías de obtención; posteriormente se estudian los diferentes procesos termoquímicos para obtención de gas de síntesis presentando sus ventajas y desventajas; se realiza un análisis de equilibrio termodinámico del ciclo redox, identificando aquellas variables cuyos valores deben parametrizarse para mantener el equilibrio; Se presenta un de modelo cinético de reacción redox de CeO_2 en la generación de vacantes de oxígeno. Se revisa información sobre reactores solares, los diferentes tipos de reactores existentes, su clasificación y las consideraciones para el diseño; también se revisa las características del transporte de calor radiativo y las bases para el modelado de transferencia radiativa implementando el método de Montecarlo; posteriormente se realiza un análisis de transferencia de calor y masa convectivo, después se revisan las alternativas para una buena recuperación de calor disminuyendo pérdidas para optimizar e incrementar la eficiencia térmica y finalmente se habla de tres métodos numéricos que se aplican en la solución de ecuaciones diferenciales de primer o segundo grado de los fenómenos que intervienen en el proceso.

2.2 COMBUSTIBLES SOLARES.

Pensemos en la naturaleza, los organismos como las plantas utilizan la luz solar para fabricar su propio alimento, transforman H_2O y CO_2 , en carbohidratos y oxígeno, este proceso se conoce como fotosíntesis, la energía lumínica es transformada en energía química. Nosotros como organismos más complejos utilizamos los combustibles fósiles, energía química, para transformar materias primas, los utilizamos como energía para mover nuestros vehículos y transportarnos de un lugar a otro, para tener luz y hacer funcionar nuestros celulares, computadoras, todo tipo de aparatos que utilizamos cotidianamente. Sin embargo, esta energía tiene un gran costo que se paga con la deficiente calidad del aire y destrucción de los ecosistemas. Por tal razón es necesario hacer un cambio de paradigma en la manera en cómo obtenemos la energía, iniciar una búsqueda de nuevas fuentes de energía que puedan sustituir en sus propiedades a los combustibles fósiles sin aumentar las emisiones de CO_2 al ambiente y lo que es aún mejor



capaz de utilizar gas CO_2 para producir energía como en un ciclo sustentable. Una tecnología prometedora son los combustibles solares, los cuales tienen la ventaja de ser almacenadores de energía, como solución del problema de intermitencia que tienen los sistemas que utilizan la luz del sol como fuente de energía.

Los combustibles solares o también llamados syngas o gas de síntesis, son utilizados como materia prima para producir hidrocarburos mediante el proceso Fischer Tropsch y son obtenidos de la división térmica de H_2O y CO_2 . Mediante las disminuciones de costos de inversión y costos de producción de combustible combinado con la obtención de una alta eficiencia del proceso, se estima que los combustibles solares podrían alcanzar la competitividad con los combustibles fósiles entre el 2025 y 2048 [22].

2.2.1 Rutas para producción de combustibles solares.

Los combustibles solares pueden obtenerse por tres diferentes rutas principalmente: termólisis, ciclos termoquímicos, electroquímica y fotoquímica solar.

La termólisis es un proceso directo de un solo paso, consiste en la disociación de H_2O y CO_2 a altas temperaturas aproximadamente $2500\text{ }^\circ\text{C}$. La termólisis utiliza energía solar concentrada para generar altas temperaturas, este proceso presenta bajas eficiencias debido al desgaste de los materiales y las pérdidas térmicas de radiación solar. Los ciclos termoquímicos de dos pasos son más eficientes que la termólisis, con eficiencias aproximadas al 52% [24], es el método probado más eficiente actualmente [12] para producción de gas de síntesis utilizando energía solar. Los ciclos termoquímicos de reacciones redox de óxidos metálicos de dos pasos tienen como ventaja la disminución del requerimiento térmico al dividir el proceso en dos etapas, la primera consiste en la reducción térmica del óxido metálico a temperatura en el rango de $200\text{-}3000\text{ }^\circ\text{C}$ [25]; en la segunda etapa se lleva a cabo la reoxidación del óxido metálico reducido con $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ produciendo H_2 y CO a temperatura más baja. Los ciclos termoquímicos eliminan la necesidad de altas temperaturas que requieren los ciclos de uno en dos o más pasos para división de H_2O . La producción de syngas por la vía electroquímica solar consiste en la electrolisis de agua para producir H_2 , la electricidad que se necesita es capturada de paneles solares. Finalmente, la obtención por vía fotoquímica solar consiste en la utilización de una parte del espectro, el cual es absorbido por un fotocatalizador que divide una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, produciendo H_2 y CO [24].

2.3 CICLOS TERMOQUÍMICOS SOLARES.

La energía solar es una fuente de energía abundante y ampliamente disponible que aprovecha todo el espectro de radiación solar, para la producción de combustibles solares como el gas de síntesis, mediante ciclos termoquímicos solares de uno o más pasos.



El uso de luz solar como fuente de energía para la realización de ciclos termoquímicos tiene un enfoque 100% renovable y amigable con el medio ambiente. La concentración de energía solar, su almacenamiento y su transporte presenta todo un desafío. El uso de energía solar para producción de combustibles como el H₂ permite el transporte y almacenamiento de la energía solar durante periodos prolongados de tiempo. La captura de energía solar que impulsa estos procesos es capturada mediante sistemas de concentración solar o receptores solares llamados colectores/heliostatos, los sistemas de concentración pueden ser de tipo: cilindro parabólico, torre de energía, antena parabólica y sistemas de doble concentración. La radiación solar concentrada en un receptor solar puede alcanzar temperaturas máximas por arriba de 1500°C [26].

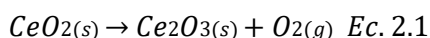
La producción de H₂ y CO conocidos como syngas o gas de síntesis obtenidos vía termoquímica solar ofrece una ruta atractiva para una explotación solar eficiente. Como se mencionó en el punto 2.2.1 los ciclos termoquímicos son la vía más eficiente de obtención de combustibles solares, presenta varias ventajas con respecto a los demás métodos: permite producción eficiente de H₂ y CO, minimiza daños y costos de materiales y finalmente disminuye la temperatura requerida dividiendo el proceso en dos pasos termoquímicos.

La producción de gas de síntesis mediante ciclos termoquímicos de dos pasos consiste en la reducción endotérmica a altas temperaturas de un óxido metálico (MOx) con energía solar, en atmósfera inerte y baja presión parcial de oxígeno. El óxido metálico se reduce generando vacantes de oxígeno, en el segundo paso el óxido metálico reducido se reoxida exotérmicamente a temperaturas más bajas con una mezcla de H₂O y CO₂, obteniendo los productos deseados. En los siguientes dos apartados se explica detalladamente en que consiste cada paso del ciclo y las condiciones que se requieren para que las reacciones puedan proceder adecuadamente.

2.3.1 Ciclos termoquímicos de dos pasos.

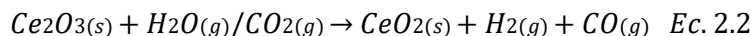
Los ciclos termoquímicos de dos pasos son integrados por dos etapas: etapa de reducción de óxido metálico y etapa de oxidación. Durante la primera etapa, etapa de reducción térmica de Cerio, el reactor termoquímico es irradiado con energía solar concentrada calentándose a una temperatura aproximada de 1500 °C, liberando oxígeno; la segunda etapa se realiza a temperatura inferior 800 °C, el Cerio reducido se oxida tomando un átomo de oxígeno de la mezcla agua y dióxido de carbono que ingresan al reactor en fase gaseosa, produciendo hidrógeno y monóxido de carbono. Las siguientes ecuaciones describen las dos etapas de reacción del ciclo termoquímico.

Etapas 1 reducción endotérmica de CeO₂:





Etapa 2 oxidación exotérmica de Ce_2O_3 :



Los ciclos termoquímicos de dos pasos para división de agua evitan el problema de separación de gases, además de que opera a temperaturas superiores relativamente moderadas [27]. El ciclo basado en óxido metálico evita las pérdidas de eficiencia asociadas con procesos irreversibles tales como recombinación de productos y enfriamiento de temperatura [12].

Estos ciclos son clasificados como ciclos "volátiles" y "no volátiles", dependiendo de si el óxido metálico reducido continúa durante el proceso en su fase sólida o sufre una transición de fase durante el mismo. Los pares redox "volátiles" exhiben transición de fase sólida a fase gaseosa del óxido metálico reducido, por lo tanto, el diseño del reactor solar debe contemplar este cambio de fase. Por ejemplo, en el ciclo de ZnO, el producto de Zn está en fase gaseosa, por lo que el diseño de reactor debe considerar la condensación de los productos, con el fin de recuperar Zn y evitar una posible recombinación de Zn con O_2 . Por otro lado, en los pares redox "no volátiles" el óxido reducido permanece en la fase sólida durante todo el proceso, evitando la necesidad de enfriamiento del sistema. Así, las características fisicoquímicas del material redox, porosidad, tortuosidad, tamaño de partícula y área de superficie específica, toman relevancia al momento de diseñar el reactor solar [25]. Para este trabajo el par redox que se utiliza es Ce_2O/Ce_2O_3 , material que permanece en fase sólida durante el paso de reducción y oxidación, por lo que no requiere realizar enfriamiento, simplificando las consideraciones de diseño y operación del reactor. Investigadores de ETH Zurich han reportado eficiencias de reactor 5,25% y conversiones máximas de combustible de 83%, utilizando el ciclo de CeO_2 a escala laboratorio [28], lo que señala al Cerio como un buen candidato para obtención de gas de síntesis.

2.3.2 Termodinámica del ciclo redox de CeO_2 .

En los ciclos termoquímicos de dos pasos impulsados por energía solar concentrada, el uso de partículas de Cerio para la división de H_2O y CO_2 presenta diversas ventajas en comparación con otros compuestos. El Cerio es un material favorecido en procesos solares debido a su alta estabilidad térmica, alta reactividad superficial, alta conductividad de iones de oxígeno y es un material relativamente abundante en la tierra [15]. El CeO_2 es un polvo de color amarillo pálido, alcanza su punto de fusión a $2600\text{ }^\circ\text{C}$ y es obtenido de la descomposición térmica de oxalato de Cerio. Debido a su rápida cinética de reacción, los reactores fluidizados son adecuados para realizar la reducción de CeO_2 [14].

El ciclo termoquímico de óxido de Cerio se efectúa en dos pasos; paso de reducción y paso de oxidación. La termodinámica del ciclo termoquímico de dos pasos se describe usando el cambio estándar de energía libre de Gibbs representado en la siguiente ecuación:



$$\Delta g^\circ = \Delta h^\circ - T\Delta s^\circ \quad \text{Ec. 2.3}$$

De manera simplificada, se observa que, para Δs positivos Δg disminuye a medida que aumenta la temperatura. El cambio en la energía libre de Gibbs a presiones no estándar se convierte en:

$$\Delta g = \Delta h^\circ - T\Delta s^\circ + \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde P° es la presión estándar, y la presión parcial de oxígeno es el trabajo externo realizado en el sistema.

Para presiones no estándar el cambio de entropía toma la siguiente forma:

$$\Delta s = \Delta s^\circ - \frac{1}{2} R \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Desde el punto de vista termodinámico existen dos casos para las reducciones en óxidos metálicos. El primer caso es la reducción que ocurre debido al equilibrio entre múltiples fases, observado en la descomposición de ZnO; en este caso, el Zn experimenta un cambio de fase durante la reducción, al volver a condiciones de equilibrio este se reintegra a su forma inicial. El segundo caso consiste en una reducción parcial, donde la reducción genera vacantes de oxígeno, observado en la reducción de Cerio, donde su estructura en forma de fluorita se mantiene. Este segundo caso se da un equilibrio entre oxígeno gaseoso y una mezcla diluida de vacantes de oxígeno, el oxígeno sale de las partículas sin descomponer la red cristalina de fluorita [29]. Para el primer caso cuando el óxido metálico experimenta el cambio de fase, el cambio de entalpia es igual a la diferencia de la entalpia de los reactivos y los productos; de manera similar el cambio en la entropía es proporcional a la diferencia entre la entropía de los reactivos y la entropía de productos. Para el caso en el que la reducción de óxido metálico es parcial y no sufre un cambio de fase, el equilibrio termodinámico depende de la temperatura y presión parcial de oxígeno.

La termodinámica de equilibrio a presiones parciales de oxígeno no estándar puede describirse utilizando la siguiente ecuación de estado [29]:

$$\Delta g_\delta = \Delta h_\delta^\circ - T\Delta s_\delta^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}^{0.5}}{P^\circ} \right) = 0 \quad \text{Ec. 2.6}$$

A mayores valores de ΔH se reflejará en mejor conversión de H_2O y CO_2 en H_2 y CO .

El principal problema del ciclo es que requiere mantener baja presión parcial de oxígeno durante el paso de reducción, la baja presión parcial de O_2 impacta fuertemente en la conversión del reactor, a su vez, una buena recuperación de calor puede incrementar la eficacia del proceso. Ambos factores influyen fuertemente en la eficiencia térmica.



Una baja presión parcial de oxígeno se logra mediante el uso de una bomba o barrido de gas inerte o una combinación de ambos. Desde el punto de vista termodinámico la temperatura de oxidación o de reducción puede utilizarse para controlar la presión parcial de oxígeno, como lo muestra la siguiente ecuación [29]:

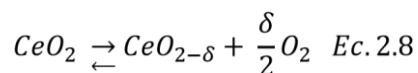
$$\frac{PO_2}{P^\circ} = A \exp\left(\frac{-\Delta h_{rd}^\circ}{2RT}\right), \quad A = \exp\left(\frac{\Delta s^\circ}{2R}\right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

La ecuación anterior captura el efecto principal de la temperatura sobre la presión parcial de oxígeno. Si la temperatura aumenta la presión parcial de oxígeno es más baja; si baja la temperatura, la presión parcial de oxígeno tiende a aumentar [29].

El análisis de equilibrio termodinámico es una herramienta útil para determinar las variables que perturban el sistema y conocer las restricciones que deben aplicarse para el desempeño del avance de reacción. En el caso del ciclo de Cerio la baja presión parcial de oxígeno tiene efecto sobre la eficiencia de reacción de reducción y la temperatura debe mantenerse muy por debajo del punto de fusión de Cerio evitando el cambio de fase que contribuye a mejor operatividad del ciclo a partir de aplicar estas consideraciones en los parámetros termodinámicos.

2. 4 CINÉTICA DE REACCIÓN REDOX DE CeO₂.

La cinética de reacción se describe mediante una ecuación en forma de ecuación de Arrhenius que describe el cambio de vacantes de oxígeno en función de la presión parcial de oxígeno, y la temperatura. La reducción térmica de CeO₂ se activa cuando las partículas son calentadas a altas temperaturas que rondan los 1500°C, el oxígeno comienza a liberarse sobre la superficie de las partículas esféricas de Cerio generando huecos o espacios llamados vacantes de oxígeno. La siguiente ecuación ilustra la dinámica de reacción de reducción térmica:



δ Representa el número de vacantes de oxígeno generados que puede tomar un valor máximo teórico de 0.5 para una conversión completa de vacantes de oxígeno. La reducción de CeO₂ no debe proceder por completo, debido a que el CeO₂ no reducido, pierde su estructura cristalina, cuando este se reduce por completo, se reconfigura, se deforma y sufre una transición de fase; por lo que el valor δ debe parametrizarse. Bulfin et al. encontraron que el valor experimental adecuado a partir de los datos al equilibrio para x es 0.35 [30], x es el valor máximo que puede tomar δ sin que ocurra al cambio de fase.



La tasa neta de cambio de concentración de vacantes de oxígeno es la tasa a la que el oxígeno sale de CeO_2 (reducción) menos la tasa a la que se recombina (oxidación), expresado en la siguiente ecuación:

$$\frac{d[O_{vac}]}{dt} = [O_{ce}]k_{red} - [O_{vac}][O_{gas}]^n k_{ox} \quad Ec. 2.9$$

Se divide la ecuación 2.9 entre $[Ce]$ y se obtiene:

$$\frac{1}{[Ce]} \frac{d[O_{vac}]}{dt} = \frac{[O_{ce}]}{[Ce]} k_{red} - \frac{[O_{vac}]}{[Ce]} [O_{gas}]^n k_{ox} \quad Ec. 2.10$$

Se definen los parámetros estequiométricos de la relación $[O_{ce}]/[Ce]$ y $[O_{vac}]/[Ce]$ [30] que define la concentración de Oxígeno en Cerio o el número de oxígenos disponibles por átomos de Cerio es igual a la diferencia entre x y δ , así como la concentración de vacantes de oxígeno o número de vacantes producidas por átomo de Cerio es proporcional a δ :

$$\frac{[O_{ce}]}{[Ce]} = x - \delta \quad Ec. 2.11$$

$$\frac{[O_{vac}]}{[Ce]} = \delta \quad Ec. 2.12$$

Aquí δ y x son números adimensionales.

k_{red} y k_{ox} en la ecuación 2.10, son constantes de velocidad de reducción y oxidación respectivamente, estas constantes de velocidad toman la siguiente forma de Arrhenius [30]:

$$k_a = A_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad Ec. 2.13$$

La concentración de oxígeno es proporcional a la presión parcial de oxígeno, por lo que se incluye en la tasa de la constante k_{ox} .

La condición de equilibrio se obtiene igualando la tasa a cero. En condición de equilibrio la tasa de reducción es igual a la tasa de oxidación:

$$(x - \delta)A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right) - \delta PO_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right) = 0 \quad Ec. 2.14$$

Para obtener el valor de las constantes de la ecuación 2.14 Bulfin et al. Graficaron $\log(\delta/(x - \delta))$ vs $\log(PO_2)$ a diferentes temperaturas, a partir del promedio de las pendientes obtuvieron el parámetro n , ΔE , y los factores de frecuencia A_{red}/A_{ox} a partir de las intersecciones del ajuste lineal tomando las desviaciones estándar como error.



Finalmente calcularon los valores E_{ox} y A_{ox} tomando la expresión de cambio de vacantes de oxígeno considerando solo el efecto de oxidación a bajas temperaturas Ec.2.15. El cálculo de las constantes E_{ox} y A_{ox} es más práctico que calcular las constantes de reducción porque a bajas temperaturas la reducción de Cerio no procede.

$$\frac{d\delta}{dt} = -\delta P O_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right) \quad Ec. 2.15$$

Las constantes y parámetros de la ecuación cinética basada en la ecuación de Arrhenius se encuentran en la tabla 2.2.

Por lo tanto, el cambio de vacantes de oxígeno con respecto al tiempo resulta de la simultaneidad de los efectos de reducción y oxidación de Cerio respectivamente:

$$\frac{d\delta}{dt} = (x - \delta) A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right) - \delta P O_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right) \quad Ec. 2.16$$

Tabla 2.1 Constantes de la ecuación 2.16 [30].

x	0.35
n	0.218 ± 0.0013
ΔE	$195.6 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
E_{red}	$232 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$
E_{ox}	$36 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$
A_{red}/A_{ox}	$8700 \pm 800 \text{ bar}^n$
A_{red}	$720\,000 \pm 360\,000 \text{ s}^{-1}$
A_{ox}	$82 \pm 41 \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-n}$

Para las últimas etapas de reacción se utiliza un modelo de reacción en la superficie de las partículas; conforme avanza la reacción cada vez hay menos vacantes y la tasa disminuye gradualmente, la ecuación que describe este momento es:

$$\frac{d\delta}{dt} = rate (1 - \alpha)^{1/3} \quad Ec. 2.17$$

Aquí α es la cantidad total de oxígeno absorbido dividido por el oxígeno total absorbido y $rate$ representa la ecuación 2.36. Esta ecuación es una simplificación del efecto de difusión. Para la solución completa se debe resolver la ecuación 2.15 y 2.16 en una esfera de tamaño adecuado. El cambio del número de vacantes de oxígeno también se expresa en términos de difusividad de vacantes de oxígeno.

En la reacción de reducción para que el O_2 salga, primero debe difundirse a la superficie, las partículas se consideran esféricas, por lo que se puede utilizar la siguiente ecuación de difusión esféricamente simétrica, donde la solución depende únicamente de la posición radial [30]:



$$\frac{\partial C(T, t, r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} D(C, T) r^2 \frac{\partial C(T, t, r)}{\partial t} \quad \text{Ec. 2.18}$$

Esta ecuación considera que la reacción se da en la superficie externa de la partícula esférica. Después que el oxígeno se va, deja una vacante (hueco que queda al irse el oxígeno a la fase gas). Después de que se acumulan algunos huecos en la superficie algunos oxígenos que se encuentran más adentro de la molécula empiezan a moverse hacia las vacantes de oxígeno de modo que es como si las vacantes se difundieran hacia dentro de la partícula.

La siguiente ecuación corresponde a la condición de frontera afuera de la esfera la cual puede establecerse como la ecuación de velocidad de reacción:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = (C_m - C_R) A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right) - C_R P O_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.19}$$

Si se conoce el coeficiente de difusión D y la partícula de radio r, el problema es una ecuación diferencial parcial simple en una dimensión espacial.

El coeficiente de difusión de CeO_2 generalmente esta descrito con una dependencia de Arrhenius en temperatura [30]:

$$D(T) = D_o \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.20}$$

La difusividad de vacantes de oxígeno puede calcularse con la siguiente formula a las condiciones de operación [31]:

$$D_o = 22.32 \exp\left(\frac{-\Delta E(x)}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.21}$$

En función de la temperatura y concentración de vacantes de oxígeno:

$$D(C, T) = D_o(C) \exp\left(\frac{-E_d(C)}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.22}$$

Para un análisis cinético más detallado la ecuación 2.18 representa la solución completa de la cinética química durante la etapa de reducción térmica que describe la generación de vacantes de oxígeno o el cambio de concentración de vacantes de oxígeno en función de la difusividad de vacantes de oxígeno evaluadas en el radio de la partícula con respecto al tiempo.

La cantidad de calor que consume la reacción de reducción se puede calcular a partir de lo siguiente:

$$Q = \frac{\Delta \delta}{dt} \Delta H \quad \text{Ec. 2.23}$$



Aquí el calor consumido es proporcional al producto del incremento de vacantes de oxígeno y el cambio de entalpía de reacción e inversamente proporcional al delta de tiempo.

2.5 REACTORES SOLARES.

Los procesos termoquímicos solares son realizados en reactores solares que trabajan con energía solar concentrada. Los reactores solares a diferencia de sus contrapartes tradicionales utilizan eficazmente la radiación de alta intensidad como fuente de energía [32] mediante el uso de tecnologías de concentración solar (CSP), brindando a los reactores solares la capacidad de alcanzar temperaturas máximas superiores a 1500°C [26]. Debido al fuerte impacto que tiene el fenómeno de radiación sobre este tipo de reactores, el diseño tiende a ser diferente a los reactores tradicionales debido a que estos solo contemplan los mecanismos de transferencia por convección y conducción térmica en la distribución de calor. El transporte de radiación se rige por fenómenos dependientes de la dirección, por lo que la geometría de un reactor solar debe definirse cuidadosamente, se busca que el diseño del reactor y el óxido metálico redireccionen la radiación incidente, reflejada y emitida, buscando minimizar los gradientes térmicos mientras se absorbe la mayor parte de la radiación entrante. La tecnología CSP se adapta al requerimiento de los procesos, los ciclos de producción de gas de síntesis requieren temperaturas altas mientras que los procesos de gasificación de materiales carbonosos y producción de cal requieren temperaturas más moderadas [16].

2.5.1 Clasificación de reactores solares.

Los reactores solares pueden clasificarse en reactores irradiados directa o indirectamente; por el tipo de operación que pueden ser continuo, semicontinuo o batch; o bien pueden clasificarse como reactores soportados o no soportados.

Los reactores irradiados directamente son aquellos en los que la radiación solar es absorbida por el óxido metálico mientras que en los reactores irradiados indirectamente la radiación solar es absorbida sobre la superficie de las paredes del reactor y estas a su vez transfieren el calor hacia las partículas. Los reactores irradiados directamente son potencialmente más eficientes debido a que la transferencia de calor por radiación llega directamente sobre el material reactivo aprovechándose la mayor cantidad de fuente recibida alcanzando temperaturas más altas, pero si no se cuida puede provocar un aumento de temperatura no uniforme en puntos calientes en la superficie del óxido metálico y provocar sinterización del material o pérdida del mismo por sublimación [32], en cambio los reactores irradiados indirectamente son más estables pero parte del calor térmico radiativo se pierde, aquí el calor conductivo y convectivo transfiere energía hacia los reactivos.



Los reactores irradiados directamente cuentan con una abertura e ventana generalmente hecha de cuarzo donde la radiación solar pasa a través de la ventada y entra en contacto directo con el óxido metálico. Conforme aumenta la escala de los reactores irradiados directamente la eficiencia tiende a aumentar debido a la relación área de exposición entre volumen de reactor decrece. Su principal desventaja es la pérdida por redirección de radiación que puede provocar que parte de la radiación salga fuera de la abertura y el daño o rotura de la ventana provocado por la deposición de partículas en polvo generando una zona de alta absorción. Para evitar dañar la ventana se ha propuesto alejar las partículas de la ventana mediante la inyección de fluido de gas tangencial a la ventana [33] o mediante una cavidad giratoria horizontal [27, 34].

Los reactores irradiados indirectamente no presentan esta desventaja debido a que no utilizan ventana, sin embargo, presentan limitaciones de transporte de calor y bajas tasas de temperatura que puede mejorarse con el diseño de las superficies que interactúan con la radiación y sirven de intermediario para la transferencia de calor con los óxidos metálicos [14]. La **figura 2.1** muestra un esquema de una planta piloto típica para el ciclo de Zinc para un reactor irradiado directamente.

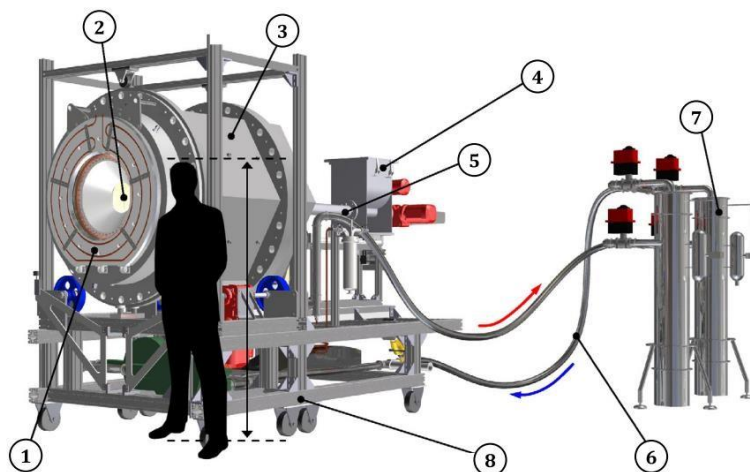


Figura 2.1. Esquema de una planta piloto solar de Zn 100kW desarrollada en PSI: 1) Montaje de ventana de cuarzo, 2) Apertura de la cavidad, 3) Carcasa de aluminio, 4) Tolva que contiene el óxido metálico, 5) Retractor alimentador de tornillo, 6) Mangueras del producto, 7) Filtros del producto, 8) Carro móvil [16].

En cambio los reactores soportados o también llamados receptores volumétricos solares, son estructuras tridimensionales de cerámicas porosas recubiertas por óxidos metálicos reactivos. La principal ventaja de estos reactores es que se puede controlar la ubicación del óxido metálico irradiado directamente, evitando dañar la ventana y son operados de modo semibatch. La operación continua requiere diseños más complejos utilización de varias cámaras y piezas móviles que pueden fallar en condiciones de alta temperatura [35]. La operación semibatch presenta bajas eficiencias de producción de combustible por debajo del 2%.



La baja carga de material redox disminuye la eficiencia en la producción de combustible, incurriendo en grandes irreversibilidades cuando el sistema se lleva de una temperatura a otra (ambas etapas del ciclo se operan en el mismo equipo). Esto es debido a la baja relación entre la masa térmica del óxido metálico con respecto a la del reactor. Por otro lado, aumentar la carga de óxido metálico promueve una distribución desigual de temperatura dentro del reactor, lo que promueve la formación de puntos calientes, mientras que ciertas zonas del reactor no alcanzan la temperatura de reducción.

Los reactores soportados pueden dividirse en estructurados o no estructurados. Las estructuras monolíticas como panales y soportes multicanal tienen como principal ventaja las bajas caídas de presión debido a que sus delgadas paredes minimizan las limitaciones de transferencia de calor por difusión y alta área de superficie específica. Los soportes no estructurados contienen mayor superficie específica mientras que presentan mayores caídas de presión y limitaciones de transferencia de calor. Se ha descubierto que una combinación de poros de tamaño mili y micrométrico, parecen promover la transferencia de calor en este tipo de soportes [14].

En los reactores solares no soportados el óxido metálico se encuentra cargado en lechos de partículas o en fase gaseosa; el lecho puede ser fijo, fluidizado o transportado. Los reactores de lecho fluidizado funcionan con partículas no volátiles como Cerio o Ferrita, a diferencia de los de lecho transportado, permiten mayor tiempo de residencia lo que es ideal para reacciones más lentas. Además, ofrecen mejor contacto sólido – gas que los de lecho fijo, son fáciles de construir y operar que los de lecho transportado. La parte superior del lecho puede alcanzar temperaturas de hasta 1500-1800 °K irradiados por la parte de arriba y 1200-1500 °K en la parte inferior del lecho, ideal para realizar reacciones de reducción e hidrólisis. Los parámetros de diseño importantes para este tipo de reactor son: distribución de tamaño de partículas, carga de partículas, coeficiente de extinción del lecho, altura del lecho; los tamaños de partículas para reactores de lecho fluidizado oscilan entre 10 y 300 μm [36] dependiendo de la geometría del reactor y la absorción de irradiación por el lecho de partículas como los parámetros de diseño más relevantes [24].

A continuación, se presentan algunos prototipos de reactores solares diseñados de acuerdo a la literatura:

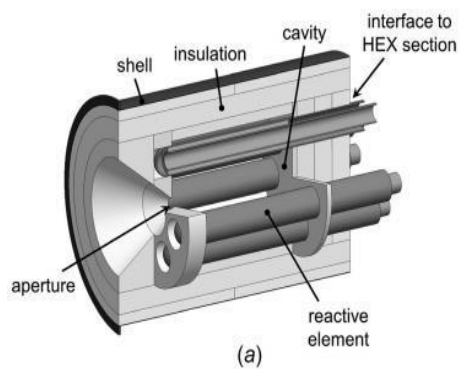


Figura 2.2 Reactor solar de cavidad isotérmica [37].

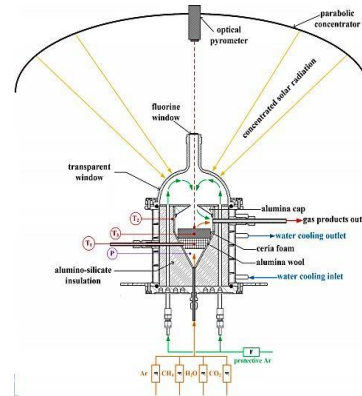


Figura 2.3 Reactor solar de volumétrico irradiado directamente [38].

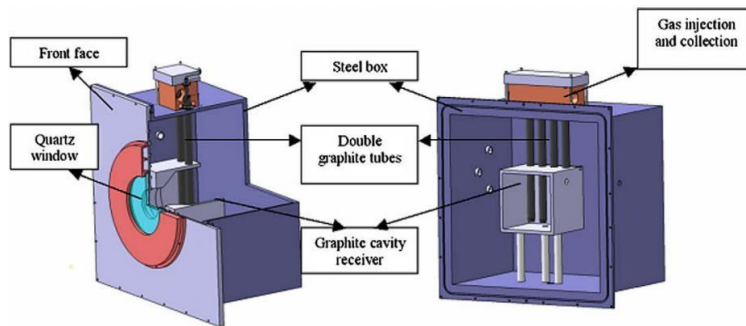


Figura 2.4 Prototipo de reactor solar de 10kW [39].

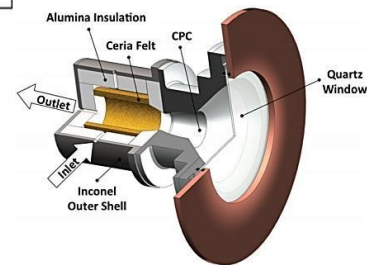


Figura 2.5 Reactor solar con ventana de cuarzo [40].

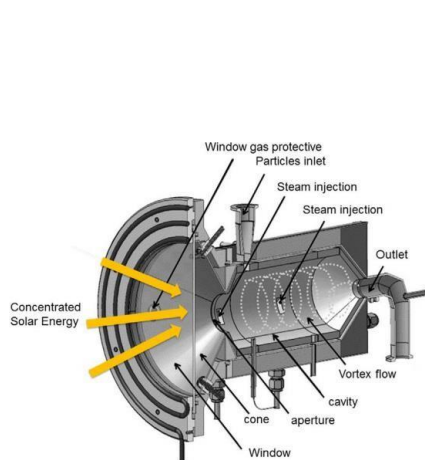


Figura 2.6 Reactor solar de flujo vertical [24].

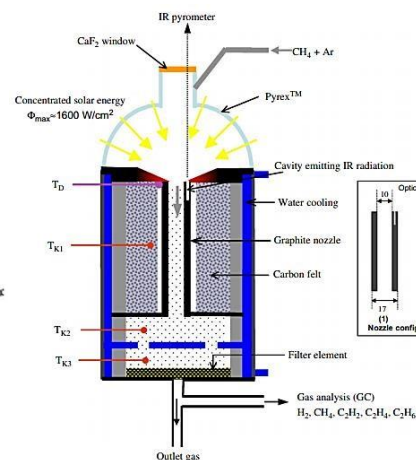


Figura 2.7 Reactor solar de pared fluida [41].

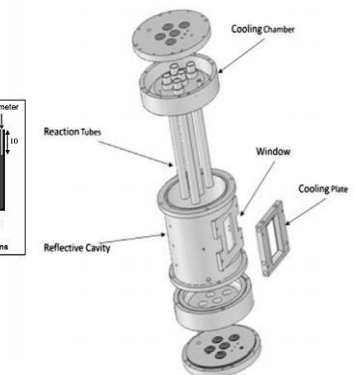


Figura 2.8 Reactor solar multitubular [42].



2.5.2 Diseño y operatividad de reactores solares.

En los reactores termoquímicos solares la radiación solar concentrada entra por una abertura hacia la cavidad, una parte es absorbida por los reactivos y las paredes del reactor mientras que otra parte se pierde por reflexión, emisión o reradiación. La optimización y el diseño de reactores termoquímicos solares son efectuados de la interrelación de la transferencia de calor por convección, conducción y radiación con la cinética de reacciones heterogéneas [43]. Cada proceso termoquímico tiene un diseño de reactor solar específico, deben considerarse la termodinámica, la cinética de reacción, las propiedades de los materiales y parámetros establecidos como temperatura de funcionamiento, valores de propiedades termodinámicas, presión y flujo térmico radiativo [16].

Un reactor termoquímico solar debe estar diseñado para maximizar la eficiencia de absorción denotado como η_{rec} (Ec.), definido como la relación de la potencia radiativa absorbida Q_{net} , la potencia radiativa total Q_{in} ; el cálculo de la eficiencia también considera la pérdida por derrame Q_{split} que es la radiación que no llega a la cavidad, pérdida por reflexión Q_{refl} , pérdida por emisión Q_{rad} , pérdida por convección Q_{conv} y pérdida por conducción Q_{cond} [43].

$$\eta_{rec} = \frac{\alpha_{rec}(\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{split}) - \dot{Q}_{rad,em} - \dot{Q}_{conv,p} - \dot{Q}_{cond,p}}{\dot{Q}_{in}} \quad Ec. 2.24$$

Dónde: α_{rec} es la absorptancia aparente del receptor.

Las principales pérdidas en los receptores solares se deben principalmente a las pérdidas por convección, reflexión y emisión de radiación térmica. Otros factores como el diseño del receptor, temperatura de operación y condiciones del ambiente tienen impacto sobre las pérdidas totales, mientras que las pérdidas por derrame tienen un impacto menor sobre la eficiencia térmica [43]. Por lo cual la eficiencia térmica del receptor puede optimizarse disminuyendo las pérdidas de potencia en la cavidad y abertura del reactor optimizando la geometría del reactor y mejorar las propiedades de absorción del material [44].

Recubrimientos absorbentes solares sobre los materiales se han implementado para disminuir las pérdidas por emisión, por ejemplo, el recubrimiento absorbente más utilizado es Pyromark 2500 el cual está fabricado con iconel/acero inoxidable (SS316L y SS304); presenta una emitancia de 0,8-0,9 en un rango de temperaturas de 100-1000 °C con absorptancia de 0,96-0,97 que decae a 0,88 en tres años de operación; fue desarrollado por la NASA para refrigeración radiativa en aplicaciones aeroespaciales [45], material que posteriormente fue introducido en aplicaciones de tecnología CSP durante la década de 1980.



Sin embargo a pesar que los recubrimientos absorbentes disminuyen las pérdidas por emisión, son muy costosos y aun requieren más estudios de investigación para su utilización efectiva [43].

Los reactores que llevan a cabo procesos termoquímicos solares realizan reacciones heterogéneas difásicas de partícula-gas, donde las partículas se encuentran en forma de lecho. Las partículas funcionan como medio de almacenamiento y sus propiedades de absorción están definidas de acuerdo a su tamaño. En los reactores termoquímicos solares el lecho de partículas reactivas puede encontrarse de tres formas: lecho de partículas fijo o suspensión de partículas, lecho de partículas móviles o transportadas y lecho de partículas fluidizado. La suspensión de partículas, la tensión interfacial ejercida por el gas supera a la fuerza ejercida por la gravedad, un ejemplo de esta clasificación es el reactor de flujo de aerosol utilizado en ciclos de óxidos metálicos que experimentan una sublimación durante el proceso. Los lechos de partículas móviles son lo opuesto a la suspensión de partículas la fuerza gravitacional es dominante sobre la tensión que ejerce el gas la cual es mínima, un ejemplo son los reactores tubulares, las partículas caen por gravedad y tienen un periodo corto de residencia. Por otro lado, cuando la gravedad y la tensión interfacial es comparable, hablamos de un lecho fluidizado [46, 43]. Los sistemas de flujo de partícula presentan ventajas como que permiten el funcionamiento continuo del proceso, las partículas se pueden transportar fácilmente, las partículas tienen grande área de superficie, puede absorber volumétricamente radiación térmica, las partículas pueden exponerse directamente a la radiación y pueden alcanzarse temperaturas de funcionamiento muy elevadas [43].

Los fenómenos de masa, momento, calor y velocidad de reacción, brindan los parámetros operativos y de diseño con el fin de identificar los factores limitantes de conversión, comprender los efectos de las condiciones operativas de reacción buscando mantener el límite de equilibrio termodinámico para obtener el mayor porcentaje de reducción. De acuerdo a la universidad de Delawer y ETH Zurich, los objetivos de diseño son: lograr una temperatura alta y uniforme, distribución de alimentación de partículas uniforme y lograr una conversión apreciable con suficiente tiempo de residencia [47].

2.5.3 Transporte de radiación.

La mayor fuente de energía llega a la atmosfera en forma de luz y calor proviene del sol, el sol se comporta casi como un cuerpo negro a una temperatura aproximada de 5777 K [48] fuera de las condiciones terrestres. La siguiente figura muestra la emisividad de un cuerpo negro a diferentes longitudes de onda del espectro en distintas temperaturas:

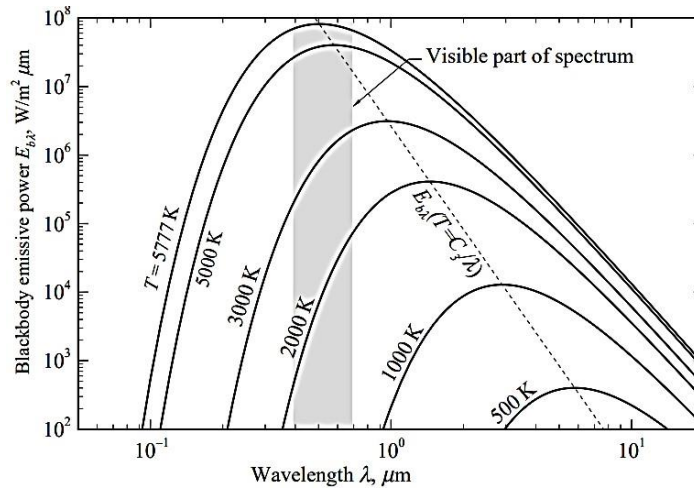


Figura 2.9 Gráfica de emisividad de un cuerpo negro a diferentes longitudes de onda [48].

Como se observa en la **figura 2.13** la emisividad va en aumento conforme la temperatura se incrementa y las longitudes de onda se hacen más cortas (de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica) [48], a temperaturas más altas los cuerpos emiten mayor cantidad de energía que cuando se encuentran a temperaturas bajas y a longitudes de onda más largas.

Ley de desplazamiento de wien [48] establece la relación del pico más alto de emisión de longitud de onda con respecto a su temperatura y se escribe de la siguiente forma:

$$\lambda_{max} = \frac{C_w}{T} \quad \text{Ec. 2.25}$$

Donde C_w es la constante de wien $C_w = 0.0028976 \text{ mK}$.

Cuando los rayos de luz irradian de un punto a otro sobre una superficie lo hace en diferentes direcciones, el vector de dirección es descrito en términos de coordenadas esféricas o polares; la superficie puede irradiar en distintas direcciones, el área de superficie total sobre el que se irradia es igual a 2π , conocido como ángulo sólido [48] **figura 2.10**.

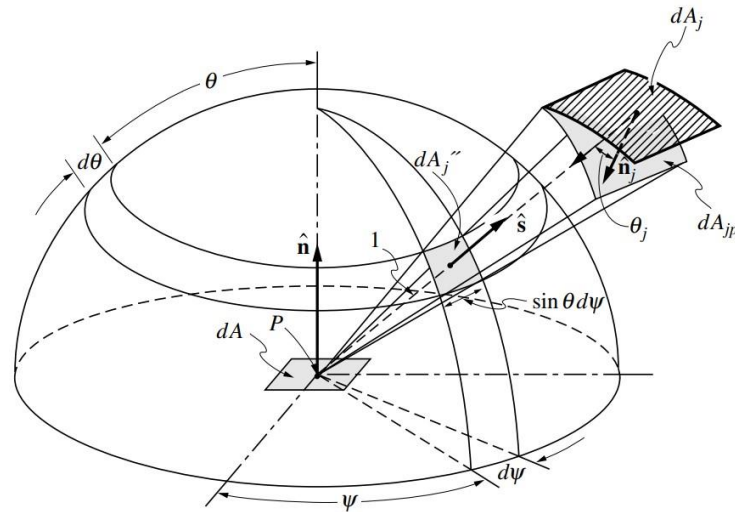


Figura 2.10 Dirección de emisión y ángulo sólido relacionado en hemisferio unitario [48].

Considerando un punto P en una superficie opaca dA irradiando hacia otro medio, el rayo de luz penetra a través de un hemisferio de unidad de radio. Se especifica una dirección de emisión desde la superficie mediante el vector de dirección unitaria \hat{s} , medido a partir de la normal \hat{n} , y ángulo azimutal ψ medido entre un eje arbitrario y la proyección desde la superficie \hat{s} , el ángulo sólido es igual al área proyectada [48].

Se denomina transferencia de calor radiativo a la transferencia de calor que se produce mediante ondas electromagnéticas [48], la transferencia de calor radiativo es proporcional a la diferencia de temperaturas a la cuarta potencia (Ec. 2.26); a altas temperaturas el fenómeno radiativo es dominante sobre la convección y conducción.

$$q_{\infty} T^4 - T_{\infty}^4 \quad \text{Ec. 2.26}$$

El diseño de reactor solar se desarrolla resolviendo la ecuación de transporte radiativo que se define en la siguiente ecuación [49]:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -(k_{\lambda} + \sigma_{\lambda})k_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega) + j_{\lambda}^e(s) + \frac{1}{4\pi}\sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega)I_{\lambda}(s, \Omega')d\Omega' \quad \text{Ec. 2.27}$$

La ecuación de transporte radiativo RTE es un balance de energía que incluye los diferentes fenómenos que experimenta la luz al entrar en contacto con un medio:

Irradiación

$$I_{\lambda}(s, \Omega)$$

Absorción

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -k_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega) \quad \text{Ec. 2.28}$$

Emisión

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = k_{\lambda}I_{b,\lambda}(s, \Omega) \quad \text{Ec. 2.29}$$

y Dispersión

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\sigma_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi}\sigma_{\lambda} \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega)I_{\lambda}(s, \Omega')d\Omega' \quad \text{Ec. 2.30}$$

Donde I_{λ} es la intensidad espectral de irradiación con unidades de m^{-1}, s^{-1}, sr^{-1} ; σ_{λ} es el coeficiente de onda específica de absorción y dispersión está en unidades de m^{-1}, k frecuencia espacial de absorción; la relación $\beta = k_{\lambda} + \sigma_{\lambda}$ es el coeficiente de extinción, $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función de fase que describe la probabilidad de que un fotón se disperse de la dirección Ω' a Ω [49].

Hay tres tipos diferentes de dispersión que dependen del tamaño de la partícula o del medio del cual se dispersan:

Dispersión de Rayleigh para partículas muy pequeñas para un valor $x_t \ll 1$, dispersión de Mie para partículas de $x_t \sim 1$ y finalmente la dispersión geométrica para medios de $x_t \gg 1$ [48]. El valor x del medio participativo se obtiene de la relación siguiente:

$$x_t = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad \text{Ec. 2.31}$$

x es el parámetro de la interacción de las ondas de luz con las partículas a cierta longitud de onda. Los ángulos de dispersión y refracción pueden calcularse mediante la ley de Snell:

Refracción

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} \quad \text{Ec. 2.32}$$

Con la ecuación se puede obtener el ángulo de refracción entre dos medios refractados a partir de los respectivos índices de refracción n_1, n_2 [50].

Reflexión

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{Ec. 2.33}$$



Para un rayo de luz emitiéndose de un medio con un índice de refracción n , con un ángulo θ de incidencia sobre otro medio, la luz se refleja en el medio con mayor índice de refracción [50].

La ecuación de transporte radiactivo puede resolverse empleando diferentes métodos para resolver el RTE, sin embargo, un método de Monte Carlo puede emplearse para modelar las interacciones de los fotones de luz sobre el reactor termoquímico para reducción térmica de CeO_2 , es útil para obtener una aproximación de la cantidad de energía absorbida por las partículas de Cerio y las paredes del reactor y los elementos de volumen donde la energía fue absorbida, para determinar las distribuciones de temperatura y de calor sobre el área del reactor y las partículas.

2.5.4 Método de Monte Carlo.

El método de Montecarlo es un método estocástico que se utiliza para resolver la ecuación de transporte radiativo, debido a su complejidad una solución analítica es impráctica, pero a pesar de ser un método capaz de resolver y evaluar ecuaciones integrales complejas está sujeto a errores estadísticos [48]. Resolver ecuaciones integrales por métodos estocásticos requiere generar números aleatorios N que puede tomar valores de 0 a 1. Durante la trayectoria de seguimiento de fotones la cantidad de números aleatorios para fotones que deben trazarse son de 10^5 a 10^7 números [48].

La evaluación de una ecuación integral por el método de Montecarlo dibujando N números aleatorios uniformemente distribuidos entre los intervalos a y b se escribe como

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^N f[xi = a + (b - a)Ri]\Delta x; \Delta x = \frac{b - a}{N} \quad \text{Ec. 2.34}$$

Donde Ri es un número aleatorio uniformemente distribuido entre 0 y 1. La integración estocástica es más eficiente si xi se determina en una función de densidad de probabilidad $p(x)$ entonces la integral se evalúa como [48]

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(xi)}{p(xi)} \quad \text{Ec. 2.35}, \quad xi = \xi^{-1}(Ri)$$

Donde $\xi(x) = \int_a^x p(x)dx$, $\int_a^b p(x) dx \equiv 1$

Este método simula el comportamiento de los fotones de luz al viajar en el espacio e interactúan con una superficie o medio participativo, donde el paquete de fotones puede tener tres destinos, puede absorberse sobre la superficie, reflejarse o emitir energía. La simulación termina cuando el fotón es absorbido por la superficie expuesta.



La distribución gaussiana es utilizada para representar la probabilidad de que un fotón pueda ser absorbido, reflejado o emitido por un medio [48].

De acuerdo a Villafanvidales et al. La simulación de transferencia radiativa utilizando el método de Montecarlo se divide en tres etapas: reflexión de la radiación por el concentrador, propagación de la radiación concentrada dentro de la cavidad e intercambio radiativo dentro de la cavidad.

1. Reflexión de la radiación por el concentrador.

En este paso se define la dirección de incidencia de los rayos y la posición de reflexión del rayo por el sistema óptico. Se toma un modelo de distribución gaussiana azimutalmente simétrico que incluye los defectos que puede presentar el concentrador parabólico, como imperfecciones en la superficie y distribución de brillo. El ángulo cenital y azimutal que dan la desviación con respecto a un rayo reflejado especularmente se define como:

$$\theta_g = \sqrt{-2\sigma_{sd}^2 \ln(1 - \mathcal{R}_1)}, \quad \phi_g = 2\pi\mathcal{R}_2 \quad \text{Ec. 2.36}$$

Donde \mathcal{R}_1 y \mathcal{R}_2 son números aleatorios y $\sigma_{sd}^2 = \sigma_{sun}^2 + \sigma_{error}^2$, es la varianza de la fuente efectiva incorporando la distribución de brillo solar y el error de distribución [51].

2. Propagación de la radiación concentrada dentro de la cavidad.

Conociendo las coordenadas y la dirección de los rayos entrantes sobre la abertura de la cavidad se simula la propagación de los rayos de luz dentro de la cavidad los cuales pueden reflejarse, dispersarse o absorberse por las partículas reactivas. Los rayos recorren cierta distancia hasta colisionar con las paredes o las partículas, la distancia está dada por una distribución de probabilidad exponencial de la ley de Beer Lambert para radiación incidente con medio participativo [51]. La distancia está determinada por un número aleatorio y toma la siguiente forma:

$$d = -\beta_\lambda^{-1} \ln \mathcal{R}_c \quad \text{Ec. 2.37}$$

Donde \mathcal{R}_c es un número aleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1; y B_λ coeficiente de extinción.

Si el rayo es absorbido se registra su ubicación mientras que si este se dispersa se calcula el ángulo de dispersión a partir de la función de fase de difusión de HenyeyGreenstein [52].

$$\cos \theta = \frac{1}{2g} \left[1 + g^2 - \left(\frac{1 - g^2}{1 + g - 2g\mathcal{R}_\theta} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 2.38}$$

Donde g es el parámetro de asimetría, el coseno promedio del ángulo de dispersión. El ángulo azimutal ϕ del rayo de dispersión se elige aleatoriamente entre 0 y 2π ; \mathcal{R}_θ un número aleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1. El parámetro de asimetría para la función anterior sirve para hacer la relación de correspondencia entre el tamaño de partícula con la longitud de onda.

Este paso se repite hasta que el número total de fotones simulados son absorbidos por la superficie de las paredes o las partículas, o bien es dispersado fuera de la cavidad.

3. Intercambio radiativo dentro de la cavidad.

En este paso se calcula la temperatura y distribución de energía térmica entre las superficies donde el rayo fue absorbido, se divide las superficies en volúmenes de control y se calcula el intercambio de calor para cada volumen de control a partir de la siguiente ecuación de balance de energía

$$4_{kp}(T)\sigma T^4 = Q_{abs}^m \quad \text{E. 2.39}$$

Donde kp es el coeficiente de absorción medio global que depende de la temperatura local, σ es la constante de Stefan Boltzmann y Q_{abs}^m representa la cantidad total de energía radiativa absorbida por volumen unitario, en todas las longitudes de onda. En equilibrio radiativo la cantidad de energía absorbida es igual a la energía emitida [51].

El coeficiente de absorción medio global puede ser calculado con la siguiente formula:

$$k_p(T) = k_1 F_{\lambda_0 T - \lambda_{(i+1)T}} + k_2 F_{\lambda_1 T - \lambda_{2T}} + \dots + k_6 F_{\lambda_5 T - \lambda_{6T}} \quad \text{Ec. 2.40}$$

Para evitar la acumulación de energía en equilibrio radiativo, la energía absorbida debe emitirse nuevamente, la energía emitida está dada a cierta longitud de onda que se calcula mediante lo siguiente:

$$p[\lambda_i - \lambda_{(i+1)}] = \frac{k_i F_{\lambda_i T - \lambda_{(i+1)T}}}{k_p(T)} \quad \text{Ec. 2.41}$$

Donde $p[\lambda_i - \lambda_{(i+1)}]$ es la probabilidad de emisión de rayos en cada una de las bandas, k_i es la media de los coeficientes de absorción del medio en i -ésima banda; $F_{\lambda_i T - \lambda_{(i+1)T}}$ es la función fraccionaria del cuerpo negro del intervalo de bandas, a temperatura T .



La energía que se absorbe es equivalente a la energía que se emite, la temperatura para cada elemento de volumen se estima mediante un procedimiento iterativo; como en los pasos anteriores la energía emitida se vuelve a propagar y luego se absorbe y una nueva temperatura es calcula para cada elemento de volumen mediante la Ec. 2.39 y nuevamente la energía contenida vuelve a emitirse distribuyendo la temperatura en cada paso hasta llegar a condiciones estables [51].

2.6 TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA.

Las consideraciones de diseño y operación de un equipo como el tamaño, materiales del que estará construido requieren conocer la velocidad de intercambio de calor del sistema aplicado a un volumen de control analizado en la primera ley de la termodinámica, requerido para conocer y evaluar el comportamiento térmico de un sistema que gana o cede calor [53], el principal fenómeno que influye en la transferencia térmica en las partículas reactivas dentro de un reactor es la convección y difusión.

En los casos de transferencia convectiva es importante considerar el régimen del flujo de fluidos, si el fluido es laminar la transferencia de energía entre una superficie y un fluido es molecular, mientras que si el fluido es turbulento hablamos de un fenómeno de mezclado de las partículas del fluido generando regiones con diferentes temperaturas y la tasa de transferencia de calor va en aumento [54].

A partir de la ecuación de continuidad incompresible definida como:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad \text{Ec. 2.42}$$

En movimiento en la dirección x :

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = v_\infty \frac{\partial v_\infty}{\partial x} + v \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad \text{Ec. 2.43}$$

La ecuación anterior es una simplificación de la ecuación de Navier Stokes de una capa limite relativamente delgada con números altos de Reynolds bidimensional. Para un flujo isobárico con movimiento direccional de dos dimensiones

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad \text{Ec. 2.44}$$

Donde α es la difusividad térmica, $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$ es proporcional a la conductividad térmica del material e inversamente proporcional al producto de la densidad y la capacidad calorífica

del mismo; y ν es la difusividad de momento definido como $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ es proporcional a la viscosidad e inversamente proporcional de la densidad.

Para un flujo constante

$$v_x \frac{\partial T}{\partial t} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \text{Ec. 2.45}$$

Finalmente, la ecuación de movimiento aplicable con velocidad uniforme de flujo libre se define:

$$v_x \frac{\partial T}{\partial t} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad \text{Ec. 2.46}$$

De manera análoga la transferencia convectiva de masa se explica mediante la aplicación de la solución propuesta por Blasius para una geometría en régimen de flujo laminar. Partiendo de las ecuaciones de capa límite para transferencia de momento en estado estacionario y ecuación de continuidad bidimensional incompresible, isobárico, con difusividad de masa constante [55]:

$$v_x \frac{\partial C_A}{\partial t} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad \text{Ec. 2.47}$$

Aquí D_{AB} , es la difusividad másica.

2.6.1 Recuperación de calor.

El objetivo de la recuperación de calor es reducir la temperatura de reducción de Cerio y mejorar la eficiencia térmica. Las principales pérdidas del calor del proceso son las pérdidas por reradiación y pérdidas de calor de la fase sólida y la fase gaseosa.

Partiendo del siguiente diagrama en el que el proceso de producción de combustibles se divide en dos áreas, área de reducción y área de oxidación:

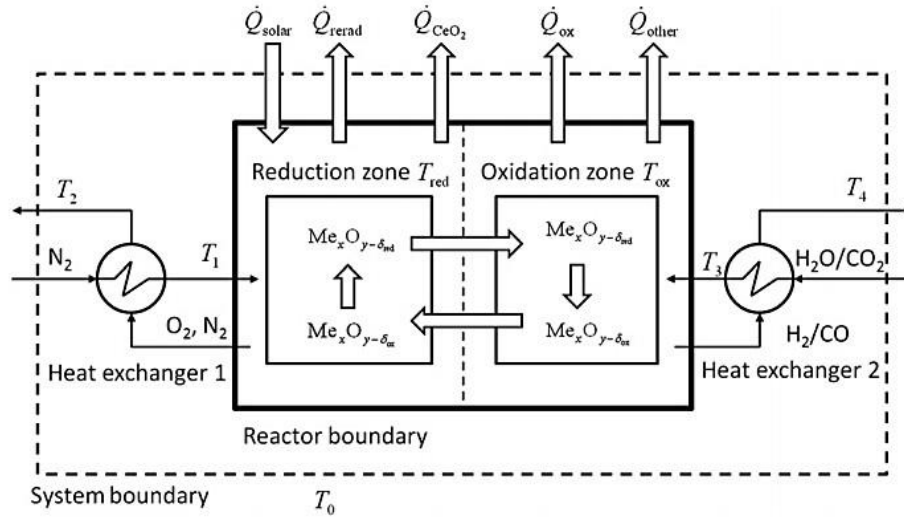


Figura 2.11 Esquema del modelo de recuperación de calor, representa un reactor termoquímico solar de doble zona para realizar la reacción redox no estequiometría de CeO_2 [56].

La ecuación de conservación de energía del proceso es:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{solar} - \dot{Q}_{rerad} - \dot{Q}_{CeO_2} - \dot{Q}_{ox} - \dot{Q}_{other} \\ = \dot{n}_{N_2} [\bar{h}_{N_2}(T_2) - \bar{h}_{N_2}(T_0)] + \dot{n}_{O_2} \bar{h}_{O_2}(T_2) + \dot{n}_{H_2} \bar{h}_{H_2}(T_4) \\ - \dot{n}_{H_2O} \bar{h}_{H_2O(l)}(T_0) \quad \text{Ec. 2.48} \end{aligned}$$

Aplicando balances de energía en los intercambiadores de calor encontramos la pérdida de calor de la fase gaseosa:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{gas} = (1 - \varepsilon_{gas}) \{ \dot{n}_{N_2} [\bar{h}_{N_2}(T_{red}) - \bar{h}_{N_2}(T_0)] \} + \dot{n}_{O_2} [\bar{h}_{O_2}(T_{red}) - \bar{h}_{O_2}(T_0)] \\ + \dot{n}_{H_2} [\bar{h}_{H_2}(T_{ox}) - \bar{h}_{H_2}(T_0)] \quad \text{Ec. 2.49} \end{aligned}$$

Aquí ε_{gas} es la efectividad de recuperación de calor en la fase gas.

La pérdida de calor asociada a la circulación de CeO_2 en las zonas de reducción y oxidación se define:

$$\dot{Q}_{CeO_2} = (1 - \varepsilon_{CeO_2}) \dot{n}_{CeO_2} [\bar{h}_{CeO_2}(T_{red}) - \bar{h}_{CeO_2}(T_{ox})] \quad \text{Ec. 2.50}$$

Aquí ε_{CeO_2} es la efectividad de recuperación de calor en la fase sólida.

La tasa de calor liberada durante la reacción de oxidación de cerio es:

$$\dot{n}_{CeO_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\Delta\delta}, \quad \dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2}, \quad \dot{n}_{O_2} = 0.5\dot{n}_{H_2}, \quad \dot{n}_{N_2} = \dot{n}_{H_2} \frac{P_{atm}}{P_{O_2}} \quad Ec. 2.51$$

Suponiendo que la cavidad de reactor se comporta como un cuerpo negro, las pérdidas por reradiación que entran en la zona de reducción a través de la abertura de la cavidad se expresa como:

$$\dot{Q}_{rerad} = \alpha_{apparent} \frac{\dot{Q}_{solar}}{GC} \sigma T_{red}^4, \quad \alpha_{apparent} = 1 \quad Ec. 2.52$$

Aquí C es la relación de concentración solar y G es la irradiación solar.

La pérdida de calor restante denotada como Q_{other} y es una fracción constante de la entrada neta de energía solar absorbida en la zona de reducción [56] definida como:

$$\dot{Q}_{other} = F(\dot{Q}_{solar} - \dot{Q}_{rerad}) \quad Ec. 2.53$$

Aquí F es un factor de pérdida global, comprendido entre los valores $0 \leq F \leq 1$.

Lapp et al. Construyeron curvas de eficiencia para diferentes valores de concentración térmica solar, presión parcial de oxígeno, evaluando el efecto de recuperación de calor en ambas fases con respecto a la eficiencia térmica. Encontraron que mejorar la recuperación de calor en la fase sólida mejora la eficiencia térmica pero solo hasta cierto rango de temperaturas, cuando la temperatura es muy alta la eficiencia comienza a disminuir (**figura 2.17**), que puede atribuirse a pérdidas por reradiación, mientras que se observa un aumento significativo en la eficiencia aplicando una recuperación de calor durante la etapa de reducción para diferentes valoración de concentración solar (**figura 2.16**) esto es mediante una mejora en el ciclo de recirculación de partículas.

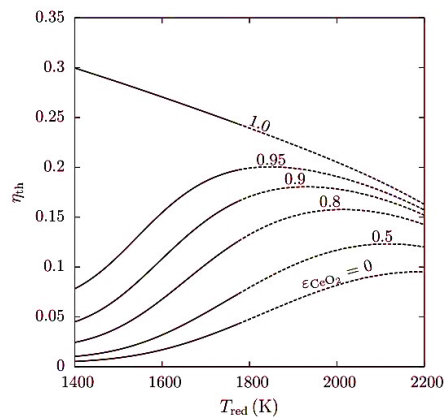


Figura 2.12 Efecto de la recuperación de calor en fase sólida sobre la eficiencia térmica para concentración fija proporción de 3000 [56].

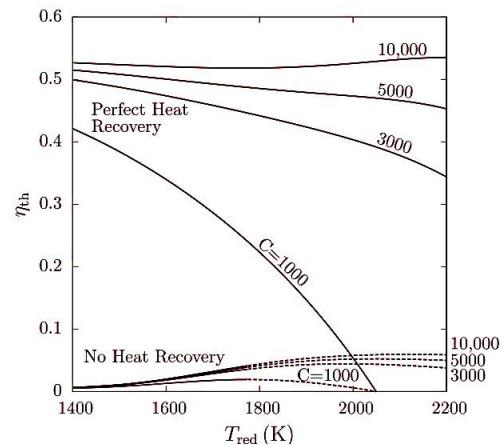


Figura 2.13 eficiencia de un sistema ideal para térmico con perfecta recuperación y sin recuperación de calor [56].



Tanto la recuperación de calor en la fase gaseosa como la recuperación de calor en la fase sólida aumenta la eficiencia térmica del proceso, la recuperación de óxido metálico permite una zona de reducción más baja simplificando el diseño de reactor [56]. Una combinación de recuperación de ambas fases sería un buen punto de partida para optimizar el proceso de producción de combustibles, sin embargo, debe considerarse los cambios no estequiométricos de Cerio que podrían darse al modificar las variables del sistema para no afectar los rendimientos de reacción de reducción y oxidación respectivamente.

2.7 MÉTODOS NUMÉRICOS.

Los fenómenos de transferencia de masa, energía y cinética química, en procesos que trabajan de manera continua son descritos mediante ecuaciones diferenciales de primer o segundo grado que pueden resolverse aplicando diversas herramientas matemáticas, como los métodos numéricos.

En este apartado tres métodos de resolución de EDO son descritos los cuales son el método de diferencias finitas, el concepto de valores y vectores propios (Eigen Values and Eigen Vectors) y el método de sustitución sucesiva.

2.7.1 Método de diferencias finitas.

El método de diferencias finitas consiste en realizar una aproximación de las derivadas parciales en ecuaciones algebraicas con los valores de la variable dependiente en ciertos números de puntos seleccionados. La derivada parcial es sustituida por cierto número los cuales se convierten en las incógnitas, [57], las operaciones pasan de ser un problema algebraico a operaciones algebraicas matriciales [58].

La ecuación debe ser válida en todos los puntos del dominio y satisfacer ciertas condiciones de frontera. Primero se traza una especie de malla en la que cada número seleccionado es un nodo en el que la variable h por ejemplo se evalúa para cada nodo cuya posición se denota como h_{ij} .

La primera aproximación de la derivada de la función $F(x, y)$ con respecto a x se escribe como:

$$\frac{\partial F}{\partial x} \approx \frac{F(x + \Delta x, y) - F(x, y)}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2.54}$$

Esta ecuación es la aproximación hacia delante de la derivada, mientras la diferencia hacia atrás es la siguiente:

$$\frac{\partial F}{\partial x} \approx \frac{F(x, y) - F(x - \Delta x, y)}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2.55}$$

Las segundas derivadas son las derivadas de las primeras derivadas, utilizando una aproximación de diferencia finita central resulta [58].

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \approx \frac{F(x + \Delta x, y) - 2F(x, y) + F(x - \Delta x, y)}{\Delta x^2} = \frac{F_{i+1,j} - 2F_{i,j} + F_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad \text{Ec. 2.56}$$

2.7.2 Método de valores y vectores propios.

El método de valores o vectores propios es un método de resolución de ecuaciones de primer y segundo grado que consiste en transformar el sistema de EDO en sistema matriciales, el cual se resuelve diagonalizando la matriz [59].

El primer paso es escribir el sistema de ecuaciones lineales a su forma matricial:

$$\dot{X} = AX$$

Donde A es el coeficiente de la matriz $n \times n$, X es el vector de las incógnitas desconocidas y \dot{X} es el vector de las derivadas desconocidas. El segundo paso consiste en diagonalizar la matriz utilizando A , el sistema se transforma en [59]:

$$\dot{Y} = DY$$

Aquí D es una matriz diagonal.

Tomando un sistema matricial $\dot{X} = AX$, donde:

$$X = \begin{bmatrix} x(t) \\ y(t) \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \dot{X} = \begin{bmatrix} \dot{x}(t) \\ \dot{y}(t) \end{bmatrix}$$

El término $Y = \begin{bmatrix} r(t) \\ s(t) \end{bmatrix}$ se introduce a través de la relación:

$$X = PY, \quad \dot{X} = P\dot{Y}$$

Donde P es la matriz modal de A . Se transforma en:

$$P\dot{Y} = A(PY)$$

Multiplicamos por P^{-1} del lado derecho, despejamos \dot{Y} y obtenemos la matriz diagonal:

$$\dot{Y} = (AP^{-1}P)Y$$

Donde $AP^{-1}P$ es la diagonal matriz. Si λ_1, λ_2 son valores distintos de A entonces se escribe la matriz diagonal:

$$P^{-1}AP = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}$$

Si sustituimos en la ecuación el sistema queda:

$$\dot{Y} = (P^{-1}AP)Y$$

$$\begin{bmatrix} \dot{r} \\ \dot{s} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r \\ s \end{bmatrix}$$

Por lo tanto:

$$\dot{r} = \lambda_1 r$$

$$\dot{s} = \lambda_2 s$$

Finalmente las soluciones de las ecuaciones desacopladas r, s son:

$$r(t) = Ce^{\lambda_1 t} \text{ Ec. 2.57 } \text{ y } s(t) = Ke^{\lambda_2 t} \text{ Ec. 2.58}$$

respectivamente donde C, K , son valores constantes correspondientes a las condiciones iniciales [59].

Para ecuaciones diferenciales de segundo grado se sigue el mismo procedimiento sin embargo la solución difiere un tanto:

$$\ddot{r} = \lambda_1 r = -w_1^2 r, \quad \ddot{s} = \lambda_2 s = -w_2^2 s$$

Y la solución de las funciones $r(t), s(t)$:

$$r = K \cos w_1 t + L \sin w_1 t \text{ Ec. 2.59, } \quad s = M \sin w_2 t + N \sin w_2 t \text{ Ec. 2.60}$$

Aquí K, L, M, N son constantes arbitrarias.

2.7.3 Método de sustitución sucesiva.

El método de sustitución sucesiva consiste en describir una función

$$F(x) = 0$$

A la forma

$$x = g(x) \quad \text{Ec. 2.61}$$

Partiendo de un valor inicial x_0 , se calcula una nueva aproximación

$$x = g(x_0) \quad \text{Ec. 2.62}$$

El nuevo valor obtenido es remplazado y se repite el proceso. Las iteraciones terminan cuando convergen los valores anteriores calculados de x con el nuevo valor obtenido. Se dice que dicho valor converge si el valor absoluto de derivada $g'(x)$ es menor a la unidad [60].

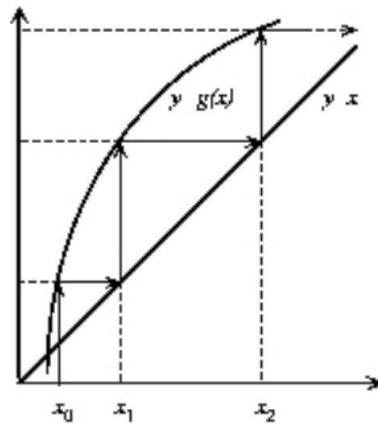


Figura 2.14 Gráfica que describe el método de diferencias finitas, el sistema converge cuando $g'(x) < 1$ [60].

CAPITULO 3 METODOLOGÍA.

3.1 Introducción.

El modelo del sistema se compone de un reactor multitubular de flujo de partículas de CeO_2 descendente que cae por gravedad desde la parte superior del reactor en contra corriente con flujo de gas inerte ascendente alimentado desde la parte inferior del tubo. El proceso es impulsado con energía solar térmica, las partículas son calentadas gradualmente hasta la temperatura de reducción, desprendiendo oxígeno sobre la superficie y generando vacantes de oxígeno, el flujo de gas inerte arrastra el oxígeno liberado sobre la superficie de las partículas esféricas evitando que vuelva a recombinarse con las partículas reducidas e intercambiando calor con el reactor y las partículas **figura 3.1**.

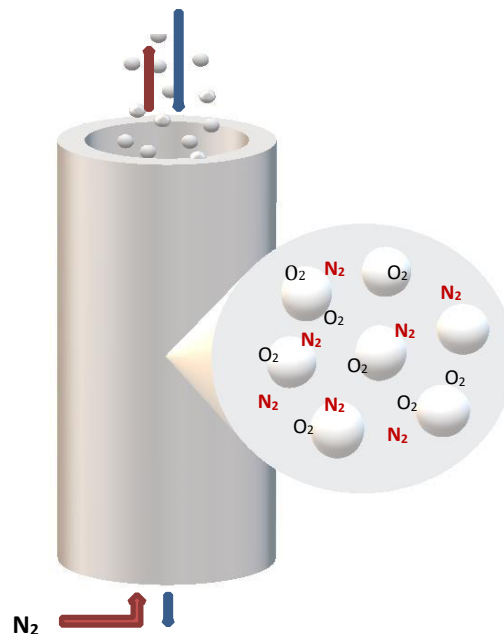


Figura 3.1 Reducción térmica en un reactor tubular de lecho transportado de partículas de CeO_2 a contra flujo de gas inerte.

Los parámetros de diseño del reactor solar y las condiciones de operación son establecidas a partir del estudio de los factores que influyen en la etapa de reducción tales como: la cinética química, el transporte de transferencia másico y transporte de calor; es preciso considerar estos factores dentro del modelo al momento de decidir las dimensiones físicas geométricas del reactor como su longitud y diámetro, junto con las características de las partículas del lecho transportado como son su diámetro y densidad.

Los estudios son realizados mediante simulaciones computacionales compuestas de varias subrutinas la cuales incluyen los siguientes factores del comportamiento térmico del proceso para la etapa de reducción térmica como:



Cinética química de reacción, transferencia de masa entre la fase gas, fase sólida e interface, y transporte de calor radiativo.

Cada subrutina estudia la interacción de los fenómenos de transferencia de masa, calor y cinética de reacción. El comportamiento de cada factor de interacción puede representarse mediante modelos matemáticos que describen la interacción de la fase sólida (partículas) y la fase gaseosa (nitrógeno/oxígeno). Dichos modelos resultan en ecuaciones diferenciales, las cuales pueden resolverse empleando métodos numéricos como el método de diferencias finitas que aproxima ecuaciones diferenciales a derivadas parciales disminuyendo su grado de dificultad, o bien aplicando el concepto de vectores y valores propios donde se evalúan: Grado de reducción de la partícula, concentración de oxígeno, efecto de difusión de oxígeno en el gas inerte y efecto de la cinética en el valor límite termodinámico.

El reactor es calentado por radiación térmica solar concentrada que incide sobre las paredes del reactor, la radiación altamente concentrada calienta las paredes externas del reactor que a su vez trasfiere calor hacia el interior del reactor calentando las partículas y el gas inerte. Cuando las partículas alcanzan suficiente temperatura se reducen y comienzan a liberar oxígeno sobre la superficie y el gas entrante entra en contacto con las partículas arrastrando el oxígeno generado. El oxígeno comienza a moverse y se difunde hacia arriba cuyo movimiento puede visualizarse como una especie de gaussiana. La difusividad sube con la temperatura, pero también puede favorecerse incrementando la longitud de los tubos o subiendo la velocidad del caudal de gas inerte. Si sube la velocidad cae el tiempo de residencia, si incrementamos la longitud ocasionara que la distribución de temperatura no sea uniforme o no se concentre lo suficiente a lo largo del reactor (generando puntos calientes en algunas zonas), por lo que se busca un número de Péclet alto (Ec. 3.1) para que el oxígeno sea arrastrado y salga por la parte superior del reactor.

$$Pe_L = \frac{Lv}{D} \quad Ec. 3.1$$

Donde Pe_L es el número de Péclet, numero adimensional que relaciona la velocidad de advección de un fluido v , y la longitud con la difusividad; L es longitud del reactor y D es el coeficiente de difusividad del oxígeno.

Inicialmente se realizó un análisis de transferencia de masa y energía a nivel partícula evaluando si la transferencia de masa y calor a esta escala es un factor que afecte significativamente en el avance de la reacción. En base al número de Fourier con valor a 10 se encontró que el transporte para un tiempo de residencia crítico de 10 seg. requerido para que la transferencia másica y térmica en la partícula ocurra, el tamaño correspondiente de partícula a este tiempo es de 30 cm de diámetro, a este tamaño de partícula puede decirse, que la transferencia de masa y la transferencia térmica a escala partícula es un factor limitante en la velocidad de reducción. Sin embargo, en este trabajo el diámetro de partícula de Cerio que se utiliza es sumamente inferior a este valor por lo

que requiere menor tiempo de residencia de las partículas dentro del reactor, por lo tanto, los fenómenos de transporte de masa y calor a esta escala no afectan el proceso.

Debido a que cada fenómeno se define en diferentes modelos que posteriormente son integrados en la simulación del comportamiento del sistema, por practicidad el análisis térmico se realiza en función del tiempo y la altura z , considerando una distribución de temperaturas uniformes de calor en dimensión radial y transversal del reactor, el análisis se simplifica considerando solamente una distribución de calor evaluada a diferentes alturas del tubo:

Figura 3.2 Esquema de reactor tubular dividido en tres en espacial z : de la



$T_{z-\Delta z}$

Resulta en 3 ecuaciones diferenciales en función del tiempo en dimensión espacial z :

T_z

Temperatura del gas inerte $T_g(t, z)$
Temperatura de las partículas sólidas $T_s(t, z)$
Concentración de oxígeno $P_{O_2}(t, z)$

$T_{z+\Delta z}$

3.1.1 Consideraciones para el modelo matemático.

Es imposible que un reactor, aunque este cuidadosamente diseñado sea totalmente isotérmico, aquí asumimos que la temperatura es constante, pero no en todo el reactor sino en cada volumen de control, es decir, en cada Δz se tiene una distribución de temperatura homogénea. Otro punto importante a considerar es la concentración de oxígeno que hay en el ambiente y que pudiera introducirse al sistema, para evitar tener este factor de ruido se considera que se tiene una membrana suficientemente eficiente que no permite el intercambio del sistema con el ambiente y por lo tanto el sistema es casi adiabático.

3.2 Modelo cinético de reacción.

Primeramente, debe establecerse el modelo matemático que describa la cinética de reacción redox durante la etapa de reducción térmica. Como se mencionó en el capítulo 2, la ecuación cinética durante la etapa de reducción térmica toma la siguiente forma de ecuación de Arrhenius:

$$\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_0 = (x - \delta)A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right) - \delta PO_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right) \quad Ec. 3.2$$

Que describe la tasa de cambio de vacantes de oxígeno generadas durante el paso de reducción de Cerio.

La ecuación 3.2 como se habló en el capítulo 2, describe la cinética de inicio de la reacción, conforme avanza la velocidad de generación de vacancias comienza a disminuir gradualmente, este comportamiento puede ser expresado mediante la siguiente formula:

$$\frac{d\delta}{dt} = \left(\frac{d\delta}{dt}\right)_0 (1 - \alpha)^{1/3} \quad Ec. 3.3$$

Aquí α es la fracción de la cantidad de vacancias de oxígeno generadas entre el número total de vacancias, es decir $\alpha = \frac{\delta}{\delta_{eq}}$. Donde δ_{eq} es el cambio de vacancias de oxígeno en las condiciones de equilibrio:

$$\delta_{eq} = \frac{x A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right)}{A_{red} \exp\left(\frac{-E_{red}}{RT}\right) + P O_2^n A_{ox} \exp\left(\frac{-E_{ox}}{RT}\right)} \quad Ec. 3.4$$

Las ecuaciones 3.2 y 3.3 son una aproximación de la tasa de cambio de vacantes de oxígeno con respecto al tiempo en condiciones isotérmicas para un mol de partícula de Cerio evaluado en la condición de frontera.

La ecuación cinética se resuelve mediante el método de sustitución sucesiva, cada valor de δ es recalculado con la función

$$\delta = \delta + d\delta \quad Ec. 3.5$$

hasta que la relación entre δ y δ_{eq} sea: $|\delta - \delta_{eq}| > 0.0001$.

El cálculo del calor consumido por la reacción es proporcional al incremento de vacantes de oxígeno entre delta del tiempo multiplicado por el incremento en la entalpía:

$$Q = \frac{d\delta}{dt} \Delta H \quad Ec. 3.6$$

Donde

$$r_{rxn} = \frac{d\delta}{dt} \quad Ec. 3.7$$

Los parámetros y valores de las variables de la ecuación cinética Ec. 3.2 y 3.3 son presentados en la **tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Parámetros y valores de la ecuación cinética [30].

<i>Parámetro</i>	<i>Valor numérico</i>
x	0.35
n	0.218
A_{red}	720000s^{-1}
A_{ox}	82 bar/s
E_{red}	232 kJ/mol
E_{ox}	36 kJ/mol
R	8.314×10^3 kJ/molK
ΔH	480000 kJ/kmol

3.3 Modelo de transferencia de calor.

Partiendo del balance de energía en la entrada y salida del tubo de reactor, las siguientes derivadas parciales describen el cambio de temperatura de la fase gas y el cambio de temperatura de la fase sólida en función del tiempo en la dimensión espacial z. El cambio de temperatura en la fase gas esta dado por el producto del cambio de temperatura del gas con respecta a la altura del reactor por la velocidad del gas, más el producto del coeficiente de dispersión del gas por la segunda derivada de la temperatura con respecto a la altura z más la ganancia de calor radiativo sobre la superficie del rector menos la pérdida por convección. Por otra parte, el cambio de temperatura en las partículas es proporcional al producto de la velocidad por el cambio de temperatura en z más el producto del coeficiente de dispersión de partículas por la segunda derivada de la temperatura con respecto a z más la ganancia en la interfase debido al intercambio de calor convectivo y efecto de las masas térmicas, más el calor absorbido de la radiación térmica.

El balance de energía en la fase gas en las condiciones de frontera i+1, i., se desarrolla como sigue:



$$(\pi r_t^2 \Delta z) \rho_g C_p \varepsilon_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \text{Entrada} - \text{Salida}$$

Balance en la entrada:

$$[\pi r_t^2 v_i \rho_g C_p T_{i+1}] + [2\pi r_t \Delta z \dot{q}_{Rad} (T_g - T_s)]$$

Balance en la salida:

$$[\pi r_t^2 v_i \rho_g C_p T_i] + [h a_v (2\pi r_t^2 \Delta z) (1 - \varepsilon_i)]$$

Se resta la entrada menos la salida y resulta:

$$\frac{\partial T(z)}{\partial t} = v \frac{T_g(z + \Delta z) - T_g(z)}{\Delta z} + \frac{2 \dot{q}_{Rad}}{r_t \varepsilon_i \rho_g C_p} - \frac{h a_v (1 - \varepsilon_i)}{\rho_g C_p \varepsilon_i} (T_g(z) - T_s(z))$$

Evaluado en $\lim \Delta z \rightarrow 0$ obtenemos la ecuación del cambio en el tiempo de la temperatura del gas:

1. Temperatura del gas $T_g(t, z)$.

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = -V_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + D_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \varphi_R - \varphi_I (T_g - T_s) \quad \text{Ec. 3.8}$$

Aquí φ_R y φ_I son:

$$\varphi_{Rad} = \frac{2}{r_t} \left(\frac{\dot{q}_{Rad}}{\rho_g C_p \varepsilon_i} \right)$$

$$\varphi_I = \frac{h a_v (1 - \varepsilon_i)}{\rho_g C_p \varepsilon_i}$$

Donde $\varepsilon_i = \frac{m^3 \text{ de interfase}}{m^3 \text{ de sólido}}$ y $a_v = \frac{m^2 \text{ de interfase}}{m^3 \text{ de sólido}}$. Al asumir que las partículas son esféricas $a_v = \frac{6}{D_p}$. Donde D_p es el diámetro de las partículas.

De la misma forma se desarrolla la ecuación del cambio de temperatura en el tiempo para las partículas, sin embargo, durante el intercambio de calor interfacial, las partículas ganan energía a razón de las masas térmicas de las partículas y el gas respectivamente. La relación de la masa térmica de las partículas con el gas se denota con el símbolo f_i :

2. Temperatura de la partícula sólida $T_s(t, z)$.



$$\frac{\partial T_p}{\partial t} = -V_p \frac{\partial T_p}{\partial z} + Di_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial z^2} + \varphi_i f_i (T_p - T_s) + \varphi_{Rxn} Ec. 3.9$$

Donde f_i y φ_{Rxn} es:

$$f_i = \frac{\rho_{CeO_2} C_p (1 - \varepsilon)}{\rho_g C_{p_g} \varepsilon}$$

$$\varphi_{Rxn} = \frac{d\delta}{dt} \left(\frac{-\Delta H}{PM_{CeO_2} C_{p_p}} \right)$$

3.4 Modelo de transferencia de masa.

El modelo de transporte másico es descrito en una ecuación parcial que define el cambio de concentración de oxígeno en las partículas y gas inerte con respecto al tiempo en altura z del reactor, la cual depende de la velocidad de gas oxígeno por el cambio de concentración más el producto del coeficiente de dispersión de gas oxígeno por la segunda derivada de la concentración de oxígeno más el aumento debido a la liberación de oxígeno contenido en las partículas de Cerio durante la reacción.

Difusividad de O_2 en el gas inerte $P_{O_2}(t, z)$.

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = -V_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial z} + D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial z^2} + \varphi_{O_2} Ec. 3.10$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{\rho_{CeO_2}}{PM_{CeO_2}} \frac{1}{2} r_{rxn} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

La presión parcial de oxígeno y la concentración de oxígeno liberado durante la etapa de reducción térmica se calcula partiendo de la ley de los gases ideales y la ley de presión parcial de Dalton, considerando que el oxígeno se va a difundir desde la fase sólida, atravesando la interfase hasta llegar a la fase gaseosa, el cálculo de concentración molar de O_2 por m^3 de reactor se desglosa como sigue:

Se parte del cálculo de los moles de Cerio por unidad de volumen

$$n_{CeO_2} = \rho_{CeO_2} \left(\frac{1000}{PM_{CeO_2}} \right) Ec. 3.11$$

Donde ρ_{CeO_2} es la densidad del Cerio y PM_{CeO_2} es el peso molecular del Cerio.



Entonces la concentración de oxígeno es proporcional al producto de las vacancias de oxígeno, inversamente proporcional al doble del volumen molar de Cerio:

$$C_{O_2} = \frac{\delta}{2(V_{mol})} \quad Ec. 3.12$$

Donde $V_{mol} = 0.0224 \text{ m}^3/\text{mol}$ es el volumen molar.

A partir de la concentración podemos calcular la presión parcial de oxígeno durante la etapa de reducción térmica en función de la concentración de oxígeno, delta y el cambio en las vacancias $d\delta$

$$PO_2 = \frac{(RTC_{O_2})d\delta}{(1 - e)/e} \quad Ec. 3.13$$

Aquí $(1 - e)/e$ es la fracción de lecho donde e es la fracción de vacío, factor que se incluye para calcular la presión parcial de oxígeno en la superficie de las partículas y en la interfase. El valor e puede ser diferente para cada diseño de reactor, en este trabajo se toma el valor de $e = 0.7$, valor estimado que ofrece un buen intercambio de calor y masa en ambas fases.

3.5 Ecuaciones del modelo.

Inicialmente se propuso modelos de tanques de almacenamiento simples tipo tanques aislados tubulares, sin embargo, fueron modificados y remplazados por tanques de almacenamiento tipo tubulares enroscados, dicha modificación facilita el transporte de partículas sólidas de Cerio y mejora la recuperación eficiente de calor sensible proveniente de la radiación térmica recibida en el reactor térmico y en la interfase. Dichos tubos se conectan directamente al reactor haciendo que el gas caliente que sube hacia el tanque superior entre en contacto con las partículas almacenadas calentándolas previamente, capturando el calor recibido en el reactor solar, haciendo que las partículas requieran un menor tiempo de residencia en el reactor para reducirse y producir mayores cantidades de partículas reducidas en los mejores escenarios de radiación térmica abundante; y en el caso de radiación térmica deficiente o baja irradiancia solar, permite al sistema seguir funcionando aunque produciendo menor cantidad de partículas reducidas pero con el beneficio de mantener continuo la etapa de reducción del proceso, mediante una mejora en la recuperación de calor sensible. A partir de esta modificación, las ecuaciones de balance de materia y energía en los modelos de tanques de almacenamiento también fueron modificadas, dichos calculos se habían planteado para describir el comportamiento térmico para un tipo de tanque agitado o un CSTR (debido al largo tiempo de residencia de partículas dentro de los tanques), pero se cambió por las ecuaciones basadas en el fenómeno convección-difusión, ahora la simulación completa del proceso se simplifica evaluando las ecuaciones a diferentes deltas z , incluyendo el calor entrante procedente de la radiación térmica para la parte del reactor y calor interfacial en el reactor y en los dos

reservorios. Los tanques ahora pueden simularse como Intercambiadores de calor a contracorriente. Por lo tanto, las ecuaciones que definen las temperaturas de las partículas, la fase gas, la concentración de oxígeno y difusión de vacantes de oxígeno generados del modelo son:



Figura 3.3
Modelo físico del sistema del proceso para la etapa de reducción térmica de CeO₂.

Tanque superior e inferior:

- a) Temperatura partículas.

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = -v_z \frac{\partial T_s}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_s - \frac{r_{xn} \Delta H}{\rho_p C p_p} + \varphi_P (T_{gi} - T_{pi}) \text{ Ec. 3.14}$$

- b) Temperatura fase gaseosa N₂/O₂.

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = v_z \frac{\partial T_g}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_g - f \varphi_P (T_{gi} - T_{pi}) \text{ Ec. 3.15}$$

- c) Concentración de O₂.

$$\frac{\partial CO_2}{\partial t} = v_z \frac{\partial CO_2}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} CO_2 \text{ Ec. 3.16}$$

- d) Vacantes de oxígeno generados.

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = -v_z \frac{\partial \delta}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta \text{ Ec. 3.17}$$

Reactor:

- a) Temperatura de partículas.

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = -v_z \frac{\partial T_s}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_s - \frac{r_{xn} \Delta H}{\rho_p C p_p} + \varphi_P (T_{gi} - T_{pi}) \text{ Ec. 3.18}$$

- b) Temperatura fase gaseosa N₂/O₂.

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = v_z \frac{\partial T_g}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_g - f \varphi_P (T_{gi} - T_{pi}) \text{ Ec. 3.19}$$

- c) Concentración de O₂.

$$\frac{\partial CO_2}{\partial t} = v_z \frac{\partial CO_2}{\partial z} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} CO_2 \text{ Ec. 3.20}$$

d) Vacantes de oxígeno generados.

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = -v_z \frac{\partial \delta}{\partial z} + D \frac{\partial^2 \delta}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 3.21}$$

Durante la etapa de reducción térmica las partículas son calentadas con radiación térmica e intercambia calor con la fase gaseosa, el oxígeno sale del Cerio, se generan vacantes de oxígeno y se difunden mientras el oxígeno se difunde sobre la superficie y es arrastrado por el gas inerte.

3.6 Solución de ecuaciones del modelo de transferencia de calor y masa.

Los modelos de transporte térmico y másico presentan un comportamiento descrito por la ecuación de convección – difusión, ecuación diferencial parcial que combina los fenómenos de advección o convección y difusivos de una especie. Evaluada en las condiciones de frontera de Dirichlet o condiciones de contorno se genera lo siguiente:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v_z \frac{\partial f}{\partial z} + D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad 3.22$$

Esta ecuación describe el comportamiento másico difusivo y transporte térmico a lo largo del reactor tubular a escala macroscópica, donde “ f ” puede ser la concentración en el caso de transporte másico o la temperatura en caso de transporte de transferencia de calor. Debido a que las partículas están cayendo por gravedad la difusión será cercana a cero por lo tanto, el fenómeno predominante es la convección, el fenómeno principal, que rige el comportamiento del proceso de reducción para el modelo planteado y la difusión hará que las temperaturas se homogenicen.

La función (Ec. 3.22) puede discretizarse y resolverse por diferencias finitas la cual es válida en unos puntos del dominio, cada uno de los puntos son nombrados nodos, los cuales son nodo i , nodo $i+1$ y nodo $i-1$. El análisis está centrado en estos tres valores y es un problema de valor inicial, en el que se requiere conocer los valores iniciales o mejor dicho los valores de la ecuación en el tiempo cero y la ecuación calcula los valores del siguiente tiempo.

La derivada de f respecto a z se representa como un cambio en “ f ” entre un cambio en z ,

por lo tanto: $\frac{\partial f}{\partial z}$ se puede aproximar como:

$$\frac{\partial f}{\partial z} \approx \frac{\Delta f}{\Delta z} = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta z}, \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta z}$$

Siempre se eligen los nodos que van en contra de la corriente. La segunda derivada la podemos ver como la derivada de z :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \frac{\left(\frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta z} \right) - \left(\frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta z} \right)}{\Delta z}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta z^2}$$

Se desarrolla la expresión de la siguiente manera:

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} = -\frac{v}{\Delta z} [(1 - H(u))(f_i - f_{i+1}) + (1 - H(-u))(f_{i+1} - f_i)]$$

$$+ \frac{D}{\Delta z^2} [f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}] \quad \text{Ec. 3.23}$$

$$= \left(\frac{v\Delta t}{\Delta z} \right) [-(1 - H(u)) + (1 - H(-u))] f_i + \left(\frac{v\Delta t}{\Delta z} \right) (1 - H(u)) f_{i-1} - \left(\frac{v\Delta t}{\Delta z} \right) (1 - H(-u)) f_{i+1}$$

$$+ \left(\frac{D\Delta t}{\Delta z} \right) f_{i-1} - 2 \left(\frac{D\Delta t}{\Delta z} \right) f_i + \left(\frac{D\Delta t}{\Delta z} \right) f_{i+1} = f_i^{n+1} - f_i^n$$

Aquí $H(u)$ representa la función de Heaviside, o función escalón, cuando la velocidad es mayor o menor que cero se enciende el término, sino es así dicho término se apaga.

Factorización y agrupación de términos:

$$\varphi_{i-1} = \left(\frac{u\Delta t}{\Delta z} (1 - H(u)) + \frac{D\Delta t}{\Delta z^2} \right)$$

$$\varphi_{i+1} = \left(-\frac{u\Delta t}{\Delta z} (1 - H(-u)) + \frac{D\Delta t}{\Delta z^2} \right)$$

$$\varphi_i = \left(-\frac{u\Delta t}{\Delta z} [(1 - H(-u)) - (1 - H(u))] \right) + \left(2 \frac{D\Delta t}{\Delta z^2} \right)$$

y

$$f_i^{n+1} - f_i^n = \varphi_{i-1} f_{i-1}^{n+1} - \varphi_i f_i^{n+1} + \varphi_{i+1} f_{i+1}^{n+1}$$

Ordenamiento de términos

$$-\varphi_{i-1} f_{i-1}^{n+1} + (1 + \varphi_i) f_i^{n+1} - \varphi_{i+1} f_{i+1}^{n+1} = f_i^n \quad \text{Ec. 3.24}$$

Donde los nodos internos y la condición de frontera queda determinado en:

$$2 < i < m - 1$$



$i = 1$ es la condición de frontera en la entrada

$i = m$ es la condición de frontera en la salida

Todas las ecuaciones son calculadas en el tiempo uno y luego en el tiempo 2, es decir, se establece que cada ecuación no depende de f en el tiempo n sino que depende del tiempo $n+1$. Cada ecuación está acoplada con el siguiente tiempo y generan varias incógnitas cuyos valores son encontrados resolviendo un sistema de ecuaciones las cuales se plantean como sistemas matriciales. Al final el número de ecuaciones que se resuelve dependerá del número de nodos que se tomen para la simulación.

3.6.1 Transferencia de calor interfacial e interacciones térmicas.

El flujo de calor total que se expande a lo largo del reactor y dentro de los tanques de almacenamiento llamado flujo de calor neto es la suma de las contribuciones de dos fenómenos de transporte térmico que son el flujo de calor convectivo y flujo de calor radiativo. El valor de flujo de calor radiativo es un valor específico del tipo de sistema de concentración óptica de radiación solar:

$$\dot{q}_{conv} = h(T - T_{\infty}) \quad \text{Ec. 3.25}$$

$$\dot{q}_{Rad} = 1 \frac{W}{m^2} Cf; \quad Cf = \text{factor de concentración del sistema óptico}$$

$$\dot{q}_{neto} = \dot{q}_{Rad} + \dot{q}_{conv}; \quad \text{en condición de frontera } T_{\infty} = T$$

Realizando un balance de energía en la interfase se obtiene:

$$(\pi r_t^2 \Delta z) \varepsilon \rho C_p \frac{dT_i}{dt} = 2 \pi r_t \Delta z (\dot{q}_{neto}) \quad \text{Ec. 3.26}$$

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{2 \dot{q}_{neto}}{r_t \varepsilon_i \rho C_p}$$

$$\frac{dT_i}{dt} = \left(\frac{2 \dot{q}_{neto}}{r_t \varepsilon_i \rho C_p} \right) = \varphi$$

la temperatura al siguiente tiempo es proporcional a la suma de la temperatura inicial más el cambio en la temperatura multiplicado por el incremento en el tiempo.

$$T_{in+1} = T_{i0} + \varphi \Delta t$$

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{2}{r_t} \frac{h}{\varepsilon_i \rho C_p} (T_{\infty} - T) \quad \text{Ec. 3.27, } \beta = \frac{2}{r_t} \frac{h}{\varepsilon_i \rho C_p}$$

Se separan variables:

$$\frac{dT_i}{(T_\infty - T)} = -\beta dt \quad \text{Ec. 3.28}$$

Integración de cada término:

$$\ln\left(\frac{T_\infty - T}{T_0 - T_\infty}\right) = -\beta t \quad \text{Ec. 3.29}$$

Despeje de la temperatura:

$$T = (T_0 - T_\infty) e^{-\beta t} + T_\infty$$

Se obtiene el Intercambio de calor interfacial para la fase sólida:

$$v_i \rho_{CeO_2} (1 - \varepsilon) C p_p \frac{dT_{Pi}}{dt} = a_i h (T_{gi} - T_{Pi}) \quad \text{Ec. 3.30}$$

e intercambio de calor interfacial para la fase gas:

$$v_i \rho_g \varepsilon C p_g \frac{dT_g}{dt} = a_i h (T_{Pi} - T_{gi}) \quad \text{Ec. 3.31}$$

entonces:

$$\varphi_P = \frac{a_i h}{v_i \rho_{CeO_2} C p_p (1 - \varepsilon)}, \quad a_v = \frac{a_i}{v_i} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \quad f = \frac{\rho_{CeO_2} C p_p (1 - \varepsilon)}{\rho_g C p_g \varepsilon}$$

$$\varphi_P = \frac{6}{D_p} \left(\frac{h_i}{\rho_{CeO_2} C p_p (1 - \varepsilon)} \right)$$

$$\frac{dT_{Pi}}{dt} = \varphi_P (T_{gi} - T_{Pi}) \quad \text{Ec. 3.32}$$

$$\frac{dT_{gi}}{dt} = -f \varphi_P (T_{gi} - T_{Pi}) \quad \text{Ec. 3.33}$$

Al sustituir la ecuación 3.33 en 3.32, se obtiene un nuevo sistema de ecuaciones lineales: de primer orden que se encuentran acopladas las cuales se resuelven estructurando el sistema como matrices; se aplica el concepto de vectores y valores propios para resolver el sistema mediante la diagonalización de la matriz:

$$\frac{dT_{Pi}}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{dT_{gi}}{dt} = \varphi_P (T_{gi} - T_{Pi}) \text{ Ec. 3.34}$$

El sistema matricial queda definido de la siguiente forma

$$\frac{dT_{Pi}}{dt} = A \quad \frac{dT_{gi}}{dt} = B$$

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \varphi_P \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ f & -f \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$$

$$\frac{dA}{dt} = -\varphi_P A + \varphi_P B$$

$$\frac{dB}{dt} = \varphi_P f - \varphi_P f B$$

Cálculo de los valores propios:

$$|M - \lambda I| = \begin{vmatrix} -1 - \lambda & 1 \\ f & -f - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(-1 - \lambda)(-f - \lambda) - f = 0$$

$$f + \lambda + \lambda f + \lambda^2 - f = 0$$

$$\lambda^2 + (1 + f)\lambda = 0$$

$$\lambda(\lambda + 1 + f) = 0$$

Cuyos valores propios son:

$$\lambda = 0, \quad \lambda = -(1 + f)$$

Nótese que uno de los valores propios resultante de la matriz es igual a cero, cuando uno de los valores es igual a cero implica que una ecuación es una combinación lineal de la otra, es decir, una ecuación es restada por la otra ecuación.

$$\frac{d(T_{gi} - T_{Pi})}{dt} = -\varphi_P (f + 1)(T_{go} - T_{Po})$$

$$d \frac{(T_{gi} - T_{Pi})}{(T_{go} - T_{Po})} = -\varphi_P (f + 1) dt$$

Integración:

$$\ln \left(\frac{T_{gi} - T_{Pi}}{T_{go} - T_{Po}} \right) = -\varphi_P (f + 1) t$$

$$T_{gi} - T_{Pi} = (T_{go} - T_{Po}) e^{-\varphi_P (f+1) t}$$

Se sustituye el termino $T_{gi} - T_{Pi}$ en las ecuaciones originales Ec. 3.32 y Ec. 3.33:

$$\frac{dT_{Pi}}{dt} = \varphi_P (T_{go} - T_{Po}) e^{-\varphi_P (f+1) t}$$

$$T_P - T_{Po} = -\frac{(T_{go} - T_{Po})}{(f + 1)} [e^{-\varphi_P (f+1) t} - 1]$$

$$T_P = T_{Po} + \frac{(T_{go} - T_{Po})}{(f + 1)} [1 - e^{-\varphi_P (f+1) t}] \quad \text{Ec. 3.35}$$

$$T_P = \frac{T_{Po} - T_{go}}{2}$$

Donde f es la relación de las masas térmicas de la fase gas y de la fase sólida. Este factor nos dice como se amplifica o disminuye el cambio de temperaturas basado en las masas térmicas de ambas fases.

$$T_g = T_{go} - f \frac{(T_{go} - T_{Po})}{(f + 1)} [1 - e^{-\varphi_P (f+1) t}] \quad \text{Ec. 3.36}$$

Si comparamos las masas térmicas nos percatamos que la masa térmica de las partículas de Cerio tiene un valor superior a la masa térmica del gas por lo que el gas estará transfiriendo calor a la fase sólida, la fase sólida estará ganando calor de la interfase mientras que el gas inerte pierde calor.

Las ecuaciones 3.35 y 3.36 provenientes de la resolución aplicando vectores y valores propios a la ecuación son ecuaciones más estables que las ecuaciones de convección difusión de transporte térmico y másico resueltas por el método de diferencias finitas, debido a que provienen de una solución analítica mientras que el método por diferencias finitas es aceptable hasta ciertos puntos y parámetros del dominio.

Finalmente, las interacciones de flujo de calor convectivo y flujo de calor radiativo se determinan:

Interacción con la cavidad, aplica en la fase gas:

$$T_g = (T_{go} - T_\infty) e^{(-\varphi_g * dt)} + T_\infty \quad \text{Ec. 3.37}$$

Donde

$$\varphi_g = \frac{2h_c}{r_t \rho_g C p_g \varepsilon_i}$$

Interacción en los tanques de almacenamiento, aplica en ambos tanques:

$$T_p = (T_{po} - T_\infty) e^{(-\varphi_{Tap} * dt)} + T_\infty \quad \text{Ec. 3.38}$$

$$\varphi_{Tap} = \frac{2h_t}{r_t \rho_{CeO_2} C p_p (1 - \varepsilon_i)}$$

$$T_g = (T_{go} - T_\infty) e^{(-\varphi_{Tag} * dt)} + T_\infty \quad \text{Ec. 3.39}$$

$$\varphi_{Tag} = \frac{2h_t}{r_t \rho_{CeO_2} C p_p \varepsilon_i}$$

Interacción radiativa, aplica solo en las partículas:

$$T_p = T_{po} + [\varphi_{Rad} + (\varphi_{Boltz} (T_\infty^4 - T_p^4) dt)] \quad \text{Ec. 3.40}$$

$$\varphi_{Boltz} = \frac{2\varepsilon}{r_t \rho_{CeO_2} C p_p (1 - \varepsilon_i)}$$

Aquí ε es emisividad del acero.

3.7 Cálculo de número de tubos de reactor y área de campo de heliostatos.

El número de tubos requerido en el reactor se calcula mediante la siguiente relación:

$$Nt = \frac{Dt}{Dtr} \quad \text{Ec. 3.41}$$

Donde Dt es el diámetro de tubo de tanque y Dtr diámetro de tubos del reactor. la

eficiencia térmica de reacción se define como:

$$EfQ = \left(\frac{EQ}{Eo}\right) 100 \quad Ec. 3.42$$

Donde

$$EQ = \left(\frac{\Delta H \Delta S}{PM_{CeO_2}}\right) FMCe \quad Ec. 3.43$$

$$FMCe = abs(V_p) \pi \left(\frac{Dt}{2}\right)^2 (1 - e)^{\frac{2}{3}} \rho_p \quad Ec. 3.44$$

$$Eo = (\dot{q}_{rad} Cf)(Lr \pi Dtr)(Nt) \quad Ec. 3.45$$

Aquí EQ es la energía de reacción, Eo es la potencia energética por área en la sección de reactor, $FMCe$ es el flujo másico de las partículas de Cerio y Cf es el factor de concentración del sistema óptico.

El área del campo de heliostatos requerida se calcula como:

$$Areac = \frac{Eo}{(\dot{q}_{rad})^{0.7}} \quad Ec. 3.46$$

Aquí se toma la eficiencia del sistema óptico como 0.7, el cual es un valor razonable ya que plantas como la PS10 [61], presentan valores de eficiencia de 0.6897.

Otras longitudes físicas como la longitud de reactor y tanques de almacenamiento, diámetros de tubo de tanques y tubo de reactor se elige de acuerdo a lo que mejor convenga al proceso, para la cantidad de tubos que se utilizan en el reactor se recomiendan valores de 50 a 100 tubos, proporción en el que la radiación se dispersa lo menos posible fuera de la cavidad.

3.8 Construcción de código de programación.

Para realizar construcción de código de simulación se utiliza la ecuación 3.2 a 3.21, 3.25 y 3.35 a 3.46. Primero se definen las condiciones de frontera del sistema que son los nodos inferiores y nodos exteriores, se consideran condiciones de frontera adiabáticas. Los nodos que van estar cambiando son los nodos interiores, para los nodos exteriores se establece una temperatura de 300 °K para la fase gas y 900 °K para la fase sólida (temperatura a la cual las partículas llegan de la etapa de oxidación al tanque superior). Se utiliza la ecuación 3.24 para las dos fases (s y g), se establece un tiempo de simulación de 60 s, se toman 1000 nodos distribuidos en la longitud total del sistema iniciando el conteo desde el tanque inferior hacia el tanque superior y los siguientes parámetros y/o valores numéricos son incluidos en el código de simulación:



Tabla 3.1. Parámetros físicos del sistema.

<i>Dimensión física</i>	<i>Valor en metros (m)</i>
<i>Longitud del tubo correspondiente al tanque inferior (L1)</i>	4
<i>Longitud correspondiente al reactor (Lr)</i>	2
<i>Longitud del tubo correspondiente al tanque superior (L2)</i>	4
<i>Diámetro de tubos (Dt)</i>	0.5
<i>Longitud total del sistema</i>	9

Tabla 3.2. Información de Partículas.

<i>Propiedades</i>	<i>Valor</i>
<i>Diámetro</i>	$1 \times 10^{-3} \text{ m}$
<i>Densidad</i>	7600 kg/m^3
<i>Calos específico (Cp)</i>	0.39 kJ/kgK
<i>Velocidad</i>	-10 m/s
<i>Coefficiente de dispersión</i>	$0.01 \text{ m}^2/\text{s}$
<i>Temperatura superior</i>	$600 \text{ }^\circ\text{K}$
<i>Temperatura inferior</i>	$900 \text{ }^\circ\text{K}$

Tabla 3.3 Parámetros numéricos.

<i>Coefficiente convectivo con cavidad</i>	$10 \text{ W/m}^2\text{K}$
<i>Coefficiente convectivo en interfase</i>	$5 \text{ W/m}^2\text{K}$
<i>Radiación incidente</i>	1000 W/m^2
<i>Factor de concentracion del sistema óptico</i>	100
<i>Tiempo total de simulación</i>	60 s
<i>Delta de tiempo</i>	0.01 s
<i>Número de nodos espaciales</i>	1000

Tabla 3.4 Información del gas.

<i>Propiedades</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	1.225 kg/m^3
<i>Calor específico (Cp)</i>	1.10 kJ/kgK
<i>Velocidad</i>	0.5 m/s
<i>Coefficiente de dispersión</i>	$0.1 \text{ m}^2/\text{s}$
<i>Temperatura superior</i>	$300 \text{ }^\circ\text{K}$
<i>Temperatura inferior</i>	$300 \text{ }^\circ\text{K}$



El código de simulación se construyó en software comercial MATLAB versión 2017 instalado en una computadora HP ProBook con procesador intel core i5 con memoria RAM de 8GB. El código se compone de 3 subrutinas. La primera subrutina calcula la matriz inversa del sistema de ecuaciones de convección-difusión discretizada por diferencias finitas, la segunda subrutina calcula el valor de las variables de la ecuación, la tercera subrutina realiza el cálculo de número de vacancias generadas mediante la solución de la ecuación cinética utilizando el método de sustitución sucesiva y todas las funciones son integradas en el código principal en un esquema de partición iterativa.

Primeramente, se establece las condiciones de frontera de la ecuación convección - difusión que se utiliza para los modelos de transporte de masa y transporte de calor, partiendo de la ecuación 3.23.

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} = -\frac{v}{\Delta z} [(u > 0)(f_i - f_{i+1}) + (u < 0)(f_{i+1} - f_i)] + \frac{D}{\Delta z^2} [f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}]$$

Para el término correspondiente a la convección cuando la velocidad de la fase es positiva el factor $(u > 0)$ se vuelve 1 y se prende como un switch, mientras que si la velocidad es negativa se apaga, se vuelve 0 y se enciende el término $(u < 0)$. Para la parte de difusión que es el segundo término, dos fluidos entran en el sistema que son f_{i+1} y f_{i-1} , los cuales son los nodos en la frontera, mientras que dos fluidos dentro del sistema, en los nodos internos salen respectivamente hacia un nodo f_{i+1} y un nodo f_{i-1} , de modo que se contraponiéndose y se mezclan.

Asumiendo que se tiene 3 nodos, nodo superior, nodo inferior y nodo interno, las condiciones de frontera de acuerdo a la ecuación 3.23 y 3.24 serían las siguientes:

Para el primer nodo $i - 1$:

$$\varphi'_{i-1} = \varphi_{i-1} - \frac{D\Delta t}{\Delta z^2}$$

Ultimo nodo $i+1$:

$$\varphi'_{i+1} = \varphi_{i+1} - \frac{D\Delta t}{\Delta z^2}$$

Nodos internos i :

$$\varphi'_i = \varphi_i - \frac{D\Delta t}{\Delta z^2}$$

Ahora los sistemas de ecuaciones modificado de los nodos 1 y 2 quedarían expresados de la siguiente forma, mientras que los nodos internos permanecen inalterables:



3.8.1 Subrutina inversión de la matriz de convección difusión transitoria.

Durante esta subrutina la matriz inversa es calculada utilizando los coeficientes de la ecuación 3.27 en las condiciones de frontera del punto anterior, con un ciclo “for” y vectores auxiliares i, j , i corresponde al número de nodo, y j es un contador. Cuando i está en los nodos 1 y m (nodos en la frontera) se aplica condiciones de frontera para el primer nodo y el ultimo nodo, cuando i se encuentra en los nodos internos, $i > 1$ ó $i < m$ se aplica la condición para nodos internos (función heaviside) **figura A1**.

3.8.2 Subrutina actualización del vector b.

La segunda subrutina nuevamente usa un ciclo for desde 1 hasta m número de nodos con incremento de 1. Toma como variable de entrada los valores calculados de la matriz multiplicado por la temperatura en la frontera como incremento de la temperatura para la convección térmica y da como variable de salida la temperatura de la fase más su incremento o disminución, calculado para cada nodo de la frontera en las sentencias donde el número de nodos es igual a 1 e igual a m ., cuando el vector de localización se encuentra en los nodos internos el vector b es equivalente a la temperatura en el nodo correspondiente **figura A2**.

3.8.3 Subrutina cinética de reacción.

La tercer subrutina realiza la operación de la cinética química cuyos valores de entrada son la temperatura de partículas, la concentración inicial de oxígeno, las vacancias de oxígeno iniciales, la fracción de vacío y delta de tiempo. Esta subrutina calcula el cambio de vacancias de oxígeno, el incremento en la concentración y presión parcial de oxígeno conforme avanza la reacción, desde el tiempo uno hasta el delta de tiempo final dentro de un ciclo for. La subrutina regresa valores de salida: las vacantes de oxígeno generadas y la concentración de oxígeno en mol/m^3 generado durante la reducción térmica de Cerio. Cada valor de δ es recalculado con la función $\delta = \delta + d\delta$, se recalcula el valor de la presión, y el nuevo valor de $d\delta$ es reemplazado por el calculado; también la concentración y presión parcial de oxígeno se recalcula y vuelve a sustituirse en la ecuación cinética hasta que finaliza el tiempo de simulación en la subrutina o mientras se cumple que $|\delta - \delta_{eq}| > 0.0001$ **figura A3**.

3.8.4 Código principal.

El código principal inicia con un ciclo for donde una variable k es la variable correspondiente al número de nodos de la función z (altura), inicia desde 1, con aumento de 1 hasta “ m ” numero de nodos totales y va llamando a cada subrutina conforme avanza la simulación. Se compone de 3 sentencias, la primera sentencia se activa cuando $z(k)$ es $\leq L1$, cuando esto es cierto la ubicación del vector de localización se encuentra en el tanque inferior, si k cumple con la condición se realiza el cálculo de temperaturas de ambas



fases para esta parte del sistema. La segunda sentencia se activa cuando se cumple que $z(k) > L1$ y $z(k) < L-L2$, si es cierto, calcula la temperatura para la parte del reactor donde la interacción con la radiación térmica se incluye en el cálculo de la temperatura de las partículas, y la convección con la cavidad para la fase gas. Por otro lado, cuando $z(k) \geq L-L2$, se calcula la temperatura para el tanque superior, al finalizar cada ecuación es multiplicada por la matriz inversa de la Ec.3.14 y se obtiene el valor de la temperatura siguiente. Después de realizarse el cálculo para la sentencia que corresponda al valor de k se calcula la interacción entre ambas fases Ec. 3.34 y 3.35, se calcula el cambio de vacantes de oxígeno generadas, el calor consumido por la reacción de reducción y se gráfica los puntos cada segundo de tiempo. El código finaliza una vez que se calcula la temperatura en cada nodo para cada delta de tiempo y se obtienen una gráfica de z vs temperatura, una para las partículas, otra gráfica para la fase gas, una más para la las vacantes de oxígeno y una última para la concentración de oxígeno (**figura A4, A5**).

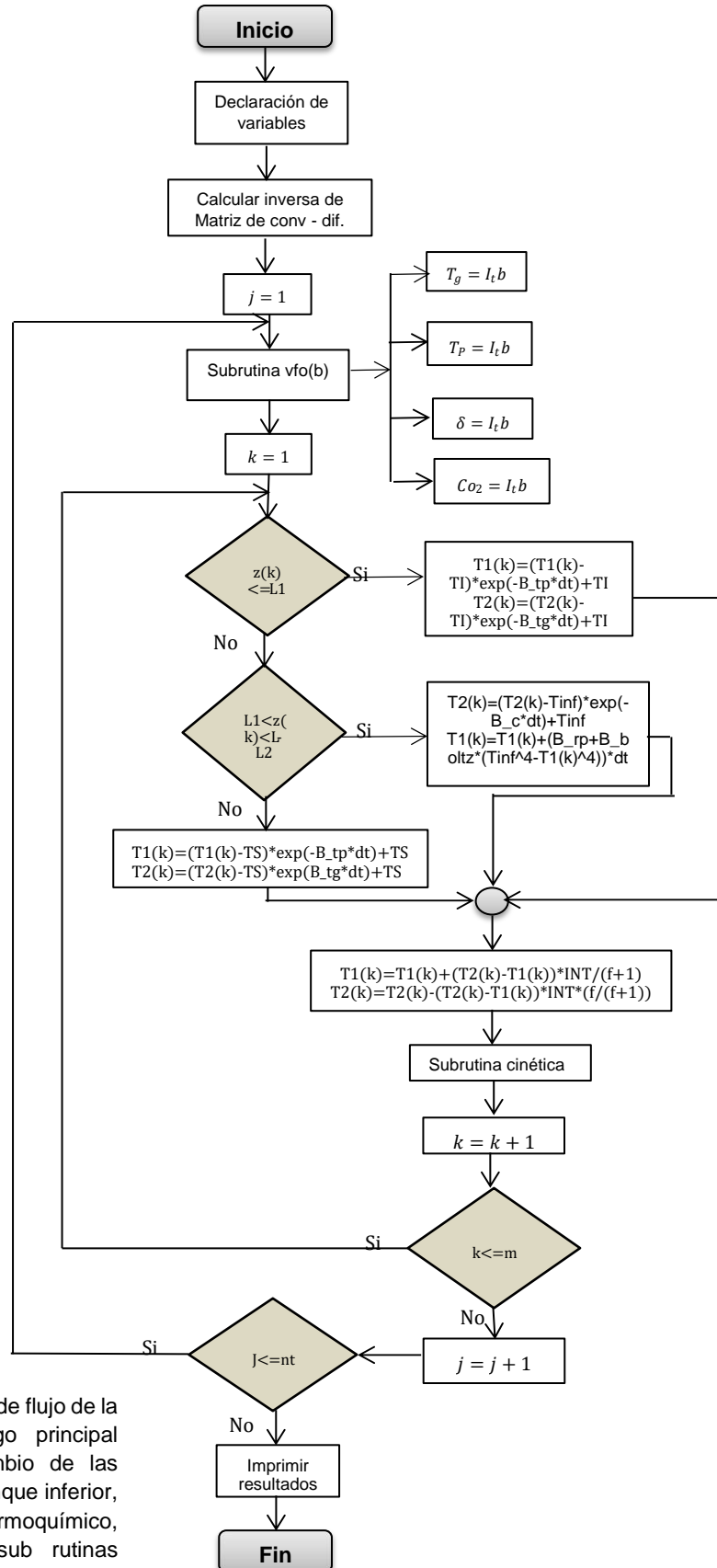


Figura 3.4. Diagrama de flujo de la simulación del código principal para obtener el cambio de las temperaturas en el tanque inferior, superior y reactor termoquímico, dividido en varias sub rutinas basadas en el fenómeno de convección-difusión térmica.



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se modeló la dinámica térmica transitoria de los tanques de almacenamiento y el reactor en condiciones no isotérmicas, a diferentes parámetros de longitudes del sistema, irradiancia solar, factor de concentración, velocidades y coeficientes de dispersión de ambas fases y coeficientes globales de transferencia de calor.

Se buscó implementar una mejora en la recuperación de calor precalentando el gas que entra con el gas caliente que sale del sistema, sin embargo, esta implementación no resultó ser un factor que influya en mejorar la eficiencia térmica, ya que la masa térmica del gas es pequeña en comparación con la masa térmica de las partículas, por lo tanto, la eficiencia térmica y recuperación de calor dependerá de la transferencia de la fase sólida, es decir, de las partículas.

Se realizaron también varias consideraciones en el código de simulación. Cuando la radiación ingresa a la cavidad esta puede absorberse, reflejarse, dispersarse o transmitirse, una parte de la radiación que se dispersa dentro de la cavidad choca contra las paredes de los tubos y se absorbe, pero otra parte sale de la cavidad cuya fracción de pérdida de radiación que sale de esta debe considerarse en la transferencia de calor radiativo a las partículas. El factor de fracción de radiación que pierde la cavidad se asignó basándose en modelos de estudio de geometrías modeladas con Método de Montecarlo para un trazado de rayos en tubos que ronda el valor $FC = 0.37$, y se estableció un valor de emisividad de 0.8.

Hubo varios problemas relacionados con el modelo cinético, al principio se tomó la presión parcial inicial como cero, valor el cual se corrigió y se asignó un valor de 1×10^{-5} bar que es el que reportan como valor máximo la mayoría de las tecnologías de separación de oxígeno [52]. El algoritmo funciona bien con temperaturas moderadas, el problema ocurre cuando sube la temperatura, cuando sube, el programa comienza a reportar números imaginarios, esto ocurre porque el valor de δ sobrepasa el valor del delta de equilibrio δ_{eq} , cuando la presión parcial sube no pasa, pero baja cuando el δ_{eq} está por encima del δ real, es decir la reacción se desplaza hacia el otro lado de equilibrio y $d\delta$ se vuelve negativo, para estabilizarse, la presión baja hasta un punto que comienza a tomar valores negativos. Este es un problema del modelo cinético, cuando el equilibrio se desplaza al otro lado se evalúa $d\delta$ despreciando este factor para evitar el error. Este modelo cinético tiene varios defectos como para implementarlo en una dinámica real, defectos matemáticos del modelo que pueden mejorarse para realizar dinámicas en sistemas no isotérmicos transitorios como en este modelo. Fuera del tema de los defectos del modelo cinético, la reacción endotérmica consume calor disminuyendo la temperatura de las partículas en 7 °K aproximadamente.

La dinámica térmica se define en la masa térmica de los tanques, tenemos un coeficiente de difusión grande para la fase gas, el N_2 se mezcla más que las partículas, sin embargo, la masa térmica de las partículas domina en el tubo haciendo que el gas no se disperse

en la interfase. Por otro lado, el coeficiente de dispersión del gas es muy alto y por lo tanto se observa que en la gráfica la concentración de oxígeno se desplaza sin regresar a las partículas, factor que es beneficioso para mantener el equilibrio termodinámico en el área de reducción térmica. Sin embargo, el valor máximo de vacancias de oxígeno es sumamente inferior a 0.35, este alcanza un valor muy deficiente de $\delta = 0.0039$ **figura 4.1**.

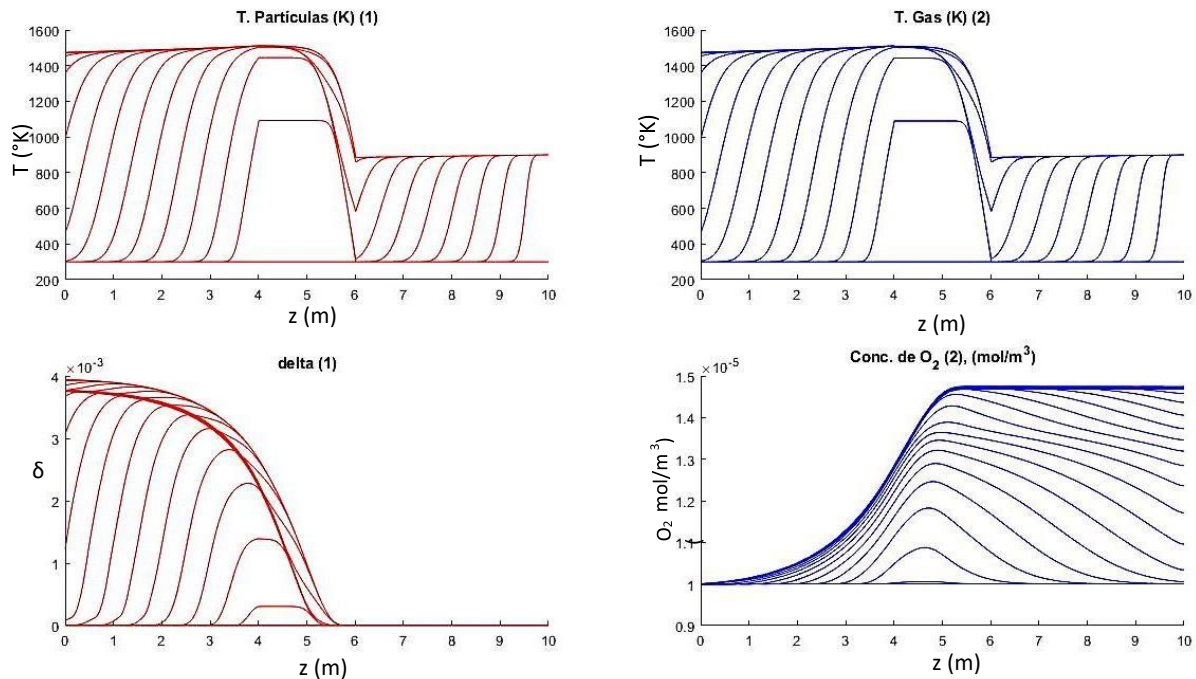


Figura 4.1 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso en valores de los parámetros establecidos en las tablas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5

A partir de este análisis se plantearon diversas modificaciones en los parámetros para mejorar el diseño del prototipo en términos de eficiencia térmica de reacción y generación de vacantes de oxígeno con diámetro de tubo de tanques de 0.5 y diámetro de tubo de reactor de 0.05 que equivale a tener 100 tubos en el reactor. Se modificó los coeficientes de globales transferencia de calor, asumiendo que se tienen materiales con propiedades muy eficientes de transferencia térmica, los parámetros ajustados se presentan en la **tabla 4.1**, y los resultados obtenidos a diferentes valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, de interface, reactor y tanques de almacenamiento, se presentan en las siguientes tablas:



Tabla 4.1 Parámetros ajustados, efecto de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor

Parámetros ajustados	Valor
V_p	-10 m/s
V_g	10 m/s
Di_p	0.001 m ² /s
D_g	0.001 m ² /s
L_r	1 m
D_t	0.5 m
D_{tr}	0.05 m
L_1	40 m
L_2	40 m
D_p	1x10 ⁻² m
e	0.7
\dot{q}_{Rad}	1000 W/m ²
C_f	4000
FC	0.1

Tabla 4.2 Resultados de primera simulación con Coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados.

Factor evaluado	Valor (W/m ² °K)	δ	EfQ
h_c	5	0.14	27.3%
h_t	0.8		
h_i	1		

Tabla 4.3 Resultados de segunda simulación con Coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados.

Factor evaluado	Valor (W/m ² °K)	δ	EfQ
h_c	0.1	0.15	28.9%
h_t	0.1		
h_i	1		

Tabla 4.4 Resultados de tercera simulación con Coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor modificados.

Factor evaluado	Valor (W/m ² °K)	δ	EfQ
h_c	0.005	0.15	29.1%
h_t	0.008		
h_i	0.1		

Se obtuvieron las siguientes gráficas:

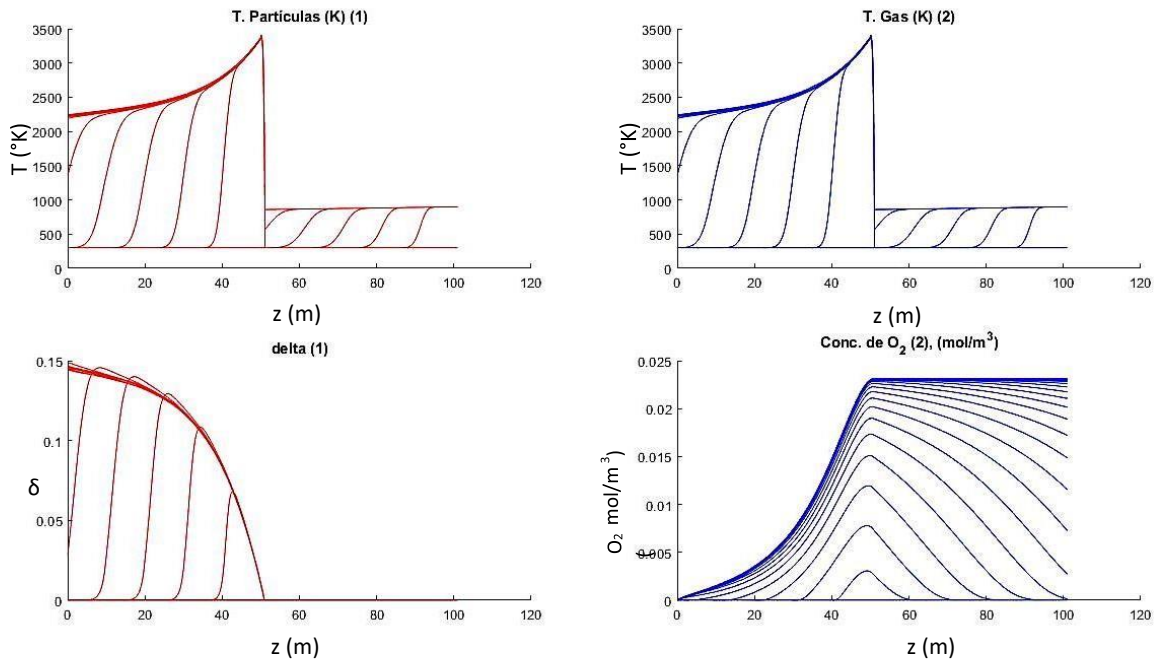


Figura 4.2 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y transferencia de calor, concentración de oxígeno durante el proceso $\Rightarrow 5$, $h_t = 0.8$ y h_i con valores $de = 0.1$ W/m². EfQ coeficiente $y = 27.3\%$, coeficientes globales de $\delta = 0.14$, $Area_c = 1.4$ hectáreas.

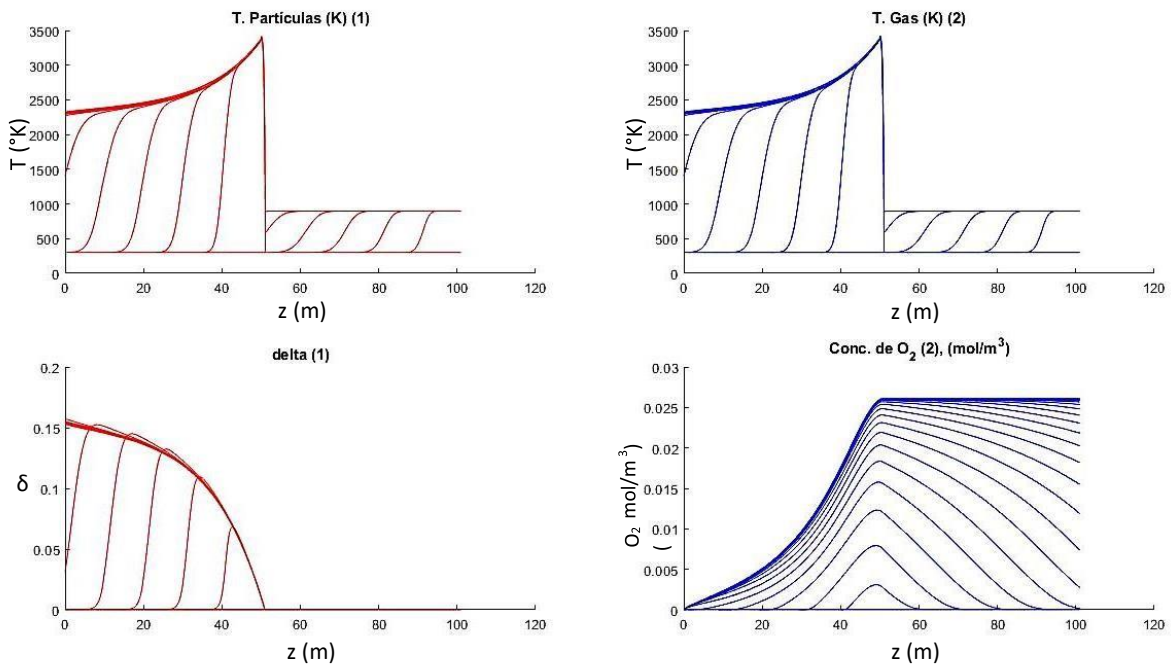


Figura 4.3 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso con valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, $h_c = 0.1$, $h_t = 0.1$ y $h_i = 1$ W/m². $EfQ = 28.9\%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$ hectáreas.

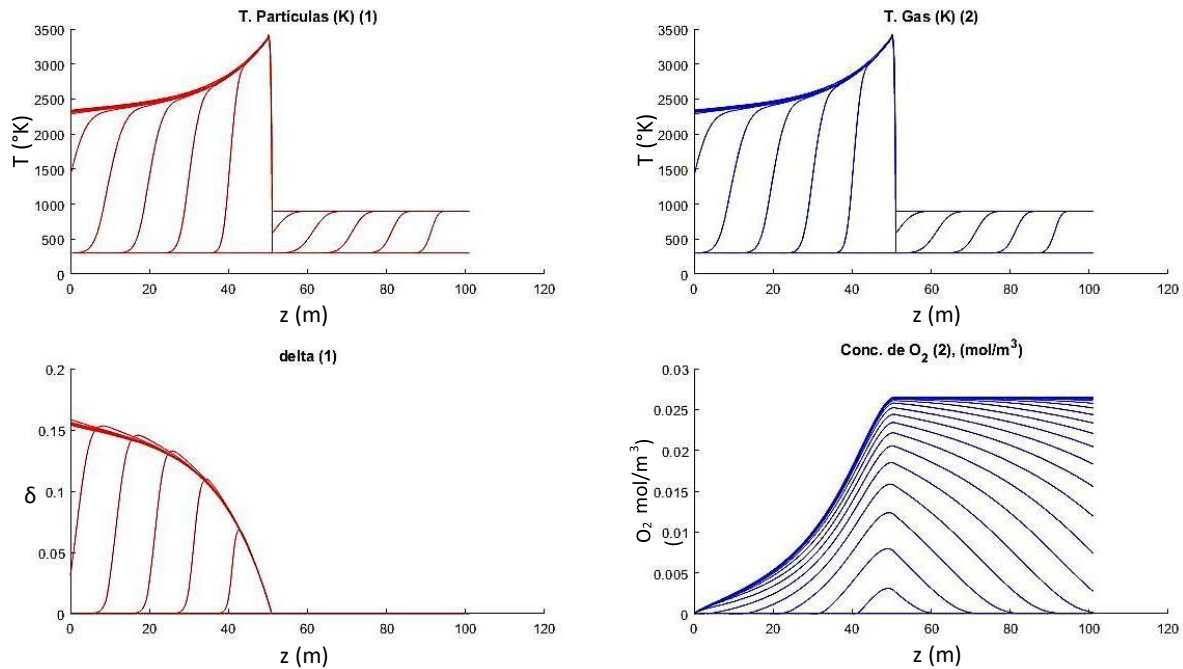


Figura 4.4 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso con valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, hectáreas. $h_c = 0.005$, $h_t = 0.008$ y $h_i = 0.1$ W/m². $EfQ = 29.1\%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$

Se observa que los parámetros escogidos de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor de reactor (h_c), tanques (h_t) e interfase (h_i) en la **figura 4.4**, son los que presentan una mayor eficiencia y grado de reducción a diferencia de las **figuras 4.2 y 4.3**, alcanzando una eficiencia térmica de reacción de hasta 29% y δ de 0.15. Los coeficientes pueden reducirse aún más, sin embargo, hay que considerar que a mejores propiedades térmicas de material se requiera realizar un mayor gasto económico.

A partir de los valores de coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor de la **figura 4.4** se evaluó el efecto de las velocidades de las partículas con respecto a la eficiencia y vacancias de oxígeno. Se simuló el programa a velocidades de partícula desde 1, hasta 10 m/s, la velocidad del gas inerte se mantuvo constante ya que no afecta significativamente el cambio de temperatura. La **tabla 4.5** contiene las nuevas condiciones de operación y en la **tabla 4.6** se presentan los resultados de la simulación con respecto a las vacantes de oxígenos generados y la eficiencia térmica de reacción:



Tabla 4.5 Parámetros ajustados, efecto velocidad de partículas.

Parámetros ajustados	Valor
V_g	10 m/s
Di_p	0.001 m ² /s
D_g	0.001 m ² /s
L_r	1 m
D_t	0.5 m
D_{tr}	0.05 m
L_1	40 m
L_2	40 m
D_p	1x10 ⁻² m
e	0.7
h_c	W/m ² °K
h_t	W/m ² °K
h_i	W/m ² °K
\dot{q}_{Rad}	1000 W/m ²
C_f	4000
FC	0.1

Tabla 4.6 Resultados de simulación a diferentes velocidades de partículas.

V_P (m/s)	δ	EfQ
-1	0.24	4.5%
-2	0.2	7.7%
-3	0.19	10.9%
-4	0.18	13.8%
-5	0.17	16.7%
-6	0.17	19.5%
-7	0.16	22.1%
-8	0.16	24.6%
-9	0.16	26.9%
-10	0.15	29.1%

Gráficas notables del efecto de la velocidad de partículas con respecto a generación de vacantes de oxígeno y eficiencia térmica de reacción:

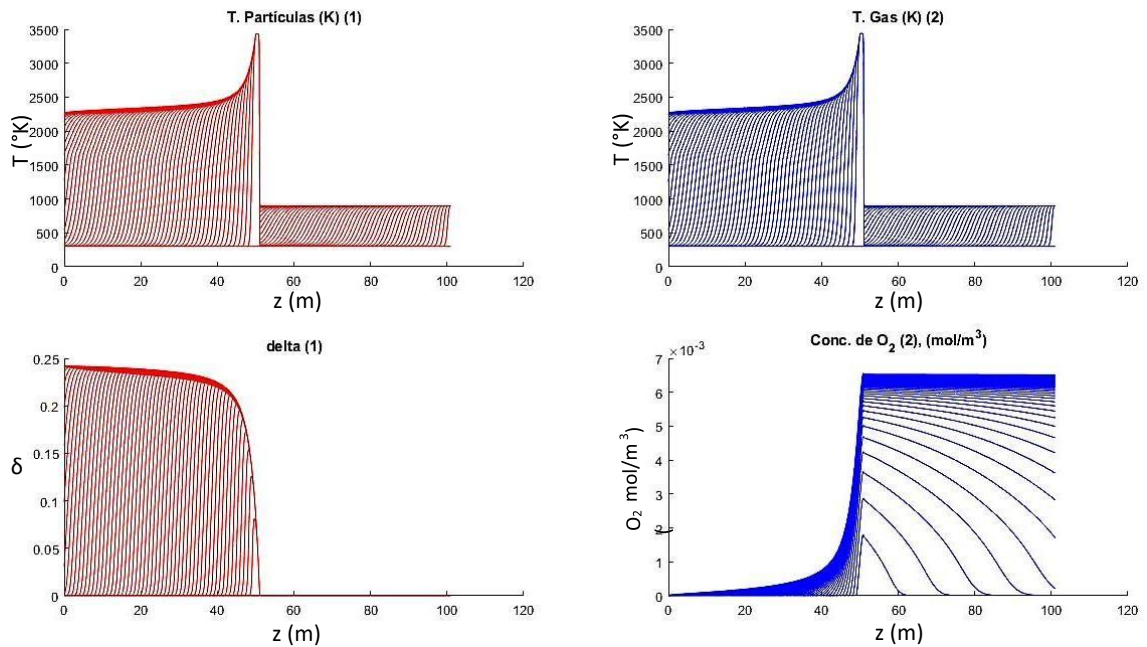


Figura 4.5 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso. Velocidad de partículas de -1 m/s. $EfQ = 4.5\%$, $\delta = 0.24$, $Areac = 1.4$ hectáreas.

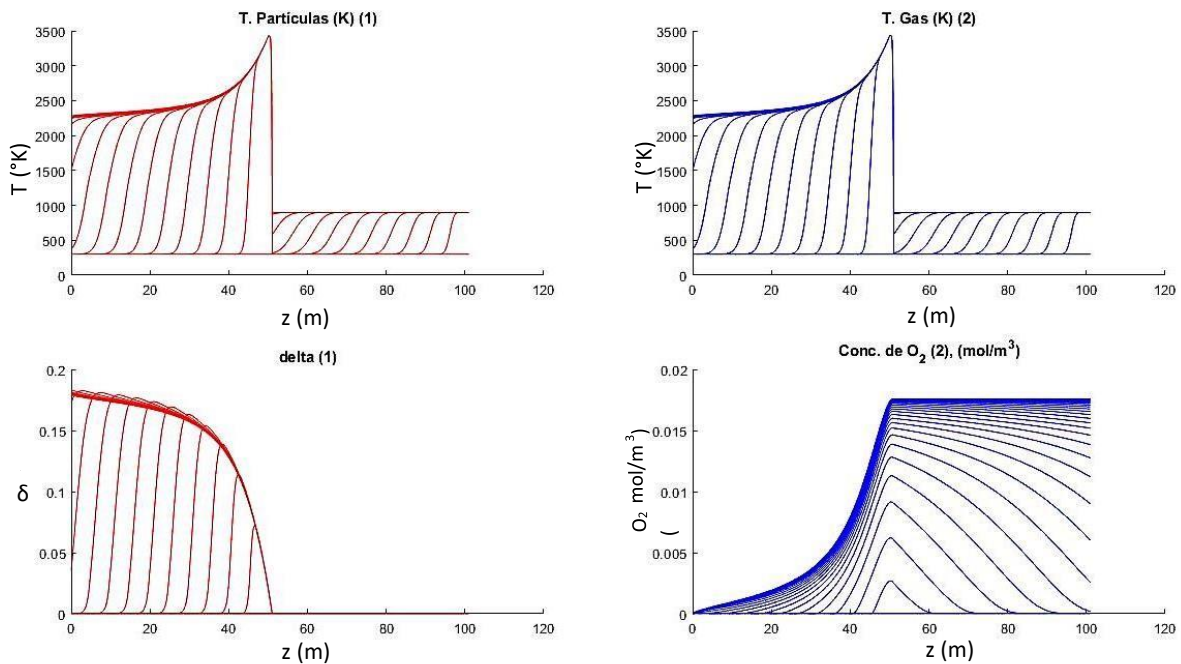


Figura 4.6 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, velocidad de partículas de -5 m/s. $EfQ = 16.7\%$, $\delta = 0.17$, $Areac = 1.4$ hectáreas.

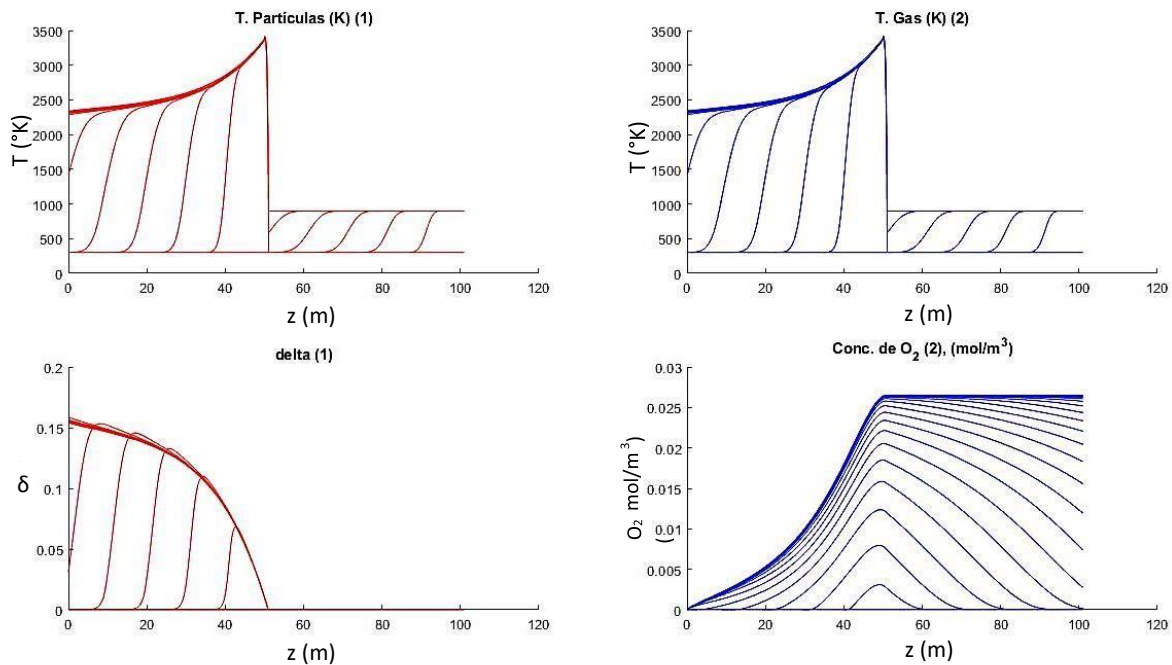


Figura 4.7 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, velocidad de partículas de -10m/s . $EfQ=29.1\%$, $\delta=0.15$, $Area_{ac} = 1.4$ hectáreas.

La **figura 4.7** muestra el valor máximo de velocidad inicial que pueden tener las partículas al caer por gravedad, se observa tanto en las **gráficas 4.5, 4.6 y 4.7** que la eficiencia térmica aumenta al aumentar la velocidad, se alcanza valores de hasta 29% de eficiencia térmica de reacción, mientras que el número de vacantes de oxígeno disminuye debido a que se acorta el tiempo de residencia de las partículas en el reactor.

También se movieron los coeficientes de dispersión de partículas a valores desde 0.001 a $0.1\text{ m}^2/\text{s}$ y se realizaron simulaciones moviendo estos valores dentro del parámetro. Las siguientes tablas muestran los valores de los parámetros durante la simulación y los resultados obtenidos:



Tabla 4.7 Parámetros ajustados, efecto de coeficiente de dispersión de partículas.

Parámetros ajustados	Valor
V_p	-10 m/s
V_g	10 m/s
D_g	0.001 m ² /s
L_r	1 m
D_t	0.5 m
D_{tr}	0.05 m
L_1	40 m
L_2	40 m
D_p	1x10 ⁻² m
e	0.7
h_c	0.005 W/m ² °K
h_t	0.008 W/m ² °K
h_i	0.1 W/m ² °K
\dot{q}_{Rad}	1000 W/m ²
C_f	4000
FC	0.1

Tabla 4.8 Resultados de simulación a diferentes valores de coeficientes de dispersión de partículas.

Di_p (m ² /s)	δ	EfQ
0.001	0.15	29.1%
0.02		
0.03		
0.04		
0.05		
0.06		
0.07		
0.08		
0.09		
0.1		

Para visualizar el efecto sobre el comportamiento térmico se presentan las gráficas relevantes de simulación:

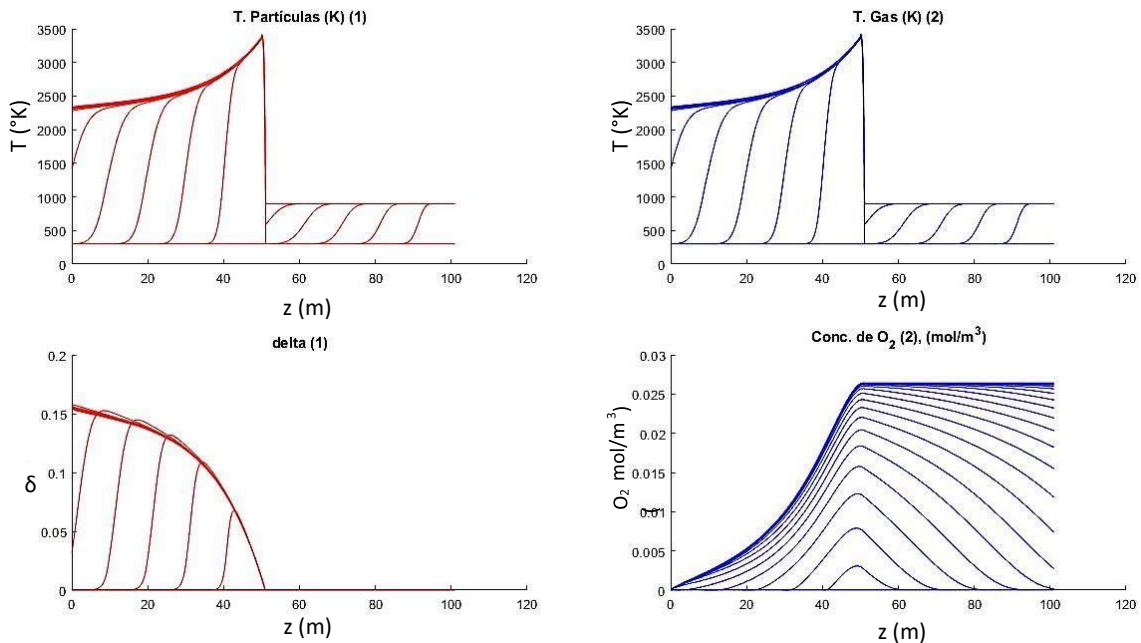


Figura 4.8 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, coeficiente de dispersión $0.1 \text{ m}^2/\text{s}$. $EfQ = 29.1 \%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$ hectáreas.

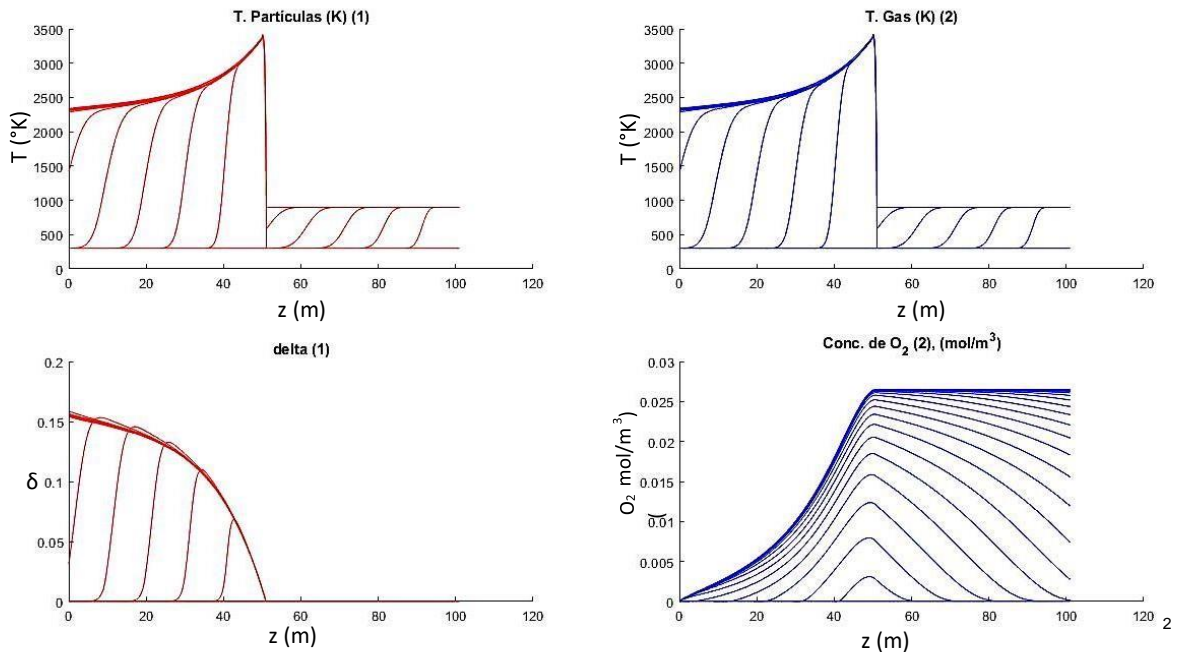


Figura 4.9 Distribución de temperatura de partículas y gas inerte, vacantes de oxígeno y concentración de oxígeno durante el proceso, coeficiente de dispersión $0.001 \text{ m}^2/\text{s}$. $EfQ = 29.1 \%$, $\delta = 0.15$, $Area_c = 1.4$ hectáreas.

Como se observa en las gráficas de acuerdo a los valores de eficiencia y número de vacantes generadas en las **figuras 4.8 y 4.9** se concluye que el coeficiente de dispersión en las partículas no es un factor que impacte sobre la eficiencia térmica de reacción y la conversión de partículas



reducidas, resultado que se había predicho en el análisis inicial del modelo ya que las partículas van cayendo sin estancarse, si las partículas se mantuvieran un tiempo más considerable en el reactor, el coeficiente de dispersión quizás afectaría sobre el proceso en cuanto a generación de vacancias de oxígeno.

También, se analizó la operatividad del reactor a diferentes valores de irradiancia térmica solar con factor de concentración de 4000, que brinda un sistema tipo torre central y se cambió la velocidad de las partículas y la fracción de vacío para encontrar los valores adecuados que generen la mayor cantidad de partículas reducidas con la mejor eficiencia en diferentes escenarios de irradiación solar.

Partiendo de los valores establecidos de coeficiente y coeficientes de transferencia global de calor de $hc=0.005$, $ht=0.008$, $hi=0.1$ W/m², fracción de vacío $e = 0.5$ valor máximo de partículas dentro de tubos, 50 m de longitud de tanques. Se realizaron simulaciones a diferentes velocidades de partícula y se evaluó la eficiencia térmica de reacción y grado de conversión de reducción de partículas. Se realizaron gráficas de nivel para valores de radiación solar a 250, 500, 750 y 1000 W/m²., tiempo de simulación 60 s.

1. Simulación del efecto de velocidad de partículas desde 0.1 hasta 10 m/s para cada irradiancia solar térmica, 250, 500, 750 y 1000 W/m², evaluando la eficiencia térmica de reacción EfQ y número de vacantes de oxígeno generados δ , para una longitud de tanques de almacenamiento de 50 m y longitud de tubos de reactor de 1 m.

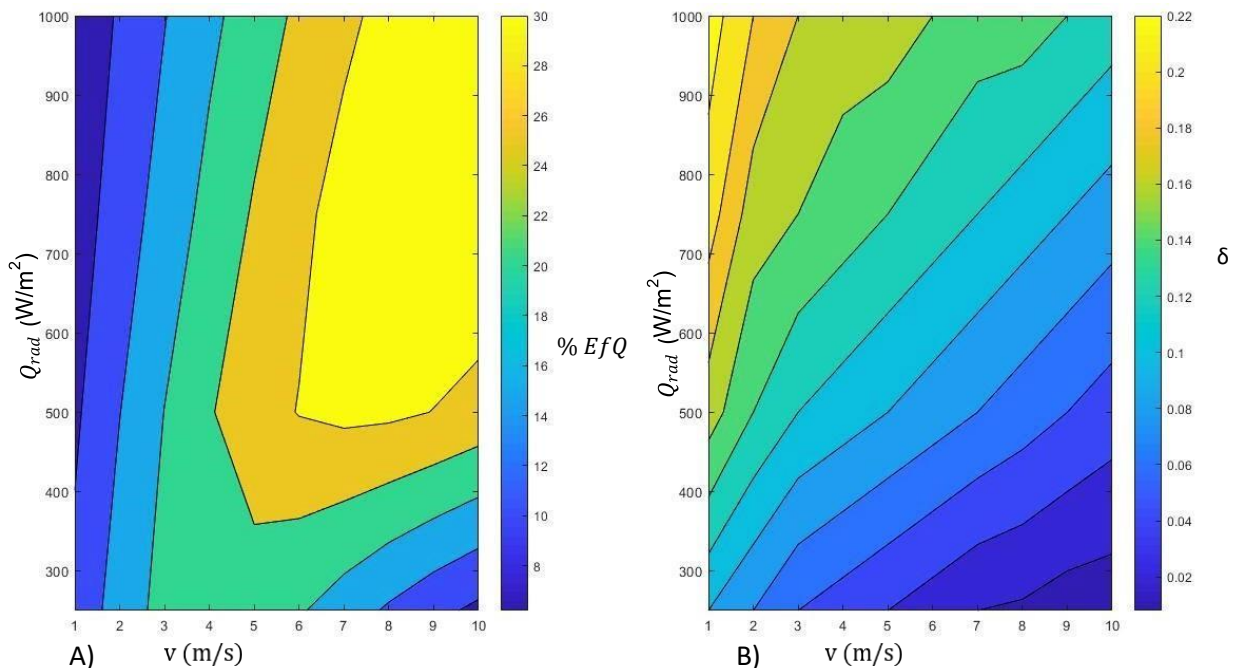


Figura 4.10 Gráficas de nivel, simulación a diferentes velocidades de partículas de 0.1-10 m/s e irradiancia solar térmica: 250 - 1000 W/m². A) velocidad de partículas evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) velocidad de partículas evaluando el grado de reducción térmica.



A velocidades más altas la eficiencia térmica de reacción se favorece, sube al incrementar la velocidad de partículas, se alcanza eficiencias de hasta 34.9% con velocidad de 10 m/s, pero la conversión de partículas reducidas disminuye, y sube cuando las velocidades son menores debido al incremento del tiempo de residencia, las partículas se reducen hasta valores de 0.23 que es 46% de conversión en el mejor escenario de radiación térmica de 1000 w/m² a velocidad de 1 m/s.

2. Simulación del efecto de longitud de tubos de reactor desde 0.1 - 10 m, para cada irradiancia solar térmica, 250, 500, 750 y 1000 W/m², evaluando la eficiencia térmica de reacción EfQ y número de vacantes de oxígeno generados δ , para una longitud de tanques de almacenamiento de 50 m a una velocidad de 10 m/s.

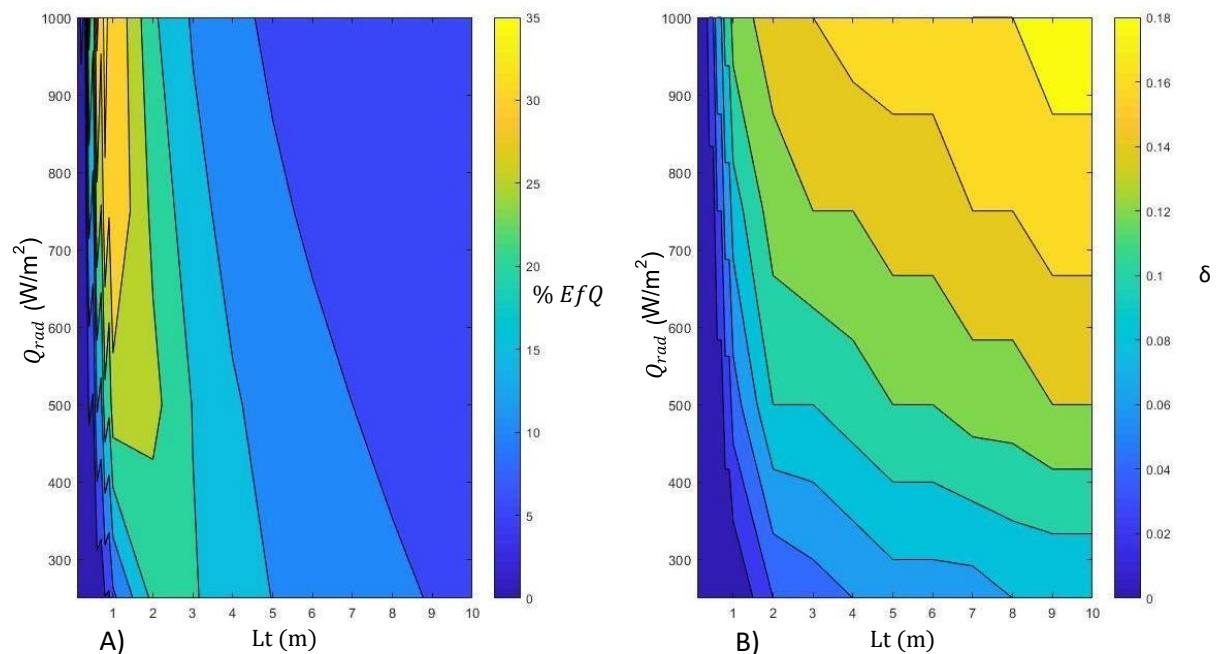


Figura 4.11 Gráficas de nivel a diferentes longitudes de tubos de reactor de 0.1-10 m, en diferentes valores de irradiancia solar térmica: 250 - 1000 W/m². A) Longitud de tubos de reactor evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) Longitudes de tubos de reactor evaluando el grado de reducción térmica.

Se obtuvo un valor máximo de eficiencia térmica de reacción de 37% a 0.8 m de altura de tubos a 1000 w/m², las eficiencias más altas se encuentran en el rango de 0.6 - 1 m de altura, fuera de este rango la eficiencia comienza a disminuir conforme se aleja de este parámetro. En cuanto a grado de conversión se obtuvo un máximo de 0.19 vacantes de oxígeno producidas o 38% de conversión a 100 m de longitud (el valor más alto de longitud de tubos de reactor) resultado que se esperaba porque el tiempo de residencia es mayor y las partículas son expuestas por más tiempo a radiación térmica.



3. Simulación del efecto de longitud de tubos de tanques de almacenamiento desde 1 - 100 m, para cada irradiancia solar térmica, 250, 500, 750 y 1000 W/m², evaluando la eficiencia térmica de reacción EfQ y número de vacantes de oxígeno generados δ , para una longitud de tubos de reactor de 1 m.

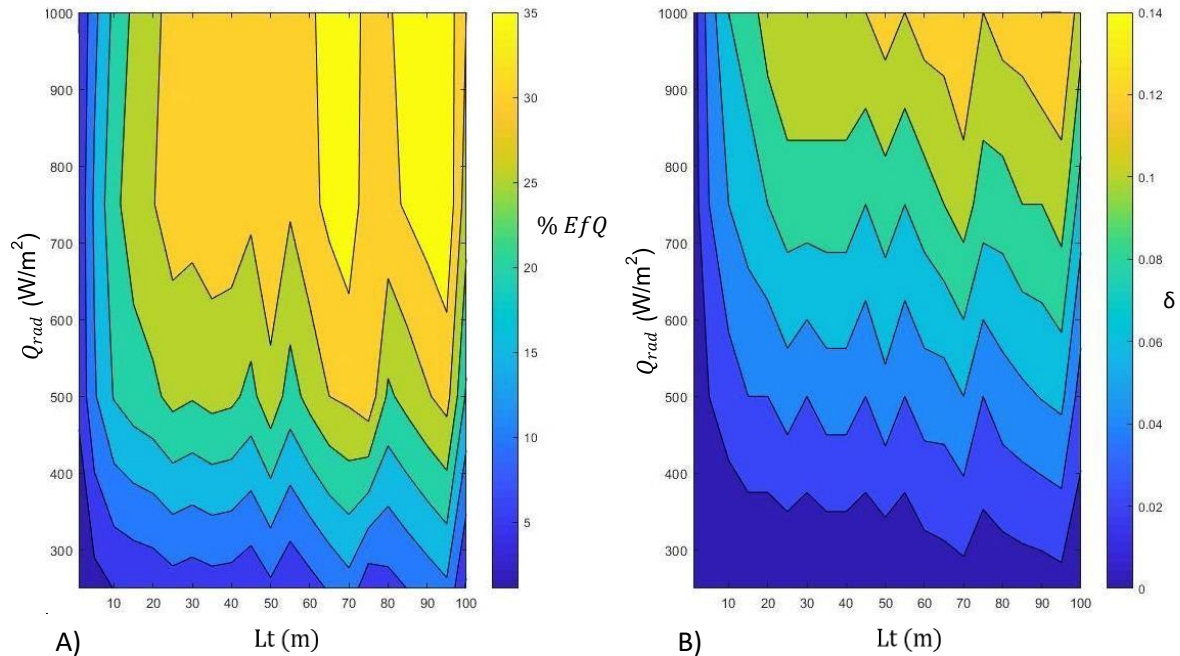


Figura 4.12 Gráficas de nivel a diferentes longitudes de tubo de tanques de almacenamiento de 1 - 100 m e irradiancia solar térmica desde 250 - 1000 W/m². A) Longitudes de tanques de almacenamiento evaluando la eficiencia térmica de reacción. B) Longitud de tanques de almacenamiento evaluando el grado de reducción térmica.

A partir de 25 m de longitud de tubo en tanques de almacenamiento de partículas se obtienen mejores eficiencias térmicas que rondan hasta 37% , mientras que el número de vacantes de oxígeno se mantiene a partir de 20 m en un rango de porcentaje de conversión alrededor de 22 – 28% en valor de irradiancia 1000 w/m²., estos valores disminuyen cuando disminuye la radiación térmica pero puede amortiguarse el impacto disminuyendo la velocidad de las partículas cuando se tienen valores bajos de irradiancia.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se realizó el análisis y estudio de la dinámica térmica de un reactor solar multitubular junto con dos tanques de almacenamiento de partículas durante la etapa de reducción térmica de CeO_2 en un proceso transitorio para la producción de combustibles solares, mediante simulaciones en diferentes condiciones de irradiancia térmica solar, velocidad de partículas y gas inerte, coeficientes de dispersión, coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor de reactor, tanques e interfase gas-partícula, dimensiones espaciales como longitud de tubos de reactor y tubos de tanques de almacenamiento., y se identificó que factores influyen en la eficiencia térmica de reacción del proceso y la conversión de partículas reducidas, también cuales son los valores adecuados para lograr un mayor grado de conversión y mejores eficiencias térmicas por ejemplo la velocidad de partículas beneficia la conversión de partículas reducidas cuando la velocidad es baja debido a un mayor tiempo de residencia se obtuvo un valor de hasta $\delta = 0.24$ y $EfQ = 4.5\%$ a velocidad mínima de partícula de -1 m/s, en cambio cuando sube la velocidad la eficiencia térmica de reacción se ve mejorada, se obtuvo un valor de $EfQ = 29.1\%$ y $\delta = 0.15$ a velocidad máxima de -10 m/s. Se observó que el efecto del coeficiente de dispersión de partículas no afecta el proceso, este se mantuvo en un valor constante de $\delta = 0.15$ y $EfQ = 29.1\%$. En general se encontró que no puede tenerse la eficiencia térmica y conversión de partículas reducidas, ambos en valores óptimos, porque la eficiencia térmica cae cuando el número de vacancias aumenta y δ disminuye cuando sube la eficiencia para la mayoría de los casos, solo hubo un caso en el que ambos valores incrementaron y es en la disminución del coeficiente y coeficientes globales de transferencia de calor, donde se consiguió un valor de $\delta = 0.15$ y $EfQ = 29.1\%$, lo que indica una oportunidad de optimización del proceso mediante la investigación de materiales con mejores propiedades térmicas y ópticas que mejor aprovechen la radiación térmica minimizando pérdidas radiativas por emisión o reflexión.

También otra modificación de operación que se puede realizar es la velocidad con la que caen las partículas, cuando la radiación es alta se puede incrementar el flujo másico de partículas, por ejemplo a una velocidad alta de partícula de -10 m/s a 1000 W/m^2 se obtuvo un valor de $\delta = 0.15$ y $EfQ = 29.1\%$, produciendo la mayor cantidad de partículas reducidas, cuando se tiene baja irradiancia se reduce la velocidad para dar un mayor tiempo de residencia y que tengan el tiempo suficiente para reducirse, por ejemplo a una velocidad de 1 m/s a 250 W/m^2 se obtuvo un valor de $\delta = 0.1$ y $EfQ = 11.3\%$, pero en esta modificación se produce menor cantidad de partículas. Con esta operación se pueden seguir produciendo partículas reducidas sin importar que tanta radiación solar esté disponible.

El acoplamiento de tanques de almacenamiento se realizó con la finalidad de aminorar el cambio de potencia térmica radiativa, como tenemos un proceso que es impulsado por la energía del sol, la cantidad de energía térmica recibida por el reactor será variable y dependerá de las condiciones climatológicas del lugar donde esté instalado, entonces se da la necesidad de utilizar sistemas de almacenamiento, donde se puedan guardar las partículas reducidas y oxidadas, para seguir operando de manera continuo o semicontinuo, por eso se fijó una longitud de tanques de 50 m, que es 50 veces la capacidad del reactor, se obtuvo valores de



$\delta = 0.13$ y $EfQ = 34.9\%$ en el mejor escenario de irradiación térmica solar 1000 W/m^2 y a baja irradiancia de 250 W/m^2 se consiguió un $\delta = 0.007$ y $EfQ = 0.9\%$.

Operar estos sistemas que dependen de la radiación solar para seguir funcionando implica tener un sistema de control "Feedback" de lazo cerrado, que mantenga el proceso bajo valores de condición apropiada que consideren las perturbaciones provocadas por la radiación térmica solar, que reajuste los parámetros evitando que se dañe los materiales, evite el cambio de fase de CeO_2 para evitar pérdidas y eficiencias bajas de conversión sin detenerse la producción de combustible.

Cuando se analizó el efecto de reacción endotérmica sobre la temperatura de partículas resultó que la ecuación cinética empleada en este trabajo basada en la ecuación de Arrhenius propuesta por [Bulfin et al.](#), resultó inestable y restringida a solo algunos valores de temperatura ocasionando que el código se quiebre. Por otro lado, Cuando el modelo se probó en condiciones de equilibrio utilizando el código de la subrutina cinética, se comparó los valores interpolados de la ecuación al equilibrio con el reportado en el artículo, se obtuvo un valor con el código de $\delta = 0.06$ comparado con un valor de $\delta = 0.045$ que reporta el artículo, presentando un margen de error de 1.5%, desviación que puede atribuirse al efecto de la fracción de vacío de lecho que se utiliza en este trabajo y al movimiento de partículas, en contraste con las condiciones experimentales del artículo donde el lecho de partículas se encuentra estático y aglomerado; otra causa a la que puede atribuirse el margen de error es debido a que fue probada en sistemas isotérmicos, por lo que habría que replantear una ecuación cinética basada en la difusividad de vacancias de oxígeno para temperatura variables en procesos transitorios donde la absorción de radiación térmica sea el factor que determine la velocidad de generación de huecos y se defina por la interacción superficial entre fases junto con el arrastre de oxígeno sobre la superficie de partículas, con la finalidad de poder implementarse en estudios detallados para casos más realistas de transporte radiativo en las 3 dimensiones espaciales.

El código de simulación es rápido, generalmente toma de 1 - 2 minutos en copilar, no requiere computadoras con capacidades de alta gama, varios de los valores utilizados para la simulación como presión parcial de oxígeno inicial, parámetros constantes de ecuación cinética, eficiencia de sistema óptico, factor de concentración de sistema óptico, propiedades de partícula y gas inerte, fueron capturados de la literatura con la intención de que el modelo planteado no esté fuera de límites experimentales reales. Aunque no hay forma de comparar directamente el modelo de este trabajo debido a que los reactores reportados en la literatura son reactores isotérmicos y de lecho fijo, los resultados obtenidos de su comportamiento no caen fuera de las leyes físicas y químicas que lo gobiernan y por lo tanto son coherentes.

Finalmente se concluye que el estudio en este trabajo sobre la dinámica térmica aporta conocimiento del comportamiento en operación continua de procesos solares que producen gas de síntesis mediante el ciclo termoquímico de Cerio. Conocer que factores durante la etapa de



reducción, como la velocidad de partículas, la elección de los materiales del reactor, longitud de tubos de tanques de almacenamiento y reactor son importantes, y en que rangos deben mantenerse para obtener buenas eficiencias térmicas y conversión de partículas, como operar estos sistemas y mejorar su rendimiento abre nuevas brechas de oportunidades en la producción de energías limpias y renovables con bajo impacto ambiental.

5.1 Recomendaciones y perspectivas a futuro.

El trabajo desarrollado en esta tesis presenta varias áreas de oportunidad de mejoras de los modelos matemáticos presentados y la optimización del proceso. La producción de gas de síntesis vía termoquímica solar es considerado un proceso con bajo impacto ambiental debido a que es impulsado mediante radiación solar térmica y utiliza CO_2 como materia prima para sintetizar combustible, sin embargo, se encuentra en desventaja frente a otras tecnologías de producción de combustible debido a la intermitencia del proceso, pero esto no es un factor que lo descarte como alternativa viable de producción de energía renovable, ya que una de las mejoras que se implementa es la utilización de tanques de almacenamiento para así tener un suministro constante de partículas reducidas previamente con radiación solar las cuales pueden utilizarse en cualquier momento para producir gas de síntesis. Sin embargo, si se quiere escalar este proceso primero debe pasas por diversas pruebas, validaciones, modificaciones en los modelos matemáticos y condiciones de operación entre ellas se encuentra:

- a) La incorporación de la dinámica térmica de los tanques de almacenamiento dentro del modelo de transferencia de calor, elegir las propiedades del material de tanques que mejor convengan para eficiente intercambio de energía térmica.
- b) Realizar un estudio con valores cambiantes de radiación solar térmica para analizar el comportamiento térmico del proceso, mediante simulaciones.
- c) Evaluar la capacidad de los tanques para trabajar de manera continua en diferentes escenarios de radiación térmica.
- d) Realizar pruebas de reducción térmica de partículas de CeO_2 con temperatura variable, tamaño de partícula, fracción de vacío, con el fin de establecer un modelo cinético que describa la cinética del proceso y realizar simulaciones con el modelo cinético propuesto.
- e) Llevar el proceso a pruebas en físico a escala piloto y evaluar el comportamiento térmico comparándolo con las simulaciones, identificar acciones de optimización basado en los factores que afectan la eficiencia térmica del sistema.
- f) Implementa estrategias de control automático del proceso basado en los estudios de las variables y parámetros del sistema que afectan directamente el proceso.
- g) Realizar las acciones de optimización, analizar los resultados y determinar si el proceso es viable para considerar ser escalado, considerando los costos de producción y la eficacia para producir combustible.



En base a esto se puede determinar finalmente si el proceso de producción de gas de síntesis mediante el ciclo redox de CeO_2 impulsado con energía solar es factible para producir combustible industrialmente a partir de la implementación realizada del acoplamiento de tanques de almacenamiento y condiciones de operación optimizadas junto con la rentabilidad económica, que pueda sustituir a otros procesos que aun utilizan los combustibles fósiles como fuente de energía y con esto contribuir a la mitigación y/o desaceleración del calentamiento global provocado principalmente por las emisiones de CO_2 , que las industrias y procesos de manufactura actualmente producen.



REFERENCIAS.

- [1] A. Shahsavari, M. Akbari, "Potential of solar energy in developing countries for reducing energy related emissions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 90, pp. 275–291, Abril 2018.
- [2] IEA (2020), Key World Energy Statistics 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>
- [3] M. Şenol, S. Abbasoğlu, O. Kükrer, & A. A. Babatunde, "A guide in installing large-scale PV power plant for self consumption mechanism", *Solar Energy*, Vol. 132, pp. 518–537, Abril 2016.
- [4] M. Hosenuzzaman, N. A. Rahim, J. Selvaraj, M. Hasanuzzaman, A. B. M. A. Malek, & A. Nahar. "Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 41, pp. 284–297, Enero 2015.
- [5] IEA (2020), CO₂ Emissions from Fuel Combustion: Overview, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-from-fuel-combustion-overview>
- [6] S. A. Kalogirou, "Environmental benefits of domestic solar energy systems", *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, pp. 3075–3092, Febrero 2004.
- [7] BP Statistical Review of World Energy (2016), Energy Outlook to 2035, disponible en: <http://large.stanford.edu/courses/2016/ph240/stanchi2/docs/bp-2016.pdf>
- [8] IEA (2015) International Energy Agency, Energy and climate change, <https://www.iea.org/reports/energy-and-climate-change> 2015
- [9] F. Posso, "Energía y ambiente: Pasado, presente y futuro Parte uno: Sistema Energético Basado en Fuentes Fósiles", *Geoenseñanza*, Vol. 7, pp. 54-73, 2002.



- [10] D. G. Sonnenenergie, "Planning and Installing Photovoltaic Systems: a Guide for Installers, Architects and Engineers Planning and Installing". *Earthscan*, Pag. 384, Enero 2008.
- [11] Solar GIS. Global Horizontal Irradiation (GHI); 2016. Disponible en: <http://solargis.com/products/maps-and-gis-data/free/download/world>
- [12] I. Ermanoski, N. P. Siegel, & E. B. Stechel, "A New Reactor Concept for Efficient Solar Thermochemical Fuel Production", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol.135, Agosto, 2013.
- [13] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu, & M. LechWyszynski. "A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation", *Biofuels Engineering*, Vol. 2, pp. 11–31, Noviembre 2017.
- [14] F Calise, M. Dentice, M. Santarelli, A. Lanzini Andrea, D. Ferrero, *Solar hydrogen production: Processes, systems and technologies*, Elsevier, 2019.
- [15] D. Arifin, & A. W. Weimer, "Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H₂ and CO production by oxidation of reduced CeO₂", *Solar Energy*, Vol.160, pp. 178–185, Enero 2018.
- [16] E. Koepf, I. Alxneit, C. Wieckert, & A. Meier, "A review of high temperature solar driven reactor technology: 25years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute". *Applied Energy*, Vol. 188, pp. 620–651, Febrero 2017.
- [17] W.C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S.M. Haile, et al. "High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria", *Science*, Vol. 330, pp. 1797–801, Diciembre 2010.
- [18] A. Le Gal, S. Abanades, G. Flamant, "CO₂ and H₂O splitting for thermochemical production of solar fuels using nonstoichiometric ceria and ceria/zirconia solid solutions", *Energy Fuels*, Vol. 25, pp. 24836–4845, Agosto 2011.



- [19] J.E. Miller, A.H. McDaniel, M.D. Allendorf, "Considerations in the design of materials for solar-driven fuel production using metal-oxide thermochemical cycles", *Adv. Energy Mater*, Vol. 4, 1300469, Octubre 2014.
- [20] A. Le Gal, S. Abanades, "Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, pp. 13516–13523, Junio 2012.
- [21] R.B. Diver, "Receiver/reactor concepts for thermochemical transport of solar energy", *J. Solar Energy Eng.* Vol. 109, pp. 109 – 199, Agosto 1987,
- [22] R. J. Detz, J. N. H. Reek, & B. Van der Zwaan, "The future of solar fuels: when could they become competitive?" *Energy & Environmental Science*, Vol. 11, pp. 1653–1669, Mayo 2018.
- [23] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, & A. Steinfeld, "Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency", *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, pp. 1142–1149, Febrero 2017.
- [24] H. I. Villafán Vidales, C. A. Arancibia Bulnes, D. Riveros Rosas, H. Romero-Paredes, & C. A. Estrada, "An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 75, pp. 894-908, Agosto 2017.
- [25] S. Koumi Ngoh, & D. Njomo, "An overview of hydrogen gas production from solar energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 6, pp. 6782–6792, Diciembre 2012.
- [26] T. Kodama, & N. Gokon, "Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production", *Chemical Reviews*, Vol. 107, pp. 4048–4077, Marzo 2007.
- [27] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen a review", *Solar Energy*, Vol. 78, pp. 603–615, Enero 2004.



[28] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, & A. Steinfeld, “Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency”, *Energy & Environmental Science*, Vol. 10, pp. 1142–1149, Febrero 2017.

[29] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb, & C. Sattler, “Applications and limitations of two step metal oxide thermochemical redox cycles; a review”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, pp.18951–18966, Agosto 2017.

[30] B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov, & I. V. Shvets, “Analytical Model of CeO₂ Oxidation and Reduction”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, pp. 24129–24137, Octubre 2013.

[31] M. Stan, Y. T. Zhu, H. Jiang, & D. P. Butt, “Kinetics of oxygen removal from ceria”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, pp. 3358–3361, Marzo 2004.

[32] P.J. Valades Pelayo, C.A. Arancibia Bulnes, “Transient behavior of a multi-tubular cavity solar thermochemical reactor”, *Appl. Therm. Eng.* Vol. 123, pp.1255–1262, Mayo 2017.

[33] A. Kogan, M. Israeli, E. Alcobi, “Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. IV. Preliminary simulation of a confined tornado flow configuration by computational fluid dynamics”, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 32, 4800–4810, Diciembre 2007.

[34] C. Muller, G. Flamant, “Energy storage through magnesia sulfation in a fluidized-bed reactor”, *AIChE J.* Vol. 34, pp. 519–523, Marzo 1988.

[35] C.L. Muhich, B.D. Ehrhart, I. Al-Shankiti, B.J. Ward, C.B. Musgrave, A.W. Weimer, “A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting”, *Energy Environ.* Vol. 5, pp. 261–287, Junio 2016.

[36] T. Etori, N. Gokon, A. Takeuchi, T. Miki, M. Yokota, T. Kodama, “Flowability control



of bed materials in a fluidized bed reactor for solar thermochemical process”, Vol. 69 pp. 1741–1749, Mayo 2015.

[37] R. Bader, R. Bala Chandran, L. J. Venstrom, S. J. Sedler, P. T. Krenzke, R. M. De Smith, W. Lipinski, “Design of a Solar Reactor to Split CO₂ Via Isothermal Redox Cycling of Ceria”, *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 137, pp. 031007, Junio 2015.

[38] S. Chuayboon, S. Abanades, & S. Rodat, “Syngas production via solar-driven chemical looping methane reforming from redox cycling of ceria porous foam in a volumetric solar reactor” *Chemical Engineering Journal*, Vol. 356, Octubre 2018.

[39] S. Rodat, S. Abanades, J. Sans, & G. Flamant, “Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10kW solar chemical reactor prototype”, *Solar Energy*, Vol. 83, pp. 1599–1610, Septiembre 2009.

[40] P. Furler, J. R. Scheffe, & A. Steinfeld, “Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor. *Energy Environ. Sci.*, Vol. 5, pp. 6098–6103, Marzo 2012.

[41] S. Abanades, & G. Flamant, “Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1508–1515, Agosto 2017.

[42] T. Kodama, S. Bellan, N. Gokon, & H. S. Cho, (2017). “Particle reactors for solar thermochemical processes”. *Solar Energy*, Vol. 156, pp. 113–132. Noviembre 2017.

[43] W. Lipiński, E. Abbasi-Shavazi, J. Chen, J. Coventry, M. Hangi, S. Iyer, V. M. Wheeler, “Progress in heat transfer research for high-temperature solar thermal applications”, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 184, Octubre 2020.

[44] C. K. Ho, B. Iverson, “Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 29, pp. 835–846, Enero 2014.

[45] W. R. Wade, W. S. Slemper, “Measurements of total emittance of several refractory



oxides, cermets, and ceramics for temperatures from 600 F to 2,000 F, Tech. Rep. NASA-TN-D-998", National Aeronautics and Space Administration. Langley Research Center, Langley Field, VA, USA, 1962.

[46] C. K. Ho, J. M. Christian, J. Yellowhair, N. Siegel, S. Jeter, M. Golob, S. I. Abdel-Khalik, C. Nguyen, H. Al1910 Ansary, "On-sun testing of an advanced falling particle receiver system", AIP Conference Proceedings, Vol. 1734, pp. 030022, Mayo 2016.

[47] E. Koepf, S. G. Advani, A. Steinfeld, A. K. Prasad, "A novel beam-down, gravity-fed, solar thermochemical receiver/reactor for direct solid particle decomposition: Design, modeling, and experimentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37 pp. 16871–16887, Noviembre 2012.

[48] Michael F. Modest, Radiative heat transfer, The University of California at Merced, Elsevier, 2013.

[49] P. J. Valades Pelayo, "Scale-Up Methodology for Bench-Scale Slurry Photocatalytic Reactors Using Combined Irradiation and Kinetic Modelling" , Tesis doctoral, University of Western Ontario, Ontario Canada, 2014.

[50] N. I. Koshkin, M. G. Shirkévich, *Manual de Física elemental*, Mir Moscú 1975, pág. 209.

[51] H. Villafanvidales, C. Arancibiabulnes, U. Dehesacarrasco, & H. Romero Paredes, "Monte Carlo radiative transfer simulation of a cavity solar reactor for the reduction of cerium oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 115–124, Enero 2009.

[52] Modest F. Radiative heat transfer. 2nd ed. New York: Academic Press; 2003.

[53] J.R. Welty March 2000 C.E. Wicks R.E. Wilson G.L. Rorrer, *Fundamentals of momentum, heat, mas and heat transfer*. °5 Edición. United States of America, Corvallis, Oregon: John Wiley & Sons, Inc. 2007. Capítulo 19 pp. 274-280.

[54] J.R. Welty March 2000 C.E. Wicks R.E. Wilson G.L. Rorrer, *Fundamentals of*



momentum, heat, mas and heat transfer. °5 Edición. United States of America, Corvallis, Oregon: John Wiley & Sons, Inc. 2007. Capítulo 19, pp. 274.

[55] J.R. Welty March 2000 C.E. Wicks R.E. Wilson G.L. Rorrer, *Fundamentals of momentum, heat, mas and heat transfer*. °5 Edición. United States of America, Corvallis, Oregon: John Wiley & Sons, Inc. 2007. Capítulo 28, pp. 524.

[56] J. Lapp, J. H. Davidson, & W. Lipiński, “Efficiency of two-step solar thermochemical non stoichiometric redox cycles with heat recovery”, *Energy*, Vol. 37, pp. 591–600, Enero 2012.

[57] C. Espinoza. (20-01-21). “Métodos de diferencias finitas”. Online, disponible en: <http://materias.fi.uba.ar/7538/material/Otros/Espinoza&Ni%F1-Metodo%20de%20Diferencias%20Finitas.pdf>

[58] G. Hernández. (20-01-21). “El método de diferencias finitas”. Online, disponible en: http://mmc2.geofisica.unam.mx/cursos/mmst.OLD/NotasDelCurso/1_1-NOTAS_MDF-2011.pdf

[59] Loughborough University, HELM Workbook 22 (2008): “Applications of eigenvalues and eigenvectors”, disponible en: https://learn.lboro.ac.uk/archive/olmp/olmp_resources/pages/workbooks_1_50_jan2008/Workbook22/22_2_applctn_eignval_eignvec.pdf

[60] W. Diaz. (20-01-21). “Metodo de aproximaciones sucesivas”. Online, disponible en: <https://www.uv.es/~diaz/mn/node19.html>

[61] C. J. Noone, M. Torrilhon, & A. Mitsos, (2012) “Heliostat field optimization: A new computationally efficient model and biomimetic layout”. *Solar Energy*, Vol. 86, pp. 792–803, Febrero 2012.

[62] Li, S., Wheeler, V. M., Kumar, A., & Lipiński, W. Numerical modelling of ceria undergoing reduction in a particle–gas counter-flow: effects of chemical kinetics under isothermal conditions. *Chemical Engineering Science*, 115553, 2020.

ANEXOS.

```

Main.m x cinetica.m x invCD2.m x vfo.m x +
1 function [IP,Phm]=invCD2(m,dZ,dt,v,D)
2 - A=(v*dt/dZ); % Courant o velocidad adimensional. B/A= Pe celda.
3 - B=(D*dt/dZ^2); % Numero de Fourier; difusividad adimensional.
4
5 - Phi=zeros(1,3);
6 - Phi(1)=A*(A>0)+B; %A+B
7 - Phi(2)=-A*( (A<0) - (A>0) )+2*B; %A+2*B
8 - Phi(3)=-A*(A<0)+B; %B
9 - P=zeros(m,m);
10 - Phm=zeros(1,3);
11 - Phm(1)=A*(A>0); %A+B
12 - Phm(2)=-A*( (A<0) - (A>0) )+B; %A+2*B
13 - Phm(3)=-A*(A<0); %B
14 - for i=1:l:m
15 -     for j=1:l:m
16 -         if j==i-1
17 -             if i>1
18 -                 P(i,j)=-Phi(1);
19 -             end
20 -         elseif j==i
21 -             if i==1 || i==m
22 -                 P(i,j)=(1+Phm(2));
23 -             else
24 -                 P(i,j)=(1+Phi(2));
25 -             end
26 -         elseif j==i+1
27 -             if i<m
28 -                 P(i,j)=-Phi(3);
29 -             end
30 -         end
31 -     end
32 - end
33 - IP=P^(-1);

```

Figura A1. Subrutina de inversión de la matriz de convección difusión transitoria.

```

Main.m x cinetica.m x invCD2.m x vfo.m x +
1 function [Fo]=vfo(T,C1,C2,Phi)
2 - m=size(T,1);
3 - Fo=zeros(m,1);
4 - for i=1:l:m
5 -     if i==1
6 -         Fo(i)=T(i)+Phi(1)*C1;
7 -     elseif i==m
8 -         Fo(i)=T(i)+Phi(3)*C2;
9 -     else
10 -         Fo(i)=T(i);
11 -     end
12 - end

```

Figura A2. Subrutina de actualización del vector b (el sistema es $Ax=b$).



```
Main.m x cinetica.m x invCD.m x invCD2.m x vfo.m x Graficas.m x +
1 function [s,PO,T]=cinetica(s,PO,T,e,dt)
2 %s=delta
3 %Parámetros fijos:
4 PMCe=172.115;% gr/mol =Kg/K mol
5 Cp=0.39; % kJ/(kg*K), Cp de Partículas
6 DH=480000; %kJ/kmol, entalpía de rxn.
7 B_rxn=(DH/(PMCe*Cp));% [=] K*(Kmol Ce/ Kmol vac) = (kJ/Kmol vac) / (Kg CeO2/2
8 % DH: Rango de 480 a 321 kJ/mol
9 m=(4/3*pi*(1e-3/2)^3)*7220;
10 nCeO2=m*(1000/PMCe)/(4/3*pi*(1e-3/2)^3);
11 vmol=0.0224; %m3/mol
12 x=0.35;
13 n=0.218;
14 Ar=720000;
15 Ao=82;
16 Er=232;
17 Eo=36;
18 %R= 0.08206 atm*L/mol*K *(1 m^3 / 1000 L) *(1 bar / 0.9869 atm) = 8.314e-5
19 R=8.314e-5;% bar*m^3/mol*K
20 dtl=0.001;%tiempo de integración para la ecuación cinética.
21 q=max(round(dt/dtl),1);
22 dtl=dt/q;
23 A=Ar*exp(-Er/(0.008314*T));
24 B=Ao*exp(-Eo/(0.008314*T));
25 seq=x*A/(A+PO^n*B);
26 if abs(s-seq)>0.0001
27     for i=1:l:q
28         A=Ar*exp(-Er/(0.008314*T));
29         B=Ao*exp(-Eo/(0.008314*T));
30         seq=x*A/(A+PO^n*B);
31         if seq<eps || s>seq
32             dS=(seq-s)*dtl;
33         else
34             dS=(seq-s)*dtl*(1-(s/seq))^1/3;
35         end
36         sl=s+dS;
37         s=sl;
38         v=nCeO2*vmol;
39         Cl=nCeO2*s/(2*v);
40         T=T-B_rxn*dS;
41         PO=PO+(R*Cl*T*dS*((1-e)/e));
42         if PO<0
43             PO=0;
44         end
45     end
46     end
47     %C=PO/(R*T); % mol/m^3 Gas
48 end
49 end
```

Figura A3. Subrutina de cinética de reacción (método explícito).



```

Main.m* x  cinetica.m x  invCD.m x  invCD2.m x  vfo.m x  Graficas.m x  +
1 -  clc
2 -  clear
3
4 -  %Parámetros Ajustables:
5
6 -  %-----
7 -  v1=-10.0 ;% m/s, Velocidad de Particulas (siempre NEGATIVO).
8 -  v2=0.5; % m/s, Velocidad de gas (Siempre positiva).
9 -  D1=0.01;% m^2/s, Coeficiente de dispersión Particulas. ****
10 - D2=0.1;% m^2/s, Coeficiente de dispersión de Gas.
11 - Lr=8; % m, L. reactor multitubular.
12 - Dt=5; %m, diametro de tubo en los tanques.
13 - Dtr=0.05;%m, diametro de tubo en el reactor.
14 - L1=50; % m, L. tubo (coiled) en tanque Inferior
15 - L2=50; % m, L. tubo (coiled) en el tanque Superior
16 - Tiempo=60; % s, Tiempo total de simulación.
17 - Dp=1.0e-3;% m, diámetro de Particulas, fijo.
18 - e=0.50;%-, fracción de vacío del lecho(fase gas) 0.5 min
19 - hc=0.005; % W/(m^2*K), Coef. T. C. global Reactor.
20 - ht=0.008; % W/(m^2*K), Coef. de T. C. global, Tanques
21 - hi=0.1; % W/(m^2*K), Coef. de T. C. interf. Gas-Part.
22 - qo=500; % W/m^2, DNI Energia Radiativa. 1000 max.
23 - Cf=4000; % [-], factor de concentración *** <800
24 - Eff=0.9; % Ef. en recuperación calor en gas(Int.recirculación).
25 - FC=0.10; % Radiación emitida por los tubos
26 - % y que escapa de la cavidad: 0.37
27 - %-----
28 - % Información de Particulas (fase 1):
29 - Tpi=600; %K, Inferior (Temp. de Oxidación).
30 - Tps=900; %K, superior (Temp. de Oxidación).
31 - % Calculo de delta de entrada:
32 - ss=0.0;
33
34
35 - % Información del Gas (fase 2):
36 - Tgi=300; %K, Inferior (Temp. Ambiente).
37
38 - Ci=1e-5; % (1e-5 atm limite mínimo). en bar, regresa del int. y torre de adsorc
39 - Tgs=300; %K, Superior (Temp. Ambiente).
40
41 - %Parametros fijos:
42 - Cf=(1/(4*0.5))*CF/(pi);% reescalado para definirlo con respecto al area superfi
43 - %considerando 4 hileras de tubos espaciados.
44 - Rho_p=7600; % kg/m^3, densidad de Particulas
45 - Cp=0.39; % kJ/(kg*K), Cp de Particulas
46 - Rho_g=1.225;%1.225; % kg/m^3, densidad de gas
47 - Cg=1.10; % kJ/(kg*K), Cp de gas
48 - Tinf=300;% K, Temp. inicial
49 - TS=300;% K, Temp. inicial ****
50 - TI=300;% K, Temp. inicial ****
51 - s_sb=5.67e-8; % W/m^2K^4, Constante de Stephan Boltzmann.
52 - em=0.8*FC;% emisividad acero X FC.
53 - %FC es la fracción de radiación emitida que captura
54
55 - % Parámetros numéricos:
56
57 - B_tg=(4*ht/(Dt*e*Rho_g*Cg)); %t^-1, Conv c/TANQUE.
58 - B_tp=(4*ht/(Dt*(1-e)*Rho_p*Cp)); %t^-1, Conv c/TANQUE.
59 - % T=(To-Tinf)*exp(-B*t)+Tinf
60 - %Radiación incidente en tubos/Cavidad
61 - B_rp=(4*qo*Cf/(Dtr*(1-e)*Rho_p*Cp)); %t^-1
62 - %B_rg=(4*qo*Cf/(Dt*e*Rho_g*Cg)); %t^-1, Radiación c/Cavidad
63 - %Radiación emitida de tubos:
64 - B_boltz=4*em*s_sb/(Dtr*(1-e)*Rho_p*Cp); %t^-1*K^-3
65
66 - B_i=(6/Dp)*hi/(Rho_p*Cp*(1-e)); %t^-1, Interfase Sol-Gas
67 - f=(Rho_p*Cp*(1-e))/(Rho_g*Cg*(e)); %[-], Relación MT p/g
68 - Nt=Dt^2/Dtr^2;
69 - dt=0.01; % delta de tiempo, en segundos.
70 - m=1000; % numero de nodos espaciales.
71 - T1=300*ones(m,1);% Distribución inicial de T, (Sólido)
72 - T2=300*ones(m,1);% Distribución inicial de T, (Gas)
73 - s=0*ones(m,1);% Distribución inicial de delta, (Sólido)
74 - C=1e-5*ones(m,1);% Distribución inicial de PO2, bar (Gas)
75
76 - L=L1+Lr+L2; % m, longitud total del sistema

```

Figura A4. Código principal.



```

78 - dZ=L/(m-1); %delta Z, en metros.
79 - nt=round(Tiempo/dt)+1;
80 - z=0:dZ:L; % vector de localizaciones de los nodos.
81
82 - % Calcular matrices inversas:
83 - [IP1,Phi1]=invCD2(m,dZ,dt,v1,D1);
84 - [IP2,Phi2]=invCD2(m,dZ,dt,v2,D2);
85
86 - % Graficamos y resolvermos T vs tiempo.
87 - figure;
88 - %plot(x,T)
89 - kl=1;
90 - %INT=B_i*(T2(k)-T1(k))*dt;
91 - INT=1-exp(-B_i*(f+1)*dt);
92
93 - %Parametros innecesarios ya (vestigiales, no borrar).
94 - Cs=1e-5; %
95 - si=0;%
96 - %Parametros innecesarios ya (vestigiales, no borrar).
97
98 - % Eficiencia Energética:
99 - DH=480000; %kJ/kmol de vacancia, entalpia de rxn.
100 - FMCe=172.115;% gr/mol =Kg de CeO2 /K mol
101 - FMCe=abs(v1)*pi()* (Dt/2)^2*(1-e)^(2/3)*Rho_p;%Kg CeO2/s
102 - Eo=qo*Cf*Lr*pi()*Dtr*Nt;%kW/m^2
103 - AreaC=(Eo/(qo*0.7));
104 - for j=1:1:nt
105 -     EQ=DH*((s(1)-s(m))/FMCe)*FMCe;%KW
106 -     EffQ=100*EQ/Eo;
107 -     %tic
108 -     %Graficar:
109 -     if mod(j,100)==0 || j==1
110 -         Q=dt*j;
111 -         subplot(2,2,1)
112 -         hold on;
113 -         plot(z,T1,'-r')
114 -         title('T. Particulas (K) (1)')
115 -         subplot(2,2,2)
116 -         hold on;
117 -         plot(z,T2,'-b')
118 -         title('T. Gas (K) (2)')
119 -         subplot(2,2,3)
120 -         hold on;
121 -         plot(z,s,'-r')
122 -         title('delta (1)')
123 -         subplot(2,2,4)
124 -         hold on;
125 -         plot(z,C,'-b')
126 -         title('Conc. de O2 (2), (mol/m^3)')
127 -     end
128 -     %Graficar fin.
129 -     [Fo1]=vfo(T1,Tp1,Tps,Phi1); % T Sólido.
130 -     [Fo2]=vfo(T2,Tg1,Tgs,Phi2); % T Gas.
131 -     [Fos]=vfo(s,si,ss,Phi1); % delta.
132 -     [FOC]=vfo(C,Ci,Cs,Phi2); % C de O2.
133 -     T1=IP1*Fo1;
134 -     T2=IP2*Fo2;
135 -     s=IP1*Fos;
136 -     C=IP2*FOC;
137 -     %Agregar Términos Fuente:
138 -     for k=1:l:m
139 -         if z(k)<=L1
140 -             %Tanque 2: Inferior
141 -             T1(k)=(T1(k)-II)*exp(-B_tp*dt)+II;
142 -             T2(k)=(T2(k)-II)*exp(-B_tg*dt)+II;
143 -             %Reactor de Cavidad:
144 -             %Convección:
145 -             T2(k)=(T2(k)-Tinf)*exp(-B_c*dt)+Tinf;
146 -             %Radiación:
147 -             T1(k)=T1(k)+(B_rp+B_boltz*(Tinf^4-T1(k)^4))*dt;
148 -             %T2(k)=T2(k)+e*B_rg*dt;
149 -             %T2(k)=T2(k)+e*B_rg*dt;
150 -             %T2(k)=T2(k)+e*B_rg*dt;
151 -             %T2(k)=T2(k)+e*B_rg*dt;
152 -             %T2(k)=T2(k)+e*B_rg*dt;
153 -             %Tanque 1: Superior.
154 -             T1(k)=(T1(k)-IS)*exp(-B_tp*dt)+IS;
155 -             T2(k)=(T2(k)-IS)*exp(-B_tg*dt)+IS;
156 -             %Interfase:
157 -             T1(k)=T1(k)+(T2(k)-T1(k))*INT/(f+1);
158 -             T2(k)=T2(k)-(T2(k)-T1(k))*INT*(f/(f+1));
159 -             %Reacción Química:
160 -             [s(k),C(k),T1(k)]=cinetica(s(k),C(k),T1(k),e,dt);
161 -         end
162 -     end
163 -     Tgi=Tgi+(T2(m)-Tgi)*Eff;%Porque es un Int. a CC.
164 - end
165 - AreaC=AreaC/10000;
166
167 - %Resultados:
168 - s(1)
169 - EffQ
170 - FMCe
171 - AreaC
172
173 - Vterminal=sqrt((4/3)*pi()*Rho_p*9.81*Dp);

```

Figura A5. Código principal.



Figura A6. Prototipo de reactor multitubular y tanques de almacenamiento de tubo enroscado acoplados al reactor en la etapa de reducción térmica de CeO_2 .

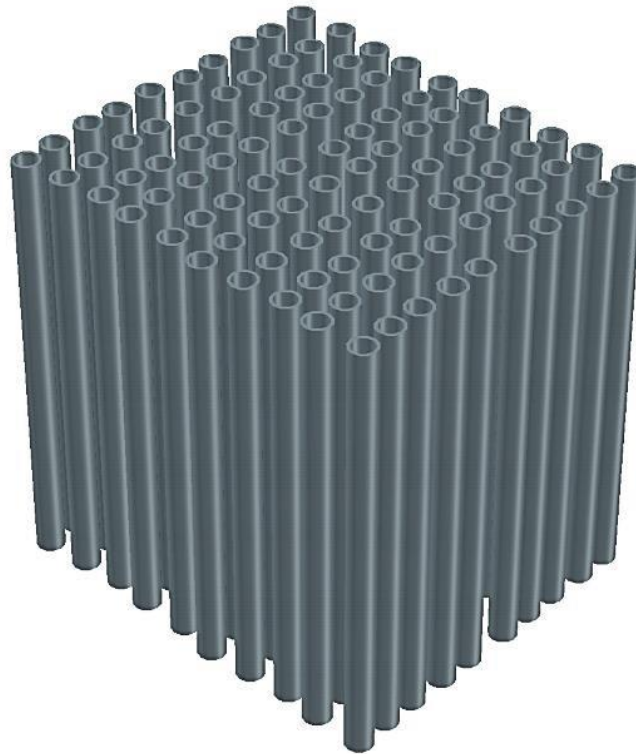
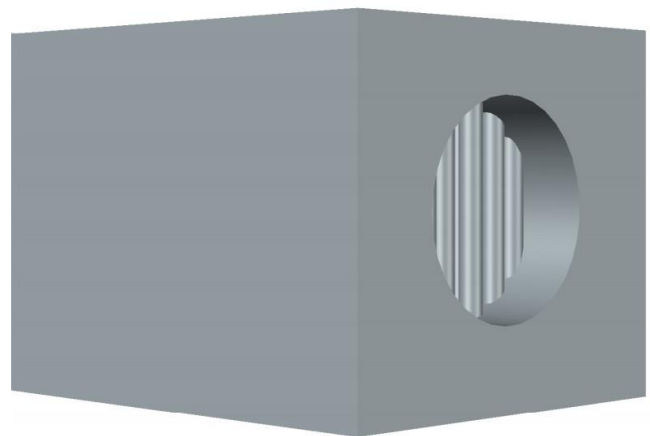


Figura A7. Tubos del reactor con dimensiones de 1 m de altura por 0.05 de diámetro.

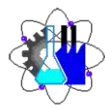


A)



B)

Figura A8. Cavity del reactor multitubular. A) cara frontal de cavity de reactor. B) cara diagonal de cavity de reactor.



Cuernavaca, Mor., a 3 de mayo de 2021

DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES
DRA. LAURA IRENE MORALES GÓMEZ
DR. PATRICIO JAVIER VALADÉS PELAYO
DR. MOISES MONTIEL GONZÁLEZ
DRA. MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO

P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Diseño conceptual de un reactor solar termoquímico de lecho transportado a contra corriente acoplado a un sistema de recuperación y almacenamiento para producción continua de combustibles solares

Que presenta (el) o (la) **C. JUDITH MIRIAM MUÑOZ LEYVA**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA
Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. VÍCTOR MANUEL VELÁZQUEZ FLORES	
	DRA. LAURA IRENE MORALES GÓMEZ	
	DR. PATRICIO JAVIER VALADÉS PELAYO	
	DR. MOISES MONTIEL GONZÁLEZ	
	DRA. MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2021-05-04 12:03:21 | Firmante

IVugPdLQPofGm7O9edM8hOQ9LQej8QF/gJdG38jZC/uwDa+dobGiyIYkm71YIjdqg+VnmaZeMhu0M+CeEWhNwPZN8UYEurXrCYQ/XrQ7ziuOn8HQSDHTspflzDcADUJCEpCZm49UjiuUBwSlhWuqlqGCNs2P+N0XszkAjU6kxdSkVQFvcSaAZoKBJEmcNgBATEiquQTIrDyA/GjB7ToQbD9lQFuaqxsu5YoUlfwKdteVLxZWqKGsl+W0v24PPHSW936VYOVuUirmid0lkbn4l5pC+6lq4JTsFiVsUE7ZSvCyDGQC9lqP+oE+ZzYtGo3xfH2/6RKuRnUqHc/Zc81g==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



TZGxvj

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/BLdVALV01Q71FsQz9MZg2yJp3omsMGL4>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO | Fecha:2021-05-04 16:10:23 | Firmante

ES3Q8KoRegZ1n855lpejWEXurc+35YYklCnwxxCK7SZdDoYLReiOG65sUYAv4gXwQ2k4Ei86hUdVxFY60FSJFwJtDAol1OIKdtlpAqSAoi/j5ZftzwNSVa/TK3VvV7a5vyFaPzqL05I22Y3sjwlzA2t0KenczP8k6/5B3uEqzOvP6LnS6U90mS0NQAnI5JT30Ji9Pwj2mS0t6VwFch1jJmBlTtd95Q1HpZ4Je1JkSxk90yd5cWGeXYIlioBTfgruB4QSqyg6KNh+ESjPdKgVqKhd4hv9Xw1A5rjUE6qVsuWrLFXtFv8H0/dKRA9Oh86xT8HK7NKs5CQfmAHAqx0LRA==

MIRIAM NAVARRETE PROCOPIO | Fecha:2021-05-04 16:13:12 | Firmante

KttPopSoFm7xiZy/TqZxZ1vOAt6R978K8AhRj7q4VM0CnXGBAI21odvFi6MrHZNDJgXn8PiLm89Imwy913AeO9rWX94r9LKuiiPWUZUj+ksGRKgg9xK53sqYw6WZghxcdN6WyXi4yvJUEqf8ioa1oDeUyLemtnfScfOgUcnlrmq/abKzttfUCptjlfT87xYOiWJ3LU6BGBBeLhP670f0+MKZ5nsIN4+u2nVhBnr/IRP20z+PU97b9Hqj7LZQJRD7ZEI7v44VaaScAmAvuAeiU7K/+Ncr7CzmFlfdaXfhYPSffIM0uyb45LhTMrQ5rRaSTCrlv62+LrVt/SCKO8g==

VICTOR MANUEL VELAZQUEZ FLORES | Fecha:2021-05-04 16:27:51 | Firmante

BL0ok9pgFLG8l3UFINawYPustoV/eBmEs9fx73sZfAEnP9w+rP0+RQBZEUpaLVfittsZnfW723YXyIG4SYXBXVE812w6WLN8s40jtuSxH2iYzeqYYI43kTkkMxGI8BxvjixDyX1K8igUAVxQD0o3CSzkzGmGGW7QCQ/ud4Cdvil4Lxm5ZgJ1glwVyoKTPSLp2o++WUvNB01MlprO12ieTtYyifhuvh3npoVwdus2896nwmfXclhaZXNyhclUksM0XYbUJlun13YnNERz3M4ykG0YU7DPYJltzKliE+mYxZMK4NNmTqcMLW8l2sFynzAuPXdneTNUneQrWcCnHtQ==

MOISES MONTIEL GONZALEZ | Fecha:2021-05-10 11:00:51 | Firmante

NH0DCtpGRLNlyzs1vEM74cLwDKfjgHpFAyBqOysAlrEg1bCaQc83nq3WVg0JluA5QV6fAoh2pJOADBUBOaxRk9sL4utiiE+A+luRONuOFnUmqLu73h9FTWvUeK5ex/mcrwhuCRP+/c8iDBAi9zzwP9T3/8p0p9SeBLJO2C1WfXj1KbNmPKd4QmOa4DE7cVuLC6STcppt+5WPWUrgDL9sZoHnYhuA2aCJPVtzoALQ3BoBSqGkF7JjqLVnL3ovxP6Vd7QsSI7OW+Gf8zC6x4XOWIKAvdvGRHnReakzVrnLPLE0mDjKvLQnm8NAvi2gFRwXrqPyogPMQmsFXWeXJUYg==

LAURA IRENE MORALES GOMEZ | Fecha:2021-05-17 08:26:04 | Firmante

s3jDtPe5VQumJxSSMLICfrqE538tw02TIHaRW++z5oCsJcq+VNkwxgltMuodCFI8IMvi+Phhs4qTk41BpRQkz3ahVTAyvX3uSVkM6gTmyflpAZ1oxlCwPZ8Tj721DZTGRlxzZ9R1tnIGktbEpb5oWMWa+Oy5DMxUDeRYZbyYU6EbOu8jF/n5rRcanLxclGQym2qNcoo7pHMPgMrwPzCMFNUjQ9yXy90vsY93V0XtB94NselEzFHacQ4tIGaeA/Je/cSUOONsUdqVQlHS42ozeifVVvWlV+y32woLkYpUTjIDNHliBBX8wDp+w4PWkJKi5XSpEZVC7ewtN87MYBNg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



KtJaA7

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/rdxZKfusxWVtkzkr2wZGFWHTnoHr6htF>

