



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - SOLAR FOTOTÉRMICA

INSTRUMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR
ROTATIVO PARA EL ESTUDIO DE CICLOS TERMOQUÍMICOS,
PARA EL ESTUDIO DE ÓXIDOS METÁLICOS NO VOLÁTILES

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A:
JAVIER LICURGO PEDRAZA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. CARLOS ALBERTO PÉREZ RÁBAGO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM

MÉXICO, D.F. JUNIO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. ARANCIBIA BULNES CAMILO ALBERTO

Secretario: Dr. VILLAFÁN VIDALES HEIDI ISABEL

Vocal: Dr. PÉREZ RÁBAGO CARLOS ALBERTO

1^{er}. Suplente: Dr. ESTRADA GASCA CLAUDIO ALEJANDRO

2^{do}. Suplente: Dr. ALONSO ROMERO ELISA

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables, UNAM
Temixco Morelos

TUTOR DE TESIS

DR. CARLOS ALBERTO PÉREZ RÁBAGO

FIRMA

Resumen

El estudio de los procesos termoquímicos solares va de la mano del conocimiento de los sistemas de alta concentración solar, junto con el diseño de reactores químicos que permitan evaluar dichos procesos. En particular los procesos termoquímicos basados en ciclos de reducción-oxidación de óxidos metálicos, los cuales tienen aplicaciones tanto en la producción de hidrógeno, así como en almacenamiento termoquímico de energía. En el presente trabajo se presentan los resultados experimentales los cuales sirven para caracterizar un reactor rotativo denominado RR-HoSIER probado en las instalaciones del Horno Solar (HoSIER) en el IER-UNAM. El objetivo del presente trabajo consiste en caracterizar al RR-HoSIER y se presentan los resultados experimentales correspondientes a la caracterización térmica, tiempos de residencia y conversión química del reactor, con la finalidad de incursionar en el estudio de óxidos metálicos no volátiles..

De la caracterización térmica se reportan resultados experimentales en los cuales no se buscó obtener una conversión química. Para ello se diseñó un experimento con grafito, el cual se colocó al interior del RR-HoSIER en una atmósfera inerte. Las condiciones experimentales para éstas pruebas consistieron en irradiar la muestra a una potencia constante hasta alcanzar un estado estable. De las pruebas térmicas sin conversión química para el grafito se calcularon eficiencias térmicas de aproximadamente 18%. Cabe resaltar que las condiciones experimentales para estas pruebas sirvieron como base experimental para incursionar en la medición de temperatura en entorno de alta concentración solar por métodos indirectos, en este caso mediante termografía. Sin embargo el área de medición de temperaturas en ambientes de alta concentración solar es un campo de estudio en desarrollo y un análisis en extenso de éstas técnicas quedan fuera de los alcances del presente trabajo.

Dentro de la caracterización térmica del reactor se determinó la temperatura máxima alcanzada en el RR-HoSIER. En este caso para inferir dicha temperatura se llevó a cabo una prueba destructiva. La prueba consiste en colocar al interior del RR-HoSIER una muestra de tungsteno montado en una placa de grafito, éste último sirviendo como crisol. En presencia de una atmósfera inerte se irradió la muestra de tungsteno. Los resultados obtenidos fueron la fundición de tungsteno a una temperatura aproximada de 3680 K , sin llegar a fundir el grafito lo cual ocurre a una temperatura aproximada de 3800 K . Con los resultados obteni-

dos de dichas pruebas se infiere que las temperaturas máximas alcanzadas en el RR-HoSIER están en el rango de temperaturas de $3680 - 3680 K$.

La caracterización de tiempos de residencia o RTD consiste en determinar el comportamiento del flujo de gases al interior del RR-HoSIER. Se realizaron pruebas para verificar si dicho flujo del reactor se ajusta a un modelo ideal denominado flujo pistón. Se realizaron pruebas a temperatura ambiente ($27\text{ }^{\circ}C$) y a temperatura de operación del reactor ($800\text{ }^{\circ}C$) y de cada temperatura a dos flujos distintos de gas inerte 5 y 10 l/min . El parámetro $\frac{D}{uL} < 0.001$ es el que determina si el reactor se ajusta al modelo ideal de flujo pistón. Los resultados obtenidos de las pruebas revelan valores $\frac{D}{uL} = 0.08$ lo cual revela que el comportamiento del reactor queda fuera del modelo ideal de flujo pistón. El valores de tiempos de residencia de un reactor sirven parámetro del tipo de interacción fluido-sólido al interior de un reactor y por tal sirven para acoplarse a modelos de cinética de reacciones químicas. Para el caso del RR-HoSIER que no se ajusta al modelo ideal de flujo pistón complica realizar estudio de cinética de reacciones, por tal razón se proponen trabajos futuros para mejorar el desempeño RTD del reactor.

El RR-HoSIER fue diseñado para llevar acabo estudios de óxidos metálicos no volátiles, los cuales tienen aplicación en ambos campos tanto para producción de hidrógeno tanto para almacenamiento termoquímico. La caracterización química del RR-HoSIER que se presenta en este trabajo se enfoca en estudios de reducción-oxidación de óxido de cobre. Cabe mencionar que los estudios se enfocan más para aplicaciones de almacenamiento termoquímico que para producción de hidrógeno. Se realizaron pruebas comparativas de la operación del reactor en modo estático y en modo rotativo en una atmósfera inerte, obteniendo conversiones químicas de $X = 13\%$ y $X = 80\%$ respectivamente, quedando en claro que la operación en rotativo mejora la conversión química, además que ayuda a disminuir los problemas de fundición del material. También se lograron resultados satisfactorios de reducción de CuO en aire y se pudieron completar ciclos de reducción-oxidación también en presencia de aire.

Nomenclatura

| | |
|--------------------------------|---|
| α_a | Ángulo sólido del cono solar, para la tierra 4.7 mrad |
| $\alpha_\lambda(\lambda)$ | Absortividad hemisférica espectral |
| $\epsilon_\lambda(\lambda, T)$ | Emisividad espectral hemisférica |
| η_c | Eficiencia de absorción para un receptor ideal |
| $\frac{D}{uL}$ | Grupo adimensional que caracteriza la dispersión de un gas de arrastre. |
| λ | Longitud de onda |
| ν | Frecuencia |
| \bar{t} | Tiempo medio de residencia de un trazador en un recipiente. |
| ρ | Densidad de gas ideal |
| $\rho_\lambda(\lambda)$ | Reflectividad hemisférica espectral |
| σ | Constante de Stefan-Boltzmann $5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ |
| $\tau_\lambda(\lambda)$ | Transmitividad hemisférica espectral |
| A_a | Área de apertura del concentrador, m^2 |
| A_r | Área del receptor, m^2 |
| C | Razón de concentración, soles |
| c | Velocidad de la luz en el medio $c_0 = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ |
| C_1 | Primer constante de radiación, $C_1 = 3.742 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4/\text{m}^2$ |
| C_2 | Segunda constante de radiación, $C_2 = 1.439 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ |
| C_3 | Tercer constante de radiación, $C_3 = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ |
| C_{max} | Razón máxima de concentración para un concentrador tridimensional, soles |
| E_λ | Potencia espectral emisiva hemisférica, $\text{W/m}^2 \cdot \mu\text{m}$ |

| | |
|----------------------|--|
| E_b | Potencia emisiva de cuerpo negro |
| E_θ | Parámetro que representa la curva RTD, contra el modelo ideal de flujo pistón. |
| F_H | Factor de Horno |
| G | Radiación solar directa W/m^2 |
| $G_\lambda(\lambda)$ | Irradiación espectral, $W/m^2 \cdot \mu m$ |
| $I_{\lambda,e}$ | Intensidad de radiación, $W/m^2 \cdot sr \cdot \mu m$ |
| $J_\lambda(\lambda)$ | Radiosidad espectral, $W/m^2 \cdot \mu m$ |
| P_{con} | Potencia entregada por el concentrador HoSIER. |
| T_h | Temperatura en el receptor ideal de cavidad, K |
| T_{est} | Temperatura de estancamiento para un receptor ideal, K . |
| X_A | Conversión química para la especie A |

Contenido

| | |
|---|-----------|
| Resumen | II |
| Nomenclatura | III |
| Lista de Figuras | VII |
| Lista de Tablas | X |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Contexto energético mundial y el panorama energético nacional | 1 |
| 1.2. Recurso solar y tecnologías solares | 2 |
| 1.2.1. Sistemas de concentración solar | 4 |
| 1.2.2. Termodinámica en el uso de la energía solar concentrada | 8 |
| 1.3. Procesos de termoquímica solar | 11 |
| 1.3.1. Obtención de Hidrógeno y gas de síntesis | 12 |
| 1.3.2. Obtención de combustibles solares por descarbonización | 15 |
| 1.3.3. Almacenamiento termoquímico | 16 |
| 1.4. Reactores termoquímicos solares | 18 |
| 1.5. Motivación y justificación del estudio | 20 |
| 1.6. Objetivos | 21 |
| 2. Diseño experimental | 23 |
| 2.1. Descripción del Horno Solar HoSIER | 23 |
| 2.1.1. Descripción del HoSIER y sus instalaciones | 24 |
| 2.2. Reactor Rotativo (RR-HoSIER) para el estudio de ciclos termoquímicos . . . | 26 |
| 2.3. Cámara termográfica FLIR SC2500 | 31 |
| 2.4. Analizador de gases Oxymat 64 | 34 |
| 2.5. Arreglo experimental | 35 |
| 2.6. Cálculo de potencia y factor de horno (F_H) del HoSIER | 39 |
| 2.7. Potencia útil P_u al interior del RR-HoSIER | 40 |
| 3. Caracterización térmica del RR-HoSIER | 42 |
| 3.1. Radiación, conceptos fundamentales | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.1. Definiciones | 42 |
| 3.1.2. Radiación de cuerpo negro | 44 |
| 3.1.3. Distribución de Planck | 45 |
| 3.1.4. Emisión superficial | 46 |
| 3.1.5. Absorción, reflexión y transmisión | 47 |
| 3.2. Medición de temperatura en ambientes de alta concentración solar | 48 |
| 3.2.1. Medición de temperatura por contacto | 48 |
| 3.2.2. Medición de temperatura de no contacto | 49 |
| 3.3. Medición de temperatura al interior del RR-HoSIER | 51 |
| 3.3.1. Emisividad aparente en cavidades cilíndricas con <i>baffle</i> | 51 |
| 3.3.2. Experimento con grafito para la caracterización térmica del RR-HoSIER | 54 |
| 3.3.3. Resultados experimentales | 56 |
| 3.3.4. Máxima temperatura del RR-HoSIER | 63 |
| 3.4. Eficiencia térmica con grafito | 65 |
| 4. Caracterización RTD del RR-HoSIER | 66 |
| 4.1. Experimento <i>impulso</i> para determinar los tiempos de residencia, RTD | 67 |
| 4.2. Resultados experimentales | 69 |
| 5. Resultados experimentales con óxidos metálicos | 72 |
| 5.1. Resultados obtenidos para <i>CuO</i> | 73 |
| 5.1.1. Resultados en estático | 73 |
| 5.1.2. Resultados obtenidos para <i>CuO</i> en modo rotativo | 81 |
| 5.1.3. Pruebas para <i>CuO</i> en aire | 86 |
| 5.1.4. Eficiencia térmica con conversión química | 91 |
| 6. Conclusiones y recomendaciones | 92 |
| Conclusiones | 94 |
| Referencias y Bibliografía | 98 |

Lista de Figuras

| | | |
|-------|--|----|
| 1.1. | Reservas totales de energía. Fuente IEA 2011. | 3 |
| 1.2. | Tecnologías utilizadas para concentrar la energía solar, a) canal parabólico, b) Fresnel lineal c) torre central y c) disco parabólico. | 6 |
| 1.3. | Esquema de los elementos que componen un Horno Solar. | 8 |
| 1.4. | Temperatura de estancamiento T_{est} en función de la razón de concentración C para las distintas tecnologías CSP. | 10 |
| 1.5. | En a) Eficiencia de absorción de un receptor ideal y b) eficiencia de un sistema que combina la eficiencia de absorción y la eficiencia de Carnot. | 11 |
| 1.6. | Rutas de obtención de Hidrógeno y gas de síntesis, a partir de disociación de agua y/o descarbonización, (Anton & Steinfeld, 2010). | 13 |
| 1.7. | Ciclos de reducción oxidación de óxidos metálicos (Steinfeld & Weimer, 2010). | 14 |
| 1.8. | Proceso de descarbonización solar, a) por medio de descomposición térmica y b) reformado y gasificación solar (Anton & Steinfeld, 2010). | 15 |
| 1.9. | Principales métodos termoquímicos solares, potenciales en procesos industriales de alta temperatura, (Kodama, 2003). | 16 |
| 1.10. | Esquema utilizado para aplicaciones de almacenamiento termoquímico. | 17 |
| 2.1. | Instalaciones del Horno Solar HoSIER. | 24 |
| 2.2. | Pantalla principal del sistema de control del HoSIER. | 25 |
| 2.3. | Instalación y equipos de gases, a) Suministro de N , Ar , CH_4 y O_2 , b) Banco de mezclado de gases c) Equipos analizadores de gases. | 26 |
| 2.4. | Elementos del RR-HoSIER a) cuerpo y aislamiento b) Diafragma de alúmina y crisol. | 27 |
| 2.5. | Diafragma refrigerado del RR-HoSIER. | 28 |
| 2.6. | Esquema del RR-HoSIER. | 28 |
| 2.7. | Entrada de gases al reactor. | 29 |
| 2.8. | Sistema de medición de temperatura, Wi-Fi y ventana para mediciones piro-métricas. | 30 |
| 2.9. | Respuesta espectral de la cámara FLIR-SC2500. | 33 |
| 2.10. | Calibración del MM1 (1 %) del analizador de gases Oxymat 64. | 35 |
| 2.11. | Esquema experimental. | 36 |
| 2.12. | RR-HoSIER ya instalado y operando en la mesa de experimentos del HoSIER. | 39 |

| | |
|---|----|
| 2.13. Trazado de rayos para el RR-HoSIER. | 41 |
| 3.1. Espectro electromagnético de la radiación, (Incropera <i>et al.</i> , 2011). | 43 |
| 3.2. Radiosidad de una superficie. | 44 |
| 3.3. Potencia emisiva de cuerpo negro, (Incropera <i>et al.</i> , 2011). | 46 |
| 3.4. Superficies del RR-HoSIER expuestas a la radiación concentrada. | 51 |
| 3.5. Emisividad aparente de un cilindro, con un <i>baffle</i> a la apertura. | 52 |
| 3.6. Emisividad aparente para una cavidad cilíndrica con una relación de <i>baffle</i> $L/R = 4$, (Sparrow <i>et al.</i> , 1974). | 53 |
| 3.7. Emisividad total de algunos materiales comúnmente utilizados en ingeniería, (Incropera <i>et al.</i> , 2011). | 53 |
| 3.8. Disco de grafito utilizado para la caracterización de la apertura del RR-HoSIER. | 55 |
| 3.9. Montaje experimental con disco de grafito para la caracterización térmica del RR-HoSIER | 55 |
| 3.10. Imagen termográfica con el eje de coordenadas definido para el análisis. | 57 |
| 3.11. Imagen termográfica con los cuatro rangos de calibración de la cámara, a) 400 a 500 °C, b) de 500 a 600 °C, c) de 600 a 800 °C y d) de 800 a 1200 °C, al momento de la apertura del atenuador. | 58 |
| 3.12. Curvas de temperatura termográfica para los cuatro niveles de calibración de la cámara. | 59 |
| 3.13. Imágenes termográficas en la etapa de enfriamiento: a) nivel de calibración 4 (800 – 1200)°C, b) nivel de calibración 3 (800 – 600)°C, c) nivel de calibración 2 (500 – 600)°C y d) nivel de calibración 1 (400 – 500)°C. | 60 |
| 3.14. Curvas de temperatura obtenidas mediante lectura de termopar y por medición termográfica. | 61 |
| 3.15. Curvas de temperatura en el interior del reactor, segunda prueba. | 62 |
| 3.16. Tiempo de respuesta para el grafito $\tau = 120$ s. | 63 |
| 3.17. Experimento para determinar temperatura máxima del RR-HoSIER. | 64 |
| 3.18. Experimento para determinar temperatura máxima del RR-HoSIER. | 64 |
| 4.1. Curva E_{θ} | 69 |
| 4.2. Curva E_{θ} para pruebas a temperatura ambiente. | 70 |
| 4.3. Curva E_{θ} para pruebas a temperatura de trabajo. | 71 |
| 5.1. Probeta de alúmina con CuO y el reactivo CuO en polvo. | 74 |
| 5.2. Reducción de CuO en modo estático, en atmósfera inerte. | 75 |
| 5.3. Resultados de difracción de rayos X para el experimento uno. | 76 |
| 5.5. Imágenes CCD secuenciales durante el experimento mostrado en fig 5.4 en el cual resulta fundido el material del frente de la probeta. | 76 |
| 5.4. Prueba dos, reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de argón, se funde todo el material. | 77 |
| 5.6. Prueba tres, reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de argón, resultado fundición del material. | 78 |

| | |
|--|----|
| 5.7. Resultados de difracción de rayos X para el experimento tres, presencia de <i>Cu</i> metálico. | 79 |
| 5.8. Imágenes de las pruebas en modo estático: en a) la muestra lista dentro del RR-HoSIER, en b) la muestra unos momentos después de detener el experimento y en c) la muestra después del experimento, se puede observar fundición de cobre. | 79 |
| 5.9. Prueba cuatro, reducción de <i>CuO</i> en modo estático, en atmósfera de argón, sin fundición. | 80 |
| 5.10. Imágenes del reactor cargado previo al experimento y a poco tiempo de terminar. | 81 |
| 5.11. Prueba uno, reducción de <i>CuO</i> en modo rotativo, en atmósfera de argón, sin fundición. | 82 |
| 5.12. La figura muestra la comparativa visual del reactivo inicial <i>CuO</i> y el producto final <i>Cu₂O</i> | 82 |
| 5.13. Resultados de difracción de rayos X para el experimento uno en modo rotativo, se revela la presencia de <i>CuO</i> , que es reactivo sin reaccionar y de <i>Cu₂O</i> | 83 |
| 5.14. Segunda prueba, reducción de <i>CuO</i> en modo rotativo, en atmósfera de argón, sin fundición, se busca reproducir el primer experimento. | 84 |
| 5.15. Tercer prueba, reducción de <i>CuO</i> en modo rotativo, en atmósfera de argón. | 84 |
| 5.16. Prueba de reducción de <i>CuO</i> en modo estático, en atmósfera de aire. | 87 |
| 5.17. Resultados de difracción de rayos X para experimento en estático, en una atmósfera de aire, se revela la presencia de <i>CuO</i> , de <i>Cu₂O</i> | 88 |
| 5.18. Segunda prueba correspondiente a ciclado de <i>CuO</i> en modo rotativo, en atmósfera de aire. | 89 |
| 5.19. Tercer prueba correspondiente a ciclado de <i>CuO</i> en modo rotativo, en atmósfera de aire. | 90 |
| 5.20. Resultados de difracción de rayos X para experimento de ciclado en modo rotativo, en una atmósfera de aire, se revela la presencia de <i>CuO</i> , de <i>Cu₂O</i> | 90 |

Lista de Tablas

| | | |
|------|---|----|
| 1.1. | Datos del desempeño de algunas tecnologías CSP. | 7 |
| 1.2. | Clasificación de los reactores termoquímicos solares. | 19 |
| 1.3. | Reactores utilizados en termoquímica solar, tomada y adaptada de (Alonso & Romero, 2015). | 20 |
| 2.1. | Características de los materiales utilizados en la construcción del RR-HoSIER. | 31 |
| 2.2. | Datos técnicos de la cámara SC2500. | 32 |
| 2.3. | Filtros utilizables por la SC2500 según rango de temperatura de medición. | 32 |
| 2.4. | Asociación de archivos NUC de acuerdo al filtro de la cámara. | 34 |
| 2.5. | Calibración de rangos de temperatura, de acuerdo a NUC asociados. | 34 |
| 2.6. | Datos técnicos, óptimos del HoSIER ,tomada y adaptada de (Pérez-Enciso, 2015). | 39 |
| 2.7. | Porcentaje de flujo concentrado las superficies del interior del RR-HoSIER. | 41 |
| 3.1. | Principales sensores de temperatura por contacto, (Omega, 2015). | 49 |
| 3.2. | Tipos de tecnología de pirómetros, (Marzo Roza, 2012). | 50 |
| 4.1. | Tipos de reactores, (Levenspiel & Conesa, 2004). | 66 |
| 4.2. | Resultados para las pruebas RTD. | 70 |
| 5.1. | Conversión química obtenida para los ensayos en estático y rotativo para el <i>CuO</i> | 85 |

Capítulo 1

Introducción

Cada vez más se incrementa el uso de energías renovables en el mundo como fuentes primarias de energía; sin embargo, aún es clara la dependencia energética de los combustibles fósiles y por tanto son considerables las emisiones de CO_2 . En la actualidad las cuestiones de dominio y la utilización de la energía solar como fuente de energía complementaria se vuelven problemas cada vez más urgentes, este campo de conocimiento en energía solar demanda de nuevas ideas, desarrollo de tecnología e ingeniería para su aprovechamiento. En este capítulo se presenta el potencial energético que representa la energía solar y las principales tecnologías que se han desarrollado para aprovecharla como fuente de calor por medio de sistemas de concentración solar, así como el almacenamiento de energía a través de la producción de combustibles solares, o bien con procesos termoquímicos. El enfoque de este capítulo es presentar el concepto de Horno Solar como una herramienta idónea para el desarrollo de conocimiento y tecnología que permitan aprovechar el recurso solar. En particular nos enfocaremos en los procesos termoquímicos como un mecanismo de almacenamiento de energía solar térmica; de la mano de la termoquímica solar está el diseño de reactores, ya que éstos son los dispositivos que permiten el estudio de dichos procesos.

1.1. Contexto energético mundial y el panorama energético nacional

Dentro del panorama energético mundial, en el año 2012 hubo cambios significativos en la canasta de producción primaria de energía. Se observó un incremento en la producción de carbón y sus derivados, con 2.4 % respecto del año anterior. La producción mundial de energías renovables incrementó 3.3 %, la del petróleo 1.9 %, y la del gas natural 1.7 %, mientras que la energía nuclear disminuyó 4.7 % a raíz de los acontecimientos ocurridos en la planta de Fukushima Japón en el 2011. Sin embargo el uso de combustibles fósiles sigue totalizando el 81 % de la producción primaria de energía mundial (BNE, 2014), dichas emisiones producto del consumo de combustibles fósiles son componentes de los llamados gases de efecto inver-

nadero, los cuales absorben parte del espectro de radiación solar que incide en la tierra, y a lo cual se le puede asociar el incremento de temperatura en la tierra, calentamiento global y cambio climático.

Para el caso de México, el balance nacional de energía 2013, el cual considera datos estadísticos hasta el 30 de mayo del 2014, reporta por primera vez en México un índice de independencia energética de 1, lo que significa que la energía producida fue la misma que se puso a disposición en las diversas actividades de consumo nacional. Esto se debe principalmente a que durante el año 2013 la producción de energía primaria disminuyó 0.45 respecto del año 2012 y el consumo nacional aumentó. La declinación de la producción de petróleo es el principal elemento que define el comportamiento de la producción de energía nacional. Los hidrocarburos aportaron el 88.1 % a la producción, un 1.1 % menor que en el 2012. Mientras la producción de fuentes no fósiles de energía aumentó su participación pasando de 7.9 % a 8.4 %, (BNE, 2014).

Se espera que durante el presente siglo, el consumo del petróleo deje de ser una opción rentable para la generación de energía. Lo anterior debido al agotamiento de los propios yacimientos petroleros, y a un incremento de la demanda energética; esto último derivado del incremento en la población mundial, así como por el aumento de la actividad económica de los países en vías de desarrollo. Ante este panorama energético gana interés el uso de fuentes alternas y/o renovables de energía, con el beneficio de captura, almacenamiento y mitigación de emisiones de CO_2 .

Otro punto de interés referente a las energías renovables es el desarrollo de vectores energéticos, ejemplo de ello son los llamados combustibles solares, de los cuales se destaca el hidrógeno.

1.2. Recurso solar y tecnologías solares

Por lo anterior, la energía solar representa un importante potencial energético, es la fuente de energía renovable más abundante sobre la tierra y es comparable para satisfacer nuestras necesidades energéticas. De acuerdo a datos presentados por la (*Agencia Internacional de Energía, 2011*) en su publicación *solar energy perspectives 2011*, en total, el sol ofrece una cantidad considerable de energía: aproximadamente 885 millones de Terawatt-hora (*TWh*) llegan a la superficie de la tierra en un año, es decir es aproximadamente 6200 veces la energía comercial primaria consumida por la humanidad en el año 2008¹. En otras palabras, el sol puede proporcionar en una hora y veinticinco minutos la cantidad de energía equivalente al consumo del ser humano en un año. Mientras que las reservas probadas de combustibles fósiles representan 46 años (petróleo), 58 años (gas natural) y casi 150 años (carbón). La energía

¹El suministro de energía primaria mundial en el 2008 fue de 142 712 TWh, IEA

solar, de ser capturada y almacenada por completo, representaría 6 000 años de consumo total de energía (*Agencia Internacional de Energía, 2011*). En la fig. 1.1 se esquematizan dichas reservas, se puede ver que la energía solar supera a los combustibles fósiles estimados, incluso hace ver pequeñas otras fuentes derivadas de la energía solar como la fotosíntesis (biomasa), eólica e hidráulica. En el gráfico faltaría comparar la energía geotérmica, aunque representa un alto potencial energético, se presume que difícilmente alcanzaría la escala de la energía solar².

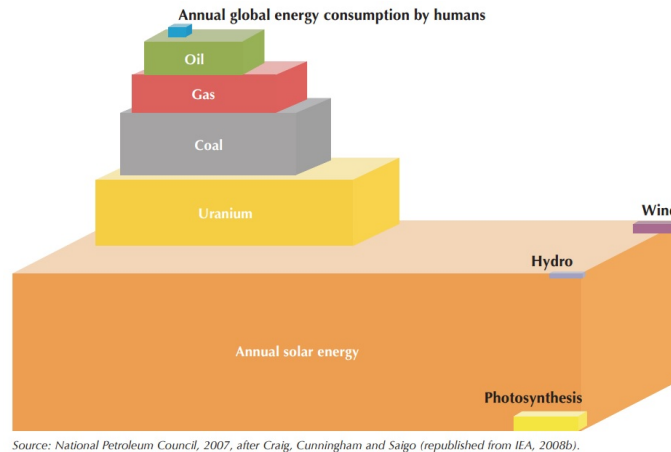


Fig. 1.1. Reservas totales de energía. Fuente IEA 2011.

La radiación solar que llega a la tierra puede ser aprovechada de diferentes maneras para satisfacer necesidades distintas. Por ejemplo el primer beneficio que tenemos es la luz solar, existen áreas en desarrollo denominados *iluminación de día*, la cual es una vía para reducir el consumo energético en edificios. La (*IEA*) en su publicación *solar energy perspectives 2011*, hace referencia a dos maneras de utilizar la energía del sol, la primera de ellas como calor y la segunda como foto-reacción.

La energía solar radiante vista como un flujo de ondas electromagnéticas es aprovechada en reacciones como la fotosíntesis para generar conducción de electrones en materiales semiconductores y con esto transformarla en electricidad. El recuso solar también se utiliza en desintoxicación de agua por medios fotocatalíticos. Las aplicaciones de la energía solar en forma de calor abarcan desde un uso residencial para calentamiento en instalaciones sanitarias y piscinas, desalinización de agua por evaporación, secado de algunos alimentos y cultivos. También se emplea para transformar el calor en energía mecánica y eléctrica y como fuente de calor en reacciones químicas con aplicaciones en la producción de combustibles solares, particularmente en producción de hidrógeno o gas de síntesis.

²www.iea.org/publications/freepublications/

1.2.1. Sistemas de concentración solar

Como se mencionó anteriormente, una forma de aprovechar la energía solar es como calor y para ello existen distintas tecnologías, cada una con su propio nicho de oportunidad. Las aplicaciones solares térmicas se caracterizan por diferentes requerimientos de temperatura; de manera muy general: calentamiento de agua para piscinas, uso sanitario y climatización de espacios ($27-60\text{ }^{\circ}\text{C}$); para cocción de alimentos ($90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$), calor para procesos industriales ($40-250\text{ }^{\circ}\text{C}$), refrigeración y aire acondicionado solar ($85-200\text{ }^{\circ}\text{C}$), generación termosolar de potencia eléctrica ($250-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), producción de combustibles como hidrógeno, gas de síntesis y en procesos termoquímicos ($500-2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) (CIE, 2010).

Las aplicaciones solares de alta temperatura demandan el uso de sistemas ópticos de concentración, de ahí que estas tecnologías son conocidas como sistemas de concentración solar de potencia o CSP por sus siglas en inglés (*Concentrating Solar Power*) y tienen por objetivo aumentar la densidad de flujo radiativo proveniente del sol para ser aprovechada por un receptor; muchas veces el receptor es un intercambiador de calor el cual transfiere la energía térmica a un fluido.

Dichos sistemas de concentración utilizan espejos o lentes junto con sistemas mecánicos de seguimiento del movimiento aparente del sol en la tierra. Cabe mencionar que mientras mayor sea el nivel de concentración de cierta tecnología, más preciso tiene que ser su seguimiento. Por otro lado, un seguimiento demasiado preciso en un concentrador que no lo requiere sólo encarece la tecnología. De manera general, los sistemas CSP pueden distinguirse por el arreglo de sus elementos ópticos concentradores. Pueden ser sistemas de foco lineal como en el caso del canal parabólico o sistemas Fresnel lineal o sistemas de foco puntual como los Dish-Stirling o las tecnologías de torre central (Pitz-Paal, 2014).

Canal parabólico. Las plantas de este tipo son diseñadas principalmente para la utilización de energía solar como fuente de energía primaria para producir electricidad, en verano pueden operar periodos de 10 a 12 horas y es de las tecnologías más maduras en el mercado. Esta tecnología consta de lámina reflectante que forma un canal con un perfil parabólico, de tal forma que la radiación solar se refleja sobre el foco lineal de dicha parábola. El receptor en este caso es un tubo por el cual circula un fluido térmico. Comúnmente estos sistemas tienen una orientación norte-sur con un seguimiento del sol de este a oeste para asegurar que el flujo de radiación reflejado enfoque continuamente sobre el receptor, el sistema de seguimiento mueve en conjunto el canal y el receptor³, ver fig. 1.2 a).

³www.solarpaces.org/images/pdfs/solar_trough

Fresnel lineal. Similares al canal parabólico, es una tecnología de foco lineal, el foco de estos dispositivos se encuentra en una estructura fija elevada, la cual es radiada por tiras de espejos largas y estrechas, cada una de ellas inclinada y curvada. Estos sistemas sólo requieren de seguimiento de un solo eje con el fin de concentrar la radiación solar sobre el tubo absorbedor. El seguimiento es simple ya que el movimiento relativo de todos los espejos es idéntico para el seguimiento, una vez colocados correctamente, las tiras de espejos son impulsadas por un motor, mientras el receptor permanece fijo⁴. Las plantas de tecnología Fresnel presentan un desempeño alrededor del 70 % respecto a la de canal parabólico, sin embargo, este menor rendimiento está sobre compensado por la menor inversión y menores costos de operación y mantenimiento del campo de colectores. Por supuesto, el sistema de canal tiene la ventaja de estar experimental y comercialmente validado (Haeberle *et al.* , 2002), ver fig. 1.2 b).

⁴www.solarpaces.org/images/pdfs/solarpaces_fresnel_9_2002.pdf

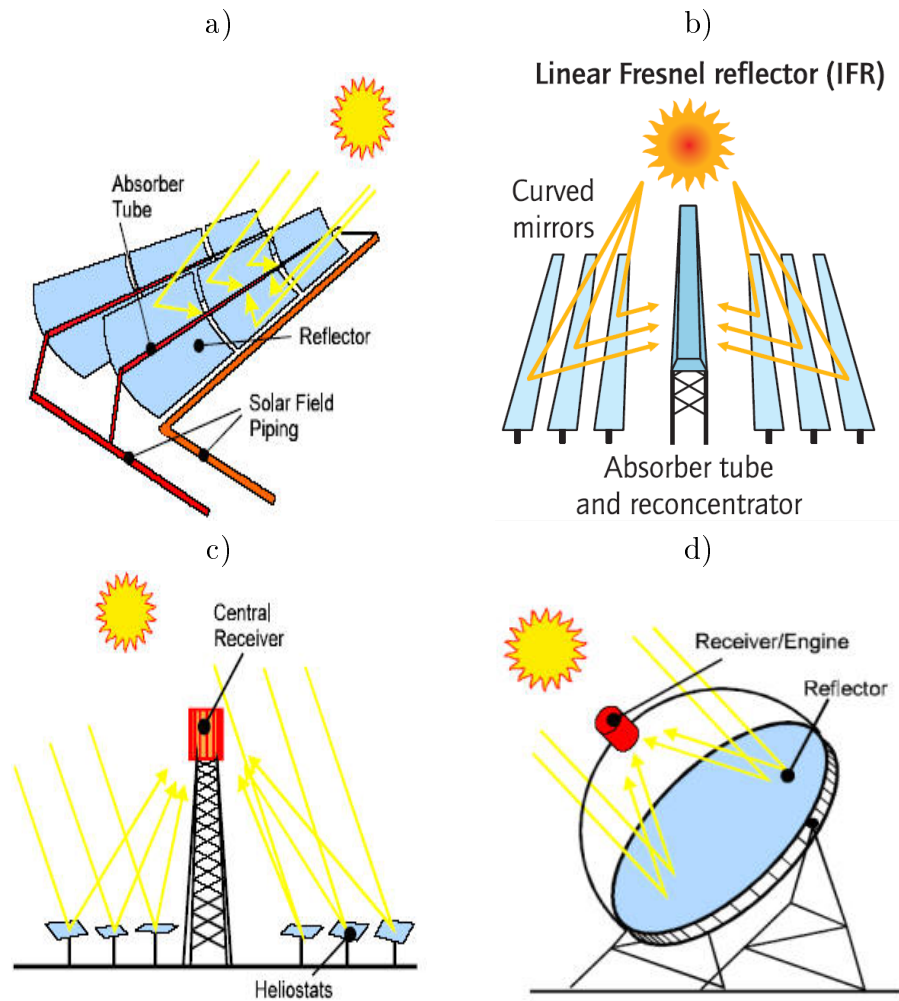


Fig. 1.2. Tecnologías utilizadas para concentrar la energía solar, a) canal parabólico, b) Fresnel lineal c) torre central y c) disco parabólico.

Torre central. El concepto se basa en la captación de energía sobre un receptor montado a lo alto de una torre, alrededor de la cual se ubican cientos o miles de espejos con seguimiento del sol llamados heliostatos, cuya función es reflejar la radiación solar sobre el receptor. En una torre cuyo fluido térmico son las sales fundidas, la sal líquida a ($290\text{ }^{\circ}\text{C}$) es bombeada desde un tanque de almacenamiento frío, a través del receptor donde se calienta a $565\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego a un tanque caliente para su almacenamiento. Cuando se necesita de alimentación de la planta, la sal caliente se bombea a un sistema generador de vapor el cual impulsa una turbina que a su vez produce energía eléctrica por medios convencionales. Estas plantas son las más usadas a escala comercial en aplicaciones en el rango de 30 a 400 MWe (Two, 1999), ver fig. 1.2 c).

Dish-Stirling. Consta de un disco hecho de material reflectante. La forma ideal del concentrador es un paraboloide de revolución, que sirve para reflejar la radiación solar hacia un receptor de tamaño reducido localizado en el foco, esta tecnología es denominada de foco puntual. Algunos concentradores aproximan su forma con múltiples espejos de forma esférica montados sobre una estructura; una innovación es el diseño de membranas estiradas en el que una membrana reflectante delgada se estira a través de un aro; una segunda membrana se utiliza para cerrar el espacio detrás y por último se genera un vacío parcial que crea en este una deformación de la membrana reflejante para adoptar la forma esférica. Estos sistemas requieren seguimiento solar en dos ejes y el tamaño del concentrador se determina por el motor (Semancck & Koval, 2007), ver fig. 1.2 d).

Hoy en día no se han desarrollado ciclos de potencia específicamente para los sistemas CSP, pero se han adaptado sistemas convencionales como lo son ciclos de turbina de vapor, turbinas de gas y motores Stirling. En la actualidad los ciclos de vapor son la opción más común en los proyectos comerciales. Son los adecuados para los niveles de potencia mayor que $10MW$ y temperaturas de hasta $600\text{ }^{\circ}C$ y pueden ser acoplados a sistemas Fresnel y a los de Torre Central. El motor Stirling se utiliza para pequeños niveles de potencia ($10\text{ }KW_{el}$). En la tabla 1.1 se resumen algunos parámetros técnicos de las diferentes tecnologías CSP, (Pitz-Paal, 2014).

Tabla 1.1. Datos del desempeño de algunas tecnologías CSP.

| | Capacidad/ MW_{el} | Concentración | Eficiencia Pico del Sistema | Eficiencia Anual del Sistema | Eficiencia Térmica del Ciclo | Terreno utilizado/ m^2 ($MW \cdot h \cdot a^{-1}$) |
|--------------------|-------------------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| Canal | 10-200 | 70-100 | 21 % | (10 – 16) % | (35 – 42) % | 6-11 |
| Fresnel | 10-200 | 25-100 | 20 % | (9 – 13) % | (30 – 42) % | 4-9 |
| Torre Central | 10-200 | 300-1000 | 23 % | (8 – 23) % | (30 – 45) % | 8-20 |
| Disco- Stirling | 0.01-0.4 | 1000-3000 | 29 % | (16 – 28) % | (30 – 40) % | 8-12 |

Horno Solar. El Horno Solar no es una tecnología comercial, solo se utiliza para fines de investigación, por tal razón ésta tecnología toma una posición especial en la utilización de la energía solar concentrada de foco puntual. Los Hornos Solares no están destinados a la conversión de la energía solar con el propósito de acumularla o transformarla en otro tipo de energía como lo son las tecnologías CSP antes mencionadas. Los Hornos Solares son utilizados para alcanzar alta temperatura, del orden de $3500\text{ }K$ (Trefilov *et al.* , 1999). El desarrollo e investigación tecnológica referentes a la concentración solar demandan un ambiente controlado y equipado para el desarrollo de nuevas tecnologías, en este contexto

el horno solar es la herramienta idónea en la investigación y desarrollo científico y tecnológico.

Un Horno Solar está compuesto por los siguientes elementos: un primer elemento óptico que es el helióstato, el cuál puede constar de uno o varios espejos o facetas planas y paralelas entre sí, cuenta con sistemas de control de seguimiento solar y su función es el direccionamiento de la radiación solar directa hacia una segunda etapa óptica que es el concentrador. El concentrador puede ser también facetado formado por espejos que concentran la radiación en un punto o zona focal. El tercer elemento es de tipo mecánico denominado atenuador, el cual está colocado entre las dos etapas ópticas y su función es controlar la radiación por medio de su apertura y cierre y en consecuencia controlar la potencia. En la zona focal se tiene una mesa de trabajo en la cual se colocan los montajes experimentales. En la fig. 1.3 se muestra un esquema de la configuración y disposición de los elementos de un Horno Solar.

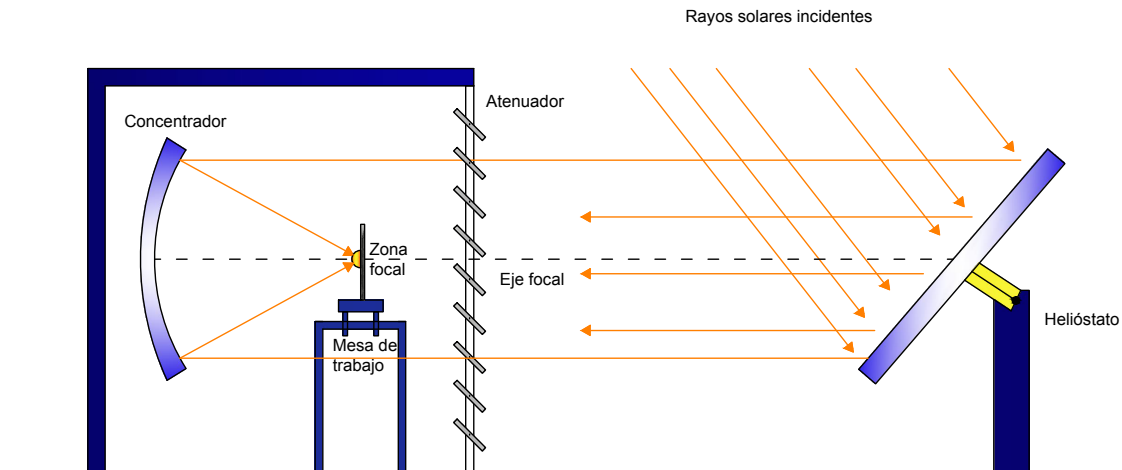


Fig. 1.3. Esquema de los elementos que componen un Horno Solar.

1.2.2. Termodinámica en el uso de la energía solar concentrada

Hasta este punto, se ha hablado de la alternativa energética que representa el sol como fuente de energía, también se han mencionado las tecnologías de concentración solar que se han desarrollado para aprovechar dicho recurso y transformarla a energía eléctrica. Sin embargo, hace falta tener una comparación cuantitativa respecto a dichas tecnologías, para ello se presenta un análisis termodinámico en el uso de la energía solar concentrada, en función de la temperatura máxima que se puede alcanzar con cada tecnología CSP.

La idea fundamental de concentrar la energía solar es incrementar el flujo de radiación solar sobre receptores diseñados para absorberla, para transformarla en calor. El Sol como fuente de calor tiene una temperatura en su fotosfera de aproximadamente 5800 K , con una temperatura en la tierra promedio de 300 K , con esos valores como fuentes de calor y como sumideros respectivamente, en principio por eficiencia de Carnot se tiene la capacidad de convertir el 95% de la energía solar en trabajo. Las distintas tecnologías para la concentración solar, ofrecen rangos de temperatura dependiendo su razón de concentración C que se define en la ec. 1.1, se suele asignar unidades de *soles* a dicha razón.

$$C = \frac{A_a}{A_r} \quad (1.1)$$

donde A_a es el área de apertura del concentrador y A_r es el área del receptor, por ejemplo, un colector plano tiene un valor $C = 1$, sin embargo para los sistemas de concentración los cuales tienen $C > 1$, existe un límite máximo termodinámico para poder concentrar la radiación solar en función del factor de configuración geométrica entre la fuente y el receptor. Con ello se puede definir para un concentrador tridimensional, el máximo de concentración como

$$C_{max} = \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\alpha_a}{2}\right)} \quad (1.2)$$

donde α_a es el ángulo sólido del cono solar, el cual para la tierra es de aproximadamente 4.7 mrad , para un concentrador ideal y un receptor de cuerpo negro dicho límite es de $C = 46767$ soles (Kalogirou, 2012) y (Pitz-paal, 2007).

En el caso de un receptor ideal de cuerpo negro, sin pérdidas de energía por conducción o convección, el cual emite toda la energía tan rápido como la recibe, alcanzará una temperatura máxima y se le denomina también temperatura de estancamiento. Dicha temperatura esta dada por la ecuación 1.3.

$$T_{est} = \left(\frac{GC}{\sigma}\right)^{1/4} \quad (1.3)$$

donde G es la radiación solar directa, (se acostumbra tomar un valor de 1000 W/m^2) y σ es la constante de Stefan-Boltzmann. En la fig. 1.4 se muestra una gráfica para el caso ideal de las distintas tecnologías CSP, incluyendo a los Hornos Solares, en el eje y se visualizan los valores de temperatura de estancamiento dependiendo su razón de concentración C .

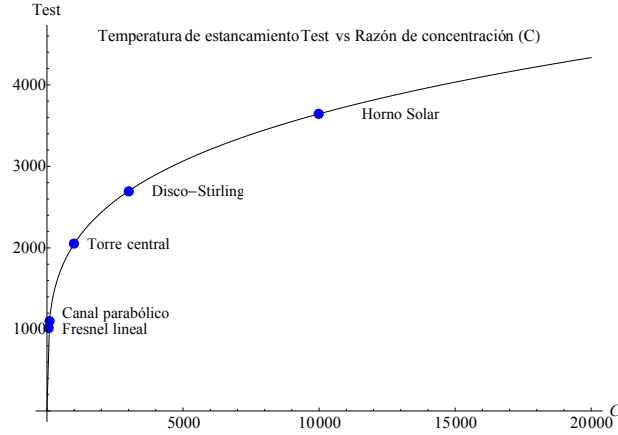


Fig. 1.4. Temperatura de estancamiento T_{est} en función de la razón de concentración C para las distintas tecnologías CSP.

Se define una eficiencia de absorción de energía de un receptor como la tasa neta a la que la energía está siendo absorbida en la cavidad dividida por la energía solar que incide en el área de captación del concentrador (Fletcher, 1984). Para el caso de un concentrador ideal perfecto y de receptor una cavidad de cuerpo negro ideal se define como

$$\eta_c = \frac{(IC - \sigma T_h^4)}{IC} \quad (1.4)$$

donde η_c es la eficiencia de absorción del receptor y T_h es la temperatura del receptor. Cuando un receptor alcanza su temperatura de estancamiento su eficiencia de absorción es igual a cero, (Fletcher, 1984).

Para un proceso que utiliza energía solar concentrada, se define la máxima eficiencia η_s de dicho sistema como el producto de la eficiencia de absorción por la eficiencia de Carnot, (Fletcher, 1984) y queda expresado por la siguiente ecuación

$$\eta_s = \frac{(IC - \sigma T_h^4)}{IC} \cdot \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_h}\right) \quad (1.5)$$

En la fig. 1.5, en a) se muestra la eficiencia de absorción η_c contra la temperatura para distintos valores de C . En b) se muestra la eficiencia de un sistema η_s producto de la eficiencia de absorción y la eficiencia de Carnot. A manera de ejemplo, si un Horno Solar tuviese un valor $C = 10000$, su temperatura de estancamiento sería $3600 K$, en la fig. 1.5 a) se puede ver que a ese valor $\eta_c = 0$, para hacer uso de la energía dicho sistema debe operar a una temperatura

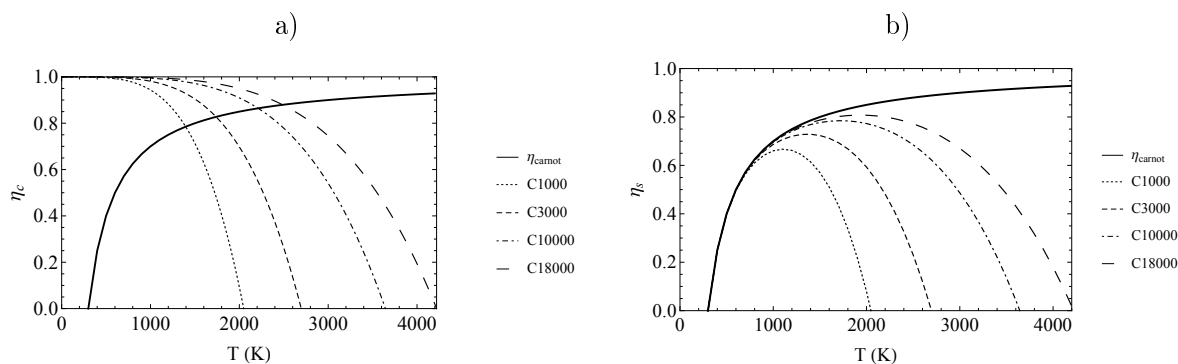


Fig. 1.5. En a) Eficiencia de absorción de un receptor ideal y b) eficiencia de un sistema que combina la eficiencia de absorción y la eficiencia de Carnot.

inferior, en fig. 1.5 b) se puede ver que dicha temperatura es alrededor de 1700 K para tener una $\eta_s \approx 0.8$.

Por lo anterior se puede concluir que un Horno Solar es una tecnología adecuada para ser aprovechada como fuente de calor de proceso para llevar a cabo reacciones química endotérmicas a 2000 K y obtener dicho producto de una manera más eficiente. El reto propuesto es investigar procesos y dispositivos que aprovechen la disponibilidad energética del Sol como fuente de calor a 5800 K . Poder suministrar este calor al interior de un reactor está limitado por la temperatura del Sol, la calidad de los sistemas de concentración, la resistencia de los materiales de los reactores y del ingenio en la construcción de los mismos.

1.3. Procesos de termoquímica solar

El potencial energético que representa la energía solar es muy importante, sin embargo se pueden mencionar algunos inconvenientes. Este recurso energético varía en cantidad y calidad dependiendo del lugar, esto debido a las condiciones geográficas y climatológicas, a la intermitencia del día y la noche y también varía en el tiempo a lo largo del día lo cual hace que su comportamiento sea impredecible e intermitente. Aparte de las tecnologías CSP, surgen nuevas líneas de investigación fundamentadas en el aprovechamiento de la energía solar térmica de concentración para llevar a cabo reacciones de termoquímica a alta temperatura. En este sentido, la termoquímica se postula como un método atractivo para abordar dos objetivos de especial interés en la energía solar: la producción de combustibles solares, principalmente hidrógeno y el almacenamiento termoquímico de energía. Ambos procesos aportan un fortalecimiento a las tecnologías CSP, dando solución a su principal inconveniente, la intermitencia.

El nivel de aceptación y viabilidad de las tecnologías solares, en buena parte se debe al componente de *Almacenamiento Térmico de Energía* ó *TES*, por sus siglas en inglés, el cual

se necesita para compensar la variabilidad del recurso solar y aumentar su capacidad de despacho en horarios en los que no se está produciendo la energía, lo cual representa una ventaja si se compara con la tecnología fotovoltaica o la eólica. En la actualidad existen tres tipos de TES y tienen aplicaciones en todas las tecnologías solares: almacenamiento por calor sensible, en el cual se busca incrementar la temperatura del medio sin tener un cambio de fase; almacenamiento térmico por calor latente, el cual involucra Materiales de Cambio de Fase ó PCM por sus siglas en inglés y el almacenamiento termoquímico, que es una manera indirecta de almacenar calor mediante un proceso fisicoquímico, ya sea por adsorción o absorción. El almacenamiento termoquímico ofrece una alta densidad de energía, de 5 a 10 veces mayor que el almacenamiento por calor sensible o latente. Durante la etapa de carga, se utiliza energía para disociar un reactivo químico y en una segunda etapa de descarga, se recupera el reactivo inicial junto con una entalpía de reacción la cual entrega calor (Pardo *et al.*, 2014) y (Tescari *et al.*, 2014).

A principio de la década de 1940, la comunidad Francesa de investigación en energía solar, que más tarde se centró en el Mont Louis y Odeillo, enfatizaron su trabajo en el uso de energía solar concentrada como fuente de calor. Los dos científicos responsables para dar comienzo a la construcción de Hornos Solares fueron Marc Foex y Felix Trombe, ambos químicos inorgánicos cuyos esfuerzos sentaron las bases para la relación entre la energía solar y la química. En 1958 Trombe y Foex presentaron sus trabajos dentro de los que se destacan estudios acerca de fusión de cerámicos en aire y en diferentes atmósferas y contenedores. Describen aparatos para fundir hierro, cavidades centrífugas horizontales; también cavidades en las que la sustancia se calienta sin necesidad de contacto con otros materiales. Describen la reducción de óxido de cromo y muchas otras reacciones que llevaron a los Hornos Solares para estudios fundamentales de cinética destacan la pureza de las condiciones bajo las cuales estas reacciones de alta temperatura pueden llevarse a cabo mediante la limpieza de la energía solar que puede ser introducida en el interior de un reactor. Por último determinan que la conversión termoquímica de la energía solar ofrece una vía eficiente para el almacenamiento y transporte de energía utilizando reacciones químicas reversibles, (Fletcher, 2001). En las siguientes secciones se explica con más detalle cada uno de estos procesos.

1.3.1. Obtención de Hidrógeno y gas de síntesis

El gas de síntesis es una mezcla que contiene H_2 y CO_2 en distintas proporciones, el cual se obtiene de manera comercial mediante el proceso Fischer Tropsch. Así el hidrógeno y el gas de síntesis son las materias primas básicas para producir combustibles líquidos sintéticos (SLFs). Cuando se emplea la energía solar para la producción de las materias primas para la síntesis de dichos combustibles se denominan combustibles solares. De estos combustibles además del hidrógeno solar, se pueden obtener hidrocarburos líquidos sintéticos y alcoholes producidos a partir de reacciones entre H_2 y CO . En esta perspectiva existen básicamente tres vías

para la producción de gas de síntesis mediante la energía solar: fotoquímica / fotobiológico, electroquímica y termoquímica, (Agrafiotis *et al.* , 2015). De las tres rutas mencionadas, el presente trabajo se centra en los procesos termoquímicos.

Se han desarrollado ciclos termoquímicos acoplados a tecnologías CSP para la disociación de H_2/CO_2 , basados en reacciones redox de óxidos metálicos para producir H_2 y CO . En la fig. 1.6 se muestra un esquema de las diferentes rutas que existen para la obtención de hidrógeno, a partir de tecnologías CSP, se muestran tres de los procesos solares termoquímicos más prometedores: disociación de H_2O , electrólisis y descarbonización. La materia prima de dichos procesos incluye desde: H_2O y CO_2 , carbón, biomasa y gas natural (NG).

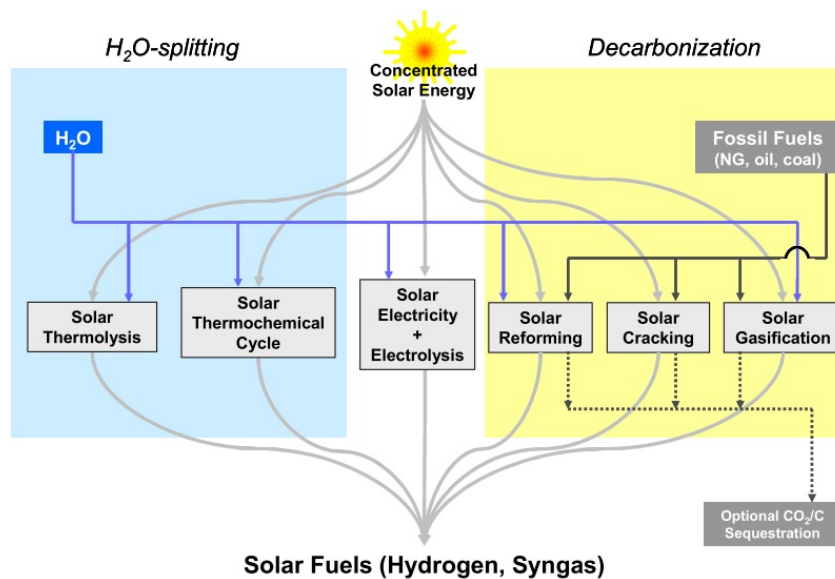


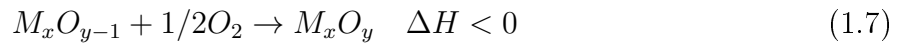
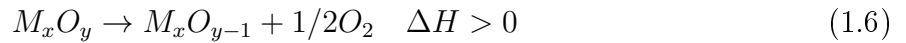
Fig. 1.6. Rutas de obtención de Hidrógeno y gas de síntesis, a partir de disociación de agua y/o descarbonización, (Anton & Steinfeld, 2010).

Electricidad Solar + electrólisis. Al centro de la fig. 1.6 se separa el proceso de electrólisis, la razón es porque este proceso no es propiamente termoquímico, sin embargo se incluye dicho proceso ya que se se puede llevar a cabo mediante la energía eléctrica generada de manera directa a partir de dispositivos fotovoltaicos, o por energía eléctrica producida por sistemas (CSP).

Termólisis solar. Así se le llama a la disociación de H_2O en H_2 y O_2 en una sola etapa, el problema es que se necesitan temperaturas por arriba de 2500 K para lograrlo (Steinfeld, 2005), además de lo complicado que es separar el oxígeno y el hidrógeno para evitar su recombinación, que daría lugar a una reacción fuertemente exotérmica, (Alonso, 2014). Se han considerado métodos para la disociación de agua en una sola etapa, desde el enfriamiento

súbito de la mezcla de hidrógeno y oxígeno, hasta el uso de membranas porosas que permiten filtrar las moléculas de la mezcla oxígeno-hidrógeno. Existen inconvenientes para la disociación de H_2O en una sola etapa, uno de ellos es que se producen mezclas explosivas peligrosas (Fletcher, 2001), lo cual conlleva a dicho proceso a la dificultad de tener materiales que soporten dichas temperaturas y condiciones experimentales.

Ciclos termoquímicos de disociación de agua. La ruta general de los sistemas redox para óxidos metálicos está dado por las siguientes ecuaciones:



donde M , representa al metal en cuestión. La ec. 1.6 aplica para el proceso de reducción y la ec. 1.7 corresponde al proceso de oxidación.

Referente a la disociación de agua, los ciclos termoquímicos permiten llevar el proceso en varias etapas y tienen la ventaja de reducir la temperatura máxima respecto a la disociación de agua en un solo paso, por debajo de 1000 K . Utilizan especies intermedias que se recuperan al final del ciclo como se puede ver en la fig. 1.7. Estos procesos están basados en reacciones redox sobre óxidos metálicos. Siguiendo el ejemplo de la fig. 1.7, se alimenta un reactor solar con un óxido metálico M_xO_y , en una primera etapa se separan M y $1/2O_2$ a una alta temperatura, en una segunda etapa se hace reaccionar el metal M con H_2O para separar el H_2 y recuperar el óxido metálico original, esto puede hacerse a una temperatura baja, la ventaja, el oxígeno y el hidrógeno se generan en etapas diferentes, por lo que se evitan problemas asociados a su separación como la recombinación, (Steinfeld *et al.*, 2001).

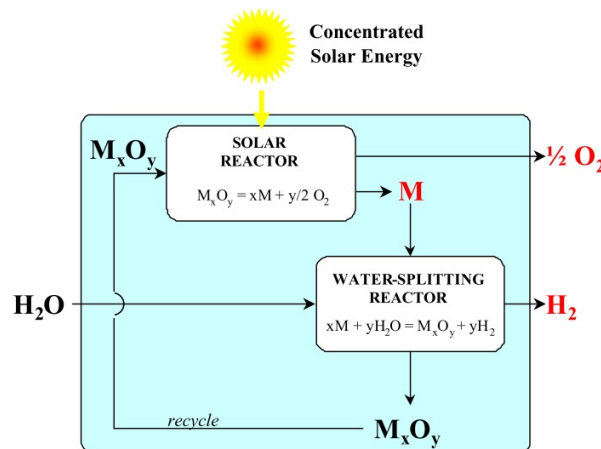


Fig. 1.7. Ciclos de reducción oxidación de óxidos metálicos (Steinfeld & Weimer, 2010).

1.3.2. Obtención de combustibles solares por descarbonización

La descarbonización solar de hidrocarburos o combustibles fósiles, incluye la descomposición térmica ver fig. 1.8 a) y la gasificación y reformado de dichas muestras, ver fig. 1.8 b).

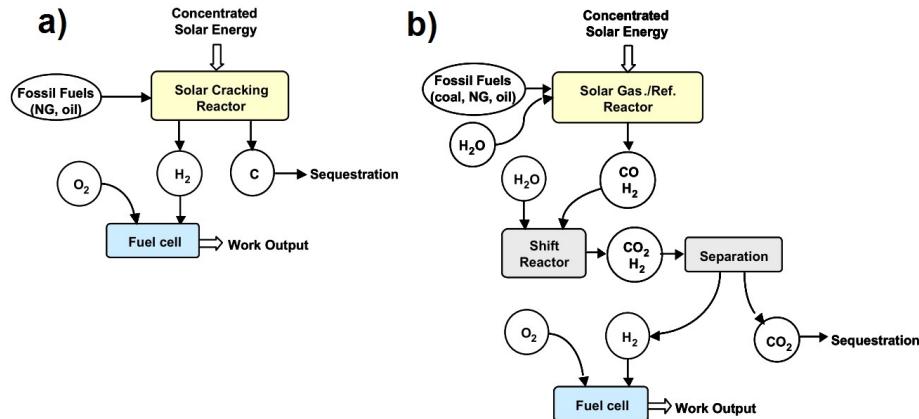


Fig. 1.8. Proceso de descarbonización solar, a) por medio de descomposición térmica y b) reformado y gasificación solar (Anton & Steinfeld, 2010).

Descomposición térmica. Este proceso se presenta en la fig. 1.8 en a), es la ruta de descomposición térmica de gas natural, y otros hidrocarburos, de la cual se obtiene principalmente hidrógeno y carbono. Otros compuestos se pueden formar también en función de la cinética de reacción y la presencia de impurezas en la materia prima. Los sólidos carbonosos o bien pueden ser secuestrados o se utilizan como materias primas. La mezcla de gases ricos en hidrógeno pueden procesarse adicionalmente a hidrógeno de alta pureza que no esté contaminado por óxidos de carbono y que puede ser utilizado en celdas de combustible sin inhibir el uso de electrodos hechos al platino.

Reformado solar. En el reformado se utiliza el gas natural, carbón u otros hidrocarburos ligeros, mientras que en la gasificación se emplea principalmente en carbón e hidrocarburos pesados como: coque de petróleo, carbón y desechos carbonosos, biomasa entre otros. En ambos casos se obtiene gas de síntesis, el cual puede someterse a una reacción en un reactor de desplazamiento adicionando H_2O para obtener más H_2 y CO_2 , del cuál este último puede ser capturado o secuestrado, ver fig. 1.8 b), .

El estudio de procesos termoquímicos y sistemas TCS, se encuentra aún en una fase muy temprana, en la cual la mayoría de los estudios se han realizado a escala de laboratorio. Considerable cantidad de tiempo, dinero y esfuerzo, son necesarios antes de probar sistemas comerciales. En la fig. 1.9 se muestra un gráfico que incluye algunos de los procesos termoquímicos mencionados anteriormente, junto con su escala de temperatura a la que ocurren dichos

procesos. Los rangos de temperatura abarcan desde 273 K hasta los 2500 K , es evidente el papel que desempeña la alta temperatura para dichos procesos.

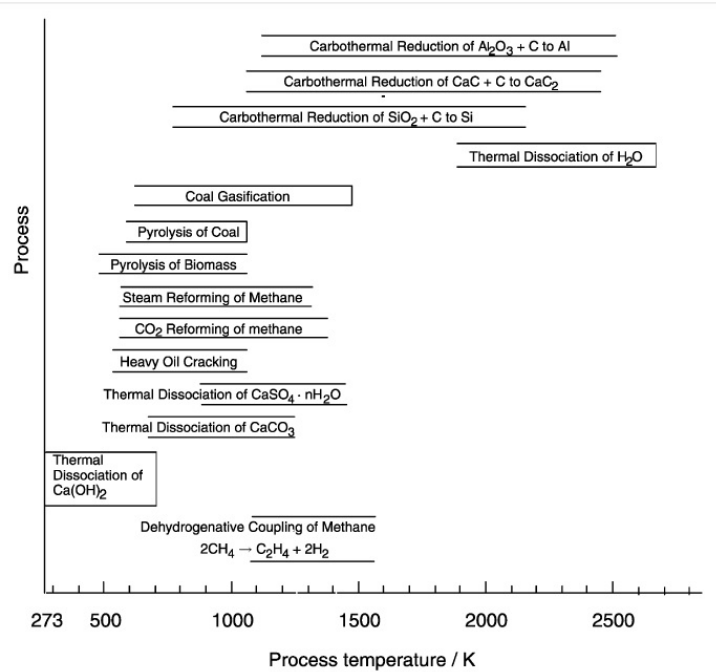


Fig. 1.9. Principales métodos termoquímicos solares, potenciales en procesos industriales de alta temperatura, (Kodama, 2003).

1.3.3. Almacenamiento termoquímico

La más reciente de las aplicaciones de los procesos termoquímicos es la utilización de almacenamiento de energía. En general este proceso se compone de tres etapas: carga, almacenamiento y descarga. En general el principio del almacenamiento termoquímico está dado por la siguiente ecuación



Siguiendo el proceso ilustrado en la fig. 1.10, la etapa de carga, es un proceso endotérmico, la energía térmica es utilizada para la disociación térmica del material C . En la etapa de almacenamiento de los productos A y B , se busca evitar las pérdidas de energía de los productos. La etapa de descarga recombina a los productos A y B obteniendo de esta manera una reacción exotérmica para recuperar nuevamente el material inicial C .

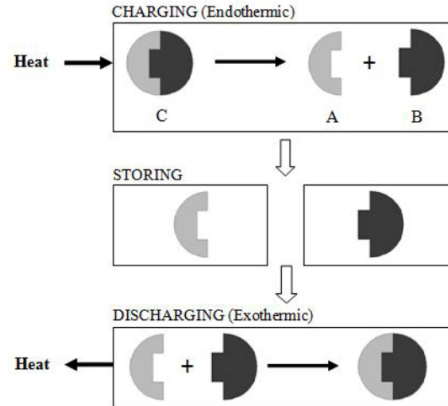


Fig. 1.10. Esquema utilizado para aplicaciones de almacenamiento termoquímico.

Algunas de las ventajas que se pueden mencionar en las tecnologías de almacenamiento termoquímico (TCS), de acuerdo a (Abedin & Rosen, 2011) son:

- Los productos formados en la etapa de carga se pueden almacenar por separado a una temperatura ambiente, después de enfriar a condiciones ambientales. Por lo tanto hay poca o ninguna pérdida de calor durante el almacenamiento.
- Como resultado de las pérdidas de calor bajas, los sistemas TES basados en TCS son especialmente adecuados para almacenamiento de energía a largo plazo, un ejemplo puede ser por temporadas.
- Los sistemas TCS tienen altas densidades de energía en relación con los PCM o por calor sensible, es decir el almacenamiento de energía termoquímico es más compacto, lo cual lo hace beneficioso cuando se tiene espacio limitado.

Como principal inconveniente, los sistemas TCs aún no son comerciales y por tal razón se requiere de investigación y desarrollo para comprender mejor, diseñar estas tecnologías y para resolver otros aspectos prácticos, en particular se requiere mejorar su eficiencia antes de tener una aplicación a gran escala.

1.4. Reactores termoquímicos solares

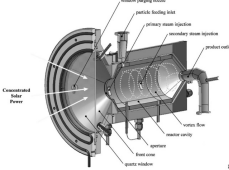
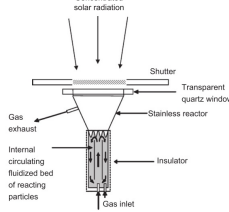
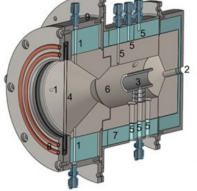
Se han mencionado los principales procesos termoquímicos utilizados para la obtención de combustibles solares y para almacenamiento termoquímico, en cada una de dichas aplicaciones se requiere de instalaciones y equipos adecuados para llevar a cabo estudios de dichos procesos. Respecto a las instalaciones se ha postulado el Horno Solar y respecto a los equipos utilizados se hace uso de reactores químicos solares, de estos últimos trata la presente sección.

Desde el punto de vista de operación los reactores son de dos tipos: **intermitente** o **por lotes** y **reactores de flujo continuo**, (Levenspiel & Conesa, 2004). Un reactor por lotes no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se está efectuando, es simplemente un recipiente en el que se mantienen las sustancias mientras reaccionan. Este reactor es relativamente sencillo, adaptable a experimentación a nivel laboratorio y utilizado en estudios de concentración y cinética en reacciones químicas. Los reactores de flujo continuo son de uso común en procesos industriales. Generalmente estos constan de un tanque con agitación que opera de manera continua, por tal razón a este tipo de reactores también se les conoce como *reactor de tanque con agitación continua* (CSTR) ó *reactor de retromezcla*, (Levenspiel & Conesa, 2004).

Los reactores solares son básicamente un caso especial de receptores en los sistemas de concentración solar. Por lo tanto, una clasificación preliminar de estos reactores corresponde a la de los receptores. De acuerdo a la manera en que integran el calor a la cámara de reacción, pueden ser de dos tipos: **Reactores directamente irradiados**; los cuales pueden ser abiertos al aire, o cerrados con una ventana transparente, dicha ventana permite el paso de la radiación solar concentrada y ésta incide directamente sobre los reactivos. Y los **reactores indirectamente irradiados**, estos instrumentos reciben la radiación solar concentrada en las paredes de la cámara de reacción y es por efecto de conducción y convección de calor desde las paredes a los reactivos que se llevan a cabo las reacciones químicas. (Alonso & Romero, 2015).

Las partículas pueden estar dispuestas con una configuración diferente en función de su tiempo de residencia requerido en el interior del reactor y la existencia de un fluido portador y su modo de contacto con las partículas. Estos parámetros afectan directamente al calor y transferencia de masa que se produce dentro de la zona de reacción. Una clasificación de reactores propuesta por (Villermaux, 1979), se basa en el modo en como se disponen las partículas de los reactivos en el interior de los reactores solares. Dicha clasificación distingue los siguientes tipos de reactores: de lecho por arrastre, lecho fluidizado y lecho empacado. En la tabla 1.2 se describen algunas de las principales características de los reactores de acuerdo a esta clasificación, se muestran imágenes de algunos de ellos.

Tabla 1.2. Clasificación de los reactores termoquímicos solares.

| Tipo de reactor | Características |
|--|---|
|  <p data-bbox="412 583 678 640">Por arrastre, (Z'Graggen <i>et al.</i>, 2007)</p> | <p data-bbox="716 415 1310 535">Una corriente de fluido ya sea efecto <i>ciclón</i> ó por <i>flujo de vórtice</i>, propicia el arrastre de las partículas de los reactivos en el interior del reactor. se tiene ventaja de alimentar fácilmente los reactivos y retirar los productos.</p> |
|  <p data-bbox="412 871 678 934">Lecho fluidizado, (Gokon <i>et al.</i>, 2008)</p> | <p data-bbox="716 714 1310 798">El reactor de lecho fluidizado, mejora el contacto sólido gas; tiene ventajas en reacciones químicas con baja cinética química.</p> |
|  <p data-bbox="412 1176 678 1239">Lecho empacado, (Alonso <i>et al.</i>, 2012)</p> | <p data-bbox="716 934 1310 1165">Se distinguen tres tipos: De tipo fijo, igual a uno por lotes; de tipo móvil suministra los reactivos por gravedad a una superficie de reacción, expuesta a la radiación solar concentrada, creando un lecho móvil. Por último los reactores rotativos, la muestra de reactivos se coloca en un crisol, el cual al rotar mantiene en movimiento los reactivos, con ello se busca incrementar la transferencia de calor y masa durante las reacciones químicas.</p> |

En la tabla 1.3, se muestra un listado de los diferentes reactores que han sido utilizados en diferentes procesos de termoquímica solar (Alonso & Romero, 2015) y han sido clasificados de acuerdo a la descripción antes mencionada por (Villermaux, 1979). En dicha tabla podemos observar que los reactores utilizados en la producción de gas de síntesis son los de tipo ciclón. Los otros tipos de reactores se han utilizado principalmente en el estudio de ciclos termoquímicos de óxidos metálicos. De la tabla también se puede observar que los reactores de tipo rotativo son los que en promedio tienen las mayores eficiencias de conversión química, comparados con los de tipo estático.

Cada uno de los procesos termoquímicos a ser estudiado demanda el desarrollo de un tipo diferente de reactor y a su vez el diseño de cada reactor se enfrenta a problemáticas distintas. Sin embargo los estudios en termoquímica solar van encaminados a objetivos en común de los cuales se pueden mencionar los siguientes: el diseño y optimización de reactores químicos, la caracterización de materiales en ambientes de alta temperatura y los estudios en la cinética de reacciones químicas.

Tabla 1.3. Reactores utilizados en termoquímica solar, tomada y adaptada de (Alonso & Romero, 2015).

| Nombre del reactor solar | Tipo | Reacción química | Probado en | Rango de potencia KW | Max. temp. alcanzada K | Eficiencia global máx. (%) (solar a química) | Max. eficiencia química (%) |
|--------------------------|------------|---|---|----------------------|------------------------|--|-----------------------------|
| - | Ciclón | Descomposición de calcitas | PSI horno solar | - | 1300 | 43 | - |
| SynMet | Ciclón | Producción de Zn y Syngas a partir de ZnO y CH ₄ | PSI horno solar | 5 | 1600 | - | 90 |
| SynPET5 | Ciclón | Vapor y gasificación de petcoke | PSI horno solar | 5 | 1800 | - | 87 |
| - | Ciclón | Disociación térmica de metano | Weizmann Institute horno solar | - | 1320 | - | 28.1 |
| - | Fluidizado | Descomposición calcitas | Odeillo, pequeño horno solar | 2 | 1573 | 14 | - |
| - | Fluidizado | Producción de Zn y Syngas de ZnO y CH ₄ | PSI solar furnace | - | 1373 | - | 43 |
| - | Fluidizado | CaO carbonatación/CaCO ₃ y calcinación para secuestro de CO ₂ atmosférico | PSI simulador solar | - | 1150 | - | - |
| - | Fluidizado | NiFe ₂ O ₄ /M – ZrO ₂ WS ciclos termoquímicos de gasificación | Nigat a University simulador solar | 2 | 1473 | - | 45 |
| TREMPER | Empacado | MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ y Fe ₃ O ₄ reducción | PSI horno solar | - | 2080 | - | 80 |
| - | Empacado | Mn ₃ O ₄ reducción | IMDEA simulador solar | 1 | 1673 | - | 60 |
| - | Empacado | Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ y CeO ₂ reducción | IMDEA simulador solar | 2 | 1723 | 47 | 100 |
| - | Empacado | ZnO reducción | PSI horno solar | - | 2100 | - | - |
| - | Empacado | CeO ₂ reducción | CNRS-PROMES horno solar | 2 | 2373 | - | - |
| - | Empacado | CeO ₂ basado H ₂ O – CO ₂ ciclos termoquímicos | PSI simulador solar | 2 | 1913 | - | 2 |
| - | Empacado | ZnO y SnO ₂ reducción | CNRS-PROMES horno solar | 1 | 1900 | - | 2 |
| - | Empacado | CeO ₂ y ferritas, reducción | Tokyo Institute of Technology simulador solar | - | 1623 | - | - |
| CR5 | Empacado | Ciclos termoquímicos de ferritas | SNL horno solar | 9 | 1697 | 20 | - |
| - | Empacado | Gasificación de materiales carbonosos | The White Sands Solar USA Army | 10 | - | - | 19-48 |
| GRAFSTRR | Móvil | ZnO reducción | PSI simulador solar de alto flujo | 10 | 1900 | - | - |
| - | Rotativo | Descomposición de calcitas | Pequeño horno solar Odeillo | 2 | 1773 | 30 | - |
| - | Rotativo | Descomposición de piedras calizas para producción de cal | PSI horno solar | 10 | 1423 | 20 | - |
| - | Rotativo | TES basado en óxidos de cobalto | DLR horno solar | - | 1173 | - | 70 |
| ROCA | Rotativo | ZnO reducción | PSI horno solar | 10 | 2000 | - | 35 |
| ZIRRUS | Rotativo | ZnO reducción | PSI horno solar | 10 | 1900 | - | 90 |
| - | Rotativo | ZnO reducción | | 2 | 1273 | - | 87 |

1.5. Motivación y justificación del estudio

El panorama energético actual y las perspectivas que se presentan al inicio de este capítulo, muestran que es vigente la dependencia energética de combustibles fósiles. Si a lo anterior le sumamos las emisiones de gases de efecto invernadero, nos hace evidente como las perspectivas energéticas apuntan a buscar fuentes alternas de energía, y no solo eso, también es necesario hacer un uso eficiente de los recursos energéticos.

Como se ha presentado a lo largo de éste capítulo, el interés en el uso de la energía solar se debe tanto al potencial energético importante que representa, así como su valor exergético para ser utilizado. Aunque existen tecnologías como las plantas CSP que aprovechan la energía solar para producir energía eléctrica, también existe la posibilidad de captar la energía solar, almacenarla y transportarla con el objetivo de utilizarla en cualquier momento. Para

ello la producción de combustibles solares, principalmente el hidrógeno y el almacenamiento termoquímico van encaminados en esa dirección.

El estudio de ciclos termoquímicos de óxidos metálicos aplicado en la producción de hidrógeno, comienza por una primera etapa, en la que se busca reducir el óxido metálico inicial en presencia de alta temperatura. Posteriormente, en una segunda etapa se suministra vapor de agua. Con ello se obtiene el hidrógeno y se recupera el óxido metálico inicial. Referente al ciclo termoquímico para almacenamiento de energía por óxidos metálicos, se busca conseguir ciclos en las etapas de reducción-oxidación. En la etapa de carga (reacción endotérmica) se reduce el óxido metálico en un ambiente de alta radiación concentrada y por tanto de alta temperatura. En la etapa siguiente de oxidación se busca recuperar el óxido metálico inicial, aprovechando de esta manera la energía liberada en ésta reacción exotérmica.

Como se a visto a lo largo del presente capítulo el estudio de ciclos termoquímicos basado en óxidos metálicos tiene aplicaciones tanto en la obtención de hidrógeno y combustibles solares, así como en almacenamiento termoquímico. Los ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos pueden ser clasificados como volátiles o no volátiles, en función de si las especies químicas reducidas que contienen metales permanecen en un estado condensado o no. Esto se debe a que la temperatura necesaria para la descomposición térmica es alta y a menudo superan la temperatura de ebullición de las especies reducidas.

Por tal razón se ha diseñado y construido un reactor rotativo denominado RR-HoSIER, el cual es objeto de estudio del presente trabajo, con el objetivo de incursionar en el estudio de óxidos metálicos no volátiles para aplicaciones de almacenamiento termoquímico.

1.6. Objetivos

El objetivo general es obtener una caracterización térmica y química del RR-HoSIER. Los alcances de la caracterización química del RR-HoSIER se enfoca en el proceso termoquímico de reducción-oxidación con óxidos metálicos no volátiles en un ambiente de alta concentración solar.

Los objetivos específicos son:

Instrumentación del RR-HoSIER para realizar experimentación, la cual comprende instalar y operar equipos especializados como lo son el analizador de gases y suministro de líneas de gases.

Pruebas de reducción y oxidación de óxidos metálicos.

Análisis de técnicas de medición de temperatura por métodos indirectos (termografía) y su comparativa con mediciones de contacto (termopares).

Identificar puntos de interés en el diseño del reactor, para su posterior rediseño y trabajo futuro.

El presente trabajo se organiza de la siguiente forma:

En el capítulo 1, se presenta la introducción al tema de estudio, se describe un panorama general del potencial energético solar y las principales tecnologías de concentración solar que aprovechan este recurso. Se presentan los principales ciclos termoquímicos involucrados en la producción de hidrógeno y la alternativa de almacenamiento energético por medios termoquímicos. Se hace una breve descripción de los principales reactores utilizados en procesos termoquímicos solares y al final se presenta la justificación y objetivos del presente trabajo.

En el capítulo 2, se hace una descripción de la instrumentación del reactor rotativo, y de las instalaciones utilizadas durante la experimentación. Se hace énfasis en la metodología experimental a seguir en la experimentación con el reactor.

En el capítulo 3 y 4, se desarrolla la caracterización del reactor a partir de datos experimentales, dicha caracterización incluye la parte térmica y el análisis de tiempos de residencia.

En el capítulo 5, se presentaran los resultados experimentales realizados con óxidos metálicos, los cuales incluyen reacciones de reducción, oxidación y ciclos alternados reducción-oxidación; dichas pruebas se plantean en presencia de una atmósfera inerte, y también en presencia de aire.

Por último se incluye el capítulo 6 dedicado a las conclusiones y recomendaciones obtenidas de la experiencia del trabajo, así como trabajos futuros.

Capítulo 2

Diseño experimental

A continuación se describen los principales componentes del HoSIER, donde se llevó a cabo la experimentación con el reactor. Posteriormente se hace una descripción del Reactor Rotativo, RR-HoSIER, sus parámetros de diseño y materiales de construcción. Por otra parte se presenta información acerca de la cámara termográfica FLIR SC2500 y del equipo analizador de gases Oxymat 64, los cuales son equipos fundamentales para llevar a cabo la experimentación. Por último, se concluye con una descripción de la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo.

2.1. Descripción del Horno Solar HoSIER

Con el objetivo de impulsar el desarrollo de tecnologías de concentración solar en México, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) aprobó el proyecto denominado Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (LACyQS). El Instituto de Energías Renovables de la UNAM en colaboración con otras instituciones entre ellas la Universidad de Sonora (UNISON) emprendieron el proyecto de construir y poner en operación una red de grupos de investigación que tiene como propósito de avanzar en el desarrollo de las tecnologías de concentración y química solar en México así como la formación de recurso humano de alto nivel en el área, con ello se proyecta sentar bases para una industria mexicana en el ramo. A la fecha se tienen en operación cuatro instalaciones de sistemas solares¹.

- Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HoSIER). Es un concentrador solar y dentro de sus aplicaciones destaca la investigación básica y aplicada en el estudio de procesos de alta temperatura, estudio de propiedades termofísicas de materiales, degradación y estrés térmico de materiales a alta temperatura, desarrollo de componentes tecnológicos para la generación termosolar de potencia eléctrica y para la investigación en la producción de combustibles solares, etc.

¹<http://www.concentracionsolar.org.mx/instalaciones>

- Campo Experimental de Torre Central (CEToC). Este sistema permite la evaluación de heliostatos y receptores térmicos utilizados en plantas solares de generación de potencia eléctrica de torre central.
- Planta Solar para el Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales (PSTFRA). Su objetivo es contribuir a la implementación de una tecnología ambientalmente favorable en el tratamiento de aguas residuales por medio de la fotocatalisis heterogénea.
- Laboratorio de pruebas experimentales para sistemas fotovoltaicos con concentración (LaSiFoV). El objetivo consiste en la caracterización óptica, térmica y eléctrica de sistemas fotovoltaicos de concentración, en condiciones de radiación concentrada controladas y reguladas.

2.1.1. Descripción del HoSIER y sus instalaciones

El diseño del HoSIER fue concebido para entregar una potencia de 30 kW ; el tamaño de los componentes del HoSIER contemplan un concentrador de 38.5 m^2 y un heliostato plano de 81 m^2 . Con las dimensiones anteriores se espera que se ilumine completamente el concentrador durante un número suficiente de horas, 4 horas al menos en el solsticio de verano y 8 horas en el solsticio de invierno, esta última estación del año es la mejor para realizar experimentación Riveros Rosas (2008). Tiene una configuración óptica que es *en eje*, es decir con el foco en el mismo eje que une el centro del heliostato con el vértice del concentrador, esta configuración óptica tiene el principal inconveniente de sufrir pérdidas por sombreado, sin embargo reducen los efectos de aberración fuera del eje, el punto focal del concentrador se encuentra a 3.68 m sobre el eje óptico. (Riveros-Rosas *et al.* , 2010).



Fig. 2.1. Instalaciones del Horno Solar HoSIER.

Una descripción general de los componentes que integran al HoSIER es la siguiente: Un heliostato denominado H81 dispuesto en un arreglo de 6 filas y 5 columnas, es decir 30 espejos rectangulares de segunda superficie. Estos espejos son planos y están alineados para tener los

$81m^2$ en un solo plano, cuenta con seguimiento al sol en acimut y elevación con un elemento de retro-alimentación en el sistema de control por medio de una mirilla (Pérez-Enciso *et al.*, 2015). El concentrador está compuesto por 409 facetas de 20 cm de apotema, forma hexagonal, superficie esférica y de primera superficie. Las facetas se agrupan en 5 diferentes grupos de ópticas para corregir errores ópticos pero orientadas para que cada espejo refleje sobre un punto focal común y están distribuidas en un arreglo de panal y montadas en una estructura esférica. El atenuador consta de 45 persianas de lámina de acero inoxidable tensadas verticalmente en un marco de 6.29×6.7 m, el control de las persianas les permite girar simultáneamente sobre un eje, de esta manera se controla la potencia del HoSIER desde 0% a 100%, (en la fig. 2.1 se ilustran las instalaciones del HoSIER). La mesa de trabajo tiene movimiento en 3 ejes X, Y y Z con precisión de décimas de milímetro y es capaz de soportar una carga alrededor de 250 Kg.

Además de los elementos que componen un Horno Solar, las instalaciones del HoSIER integran un conjunto de sistemas y elementos utilizables durante la experimentación. El sistema de control consta de un espacio equipado con ordenadores y monitores desde el cual se ejecuta la plataforma de control SCADA, (ver fig. 2.2) la cual permite manipular cada elemento del HoSIER y los diferentes sistemas. Los elementos controlados desde dicha plataforma son el atenuador, la mesa de trabajo y heliostato, también se controlan el sistema de adquisición de datos experimentales y el sistema de refrigeración, el cual está equipado con bombas centrifugas, válvulas de paso, electroválvulas reguladoras de caudal, flujómetros y depósitos que abastecen y reciben el fluido refrigerante durante la experimentación. Por otra parte desde el SCADA se puede tener acceso al monitoreo de los experimentos a través de cámaras CCD.



Fig. 2.2. Pantalla principal del sistema de control del HoSIER.

En el HoSIER se cuenta con una cámara termográfica, la cual es un instrumento importante para mediciones de temperatura por métodos indirectos en los receptores instalados en la

mesa de trabajo. Se cuenta con un sistema de suministro de gases con cilindros de oxígeno, argón, nitrógeno, metano y aire sintético. Los gases desembocan a un banco de mezclado, el cual como su nombre lo indica permite regular los flujos de dichos gases y obtener un mezclado según las necesidades experimentales. Por otra parte se cuenta con tres equipos especializados para el análisis de gases, el primero de ellos, el **Ultramat** el cual se emplea para medir CO , CO_2 , O_2 y CH_4 ; el segundo es el **Oxymat 64** el cual mide la cantidad de oxígeno y por último el **Calomat** el cual se utiliza para medir Hidrógeno a partir de mezclas binarias (hidrógeno y algún gas inerte). En la fig. 2.3 a) se muestra una fotografía de los tanques de gases, ubicados en la parte posterior del HoSIER, en fig. 2.3 b) se muestra el banco de mezclado equipado con válvulas de presión y flujómetros automatizados para cada gas, se puede tener control en décimas de LN/min (flujo normal por minuto), y en fig. 2.3 c) se muestran el conjunto de equipos analizadores de gases, de arriba hacia abajo, Ultramat, Oxymat y Calomat.

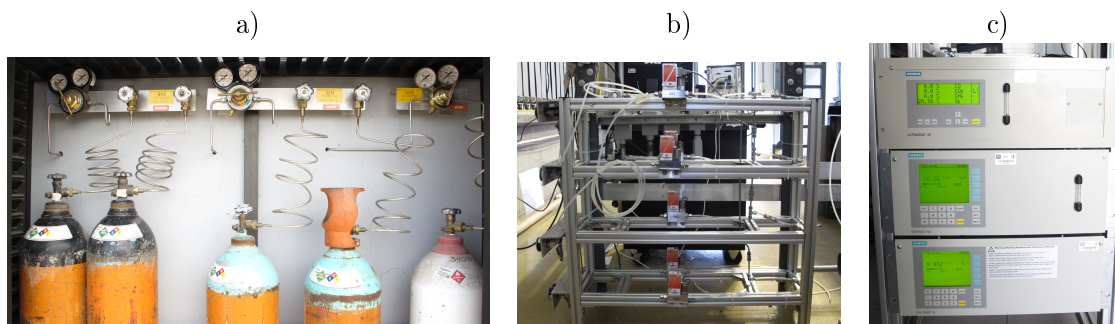


Fig. 2.3. Instalación y equipos de gases, a) Suministro de N , Ar , CH_4 y O_2 , b) Banco de mezclado de gases c) Equipos analizadores de gases.

2.2. Reactor Rotativo (RR-HoSIER) para el estudio de ciclos termoquímicos

El propósito de un dispositivo como el reactor rotativo (RR-HoSIER) es realizar estudios de procesos termoquímicos, principalmente de óxidos metálicos no volátiles, en presencia de radiación solar altamente concentrada. Con el diseño rotativo se espera obtener mejores resultados en la conversión química de los reactivos.

El diseño del Reactor Rotativo del HoSIER consiste en hacer girar el recipiente donde se alojan las especies químicas, en este caso los óxidos metálicos, y sea este mismo recipiente el único elemento del reactor que reciba flujo de radiación concentrada. Al girar el recipiente (crisol), las partículas se encuentran volcando constantemente unas contra otras manteniendo las partículas expuestas a la radiación concentrada, con lo cual se busca favorecer la liberación

de oxígeno al momento de alcanzar la temperatura de reducción. Tanto el cuerpo del reactor, la ventana y tapa del reactor se fijan a la estructura de la mesa de ensayos y se hace girar únicamente el pequeño crisol que confina las partículas y que a su vez es soportado por un eje giratorio formado por un tubo. A continuación se mencionan los principales elementos del RR-HoSIER, junto con sus parámetros de diseño.

Los principales elementos que componen al RR-HoSIER son un diafragma refrigerado, una ventana transparente de cuarzo o borosilicato, el cuerpo del reactor que aloja un segundo diafragma cerámico sin refrigeración con ángulo de aceptación mayor al de incidencia del concentrador, un crisol en el cual se soportan los reactivos químicos; dicho crisol a su vez es soportado por una base cerámica aislante ambos colocados en una base metálica que forma parte del eje de giro del reactor. El RR-HoSIER cuenta con vías de suministro de gases en la parte frontal del reactor y de refrigeración para el diafragma y para los rodamientos del eje de giro, la salida de gases es a lo largo del eje de giro.

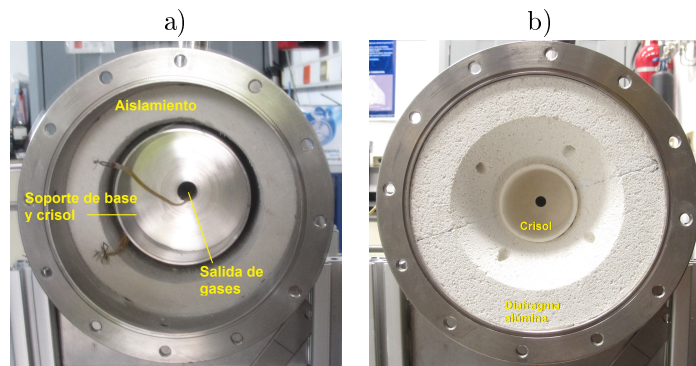


Fig. 2.4. Elementos del RR-HoSIER a) cuerpo y aislamiento b) Diafragma de alúmina y crisol.

A continuación se enlistan los parámetros de diseño del RR-HoSIER:

- Potencia concentrada del HoSIER, regulada hasta 10 Kwt.
- Radiación pico de 1500 soles.
- Temperatura deseada en el interior del reactor de hasta 1600 °C
- Ángulo de apertura de la ventana del reactor de 46°
- Presión en el interior del reactor por encima de la atmosférica.
- Flujo de gas de arrastre mayor a 9 l/min

Apertura del RR-HoSIER. La apertura del reactor consta de dos diafragmas concéntricos, el primero es externo y es refrigerado por agua, el segundo se encuentra en el interior del reactor, el cual está hecho de material refractario aislante resistente a temperaturas hasta

1650 °C. El diafragma refrigerado tiene por objetivo proteger a la ventana de gradientes térmicos que puedan fracturarla, ver fig. 2.5.

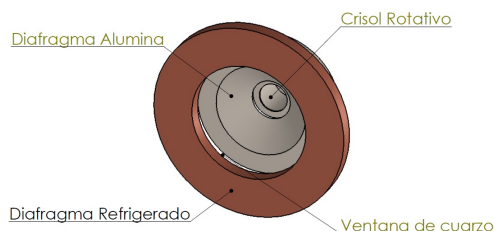


Fig. 2.5. Diafragma refrigerado del RR-HoSIER.

El crisol por su propia geometría tiene un efecto de cavidad con lo cual se incrementa la emisividad aparente y por tanto su absorptividad, el diseño contempla colocar en el interior de la ventana frontal un diafragma cerámico que permite la entrada de la radiación al interior del crisol con un ángulo mayor al de aceptación del HoSIER (46°). La apertura es de 80 mm de diámetro para garantizar que más del 95 % de la radiación concentrada por el HoSIER entre a través de ésta. Por último, por este elemento del reactor cruzan las vías de suministro de gases. En la fig. 2.6 se muestra un esquema que ilustra los elementos del reactor que se han descrito. Al final de ésta sección se muestra la Tabla 2.1 donde se presentan las características de los materiales utilizados en la construcción del reactor.

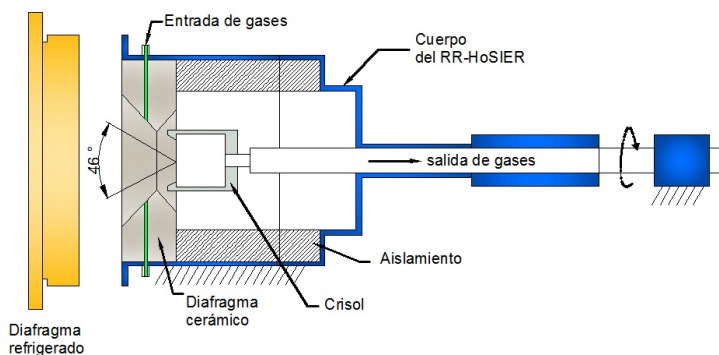


Fig. 2.6. Esquema del RR-HoSIER.

Inyección de gases al interior del reactor. El RR-HoSIER cuenta con conexiones de suministro de gases inertes hacia su interior, esto para mantener la cavidad del reactor libre de oxígeno y estudiar reacciones termoquímicas de reducción en una atmósfera inerte. También se puede suministrar aire sintético o comprimido para estudiar procesos de oxidación, o ciclos alternados de reducción-oxidación. Por último se puede introducir una mezcla de gas inerte y vapor de agua para producir oxidación controlada con liberación de hidrógeno. Un objetivo secundario del suministro de gases, es mantener a la ventana libre de residuos o impurezas producto de los procesos termoquímicos, ya que éstas partículas pudieran favorecer

gradientes térmicos en la ventana que produjeran su ruptura. Lo anterior sirvió como criterio para definir que la entrada de gases al reactor sea por la parte frontal buscando que el flujo avance longitudinalmente a través de la cavidad (crisol) sirviendo éste gas de arrastre para la extracción del oxígeno liberado como producto de las reacciones termoquímicas, para ello se requirió que la salida de gases fuera por la parte posterior del reactor.

Para el suministro de gases al interior del reactor se propuso distribuir cuatro entradas de gas equidistantes a 90° , de esta manera el gas entra en una misma proporción a las cuatro entradas al frente del reactor, posteriormente fluye el gas a través del crisol hasta salir a través de una unión estanca rotativa a lo largo de un tubo que hace las veces de eje de giro y soporte de crisol. En la fig. 2.7 se muestran las vías de acceso de los gases al reactor manteniendo simetría en los conductos, para garantizar una entrada uniforme por las cuatro entradas.

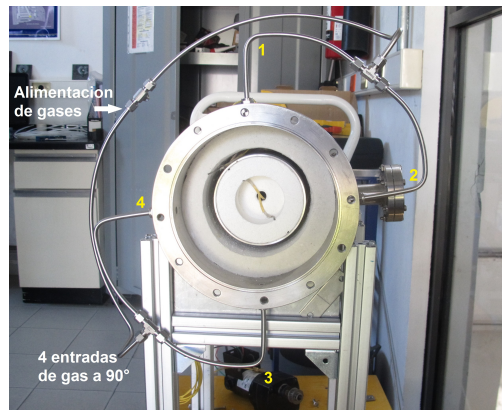


Fig. 2.7. Entrada de gases al reactor.

Medición de temperatura al interior del RR-HoSIER. La medición de temperaturas al interior del reactor rotativo representa una dificultad técnica importante, debido a que el crisol, que es el punto de interés, se encuentra en movimiento durante la operación del reactor. Es relevante hacer mediciones térmicas por métodos directos, con termopares y/o por métodos indirectos, con cámara termográfica o pirómetro, para poder comparar ambas opciones y obtener resultados más fiables.

El problema de las mediciones por medio de termopares radica en la naturaleza rotativa del reactor, es decir conectar cables (termopares) implica resolver el problema de que estos se enreden. Para solucionarlo, se propuso hacer la adquisición de estas mediciones de forma inalámbrica con conexión Wi-Fi. Para ello se optó por acoplar un sistema de adquisición de datos inalámbrico ó DAQ al eje de rotación, para que dicho adquisidor gire en conjunto con las partes móviles del reactor evitando así el problema de enredo. Con éste sistema se pueden colocar los termopares que llegan al crisol a través del tubo de salida de gases, lo cual permite

tener cuatro termopares como máximo para evitar obstruir la salida de los gases del reactor, ver fig. 2.8.

Por otra parte, las mediciones de no contacto se pueden hacer colocando una cámara termográfica frente a la ventana de cuarzo del reactor. Sin embargo el diseño también contempla una segunda vía de acceso, la cual consta de una mirilla de cuarzo lateral que funciona como ventana al interior del reactor. Dicha mirilla permite enfocar al crisol con un pirómetro con lo cual se mediría la temperatura de las paredes externas del crisol, considerando que el material del crisol es de una alta difusividad térmica, se espera que la temperatura externa del crisol sea muy similar a las partículas.

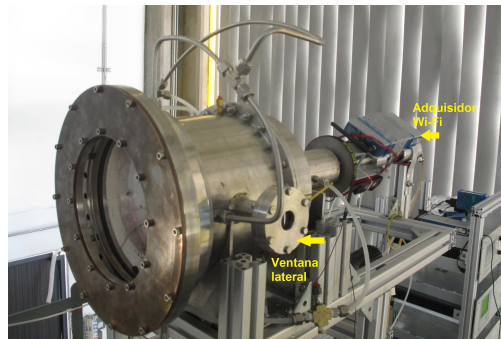


Fig. 2.8. Sistema de medición de temperatura, Wi-Fi y ventana para mediciones pirométricas.

Como información complementaria a la descripción del RR-HoSIER se presenta la tabla 2.1, la cual contiene información relacionada a cada componente del reactor con las propiedades de los materiales utilizados. En la fig. 2.6 se pueden apreciar los elementos que componen al RR-HoSIER los cuales están descritos en la siguiente tabla.

Tabla 2.1. Características de los materiales utilizados en la construcción del RR-HoSIER.

| Material | Máxima Temperatura de operación | Componente del RR-HoSIER | Propiedades | | |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------|-----------|
| | | | | | |
| Alúmina 99.8% (Al2O3) | 1600 °C | Diafragma del crisol | Porosidad | 0 | % |
| | | | Densidad | 3.9 | g/cm^3 |
| | | Crisol | Conductividad térmica | 35.6 | W/mK |
| Ladrillo refractario PROMATON 1650 | 1650 °C | Soporte del crisol | Resistencia a la compresión | 2.8 | N/mm^2 |
| | | Diafragma cerámico | Densidad | 1030 | Kg/cm^3 |
| | | | Conductividad térmica | 0.4 | W/mK |
| PROMAFORM 1260 | 1260 °C | Cavidad del reactor | Contracción a la temperatura | 2.5 a 1100°C | % |
| | | | Calor específico | 1.13 | KJ/KgK |
| | | | Densidad | 260 | Kg/m^3 |
| | | | Conductividad térmica a 200 °C | 0.07 | W/mK |
| | | | Conductividad térmica a 400 °C | 0.08 | W/mK |
| | | | Conductividad térmica a 600 °C | 0.11 | W/mK |
| | | | Conductividad térmica a 800 °C | 0.16 | W/mK |
| Acero refractario X 15 Cr Si 2520 | 1150 °C | Eje del crisol | Calor específico | | KJ/KgK |
| | | | Densidad | 7800 | Kg/cm^3 |
| | | | Conductividad térmica | 20.5 | W/mK |
| Acero Inoxidable | | Cuerpo del reactor | | | |

2.3. Cámara termográfica FLIR SC2500

La cámara termográfica FLIR SC2500 cuenta con un detector *InGaAs* con una sensibilidad espectral en el infrarojo de 0.9 a 1.7 μm . Cuenta con filtros intercambiables que facilitan personalizar la cámara según los rangos de temperatura a medir. Este equipo incorpora todo el procesamiento de imágenes necesario con el fin de tenerla lista para ser usada en distintas aplicaciones, para fines del presente trabajo se busca medir alta temperatura en el interior del RR-HoSIER. Los programas necesarios para el uso de la cámara son entre otros drivers, VirCAM, CIRRUS y Altair, en la tabla 2.2 se presentan los datos técnicos relevantes del equipo.

Tabla 2.2. Datos técnicos de la cámara SC2500.

| Características | |
|---|---|
| Material del sensor | InGaAs |
| Respuesta espectral | SW[$0.9 \mu m - 1.7 \mu m$] |
| Número de pixeles | 320×256 |
| Estabilización de temperatura el sensor | TEC (puede ser desactivada) |
| Tiempo de estabilización | $< 1 \text{ min a } 25 \text{ }^\circ C$ ambiente |
| Temperatura de rango de operación | $0 - 50^\circ C$ sin condensar |

La cámara SC2500 tiene dos modos de ganancia:

- *Modo de ganancia alta*
- *Modo de ganancia baja*

La ganancia alta se utiliza cuando las aplicaciones requieren de una alta sensibilidad. La ganancia baja se utiliza cuando se requiere una alta relación señal-ruido.

El detector de la cámara SC2500 está equipado con un sistema de refrigeración del sensor ó TEC por sus siglas en inglés. El sistema TEC se utiliza para estabilizar el detector cuando la aplicación requiere una salida estabilizada frente a la variación de temperatura internos de la cámara (termografía de alta temperatura).

La fig. 2.9 muestra la respuesta espectral que tiene el sensor de la cámara a la intensidad luminosa en forma normalizada. En dicha figura se muestran dos curvas correspondiente a dos tipos de sensores compatibles con el modelo de la cámara. La cámara instalada en el HoSIER corresponde cuenta con un sensor correspondiente a la curva en rojo, la cual corresponde al rango espectral de $[0.9 \mu m - 1.7 \mu m]$, es decir tiene respuesta en el infrarrojo. Por otra parte la curva correspondiente en azul extiende su rango espectral hasta el visible es decir va de $[0.4 \mu m - 1.7 \mu m]$.

Debido a su sensibilidad espectral, la cámara SC2500 puede ser calibrada entre $400 \text{ }^\circ C$ y $3000 \text{ }^\circ C$, para lo cual se hace uso de los siguientes filtros:

Tabla 2.3. Filtros utilizables por la SC2500 según rango de temperatura de medición.

| | |
|---|-------------|
| Rango de temperatura | Ref. Filtro |
| $400 \text{ }^\circ C$ a $1200 \text{ }^\circ C$ | F0512 |
| $1200 \text{ }^\circ C$ a $3000 \text{ }^\circ C$ | F0512+F0122 |

Con el filtro $F0512$ es posible medir en un intervalo de temperatura que va de $400 \text{ }^\circ C$ a $1200 \text{ }^\circ C$. Para el caso de los filtros $F0512 + F0122$ se pueden realizar mediciones de $1200 \text{ }^\circ C$ a $3000 \text{ }^\circ C$, por ello se requiere establecer desde un principio el rango de mediciones que se

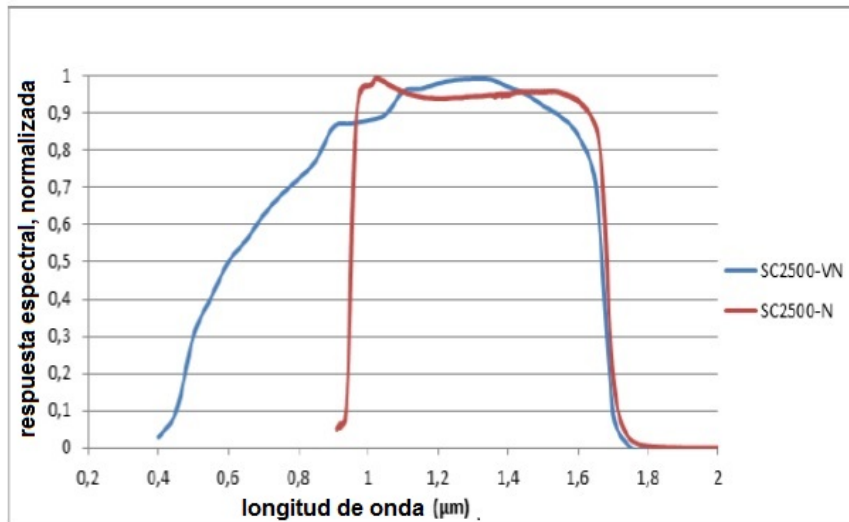


Fig. 2.9. Respuesta espectral de la cámara FLIR-SC2500.

va a emplear.

Las primeras cámaras infrarojas que existieron en el mercado, estaban equipadas con un solo detector. Un escaner, un mecanismo de espejo se utilizaba para escanear la superficie a medir. Toda la imagen proporcionada por este único detector era implícitamente coherente. La cámara SC2500, por el contrario está equipada con un detector de matriz formado por una multitud de detectores. Esta tecnología hace posible una alta tasa de captura de imagen y garantiza una mayor fiabilidad (sin elementos mecánicos en movimiento). Esto sin embargo viene a costa de las características dispares del detector, algo que afecta la calidad de imagen. Los NUC, *Non Uniformity Correction*, proporcionan una corrección de dicha disparidad, lo cual es esencial para proporcionar imágenes coherentes.

La configuración de la cámara termográfica de acuerdo a los niveles de calibración deseados, consiste en asociar archivos NUC en función del filtro que se este utilizando; en la tabla 2.4 se muestra la configuración a seguir de dichos archivos NUC. Una vez asociados los archivos NUC, se procede a hacer una calibración de los rangos de temperatura, en la tabla 2.5 se muestra la configuración para conseguir dicha calibración.

Es importante definir lo siguiente: si se va a utilizar el filtro *F0512* se sabe entonces que se tienen cuatro niveles de calibración a utilizar previamente configurados. De aquí en adelante cuando se hable de la **calibración 1**, se refiere a un rango de temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, si se habla de la **calibración 4**, se refiere a un rango de temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 2.4. Asociación de archivos NUC de acuerdo al filtro de la cámara.

| Lente P/N | Ganancia | Filtro P/N | Integ. (μs) |
|-----------|---------------------|-------------|--------------------|
| L0924 | Baja ($\times 1$) | F0512 | 1550 |
| | | | 340 |
| | | | 50 |
| | | | 6 |
| | | F0512+F0122 | 23 |
| | | | 7 |

Tabla 2.5. Calibración de rangos de temperatura, de acuerdo a NUC asociados.

| Calibración | Lente | Filtro | Baja Temp. $^{\circ}C$ | Alta Temp. $^{\circ}C$ | Nombre Altair |
|-------------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------|
| Cal. 1 | L0924 | F0512 | 400 | 500 | 1550 |
| Cal. 2 | | | 500 | 600 | 240 |
| Cal. 3 | | | 600 | 800 | 50 |
| Cal. 4 | | | 800 | 1200 | 6 |
| Cal. 5 | | F0512+ | 1200 | 2000 | 23 |
| Cal. 6 | | F0122 | 2000 | 3000 | 7 |

2.4. Analizador de gases Oxymat 64

El analizador de gases es un equipo clave en la experimentación con el RR-HoSIER, ya que a partir de las lecturas de oxígeno producto de las reacciones termoquímicas en el interior de este, es posible ver en tiempo real el avance de los procesos termoquímicos para su posterior análisis. En esta sección se presenta información relacionada al Oxymat 64 como lo es: tipo de sensor, los requisitos para los gases de muestra, calibración y configuración del equipo.

El Oxymat 64 utiliza un sensor de óxido de circonio (ZrO_2), éste tipo de sensor es de forma tubular y opera a una temperatura de $650^{\circ}C$. La parte externa del sensor está expuesta al aire ambiente y sirve como electrodo de referencia. Debido a las diferencias de concentración de oxígeno en ambos lados se da una presión parcial diferente. Como el ZrO_2 es conductor de electricidad a $650^{\circ}C$, se genera una circulación de iones hacia la presión parcial más baja. Como consecuencia, entre los dos electrodos se origina una diferencia de potencial que es una medida para la concentración de oxígeno. El Oxymat 64 es capaz de detectar concentraciones de oxígeno muy pequeñas, incluso en un rango de medida de 0 a 10 ppm. Este equipo es de utilidad en aplicaciones de separación de aire y fabricación de gases técnicos.

Los alcances de medición del Oxymat 64 se pueden configurar mediante los rangos de medida, se tienen cuatro márgenes a configurar (MS). El alcance de medición (AM) más pequeño se debe asignar al margen de medida 1, los que le siguen en tamaño se asigna a los márgenes de 2 a 4. Por ejemplo, para el presente trabajo, el equipo se configuró como sigue: 1 %, 5 %, 10 %, 20 %.

25 % y 100 % para los márgenes de medida de MS1 a MS4, cada margen con un valor mínimo de 0 *ppm* como valor mínimo.

Debido al efecto de medición logarítmico no se puede alcanzar un punto cero, en su lugar el ajuste a punto cero se efectúa cerca del valor inicial del rango de medida. Esto se define como **punto cero técnico**. Para ello se selecciona como **gas cero** un gas de prueba adecuado. Su concentración de O_2 debería ser siempre $< 30\%$ del menor alcance de medida a ajustar. Para ajustar la sensibilidad del Oxymat 64, el valor nominal debería situarse lo más cerca posible del valor final del margen de medida.

Para los estudios de óxido-reducción referentes a este trabajo, se utilizó el analizador de gases **Oxymat 64**, para ello se le acondicionó una unidad de filtro desecante entre la salida de gases del reactor y la entrada del analizador. Se hicieron los ajustes de punto cero técnico, para ello se suministró gas argón con 0 *ppm*. También se hizo el ajuste de sensibilidad de los márgenes de medida, se calibró el MM1 fijado en 1 % para ello se le suministró un gas de una botella de calibración con una concentración de oxígeno de 0.999 %, en la fig. 2.10 se presenta la botella de calibración y el equipo Oxymat 64.



Fig. 2.10. Calibración del MM1 (1%) del analizador de gases Oxymat 64.

2.5. Arreglo experimental

Se diseñaron tres campañas experimentales distintas, cada una con objetivos específicos. La primera es la caracterización térmica del reactor se basa en el análisis de imágenes termográficas, con las cuales se infieren las temperaturas al interior del reactor. La segunda campaña experimental es para la caracterización de mezclado de gases consiste en determinar la distribución de tiempos de residencia RTD al interior del RR-HoSIER. La tercer campaña experimental consistió en pruebas estáticas y rotativas con óxidos metálicos con el objetivo de evaluar reacciones termoquímicas de reducción, oxidación y ciclos alternos de ellos con óxidos metálicos, los cuales se presentan en el capítulo 5.

Aunque son distintos los objetivos de cada campaña experimental, ambas se sustentan en un esquema experimental que involucra a las instalaciones del HoSIER. Lo primero que se realizó fue la instrumentación del reactor. La medición de temperaturas por contacto se llevó a cabo con termopares tipo K (temp. máx. 1300 °C). Dichos termopares se muestran en color rojo, en la fig. 2.11. Dado que el crisol se encuentra en constante movimiento, se requiere que la adquisición se realice de forma inalámbrica, con un dispositivo que extrae los datos con una antena WI-FI. También se midió temperatura con termopares tipo K en la periferia del aislamiento interno del RR-HoSIER y otros puntos de interés como son: la entrada y salida de agua en el diafragma refrigerado, entrada y salida de gases éstos conectados al sistema de adquisición de datos estático del HoSIER, estos se representan por líneas azules en la fig. 2.11, con estas lecturas de temperatura se puede monitorear el estado del reactor durante la experimentación, además de ser información de utilidad en los análisis térmicos.

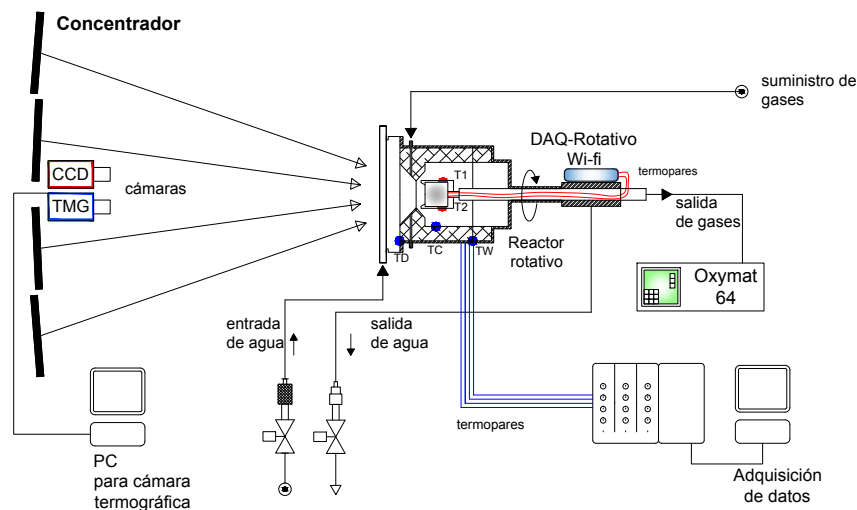


Fig. 2.11. Esquema experimental.

Una vez instrumentado el RR-HoSIER, éste se montó en la mesa experimental del HoSIER. Se colocó a la distancia focal del HoSIER (3.68 m) tomando como referencia la apertura del crisol. En la fig. 2.11, se muestra el esquema general del arreglo experimental que se utilizó para las campañas experimentales de óxidos metálicos y caracterización del RR-HoSIER. En el esquema se muestra el sistema independiente de adquisición de temperaturas Wi-Fi y el estático, así como los demás equipos utilizados como son cámaras, ordenadores y el equipo analizador de gases.

Se preparó el suministro de gases del reactor (argón ó aire sintético) a través del banco de mezclado dependiendo de las condiciones experimentales. La salida de gases del reactor se conectó al analizador de gases Oxymat 64 previamente acondicionado y calibrado. La cámara termográfica FLIR SC2500 se colocó en el eje focal del sistema óptico a una distancia de 2 m de la apertura del RR-HoSIER, enfocada hacia el crisol, ésto para poder hacer la comparativa de mediciones de temperatura por termopar, para su posterior análisis. Por último se colocó una cámara CCD para hacer un monitoreo de lo que ocurre en el interior del reactor.

Metodología experimental. Los requerimientos experimentales como tipo de gas y temperatura variaron dependiendo del objetivo de cada experimento, sin embargo la metodología a seguir se enlista en los siguientes pasos:

1. Inicializar el sistema SCADA del HoSIER para tener control de los dispositivos y sistemas que le componen.
 2. Encender y configurar los equipos, Oxymat y cámara FLIR SC2500. De ésta última hay que verificar la interfaz de comunicación y configuración requerida.
 3. Enfocar la cámara FLIR en el fondo del crisol, y fijar un punto de medición de manera aproximada al punto de lectura de los termopares.
 4. Abrir el atenuador para suministrar energía al reactor. Para controlar el incremento de la temperatura del reactor, se toma como referencia la lectura registrada por los termopares, ya que con el atenuador abierto la lectura termográfica se ve sobre estimada por efectos de radiosidad.
 5. Mantener una temperatura constante a lo largo de cada prueba, para ello hay que manipular la apertura y cierre del atenuador basados en la temperatura del crisol, a cual es registrada por los termopares.
 6. Antes de concluir la prueba y cerrar el atenuador, hay que iniciar la captura de vídeo con la cámara termográfica. Con estas lecturas térmicas que no se ven afectadas por la componente reflectiva de la radiosidad, se pretende medir la temperatura del crisol por emisión radiativa. Este paso es principalmente para los experimentos de caracterización térmica del reactor.
-

7. Al finalizar las pruebas con el RR-HoSIER, se fija en la zona focal el blanco lambertiano con el Gardon para hacer la medición de la potencia concentrada a través del cálculo del factor de horno (F.H.)

En la fig. 2.12, se presenta una fotografía del RR-HoSIER ya colocado en la mesa de trabajo, con todas las consideraciones antes mencionadas. Se señalan en la imagen los equipos de visión, la cámara CCD y la cámara termográfica.



Fig. 2.12. RR-HoSIER ya instalado y operando en la mesa de experimentos del HoSIER.

2.6. Cálculo de potencia y factor de horno (F_H) del HoSIER

Una aspecto importante cuando se trabaja con energía solar concentrada, es conocer la potencia que entrega el sistema de concentración. En la tabla 2.6, se presentan algunos parámetros característicos del HoSIER.

Tabla 2.6. Datos técnicos, óptimos del HoSIER ,tomada y adaptada de (Pérez-Enciso, 2015).

| Símbolo | Descripción | Ideal | Máx. medido |
|---------|--|-------|-------------|
| F.H. | Factor de Horno | 1 | 0.68 |
| C | Relación de concentración solar máxima | 27500 | 18000 |
| I_b | Radiación solar directa (W/m^2) | 1000 | 1000 |
| Q_o | Potencia (KW) | 38.5 | 25 |

Previo a las campañas experimentales, y siguiendo la metodología de (Pérez-Enciso, 2015), se instalaron los sensores e instrumentos necesarios para determinar el factor de horno (F_H) del HoSIER. El factor de horno se utiliza para calcular la potencia que entrega el concentrador y e define como el producto de los distintos coeficientes y factores que afectan la trayectoria

de la radiación solar en el sistema óptico; algunos ejemplos son: transmitividad del vidrio y reflectividad de los espejos, sombras ocasionadas por los mismos receptores en la zona focal, alineación, incluso polvo o impurezas en los espejos, etc.

El calculo del F_H se realizó para un día específico, a partir de los valores de potencia, el flujo de radiación solar concentrada para el caso ideal, es decir 38.47 KW , (Pérez-Enciso, 2015). Para ello la instrumentación contempla el uso de sensores de radiación *Gardon* y de un blanco lambertiano, así como la medición de la radiación directa (DNI) a través de la lectura de un pirheliómetro.

Una vez determinado el F_H , la potencia concentrada por el HoSIER se calcula mediante la siguiente ecuación (Pérez-Enciso, 2015)

$$P_{con} = F_H \times \frac{DNI}{1000} \times \%atenuador \times Q_o \quad (2.1)$$

donde P_{con} es la potencia concentrada por el HoSIER para un día específico, F_H es el factor de horno, y Q_o es la potencia máxima teórica.

Lo anterior permite conocer las características para un día específico, y es necesario llevar a cabo esta metodología previa a cada campaña experimental que se realice en el HoSIER. Sin embargo una vez calculado el F_H , el principal parámetro que puede cambiar considerablemente de un día para otro y hacer variar la potencia del concentrador es el cambio en las condiciones climatológicas, por lo tanto, partimos del supuesto que el cálculo de F_H no cambia mucho de un día para otro, pero se recomienda medirlo al menos una vez por semana de experimentación.

2.7. Potencia útil P_u al interior del RR-HoSIER

Mediante la ec. 2.1 es posible determinar la potencia concentrada por el HoSIER durante la experimentación, sin embargo la geometría del RR-HoSIER está diseñada para aceptar al interior del crisol únicamente un porcentaje de dicha potencia. Mediante un modelo de trazado de rayos en el software Soltrace basado en el modelo de Monte-Carlo, es posible determinar la fracción de energía concentrada que incide en la geometría del crisol del reactor.

La simulación consta de cinco superficies las cuales son: el fondo, el cuerpo y la tapa o *baffle* del crisol, el diafragma cónico de alúmina y el diafragma refrigerado. En la fig. 2.13 se

muestran las geometrías mencionadas. Cabe mencionar que el trazado de rayos no contempla a la ventana transparente al frente del reactor.

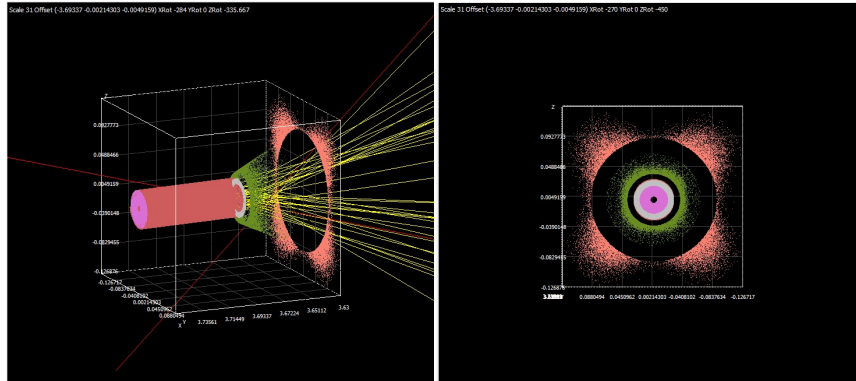


Fig. 2.13. Trazado de rayos para el RR-HoSIER.

Los resultados se presentan en la tabla 2.7. Cabe mencionar que se realizaron simulaciones con distinto número de rayos: a 1000000, 500000 y 1000000 de rayos, y como resultados se mantenían la proporción de rayos incidentes reportados en la tabla 2.7. Se puede ver que las superficies del cuerpo y fondo del crisol suman un 69% del total de la radiación. Con estos datos podemos calcular la fracción de potencia que incide al interior del reactor durante los experimentos.

Tabla 2.7. Porcentaje de flujo concentrado las superficies del interior del RR-HoSIER.

| geometría | % de incidencia |
|-----------------------|-----------------|
| fondo crisol | 11.3 |
| cuerpo crisol | 57.6 |
| <i>baffle</i> | 18.17 |
| diafragma de alúmina | 9.5 |
| diafragma refrigerado | 3.28 |

Capítulo 3

Caracterización térmica del RR-HoSIER

3.1. Radiación, conceptos fundamentales

La radiación térmica está asociada con la intensidad con que la materia emite energía como resultado de su temperatura. El mecanismo de emisión se relaciona con la energía liberada como consecuencia de oscilaciones o transiciones de los electrones que componen a la materia. Dichas oscilaciones están asociadas con la energía interna y, en consecuencia, con la temperatura. Debido a la naturaleza de la radiación, se le atribuyen características de *ondas electromagnéticas* como frecuencia ν y longitud de onda λ , mediante la siguiente relación

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.1)$$

donde c es la velocidad de la luz en el medio.

En la fig. 3.1 se muestra completo el espectro electromagnético, en el cual se resalta la región comprendida entre 0.1 y 100 μm , la cual incluye una parte del UV, todo el rango visible (0.4 a 0.7 μm) y el infrarrojo (IR), esta región es la que ocupa la radiación térmica y por dicha razón se relaciona con los efectos de transferencia de calor, (Incropera *et al.* , 2011).

3.1.1. Definiciones

Antes de enfocarnos en las propiedades radiativas de la materia, es necesario tener en cuenta definiciones que nos ayuden a entender mejor dichas propiedades.

Intensidad de radiación, $I_{\lambda,e}$ Se define como la razón a la que se emite energía radiante a la longitud de onda λ en la dirección (θ, ϕ) , por unidad de área de la superficie emisora normal a esta dirección, por unidad de ángulo sólido alrededor de esta dirección, y por intervalo de longitud de onda unitaria, $d\lambda$ alrededor de λ .

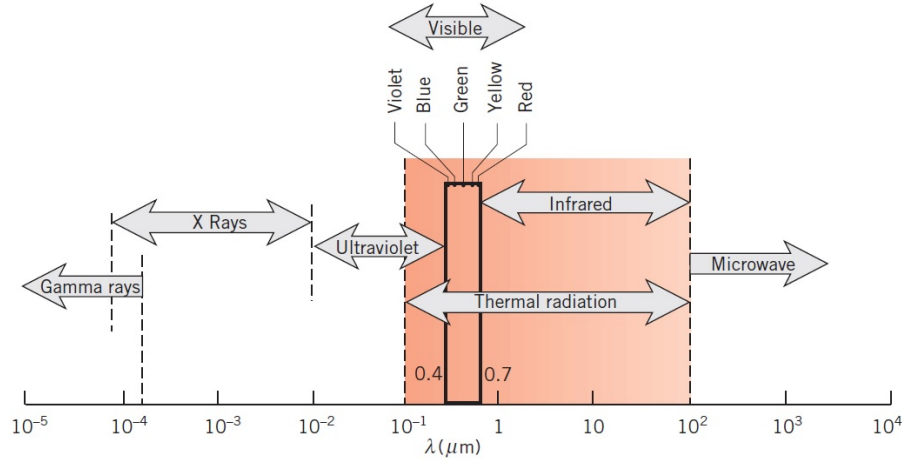


Fig. 3.1. Espectro electromagnético de la radiación, (Incropera *et al.* , 2011).

$$I_{\lambda,e} \equiv \frac{dq}{dA_1 \cos \theta \cdot d\omega \cdot d\lambda} \quad (3.2)$$

Potencia espectral emisiva hemisférica, E_λ Se define como la intensidad a la que se emite radiación de longitud de onda λ en todas direcciones, desde una superficie por unidad de longitud de onda $d\lambda$ alrededor de λ y por área superficial unitaria, se relaciona con la intensidad espectral $I_{\lambda,e}$ mediante la siguiente ecuación

$$E_\lambda(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{\lambda,e}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.3)$$

Podemos resaltar que las definiciones vistas hasta aquí son el caso general, la magnitud de la radiación varía con la longitud de onda, y el termino *spectral* se utiliza para referirse a esta dependencia. La segunda característica de la radiación se relaciona con la *direccionalidad*, es decir una superficie puede emitir de forma preferente en ciertas direcciones, de ahí que las definiciones anteriores incluyen los elementos (θ, ϕ) .

Irradiación, $G_\lambda(\lambda)$ Los términos anteriores son propios de los cuerpos que emiten, sin embargo es posible utilizarlos para entender los efectos de la radiación incidente ya sea por emisión o reflexión de otras superficies. Se define entonces como *irradiación espectral* a la rapidez a la que la radiación de longitud de onda λ incide sobre una superficie, por unidad de área de la superficie y por intervalo de longitud de onda unitaria $d\lambda$ alrededor de λ

$$G_{\lambda}(\lambda) = \int_0^{2\Pi} \int_0^{\Pi/2} I_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.4)$$

Radiosidad espectral, $J_{\lambda}(\lambda)$ El último flujo radiativo de interés es la *radiosidad*, explica toda la energía radiante que sale de una superficie. Esta radiación incluye la parte *reflejada* de la irradiación mas la emitida por la superficie, en la fig. 3.2.

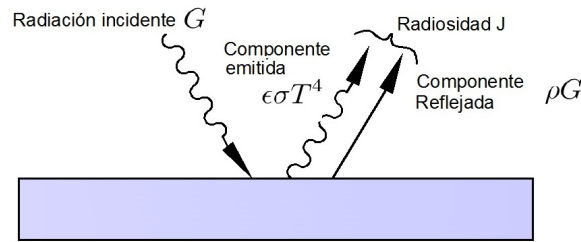


Fig. 3.2. Radiosidad de una superficie.

La radiosidad representa la rapidez a la que la radiación de longitud de onda λ sale de una unidad de área superficial, por intervalo de longitud de onda unitaria $d\lambda$ alrededor de λ , se relaciona con la emisión y la reflexión $I_{\lambda,e+r}(\lambda, \theta, \phi)$ mediante la siguiente expresión

$$J_{\lambda}(\lambda) = \int_0^{2\Pi} \int_0^{\Pi/2} I_{\lambda,e+r}(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.5)$$

3.1.2. Radiación de cuerpo negro

Cuando se desea describir las características radiativas de superficies reales, es útil introducir el concepto de *cuerpo negro*, del cual se resaltan las siguientes propiedades, (Incropera *et al.*, 2011).

1. Un cuerpo negro absorbe toda la radiación incidente, sin importar la longitud de onda y la dirección.
2. Para una temperatura y longitud de onda establecidas, ninguna superficie puede emitir más energía que un cuerpo negro.

3. Aunque la radiación emitida por un cuerpo negro es función de la longitud de onda y la temperatura, es independiente de la dirección, con lo cual se define como un emisor difuso.

El modelo de cuerpo negro es importante, ya que con sus propiedades de absorbedor y emisor perfecto, sirve como base de comparación al momento en que se quieren estudiar propiedades radiativas de las superficies reales. En la realidad el comportamiento mas cercano al de cuerpo negro, se obtiene con una *cavidad*, es decir si tenemos un espacio confinado, al cual únicamente tiene una pequeña abertura por la cual podemos hacer incidir radiación, probablemente esta, experimentara muchas reflexiones internas antes de poder salir.

3.1.3. Distribución de Planck

La distribución espectral de emisión de cuerpo negro fue determinada por Planck, como el cuerpo negro es un emisor difuso, la potencia emisiva espectral esta dada por la siguiente ecuación

$$E_{\lambda,b}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (3.6)$$

donde $C_1 = 3.742 \times 10^8 \text{ W} \cdot \mu\text{m}^4/\text{m}^2$ y $C_2 = 1.439 \times 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$, también conocidas como primera y segunda constantes de radiación respectivamente.

En la fig. 3.3 se grafica la distribución de Planck para diferentes temperatura, en dicha figura se puede apreciar lo siguiente: la radiación emitida varía de acuerdo a la longitud de onda; la magnitud de la radiación emitida aumenta al ascender la temperatura; a medida que la temperatura aumenta, la radiación se concentra hacia longitudes de onda mas pequeñas.

Al integrar la ec. 3.6 en todas las longitudes de onda, se puede demostrar que la potencia emisiva de un cuerpo negro es

$$E_b = \sigma T^4 \quad (3.7)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann, que depende de C_1 y C_2 y tiene un valor de $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^4$, T es la temperatura absoluta de la superficie en Kelvin. La ec. 3.7 es conocida como ecuación de Stefan-Boltzmann.

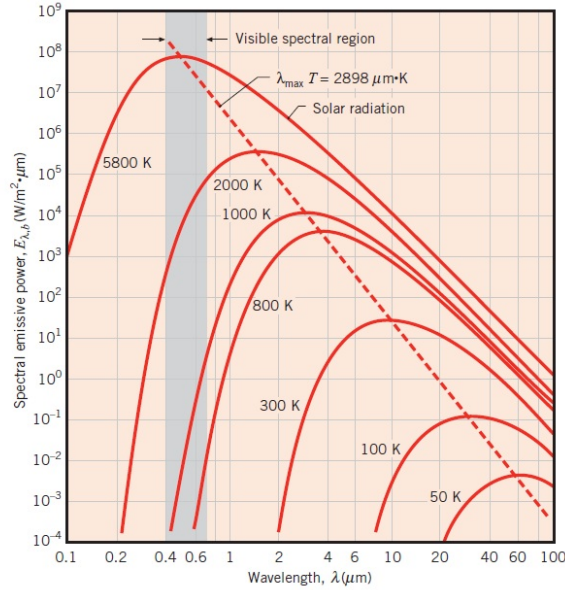


Fig. 3.3. Potencia emisiva de cuerpo negro, (Incropera *et al.* , 2011).

3.1.4. Emisión superficial

Un cuerpo negro es un modelo ideal que sirve de base de comparación cuando se estudian las propiedades de superficies reales. Una propiedad superficial es la emisividad se puede definir como la razón de la radiación emitida por la superficie a la radiación emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura. Cuando se trata de superficies reales, la radiación espectral emitida difiere de la distribución de Planck, además que la distribución direccional difiere de un emisor difuso. En la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, se trabaja con propiedades superficiales promediadas en todas las direcciones, con lo cual se define la *emisividad espectral hemisférica*, (Incropera *et al.* , 2007) como

$$\epsilon_{\lambda}(\lambda, T) \equiv \frac{E_{\lambda}(\lambda, T)}{E_{\lambda,b}(\lambda, T)} \quad (3.8)$$

De acuerdo a la ec. 3.8 se hace evidente la dependencia de la emisividad con respecto a la temperatura T y a la longitud de onda λ . Sin embargo hay que tener en cuenta que la emisividad también depende en gran medida de la naturaleza de la superficie, que puede estar influida por el método de fabricación, ciclo térmico y reacción química con su medio entre otras cosas.

3.1.5. Absorción, reflexión y transmisión

Como se describió antes, la irradiancia puede provenir de distintas fuentes, en el caso en que dicha radiación incidente interactúa con un medio *semi transparente*, parte de ella se puede absorber, reflejar o transmitir, es decir, en términos de un balance de energía en una superficie podemos distinguir lo siguiente

$$G_\lambda = G_{\lambda,ref} + G_{\lambda,abs} + G_{\lambda,tr} \quad (3.9)$$

Determinar estos componentes no es sencillo, debido a que dependen de las propiedades superficiales superior e inferior, longitud de onda de la irradiancia, de la composición y del espesor del medio, entre otras cosas.

Absortividad Esta propiedad determina la fracción de la irradiación absorbida por una superficie. Al igual que la emisividad, es una componente que tiene una dependencia direccional y espectral; con la diferencia de que la dependencia de absortividad con la temperatura es despreciable. Para fines prácticos se utiliza un promedio de esta propiedad en todas las direcciones y así se define la *absortividad hemisférica espectral*, (Incropera *et al.* , 2007) mediante la siguiente ecuación

$$\alpha_\lambda(\lambda) \equiv \frac{G_{\lambda,abs}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad (3.10)$$

La **reflectividad** se define como la fracción de la radiación incidente reflejada por una superficie, en consecuencia es evidente la dependencia direccional de esta propiedad. La *reflectividad hemisférica espectral* se define como la fracción de la irradiación espectral que es reflejada por la superficie mediante la siguiente ecuación

$$\rho_\lambda(\lambda) \equiv \frac{G_{\lambda,ref}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad (3.11)$$

Por último para fines prácticos se define a la **transmitividad** hemisférica espectral como

$$\tau_\lambda(\lambda) \equiv \frac{G_{\lambda,tr}(\lambda)}{G_\lambda(\lambda)} \quad (3.12)$$

3.2. Medición de temperatura en ambientes de alta concentración solar

La temperatura es una función de estado, es una magnitud física que caracteriza el estado de un sistema en equilibrio térmico. Una variación de la temperatura de un cuerpo, supone una variación de las propiedades físicas de éste; las magnitudes cuya variación está ligada a la de la temperatura, se denominan propiedades termométricas, y en ellas están basados los dispositivos para la medida de la temperatura. Es evidente la importancia que tienen la temperatura como una magnitud física y por ello se disponen de distintos sensores y dispositivos que nos ayudan a medirla. Desde un punto de vista práctico, dichos sensores se han clasificado como sensores de contacto y sensores sin contacto u ópticos, (Marzo Roza, 2012).

Las principales causas de error en la medida de la temperatura dependen del tipo de instrumento empleado, la propiedad termométrica en la que se basa para realizar la medida y del entorno de medición. El uso y la selección de sensores de contacto para la medida de temperatura superficial en receptores de hornos solares, ha resultado limitada y un tanto inapropiada debido a que el rango de temperaturas que puede medir es limitado, además de la dependencia en la forma en que el sensor hace contacto con la superficie del cuerpo a medir. Los sensores ópticos, como pirómetros o cámaras termográficas, se basan en la detección de la radiación emitida por las superficies en función de su temperatura, ajustándose a la ley de Stefan-Boltzmann; a partir de esta medida se obtiene el valor de temperatura superficial, lo cual es una técnica de medición no invasiva, (Marzo Roza, 2012).

3.2.1. Medición de temperatura por contacto

Los sensores de contacto miden su propia temperatura. Por lo tanto, para medir la temperatura del cuerpo con el que están en contacto, se asume que ambos cuerpos se encuentran en equilibrio termodinámico y que no hay flujo de calor entre ellos en el momento de la medida. El uso de sensores de contacto, trata entonces, de una medida indirecta en la que la conducción es el principal mecanismo de transferencia de calor. En la tabla 3.1, se presentan algunos de los instrumentos de medición de temperatura por contacto.

Cabe destacar las fuentes de error en la medición, al utilizar sensores de contacto, principalmente se deben a la fuerte dependencia de la manera en que hacen contacto; las medidas de temperatura superficiales son especialmente difíciles de medir, aún más si dicha superficie se encuentra en movimiento.

Tabla 3.1. Principales sensores de temperatura por contacto, (Omega, 2015).

| Tipo | Características |
|-----------------------|---|
| Termopar | Son cables de diferentes metales y unidos en un extremo, los cambios de temperatura en las uniones de referencia inducen una fuerza electromotriz. |
| Termistor y RTD | Aprovechan el hecho de que la resistencia eléctrica cambia conforme cambia su temperatura, pueden ser bimetálicos ó (RTD) y termistores. |
| Expansión de líquidos | Son típicos los termómetros caseros, el de tipo de mercurio y el tipo orgánico-líquido. |
| Cambio de estado | Consisten en etiquetas, pellets, crayones, lacas o cristales líquidos cuya apariencia cambia cuando se alcanza cierta temperatura, su tiempo de respuesta es lento y con frecuencia no responden a los cambios de temperatura en transitorios, además de que el cambio de estado es irreversible. |

3.2.2. Medición de temperatura de no contacto

Este tipo de sensores también llamados sensores ópticos, miden la cantidad de radiación emitida por una superficie, y se basan en la medida de la radiación térmica emitida por la superficie de los cuerpos; esta es emitida en función de la temperatura de la superficie según las leyes de Planck y de Stefan-Boltzmann. Para funcionar correctamente, un dispositivo de medición infrarrojo debe tener en cuenta la emisividad de la superficie a medir. Una parte de la entrada del sensor bien puede consistir de energía que no es emitida por el equipo o material a medir, pero en su lugar esta siendo reflejada, por lo cual se debe tener cuidado en las propiedades y características de los materiales a medir. Cabe señalar que los sensores de temperatura de no contacto, las principales fuentes de error en mediciones: valores de emisividad, radiosidad y el medio interpuesto, calibración y medios como ventanas de cuarzo o borosilicato.

Los principales tipos de sensores ópticos que existen en el mercado, son: pirómetros, cámaras termográficas, pirómetros ópticos, pirómetros de dos colores y dispositivos de fibra óptica. El uso de pirómetro y cámara termográfica es relevante en hornos solares. La principal diferencia entre ellos es que el pirómetro entrega medidas de temperatura de forma puntual a diferencia de la cámara termográfica la cual esta formada por una matriz de sensores, con los cuales se es posible reproducir una imagen del objeto que es sujeto de medición, a continuación se describe de manera general estos sensores.

Los pirómetros se pueden clasificar en función del tipo de detector que utilizan y de la forma en que trabajan. En la tabla 3.2 se describen de manera general estos instrumentos. De acuerdo a la información de la tabla, cabe resaltar la desventaja en el uso de los pirómetros, la cual radica en que estos instrumentos se ven afectados por cambios en la emisividad de

las superficies y de las características del medio en que el interactúan el objeto a medir y el instrumento. Sin embargo el pirómetro de dos colores, no tiene ese inconveniente ya que la respuesta depende de un cociente de dos pirómetros y no de la emisividad.

Tabla 3.2. Tipos de tecnología de pirómetros, (Marzo Roza, 2012).

| Tipo | Características |
|------------------------------|--|
| Pirómetro óptico | Se basan en comparar e igualar la radiación emitida por una lampara de referencia, previamente calibrada, con la emitida por la superficie del cuerpo cuya temperatura se quiere conocer. La temperatura de la lampara de referencia está calibrada en función de la corriente que pasa por el filamento. Por lo regular son utilizados a temperaturas mayores de 1000 <i>K</i> . |
| Pirómetros de infrarojo | Como su nombre lo indica trabaja en el espectro del infrarrojo, se trata de una lente que filtra la radiación en la banda del infrarrojo y la focaliza sobre un detector térmico, útil en la medición de temperaturas de entre 270 <i>K</i> y 2000 <i>K</i> . |
| Pirómetro fotoeléctrico | Utiliza materiales semiconductores y mediante el efecto fotoeléctrico, responden liberando cargas eléctricas cuando incide sobre ellos radiación térmica. Este tipo de sensores trabaja en una banda estrecha del espectro por ser sensibles únicamente a ciertas longitudes de onda. |
| Pirómetro de radiación total | Comprende un intervalo amplio de longitudes de onda del espectro de radiación, aproximadamente entre 300 μm y 2000 μm . |
| Pirómetro de dos colores | De manera general esta compuesto por dos pirómetros, de estos se obtiene una señal que es el cociente de las respuestas individuales de los pirómetros. La idea del pirómetro de dos colores es que la relación entre las radiaciones emitidas en dos bandas estrechas del espectro es función de la temperatura y de la relación de las emisividades. Si se supone la emisividad de la superficie igual para las dos longitudes de onda, la medida resulta independiente de este parámetro. |

3.3. Medición de temperatura al interior del RR-HoSIER

De acuerdo al trazado de rayos presentado en el capítulo 2, la radiación solar concentrada que incide en el reactor es interceptada en diferentes proporciones por algunos elementos de los que esta compuesto el reactor. En la fig. 3.4 se muestra un esquema de los elementos del reactor que intervienen en la trayectoria de la radiación concentrada incidente. En sentido estricto se han resaltado las seis superficies expuestas a la irradiancia durante la operación del reactor. Si enumeramos las superficies de acuerdo a la trayectoria de la radiación incidente, la primer superficie es la parte externa de la ventana de borosilicato, la superficie dos es la pared trasera de la misma ventana, la superficie 3 es el contorno del diafragma cerámico el cual aunque está diseñado a un ángulo de apertura mayor al de la radiación incidente, se considera para el análisis de intercambio radiativo. La superficie 4 es una superficie virtual, consecuencia del efecto cavidad debido a la geometría cilíndrica del interior. La superficie 5 es la pared del crisol cilíndrico y finalmente la superficie 6 es el fondo del crisol.

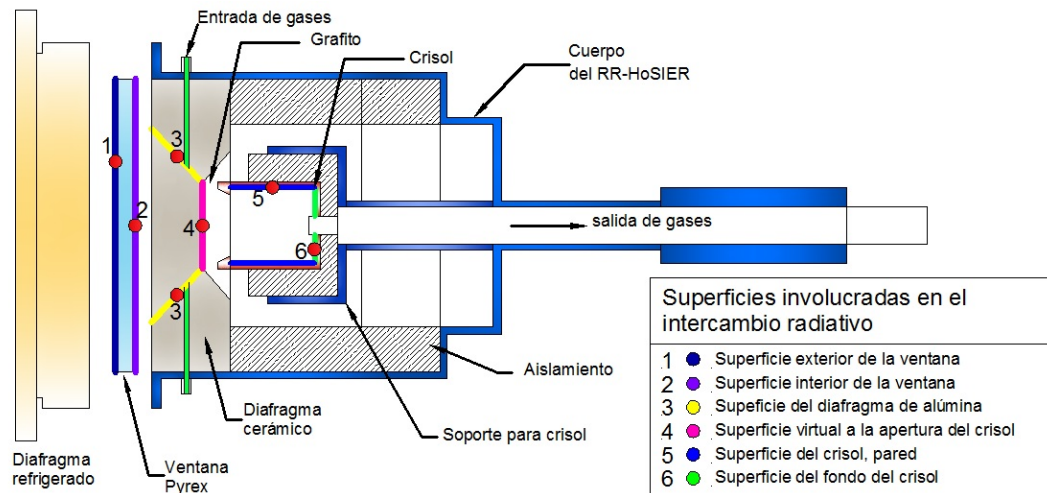


Fig. 3.4. Superficies del RR-HoSIER expuestas a la radiación concentrada.

3.3.1. Emisividad aparente en cavidades cilíndricas con *baffle*

En la fig. 3.4 se menciona el concepto de efecto de cavidad para la superficie 4, dicho concepto se explica a continuación. La energía radiante de cavidades establece que el flujo radiativo que abandona la apertura de una cavidad es mucho mayor que la que podría ser emitida por una superficie con la misma área que la apertura de una cavidad a las mismas condiciones. Por lo tanto la apertura de una cavidad tiene una emisividad aparente mucho mayor que la pueden tener sus paredes. Dicha emisividad aparente dependen del tamaño, forma, propiedades radiativas de las superficies de las que está formada dicha cavidad, (Heinisch *et al.*, 1973).

Por su geometría cilíndrica, el crisol que se encuentra al interior del RR-HoSIER se puede aproximar a una cavidad como el que se muestra en la fig. 3.5. La geometría involucra un cilindro de longitud L , de radio R_o , con un *baffle* de radio R_a , (Sparrow *et al.* , 1974).

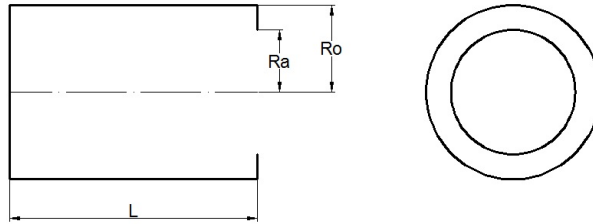


Fig. 3.5. Emisividad aparente de un cilindro, con un *baffle* a la apertura.

Las dimensiones del crisol son: longitud $L = 76 \text{ mm}$, un radio $R_o = 33 \text{ mm}$ y un radio de baffle $R_a = 20 \text{ mm}$. La primer relación que calculamos es la de longitud y baffle, por medio del cociente

$$\frac{L}{R_a} = \frac{76}{20} = 3.8 \quad (3.13)$$

Otro parámetro a determinar es el que esta relacionado a los radios mediante de la siguiente manera

$$\frac{R_o - R_a}{R_o} = \frac{33 - 20}{33} = 0.4 \quad (3.14)$$

En la fig. 3.6 se recrea la curva presentada por (Sparrow *et al.* , 1974) para el caso en que se tiene una relación de *baffle* $L/R = 4$, el cual es el más cercano a nuestro valor calculado $L/R = 3.8$, el autor también presenta para los casos $L/R = 1$ y $L/R = 2$. De la gráfica el eje x corresponde al parámetro $\frac{R_o - R_a}{R_o}$ y el eje y corresponde a la emisividad aparente. Los valores de 0.7 y 0.6 corresponden a los valores de emisividad real de los materiales. Para nuestro caso el crisol de alúmina tiene una $\epsilon = 0.69$ de acuerdo a (Incropera *et al.* , 2007), determinando así para un crisol de alúmina una emisividad aparente de aproximadamente 0.97.

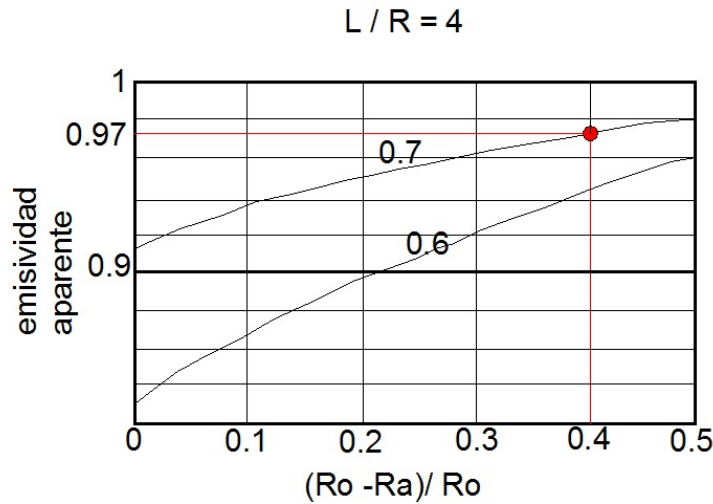


Fig. 3.6. Emisividad aparente para una cavidad cilíndrica con una relación de *baffle* $L/R = 4$, (Sparrow *et al.* , 1974).

Por otra parte la fig. 3.7 se muestran valores de emisividad total para diferentes materiales, en ella podemos observar como los materiales que no son metálicos tienen valores de dicha propiedad por arriba de 0.8. De acuerdo a la información anterior se optó por sustituir la superficie virtual de la apertura del crisol por un superficie real, con ello se pretende realizar mediciones de temperatura termográficas y compararlas con lecturas de temperatura de termopares, para ello se colocó un disco de grafito que tiene valores de emisividad similares a la emisividad aparente de la cavidad.

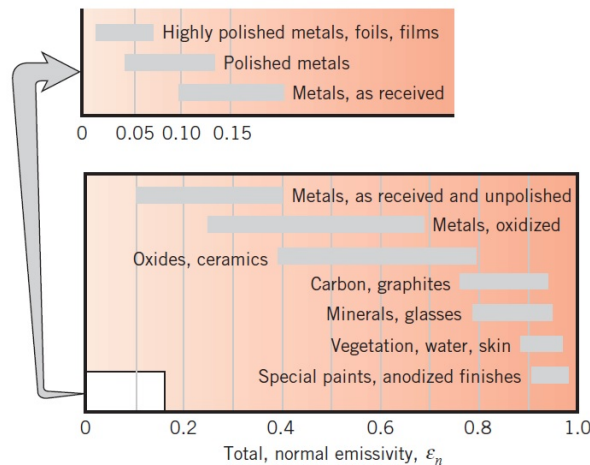


Fig. 3.7. Emisividad total de algunos materiales comúnmente utilizados en ingeniería, (Incropera *et al.* , 2011).

3.3.2. Experimento con grafito para la caracterización térmica del RR-HoSIER

Medir temperatura en ambientes de alta concentración solar implica abordar una problemática distinta a los alcances del presente trabajo. Por otra parte se requiere medir temperatura al interior del RR-HoSIER, para lo cual se sabe que existen técnicas de medición de temperatura de contacto y de no contacto. Debido a la geometría de cavidad que tiene el crisol en el interior del RR-HoSIER es complicado colocar termopares en las superficies internas del reactor para registrar temperatura ya que puede darse el caso de que sean directamente irradiados durante la experimentación.

Como se mencionó anteriormente se optó por colocar una disco de grafito en el lugar de la superficie 4 (ver fig. 3.4). El hecho de tener una muestra de grafito en el interior del reactor permite colocar termopares en éste para registrar la temperatura y probar técnicas de medición de temperatura mediante termografía de un material cuyas propiedades termofísicas son comúnmente reportadas en la literatura.

Se diseñó un disco de grafito el cual tiene las siguientes características: contempla tres muescas en su perímetro, la suma del área de dichas muescas equivale el área del conducto de gases del interior del reactor. El disco grafito es de 14 *mm* de espesor, y se le barrenaron tres orificios de 11 *mm* de profundidad para poder colocar tres termopares a 3 *mm* de la superficie frontal del disco. Éstos tres barrenos tienen la siguiente colocación, el primero está en la parte central del disco, el segundo está al lado izquierdo del orificio central a 14 *mm* de distancia y un tercero al lado derecho del centro a una distancia de 19 *mm*. En la fig. 3.8 se muestran las dimensiones y características antes mencionadas.

Recordemos que el tubo de los gases de salida del interior del RR-HoSIER también sirve de conducto para introducir termopares al interior del mismo. Por tal razón y para evitar obstruir la salida de gases del interior del reactor, se optó por colocar únicamente tres termopares tipo K para registrar temperatura del grafito. Debido a la distancia de 3 *mm* que existe entre la superficie del grafito y el termopar, las lecturas registradas por dichos termopares se consideran como temperatura de la superficie de la muestra.

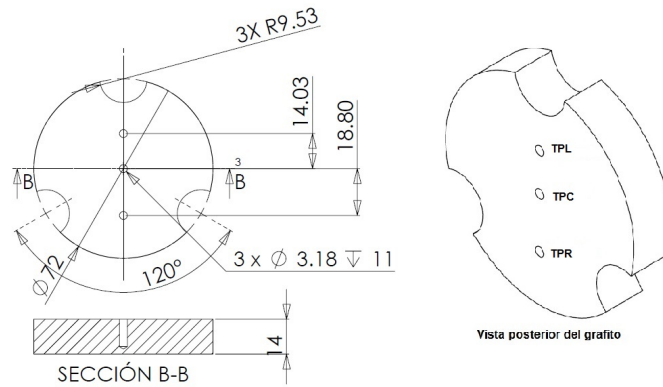


Fig. 3.8. Disco de grafito utilizado para la caracterización de la apertura del RR-HoSIER.

El montaje experimental para medir temperatura al interior del RR-HoSIER se muestra en la fig. 3.9. Además de los termopares colocados en el grafito, se colocaron termopares en el aislamiento interno del reactor, en la figura se presentan como TR1, TR2 y TR3. Estos termopares sirven para evaluar el desempeño del aislante interno en el reactor.

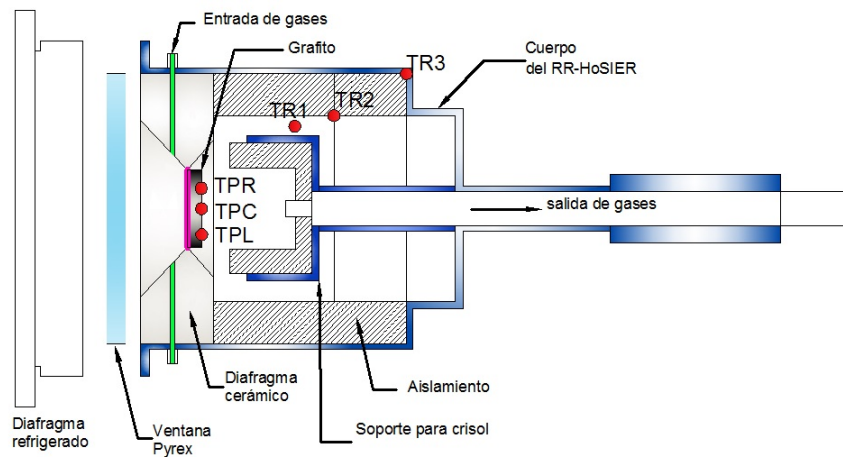


Fig. 3.9. Montaje experimental con disco de grafito para la caracterización térmica del RR-HoSIER

El objetivo del experimento consistió en tener una metodología que permita estimar valores de temperatura en el interior del reactor con la cámara termográfica, esto a partir de comparar las lecturas de temperatura registradas por los termopares y la lectura de temperatura registrada por la cámara termográfica FLIR SC2500. Siguiendo el procedimiento de calibración de la cámara presentado en el capítulo 2, se configuró ésta para que pudiera medir en un rango de 400 a 1200 °C. El registro de temperatura termográfica se realizó mediante la captura de video, de este modo es posible registrar la curva de incremento de temperatura durante todo el experimento.

Debido a que se espera alcanzar temperaturas elevadas, alrededor de los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, un punto importante del experimento es el suministro de un gas inerte para minimizar posibles efectos de oxidación y/o degradación sobre la muestra de grafito. Para estas pruebas se aisló la superficie externa del reactor, también se aislaron las tuberías de acero por las cuales circulan los gases de entrada al interior del reactor, se colocó una capa de aproximadamente 1 cm de espesor de espuma elastomérica a manera de aislante.

Como se mencionó en el capítulo 2, en el apartado de cálculo de potencia y factor de horno, además del registro de temperaturas, para medir la potencia de radiación solar incidente, también se realizó un registro de datos de radiación solar directa mediante un pirheliómetro y porcentaje de apertura del atenuador, así como la evaluación del F_H con las imágenes CCD en el blanco lambertiano y el radiómetro Gardon. La adquisición de datos se realizó desde el sistema SCADA, que es la plataforma de control del HoSIER.

Una vez instrumentado el RR-HoSIER, se colocó en la mesa de experimentos, y se focalizó a 3.68 m del vértice del concentrador a la superficie de grafito. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: mantener como condición inicial una temperatura ambiente, lo cual permite hacer un solo experimento por día, realizar la experimentación a una hora cercana al medio día solar, esto con la finalidad de mantener variaciones menores a $25\text{ W}/\text{m}^2$ aproximadamente a lo largo del experimento. Por otra parte los pasos que se siguieron para realizar la metodología experimental fueron:

1. Iniciar sistema de adquisición de datos y video de cámara termográfica FLIR SC2500.
2. Suministrar gas argón a $10\text{ LN} / \text{min}$ al interior del RR-HoSIER.
3. Abrir atenuador a $1, 2$ o 3% , según niveles de radiación directa y mantener constante este porcentaje a lo largo de toda la prueba.
4. Como la adquisición de datos es en tiempo real, una vez alcanzado el estado estable de la placa de grafito, se cerró la apertura del atenuador.
5. Mantener adquisición de datos y registro de video y gases durante el enfriamiento de la placa de grafito.
6. Una vez alcanzada una temperatura de aproximadamente 400°C , (mínima temperatura registrada por la cámara FLIR SC2500), se suspende el suministro de gases y se da por concluido el experimento.

3.3.3. Resultados experimentales

Las lecturas de temperatura obtenidas con la cámara termográficas se trabajaron de la siguiente manera: la cámara cuenta con 4 rangos de calibración y cada uno registra su propia

medición. Para poder obtener y comparar la misma información en cada uno de ellos se definió un eje de coordenadas, para ello se tomó como referencia una imagen termográfica en la que se visualiza el contorno de la geometría del grafito, en la fig. 3.10 se muestra dicho eje en líneas azules. Sobre este eje se definieron tres puntos comunes para las cuatro calibraciones de la cámara, dichos puntos se denominaron centro, izquierdo y derecho. Se buscó colocar los tres puntos en un lugar aproximado a donde se colocaron los termopares físicos (TPC, TPL y TPR) que midieron la temperatura de la superficie del grafito. Tomando en cuenta que es complicado precisar que la posición de los tres puntos de la cámara corresponda con la de los termopares se decidió enmarcar una área que involucra a los tres puntos, así para dicha región se obtiene una lectura promedio de la temperatura.



Fig. 3.10. Imagen termográfica con el eje de coordenadas definido para el análisis.

En la fig. 3.11 a), b) y c), correspondientes a los tres primeros niveles de calibración de la cámara, se observa que a la apertura del atenuador se satura la lectura termográfica por efecto de la radiación solar reflejada. Lo anterior limita hacer un registro del incremento de temperatura de la muestra de grafito. Únicamente el cuarto rango de calibración de la cámara fig. 3.11 d) que va de $(800 - 1200)^{\circ}C$ hace un registro de temperatura, sin embargo al momento de la apertura registra temperaturas de $800^{\circ}C$, cuando la temperatura inicial es la temperatura ambiente de aproximadamente $27^{\circ}C$.

La información correspondiente a la temperatura termográfica se obtiene de los puntos del video (centro, derecho, izquierdo y promedio) previamente definidos. Se graficaron las curvas de temperatura obtenidas del video para cada uno de los niveles de calibración de la cámara y se presentan en la fig. 3.12. De los incisos a), b) y c) de la fig. 3.12), se observa como se saturan las lecturas de temperatura al momento de la apertura del atenuador y permanecen así durante todo el estacionario. Lo anterior quiere decir que los tres primeros niveles de calibración de la cámara no son capaces de proporcionar información de la temperatura durante el progreso del experimento, ya que la componente reflejada de la radiación concentrada que incide en la muestra es suficiente para saturarlos.

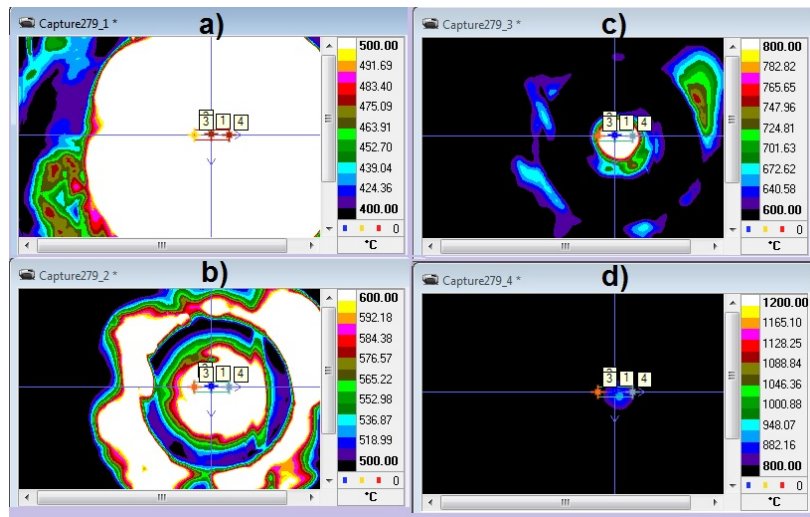


Fig. 3.11. Imagen termográfica con los cuatro rangos de calibración de la cámara, a) 400 a 500 °C, b) de 500 a 600 °C, c) de 600 a 800 °C y d) de 800 a 1200 °C, al momento de la apertura del atenuador.

El caso de la fig. 3.12 d) es distinto, ya que este nivel de calibración no se satura, lo cual permite registrar el progreso de la temperatura durante toda la experimentación. Con la información de ésta misma figura se observa lo siguiente: existen diferencias en las temperaturas registradas por los tres puntos y valor promedio. Cabe mencionar que durante la operación del HoSIER se observó los puntos izquierdo y derecho son susceptibles al movimiento que puede tener el *spot* de radiación debido a movimientos del helióstato. Si se compara la temperatura promedio contra la temperatura del centro, las lecturas varían en un aproximadamente 30 °C, mientras que las variaciones entre la temperatura promedio y la temperatura del lado izquierdo se tienen variaciones de hasta 150°C, por tal razón se decidió trabajar con la información del valor promedio de temperatura, para compararlo con las lecturas de termopar.

De la misma fig. 3.12 durante la etapa de enfriamiento, ya sin presencia de irradiación sobre la muestra la cámara termográfica registra las curvas de temperatura en sus cuatro niveles de calibración. En este momento del enfriamiento las curvas de temperatura registradas por los tres puntos junto con el valor promedio, prácticamente se igualan una sobre otra. Este comportamiento de las curvas de enfriamiento indica que la temperatura es prácticamente isotérmica en la superficie del grafito.

En la fig. 3.13 se muestran los cuatro niveles de calibración de la cámara a distintos tiempos: en a), nivel de calibración 4 se observa la imagen al momento del cierre del atenuador, esto es al segundo 1150 después de iniciado el experimento; en b), nivel de calibración 3, al segundo 1200, en c), nivel de calibración 2, segundo 1300 y en d), nivel de calibración 1, al segundo 1400, cabe mencionar que las imágenes presentadas en cada inciso corresponden al tiempo

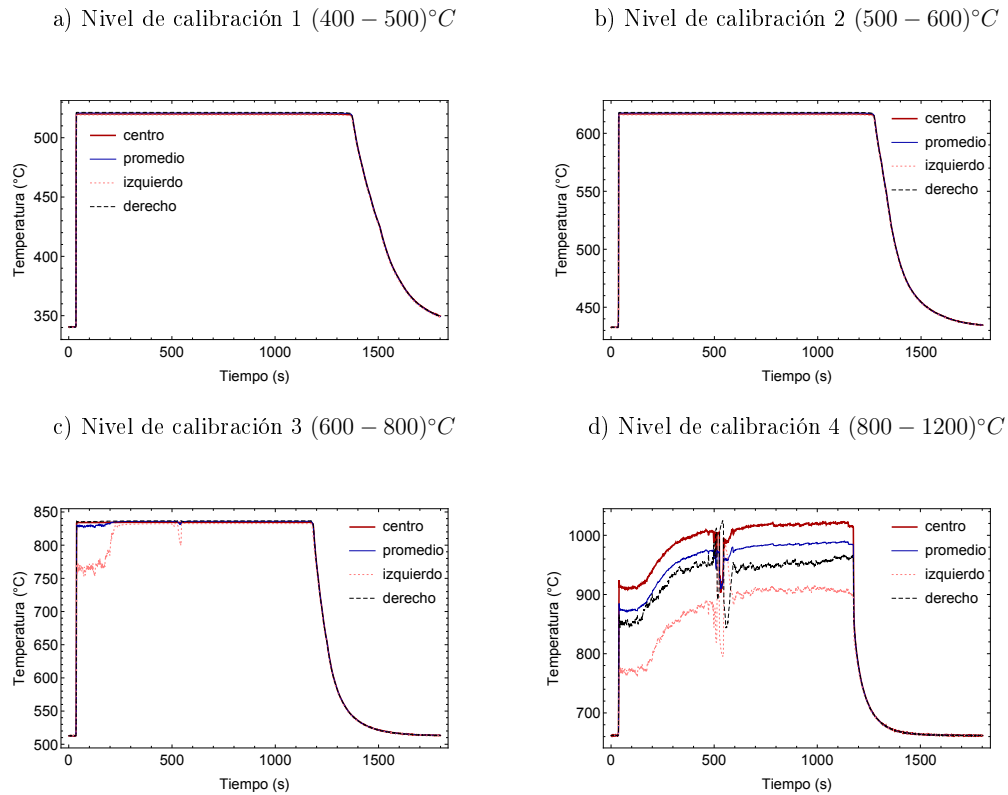


Fig. 3.12. Curvas de temperatura termográfica para los cuatro niveles de calibración de la cámara.

en el que la temperatura cae dentro de cada rango de calibración. En las imágenes se puede observar la geometría definida del disco de grafito en todos los niveles de calibración.

Al momento del cierre del atenuador, es el nivel de calibración 4 el que comienza a registrar el enfriamiento, mientras los otros 3 niveles se encuentran saturados, por esta razón en las imágenes de la fig. 3.13 la geometría del grafito se visualiza en su respectivo rango de calibración a tiempos distintos. Es decir aunque los cuatro niveles de calibración registran una curva de enfriamiento, conforme se da el decaimiento de la temperatura los rangos se hacen más precisos unos que otros. Ejemplo, un valor de temperatura de $700^{\circ}C$ es más preciso en el nivel de calibración 3 ($600 - 800^{\circ}C$) que en el 4 ($800 - 1200^{\circ}C$). Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se obtiene una curva de temperatura termográfica con las siguientes características. Durante la etapa de calentamiento y estacionario del experimento, se utiliza la información de temperatura obtenida del nivel 4 de calibración de la cámara. Para la etapa de enfriamiento la curva termográfica de temperatura se compone de la información de los cuatro niveles de calibración de la cámara.

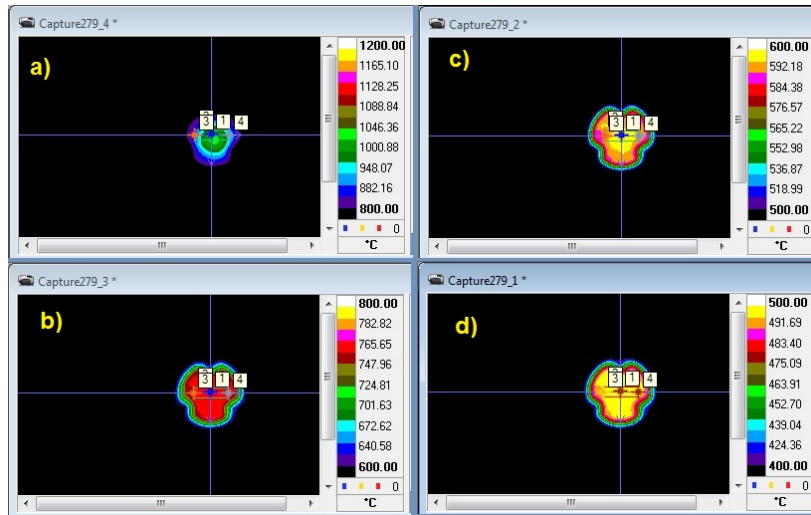


Fig. 3.13. Imágenes termográficas en la etapa de enfriamiento: a) nivel de calibración 4 ($800-1200$) $^{\circ}C$, b) nivel de calibración 3 ($800-600$) $^{\circ}C$, c) nivel de calibración 2 ($500-600$) $^{\circ}C$ y d) nivel de calibración 1 ($400-500$) $^{\circ}C$.

En la fig. 3.14 se presentan las curvas de temperatura obtenidas con los tres termopares colocados en el grafito (TPC, TPL y TPR), la curva de temperatura termográfica T(TG) y la curva de potencia. La temperatura registrada por los termopares colocados en el grafito son prácticamente iguales teniendo variaciones entre ellos de aproximadamente $25^{\circ}C$, es decir no existen gradientes a considerar en la temperatura de la muestra. La curva T(TG) es la que se obtuvo del análisis de datos de la cámara termográfica. La curva de potencia se obtuvo en base a la metodología descrita en el capítulo 2, se puede ver como durante la experimentación se conservó una potencia prácticamente constante.

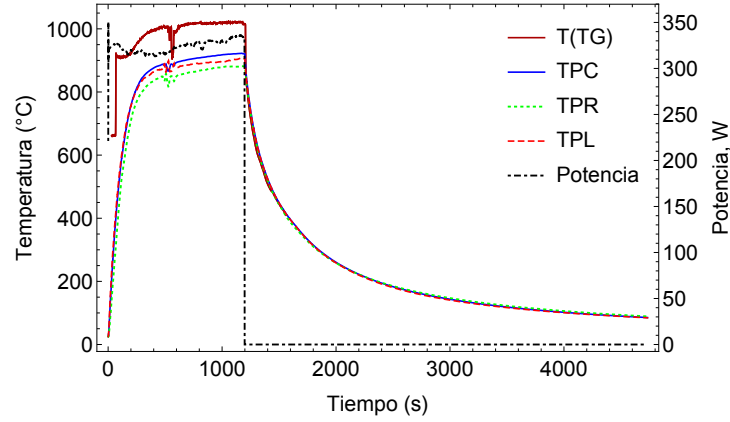


Fig. 3.14. Curvas de temperatura obtenidas mediante lectura de termopar y por medición termográfica.

Comparando las curvas de temperatura $T(TG)$ se puede observar como el valor de temperatura es mayor que la registrada por los termopares; mientras el valor de $T(TG) = 1023\text{ }^{\circ}C$ durante el estacionario, la temperatura de placa $TPC = 922\text{ }^{\circ}C$. Esto es de esperar, ya que durante el estacionario, la lectura termográfica tiene un registro de la radiosidad del grafito, es decir se puede atribuir dicha diferencia al efecto de la radiación reflejada por el grafito. Cuando ocurre el cierre ya sin presencia de radiación concentrada, la lectura termográfica decae a la misma tendencia que la lectura registrada por los termopares.

Retomando el concepto de radiosidad J_{λ} , esta se define como la emitancia direccional mas la fracción de irradiancia que la superficie refleja del entorno en la misma dirección, esta dada por la siguiente ecuación

$$J_{\lambda}(\theta, \phi) = E_{\lambda}(\theta, \phi) + \rho_{\lambda}(\theta, \phi)G_{\lambda} \quad (3.15)$$

De acuerdo a (Pérez-Rábago *et al.*, 2014), si se mide la temperatura, en este caso termográfica, T_{TG} y al mismo tiempo por termopar T_{PC} en el grafito, para condiciones de estado estacionario, con irradiancia constante en la placa de grafito, se puede considerar que la energía reflejada por la superficie también es constante. Así, la diferencia de ambas temperatura $\Delta(T)$, queda en función de la energía incidente en el receptor y por tanto de la temperatura de referencia.

De acuerdo a los resultados que obtenidos, una vez alcanzado el estado estacionario, se puede inferir la temperatura del grafito a través de la lectura termográfica. Para el caso presentado

en la fig. 3.14 con las condiciones experimentales tenemos una potencia de 320 W y una abosrtancia del grafito de 0.92 , la lectura termográfica tendrá un $\Delta(T) = 115\text{ }^\circ\text{C} \pm 15\text{ }^\circ\text{C}$, esto atribuido a la contribución de la componente reflejada de la radiosidad. Es importante tomar en cuenta que a mayor energía incidente es mayor la contribución de la energía reflejada por la superficie, y por tanto es mayor la diferencia de la medición termográfica.

En la fig. 3.9 se muestran la posición de tres termopares TR1, TR2 y TR3, los registros de temperatura de éstos termopares sirven para monitorear el desempeño del elemento aislante al interior del reactor. En la fig. 3.15 se grafican las curvas de temperatura de temperatura de dichos termopares. La temperatura mas alta es la corresponde al termopar TR1, el cual está colocado entre el espacio que queda del porta crisol y donde comienza el aislante, dicho termopar registra una temperatura máxima de aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$. El termopar que registra las menores temperaturas son las de TR3, el cual está colocado entre el aislante y el cuerpo del reactor en el tiempo que tardó el experimento registra temperaturas máximas de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe mencionar para un tiempo $t = 1100\text{ s}$ que es lo que duró el experimento, ninguno de éstos termopares alcanzó lecturas de estado estacionario. De acuerdo a los resultados obtenidos y tomando en cuenta que se busca minimizar las pérdidas de calor del interior del reactor hacia los alrededores, podemos inferir que el aislamiento interno presenta un buen desempeño.

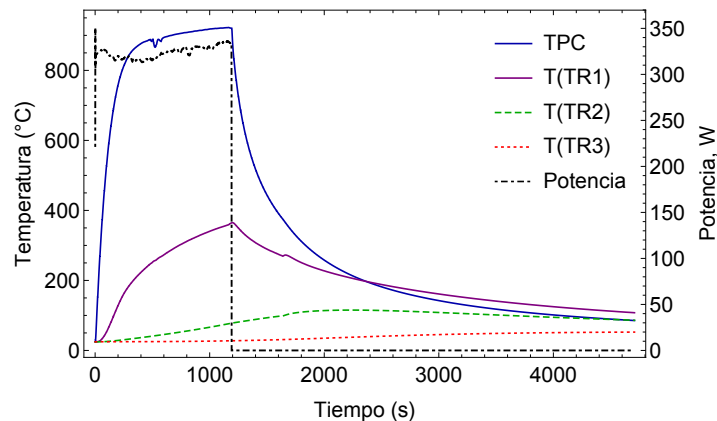


Fig. 3.15. Curvas de temperatura en el interior del reactor, segunda prueba.

De los resultados de temperatura se determina un tiempo de respuesta $\tau = 120\text{ s}$ para el grafito. los cuales se presentan en la fig. 3.16, los cuales son $\tau = 120\text{ s}$ y $\tau = 400\text{ s}$ para el grafito y la parte interna del reactor $TR1$ respectivamente.

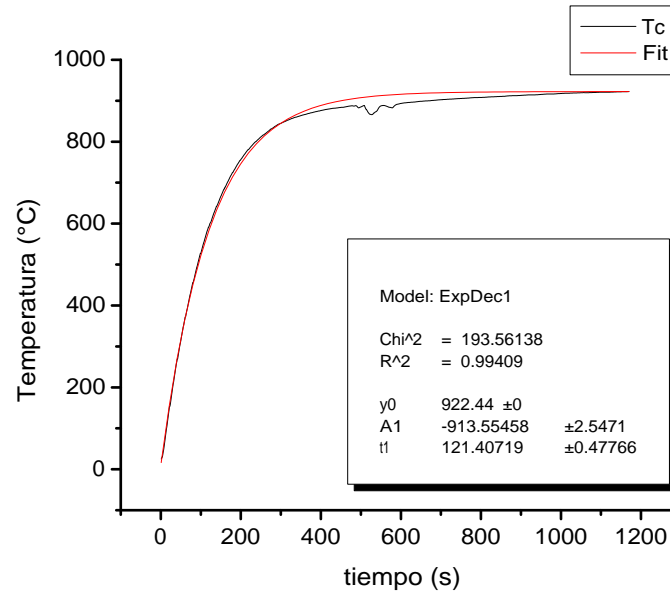


Fig. 3.16. Tiempo de respuesta para el grafito $\tau = 120$ s.

3.3.4. Máxima temperatura del RR-HoSIER

De acuerdo al análisis termodinámico presentado en el capítulo 1, la temperatura de estancamiento del HoSIER, en el caso ideal de operación, es decir $G = 1000 \text{ W/m}^2$ y $C = 18000$, sería de $4221 \text{ }^\circ\text{C}$. Mientras que la temperatura a la que un sistema que utiliza la energía solar concentrada tiene la máxima eficiencia de aproximadamente $\eta_s = 80\%$ a una temperatura de 2200 K .

Para determinar de manera experimental la máxima temperatura que se puede alcanzar en la zona focal del HoSIER como parte del trabajo de (Pérez-Enciso, 2015), se diseñó una prueba para fundir tungsteno. El experimento consistió en lo siguiente, se colocó al interior del RR-HoSIER un disco de grafito con una barra de tungsteno en el centro, en un ambiente libre de oxígeno, en la fig. 3.17 en a) se muestra el reactor preparado con el disco de grafito con la barra de tungsteno, en b) se presenta una fotografía al finalizar la prueba. Este experimento fue pensado como una prueba destructiva, es decir el objetivo es fundir tungsteno, de cual se conoce su punto de fusión.

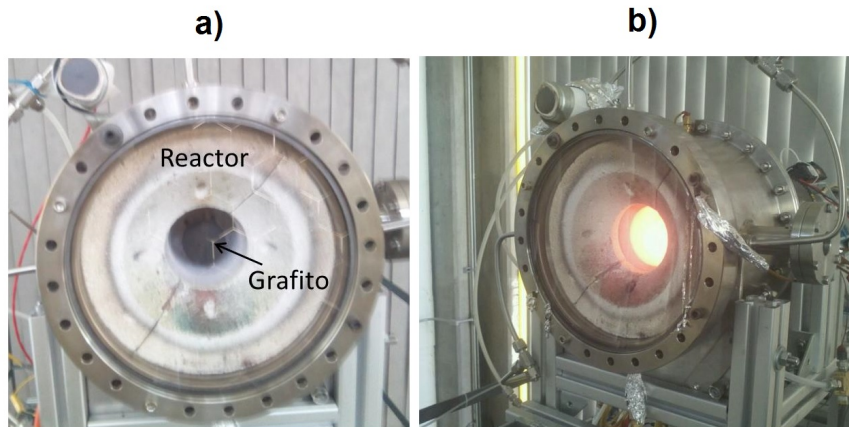


Fig. 3.17. Experimento para determinar temperatura máxima del RR-HoSIER.

Para el experimento se consideró utilizar grafito como si fuera un crisol, por su alta absorptancia > 0.9 . Los resultados demostraron que se puede alcanzar una temperatura de al 3680 K equivalente a la temperatura de fundición del tungsteno, y tomando en cuenta que la temperatura de fundición del grafito es de aproximadamente 3800 K al no notar indicios de fundición de éste último, sabemos que no hemos llegado a tal temperatura, en la fig. 3.18 se muestra el grafito y se ve el tungsteno fundido en la superficie de este.

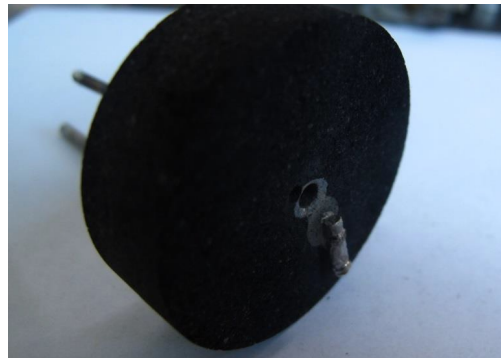


Fig. 3.18. Experimento para determinar temperatura máxima del RR-HoSIER.

Las condiciones de operación del HoSIER durante el experimento fueron: radiación solar directa de 760 W/m^2 , un factor de horno de 0.6 con lo cual se determinó una potencia máxima de 17.6 KW . Para dicha prueba se utilizó en el reactor una ventana de cuarzo, la cual aparte de tener una mayor transmitancia espectral comparada con el borosilicato, es capaz de resistir mayores gradientes de temperatura.

3.4. Eficiencia térmica con grafito

De los resultados presentados se puede calcular la eficiencia térmica en el RR-HoSIER, de acuerdo a (Flamant, 1980) la eficiencia η para la ganancia de calor de una muestra sin conversión química esta dada por la siguiente ecuación

$$\eta = \frac{mC_p\Delta T}{\Delta t P_u} \quad (3.16)$$

donde m es la masa del material, C_p es el calor específico, y el producto $\Delta t P_u$ es la potencia entregada por el concentrador.

Para el caso de las pruebas realizadas con grafito en donde no hubo conversión química podemos aplicar la ec. 3.16. Para las propiedades del grafito tenemos $m = 0.113 \text{ Kg}$, un $C_p = 709 \text{ J/KgK}$ y con la información experimental se determina una eficiencia

$$\eta = 18 \%$$

Capítulo 4

Caracterización RTD del RR-HoSIER

En los reactores ideales se distinguen tres tipos de modelos de contacto o de flujo, (ver tabla 4.1). Con mucha frecuencia se intenta construir reactores reales que se aproximen hasta donde sea posible a estos modelos ideales, ya que dichos modelos son conocidos y permiten un análisis del proceso de manera sencilla.

Tabla 4.1. Tipos de reactores, (Levenspiel & Conesa, 2004).

| Tipo | Descripción |
|----------------|---|
| Intermitente | Composición uniforme en cualquier punto del reactor, pero evidentemente la composición cambia con el tiempo. |
| Flujo pistón | El fluido pasa a través del reactor sin mezclarse los elementos que entran antes con los que entran después, y sin adelantamientos. Es como si el fluido se moviera en fila a lo largo del reactor. |
| Tanque agitado | Uniformemente mezclado, la misma composición en todos los puntos del reactor y a la salida. |

El reactor ideal de flujo pistón se caracteriza porque el flujo del fluido a través del reactor es regular, es decir, ningún elemento del mismo sobrepasa o se mezcla con cualquier otro elemento situado antes o después de aquél. De hecho, es este reactor puede haber mezcla lateral del fluido, pero nunca puede existir mezcla ó difusión a lo largo de la trayectoria de flujo. La condición necesaria y suficiente para que exista flujo pistón es que el tiempo de residencia de todos los elementos del fluido sea el mismo, (Levenspiel & Conesa, 2004).

El otro tipo de reactor ideal de flujo en estado estacionario se denomina reactor de tanque agitado, reactor de flujo mezclado, reactor de retomezclado, CSTR o CFSTR (*constant flow stirred tank reactor*). Su contenido está perfectamente agitado y su composición es la misma en todos los puntos del mismo. Así la corriente de salida de este reactor tiene la misma composición que la del fluido contenido dentro del reactor.

De los tres modelos de flujo de un reactor, se prefieren los modelos de flujo pistón o de mezcla perfecta debido a que a menudo uno de los dos modelos es el óptimo sin importar para que proceso se esté diseñando y los dos patrones son sencillos de manejar.

Sin embargo los equipos reales siempre se desvían de situaciones idealizadas. Dichas variaciones de los modelos de flujo ideal son causadas ya sea por canalizaciones o zonas estancadas en el interior del reactor. Aún cuando existen alternativas de software para simular el flujo, realmente lo que se necesita conocer es cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente, es decir determinar la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido. Dicha información puede ser determinada experimentalmente por medio de experimento y análisis de respuesta-impulso.

4.1. Experimento *impulso* para determinar los tiempos de residencia, RTD

Es evidente que a los elementos del fluido que siguen diferentes caminos a lo largo del reactor les podría tomar tiempos diferentes en pasar a través de él. La distribución de estos tiempos en la corriente del fluido que sale del recipiente se denomina distribución de tiempos de residencia, E , la cual en su forma normalizada esta dada por la siguiente ecuación

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (4.1)$$

El método más simple y en éste caso utilizado para encontrar la curva E , es mediante el análisis de respuesta-impulso, y el uso de un trazador físico, el cual se busca que no reaccione en el interior del reactor. Aunque existen distintas pruebas para determinar los tiempos de residencia, aquí se utiliza el experimento en impulso.

Encontrar la curva E para un recipiente de volumen $V \text{ m}^3$ a través del cual fluyen $\nu \text{ m}^3/\text{s}$ de fluido. Se introducen instantáneamente M unidades de rastreador en la corriente de entrada al recipiente y se mide la concentración-tiempo del rastreador que abandona el recipiente. Esta es la curva $C_{impulso}$. A partir de un balance de masa para el recipiente se encuentra que el área bajo la curva de $C_{impulso}$ esta dado por

$$A = \int_0^{\infty} C dt \equiv \sum_i C_i \Delta t_i \quad (4.2)$$

y la media de la curva C_i impulso, ó el tiempo medio \bar{t} esta dado por

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} tC dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (4.3)$$

Otra manera de presentar la curva RTD es con E_{theta} , aquí el tiempo se mide en función del tiempo promedio de residencia $\theta = t/\bar{t}$ y queda expresado de la siguiente manera

$$E_{\theta} = \bar{t} E \quad (4.4)$$

E_{θ} es una medida útil para presentar los datos comparados con los modelos de flujo ideales.

Los modelos son útiles para representar el flujo en recipientes reales. Para conocer que tanto se desvía un modelo de un reactor real, se recurre a un modelo de dispersión. Cuando entra a un recipiente un impulso de un rastreador, el impulso se dispersa conforme pasa a través del recipiente. Como el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia, se considera a estas perturbaciones de naturaleza estadística, similar a lo que ocurre en la difusión molecular. La ecuación diferencial que rige la difusión molecular está dada por la ley de Fick, la cual para el nuestro caso la expresión es la siguiente

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

donde D es el coeficiente de dispersión longitudinal o axial, el cual caracteriza el grado de retromezclado durante el flujo.

En forma adimensional donde $z = (ut + x)/L$ y $\theta = t/\bar{t} = tu/L$, la ecuación que representa el modelo de dispersión se expresa como

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.6)$$

donde el grupo adimensional que caracteriza a la dispersión en todo el recipiente es $\frac{D}{uL}$, así, de acuerdo a (Levenspiel & Conesa, 2004) para grados de dispersión $\frac{D}{uL} \rightarrow 0$ a dispersión es insignificante, por lo tanto hay flujo pistón, para $\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$, gran dispersión, por lo que hay

tanque agitado.

4.2. Resultados experimentales

De acuerdo a (Levenspiel & Conesa, 2004), un valor para $\frac{D}{uL} < 0.01$ es aceptable para considerar un modelo de flujo pistón ideal, la curva por debajo de este valor corresponde a una gaussiana simétrica, como se puede ver en la fig. 4.1. En la misma figura se presenta una serie de curvas para distintos valores de $\frac{D}{uL} \rightarrow \infty$ se aproxima mas al modelo de flujo de mezcla perfecta.

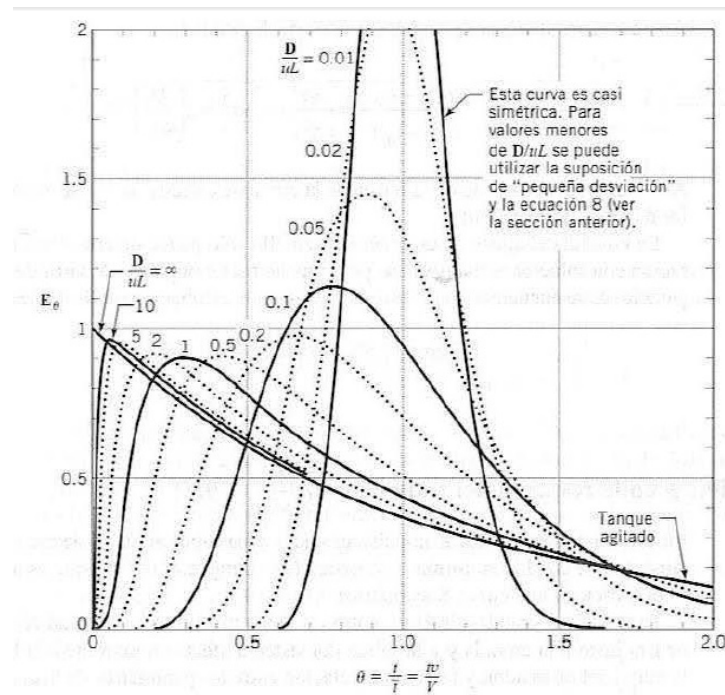


Fig. 4.1. Curva E_θ .

Para nuestro experimento, el recipiente fue el RR-HoSIER, y se determinaron los RTD a 5 y 10 l/s con gas de arrastre de argón. Nuestro trazador fue oxígeno, ya que se cuenta con un analizador para dicho gas. Las pruebas se realizaron para una temperatura ambiente y para una temperatura de operación del RR-HoSIER de 800°C.

En la tabla 4.2 se presentan los resultados para las pruebas realizadas con el reactor RR-HoSIER. Se puede observar para las pruebas a temperatura ambiente, tienen un tiempo medio de residencia de entre 20 y 30 s y valores para el parámetro $\frac{D}{uL} = 0.2$ lo cual dista de

ser el valor aceptable para el modelo de flujo pistón. Sin embargo para temperatura de trabajo los valores de tiempo medio de residencia \bar{t} se reducen, de igual manera el parámetro $\frac{D}{uL}$ se reduce a un valor de aproximadamente 0.08, sin embargo los resultados siguen quedando fuera del límite de 0.01.

Tabla 4.2. Resultados para las pruebas RTD.

| Caudal l/min | $\bar{t}(s)$ | D/uL |
|---|--------------|--------|
| Resultados para T_{amb} | | |
| 5 | 38.168 | 0.2538 |
| 10 | 24.922 | 0.2065 |
| Resultados para $T_{operacin} 800^{\circ}C$ | | |
| 5 | 22.40 | 0.076 |
| 10 | 17.22 | 0.087 |

Los resultados de las pruebas para tiempos de residencia se presentan en las figs. 4.3 y 4.2, las cuales muestran las curvas E_{theta} en función del tiempo medio \bar{t} , para pruebas a temperatura ambiente y temperatura de operación de $800^{\circ}C$ respectivamente. Los resultados esperados es tener una curva lo más semejante a una gaussiana simétrica. El valor 1 del eje x corresponde al tiempo medio, se puede apreciar que los resultados difieren del modelo de flujo pistón ya que presentan un pico muy temprano respecto al tiempo medio.

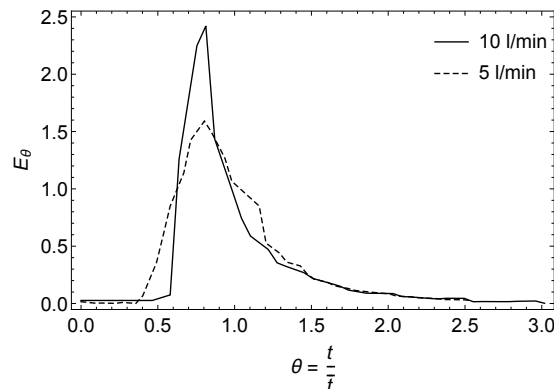


Fig. 4.2. Curva E_{θ} para pruebas a temperatura ambiente.

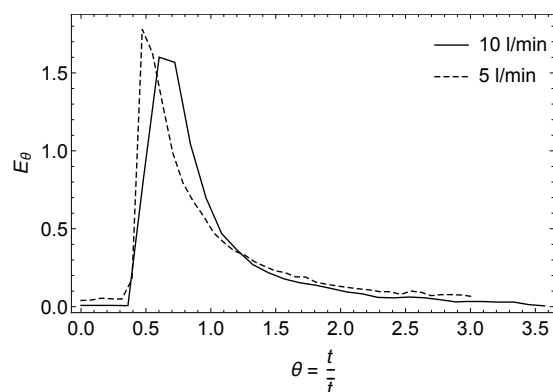


Fig. 4.3. Curva E_θ para pruebas a temperatura de trabajo.

De los resultados podemos concluir con lo siguiente. La utilidad de las curvas RTD sirven para comparar el comportamiento del RR-HoSIER con los modelos de flujo ideal sirven para propósitos de diagnóstico. Por ejemplo una curva temprana, es decir el valor de \bar{t} ocurre muy pronto es una prueba segura de aguas estancadas, como es el caso de nuestro reactor. En reactores en los que se llevan a cabo interacción de reactivos solido-gas, los efectos de zonas estancas o zonas muertas son desfavorables, ya que ocasionan que haya menor conversión.

Por otra parte, el RR-HoSIER aunque cumple con la finalidad de llevar acabo reacciones químicas de reducción-oxidación en óxidos metálicos, sin embargo al no ajustarse al modelo ideal de flujo pistón dificulta probar modelos de cinética de reacciones químicas.

Se propone para trabajos futuros extender un análisis en la metodología experimental para determinar las curvas RTD. La sugerencia es desacoplar el reactor del equipo analizador de gases. Se sugiere inyectar la traza de oxigeno directamente al analizador para poder determinar si las características del equipo permiten medir la respuesta de flujo pistón. Un análisis más extenso consiste en realizar una simulación mediante software del flujo de gases al interior del reactor para poder determinar posibles zonas estancas, variar la geometría del reactor o parámetros que permitan operar el reactor dentro del modelo de flujo pistón ideal.

Capítulo 5

Resultados experimentales con óxidos metálicos

Como se presentó en el capítulo 1, del estudio de los óxidos metálicos destaca la alternativa para producir hidrógeno solar o gas de síntesis a partir de un ciclo termoquímico. Sin embargo dentro de los ciclos termoquímicos tienen lugar las aplicaciones de almacenamiento térmico (TES).

En el capítulo 1, se mencionaron los principales procesos termoquímicos utilizados en la obtención de combustibles solares, los cuales se pueden dividir en procesos de disociación de agua y procesos de descarbonización. Uno de los principales inconvenientes de dichos procesos, son las altas temperaturas a las que dan lugar las reacciones termoquímicas, lo cual se traduce en problemas en el diseño de rectores, así como procesos de concentración solar acoplados a los mismos. En ese sentido, los ciclos termoquímicos de óxidos metálicos reducen las temperaturas de operación en los procesos de disociación de agua, y son una parte integral de los sistemas CSP.

Los sistemas TES por medio de ciclos termoquímicos (TCs) utilizan pares de oxidación-reducción, (REDOX) para almacenar y entregar calor. En el documento (General-Atomic, 2011) se menciona de aproximadamente 74 posibles pares de óxidos como candidatos a ser evaluados, las viabilidad técnicas y económica reportan un número mucho mas limitado, reduciéndose a un número de 10 potenciales candidatos, de los cuales destacan: óxidos de manganeso, de cobalto, hierro, plomo, antimonio, vanadio, bario y cobre.

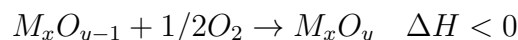
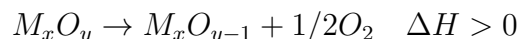
En este capítulo se presentan los resultados de procesos de reducción y oxidación, así como ciclos redox para el óxido de cobre con el RR-HoSIER. Los resultados que se presentan tienen como objetivo verificar que se puede llevar a cabo el proceso de reducción en un ambiente de energía solar concentrada. Evaluar el potencial que representan dichos óxidos en aplicaciones de almacenamiento térmico, se presentan gráficos de los procesos a los que se sometieron di-

chos óxidos en un entorno de alto flujo radiativo, estos resultados se emplean como validación del desempeño del RR-HoSIER, sin embargo el alcance de éste capítulo no se extiende a un análisis de la cinética de las reacciones químicas que ocurrieron, ya que quedan fuera de los objetivos planteados.

Los resultados fueron publicados en (Alonso *et al.* , 2015).

5.1. Resultados obtenidos para CuO

Los resultados que a continuación se presentan son para el par CuO/Cu_2O . De acuerdo a (Alonso *et al.* , 2015) y (Pardo *et al.* , 2014), la ruta general de los sistemas REDOX es



donde M , representa al metal en cuestión. La ec. 1.6 aplica el proceso de reducción y la ec. 1.7 es para el proceso de oxidación.

Es decir la reacción a seguir es la siguiente



En trabajos previos presentados en el (General-Atomic, 2011), se dan a conocer datos obtenidos a partir de simulación con *software* y reportados en la literatura para el par CuO/Cu_2O . Reportan que la reducción tiene lugar a temperaturas cercanas a $1000\text{ }^\circ C$ para el CuO y de $1232\text{ }^\circ C$ para el punto de fusión del Cu_2O . La literatura también muestra que puede ocurrir una re-oxidación de Cu_2O a temperaturas menores que la transición. Esta capacidad puede dar flexibilidad en el diseño y operación de el TCS, lo cual hace al óxido de cobre un potencial candidato para almacenamiento termoquímico.

5.1.1. Resultados en estático

Aunque el reactor se diseñó para trabajar en modo rotativo, se hicieron pruebas en modo estático, es decir, sin hacer girar el crisol que contiene el reactivo. La idea es tener datos que permitan comparar el desempeño de las reacciones de reducción entre el modo estático y el modo rotativo, bajo la hipótesis que la operación en modo rotativo favorece a dichas

reacciones químicas.

En este apartado se presentan los resultados de cuatro experimentos en estático, éstos resultados son los mas representativos de una serie de varias pruebas obtenidas en el proceso de reducción del CuO en presencia de una atmósfera inerte de gas argón. La operación del reactor, se basa en la metodología descrita en el capítulo 3 con las siguientes modificaciones:

- Para las pruebas en estático no se utilizó el crisol, se empaquetó una muestra de 10 g de CuO en el interior de un porta muestras de alúmina sintética, ver fig- 5.1, el cual a su vez se montó sobre una base de alúmina y se colocó al centro de la cavidad del reactor.



Fig. 5.1. Probeta de alúmina con CuO y el reactivo CuO en polvo.

- Para medir la temperatura se colocó un termopar por la pared externa y al frente de la probeta. También se colocaron termopares en la parte posterior de la muestra, cabe destacar que dichas lecturas de temperatura, al estar al fondo, no se consideran como valores de temperatura de la muestra, sin embargo sirvieron para monitorear el experimento.
- Con el reactor y la muestra listos, se suministró un flujo de gas argón a 10 lN/min , hasta conseguir a la salida del reactor 0 ppm de oxígeno, lo cual era señal de una atmósfera inerte en el interior del reactor.
- Se abrió el atenuador al porcentaje mínimo de 1 %, con ello se verificó y/o según el caso, se ajustó el *spot* del HoSIER para que estuviera centrado en la probeta las cámaras CCD y termográfica fueron de suma importancia durante estas pruebas, ya que permitieron el monitoreo en tiempo real de la experimentación.
- Por medio de la manipulación de la apertura y cierre del atenuador, se incrementó la potencia incidente y con ello el incremento de la temperatura en la muestra.
- El experimento se terminó, ya sea después de ver la liberación de oxígeno en el analizador ó después de apreciar por medio de la cámara CCD anomalías en la muestra como principios o indicios de fundición.

- El suministro de gas argón se suspendió una vez se alcanzaran temperaturas por debajo de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la fig. 5.2 se muestran las curvas de los primeros experimentos de reducción de CuO en una atmósfera inerte. Se muestra la curva de temperatura, oxígeno y potencia. La temperatura se midió en la pared externa del crisol esta prueba es solo de referencia ya que el termopar se encuentra en la parte posterior del porta muestras y no es representativo de la temperatura de la parte frontal de la probeta.

Se observó como al inicio del experimento se tiene un nivel de oxígeno de 0 ppm , una vez alcanzada una atmósfera inerte en el interior del reactor, se inicia la apertura del atenuador para dar paso al calentamiento en la muestra. Cabe recordar que al ser una muestra empaquetada, se decidió comenzar a niveles bajos de potencia para dar tiempo a la difusión de calor en la muestra. La línea de potencia muestra tres escalones, mismos que corresponden a tres distintas tendencias en la curva de temperatura al igual que en la curva de liberación de oxígeno. El experimento se da por concluido con el decaimiento de la lectura de oxígeno.

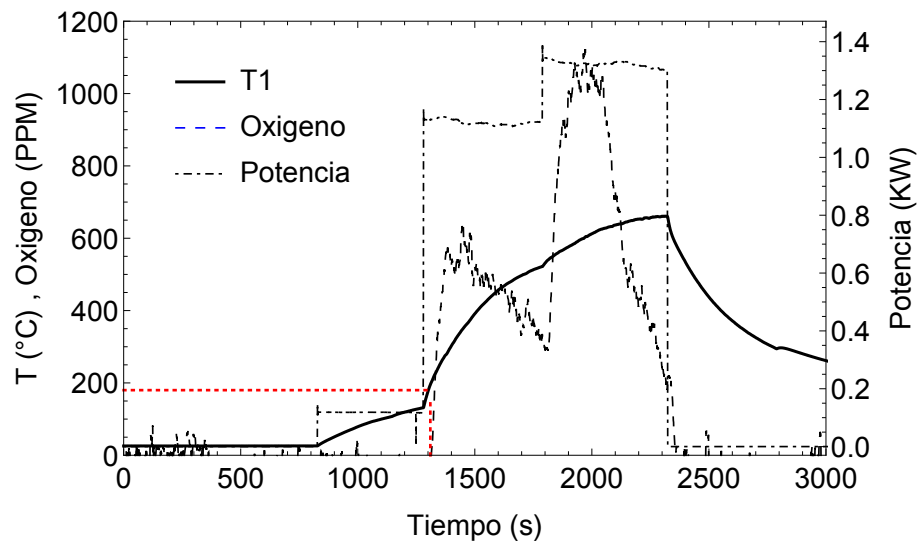


Fig. 5.2. Reducción de CuO en modo estático, en atmósfera inerte.

De los productos finales de la prueba en estático, se toma una muestra para hacer análisis de rayos X, en la fig. 5.3 se presentan dichos resultados. Se observa que los picos mas grandes corresponden a Cu_2O , también hay rastros de CuO , es decir reactivo sin reaccionar.

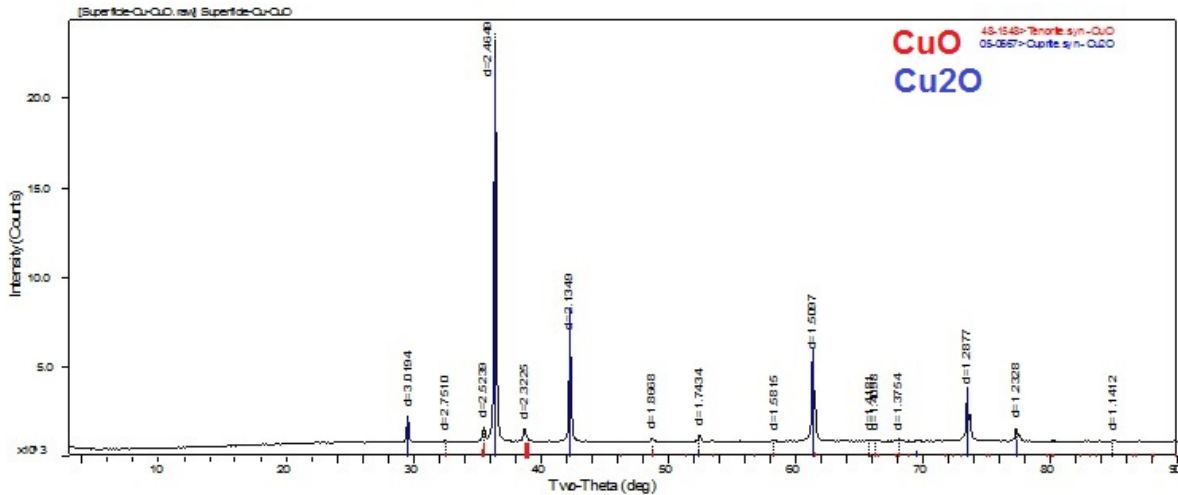


Fig. 5.3. Resultados de difracción de rayos X para el experimento uno.

En la fig. 5.4 se presentan los resultados de una prueba de reducción de CuO en modo estático. Se observa al inicio del experimento 0 ppm de oxígeno, en este caso por la curva de potencia, se aprecia el efecto de apertura y cierre del atenuador con la finalidad de buscar una rampa casi lineal del incremento de la temperatura de la muestra, recordando que los termopares están colocados al fondo de la muestra. Se aprecia la curva de liberación de oxígeno, y en este caso se busca mantener una temperatura constante de aproximadamente 1000 °C, después de 30 minutos de iniciado el experimento, comienza a disminuir la liberación de oxígeno.

Un punto importante a resaltar de este segundo experimento es que fundió todo el material en la muestra, en la fig. 5.5 se muestra una serie de imágenes secuenciales captadas por la cámara CCD en tiempo real durante el experimento, al final se presenta una fotografía del estado final de la probeta con el material fundido.

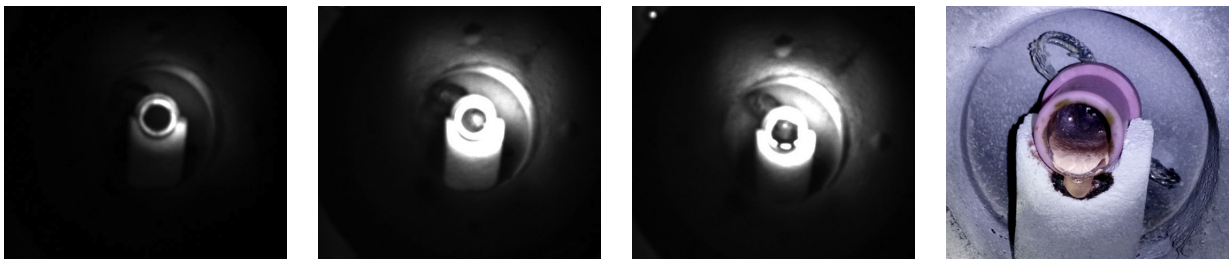


Fig. 5.5. Imágenes CCD secuenciales durante el experimento mostrado en fig 5.4 en el cual resulta fundido el material del frente de la probeta.

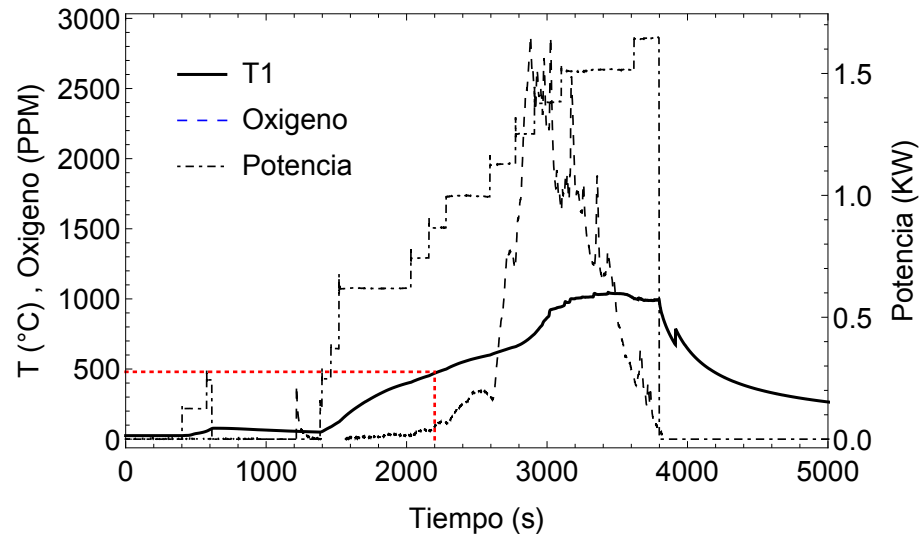


Fig. 5.4. Prueba dos, reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de argón, se funde todo el material.

En la fig. 5.6 se presentan los resultados con ligeras modificaciones respecto a los experimentos anteriores. En este experimento se colocaron los termopares en las paredes externas de la probeta de alúmina bajo el supuesto de tener un mejor estimado de la temperatura durante el experimento. Aunque la temperatura máxima registrada es de aproximadamente $600\text{ }^{\circ}C$ al estar directamente irradiada la muestra ocasiona que se funda el material en la probeta.

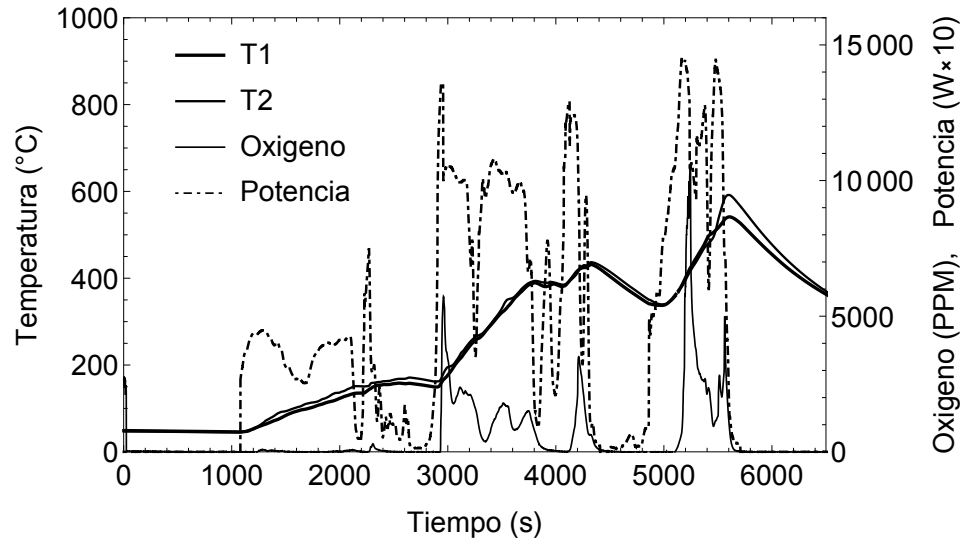


Fig. 5.6. Prueba tres, reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de argón, resultado fundición del material.

Los productos obtenidos del experimento correspondientes a la fig. 5.6 se analizaron mediante difracción de rayos X. En la fig. 5.7 se presentan los resultados, nuevamente los picos de mayor altura corresponden a presencia de Cu_2O correspondientes a una primer etapa de reducción del material inicial. Los resultados de rayos X también revelan la presencia de Cu metálico correspondiente a las líneas en verde, lo cual son indicios de una segunda y tercer etapa posteriores de oxidación para llegar a separar completamente el metal del oxígeno. Por último las pruebas de rayos X material sin reaccionar CuO las cuales corresponden a líneas rojas.

En la fig. 5.8, se muestra la evolución del experimentos, en a) se presenta la colocación de la muestra al interior del reactor, en b) se puede observar el porta muestras incandescente unos momentos después de haber concluido el experimento y en c) se observa como la parte frontal de la probeta muestra fundición de cobre.

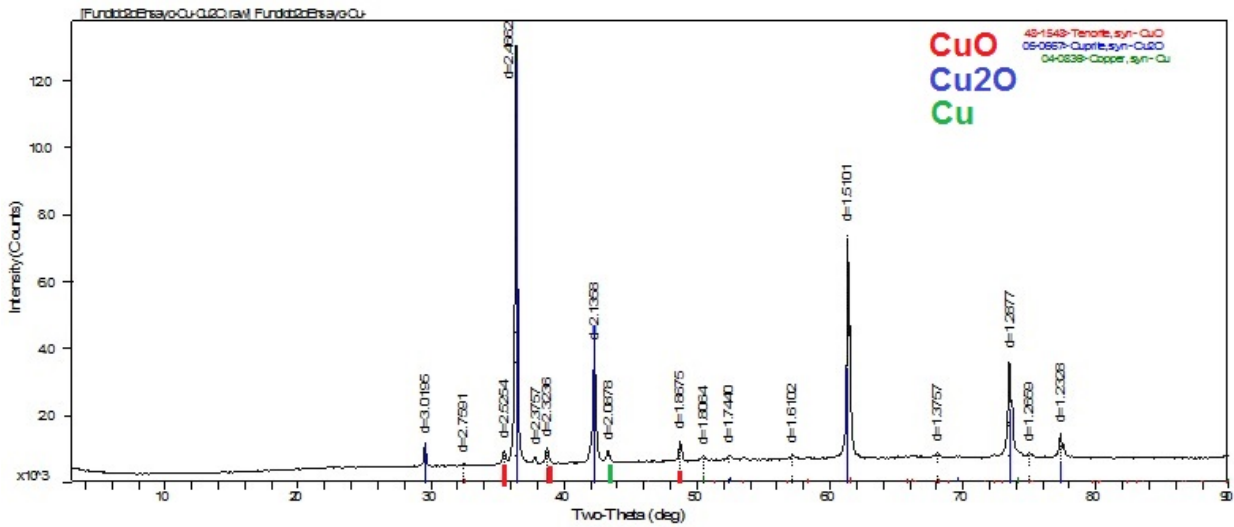


Fig. 5.7. Resultados de difracción de rayos X para el experimento tres, presencia de *Cu* metálico.

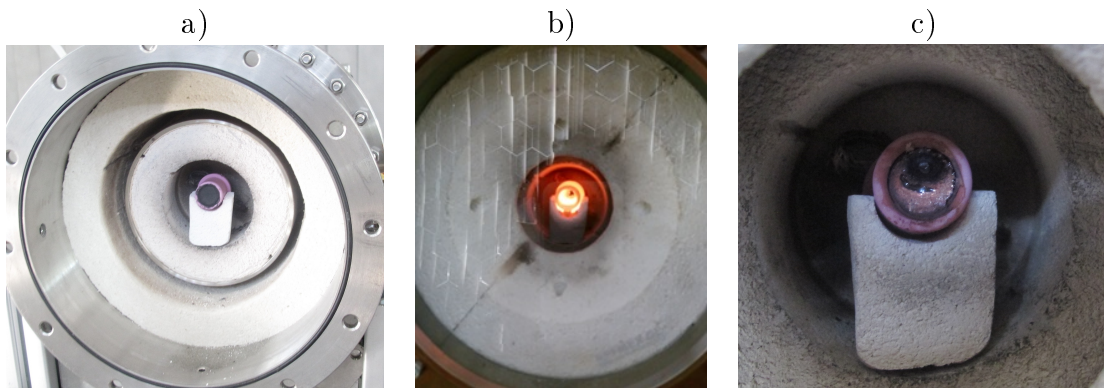


Fig. 5.8. Imágenes de las pruebas en modo estático: en a) la muestra lista dentro del RR-HoSIER, en b) la muestra unos momentos después de detener el experimento y en c) la muestra después del experimento, se puede observar fundición de cobre.

La última prueba en modo estático del reactor y atmósfera inerte del presente trabajo se presentan en la fig. 5.9. En este experimento se trata de recrear la curva presentada en la fig. 5.6. La diferencia es que mediante el monitoreo del experimento por medio de la cámara CCD, se decide concluir en cuanto se observan posibles efectos de fundición en la superficie de la muestra. A primera impresión se puede notar una menor cantidad de liberación de oxígeno comparada con los experimentos anteriores.

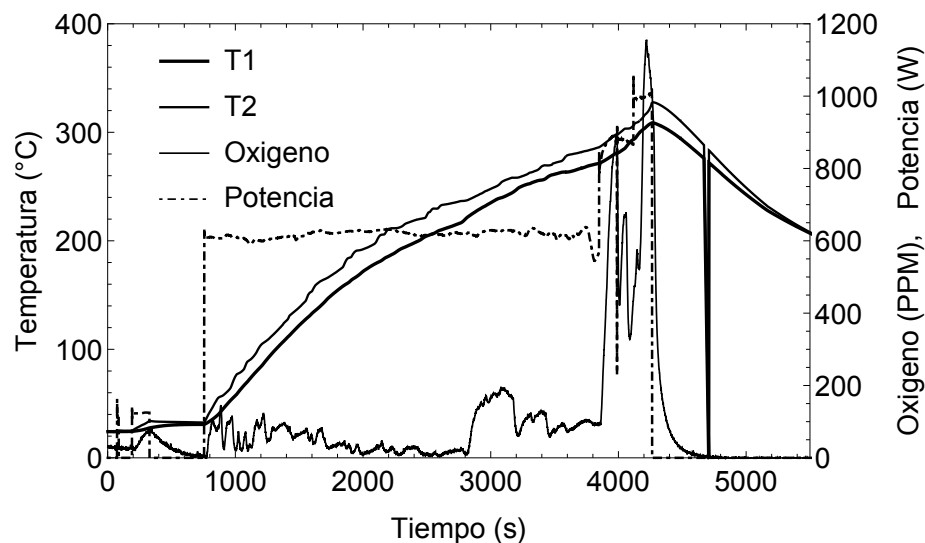


Fig. 5.9. Prueba cuatro, reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de argón, sin fundición.

Los resultados presentados en esta sección muestran resultados favorables respecto al proceso de reducción del CuO ; sin embargo también revelan los inconvenientes de trabajar en ambientes de irradiación concentrada, de los cuales podemos destacar que en muestras estáticas empacadas en una probeta la probabilidad de fundir el reactivo antes de poder reducirlo en su mayoría es muy alta, lo cual representa el principal inconveniente en pruebas estáticas bajo las condiciones aquí reportadas.

5.1.2. Resultados obtenidos para CuO en modo rotativo

La metodología a trabajar con el RR-HoSIER en modo rotativo es prácticamente la misma que al trabajar en modo estático. Para las pruebas, se colocaron 10 g de CuO en forma de polvo en el interior del crisol rotativo, en la fig. 5.10 se muestra a la derecha una imagen del crisol cargado y a la izquierda imágenes del crisol al finalizar las pruebas.



Fig. 5.10. Imágenes del reactor cargado previo al experimento y a poco tiempo de terminar.

Para las lecturas de temperatura en pruebas rotativas se colocaron termopares a las paredes externas del crisol, también se hicieron medidas termográficas de temperatura instantáneas. Para la operación en modo rotativo, el RR-HoSIER trabajó únicamente a una velocidad angular de 4 rpm constantes.

Los resultados de la primera prueba en modo rotativo en atmósfera inerte se muestran en la fig. 5.11. Se observa como se busca incrementar la temperatura de manera casi lineal, y con la curva de potencia se nota el efecto de apertura y cierre del atenuador para conseguir dicha rampa de temperatura. Se presentan unos primeros picos en la curva de oxígeno a los 500 segundos, sin embargo, la mayor parte de la curva de oxígeno se obtiene a partir de los 800 °C según la temperatura de termopar, es decir a los 800 segundos. Se busca mantener constante dicha temperatura en aproximadamente 900°C, el experimento se da por terminado en cuanto la curva de oxígeno cae nuevamente a 0 ppm. Se nota como siguen tendencias similares las tres curvas, temperatura, potencia y oxígeno, principalmente las curvas de oxígeno y potencia.

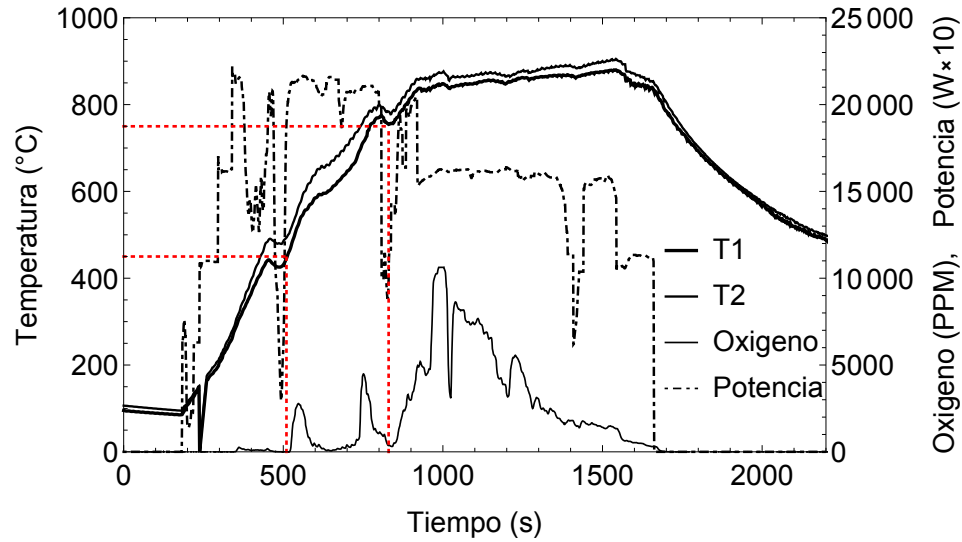


Fig. 5.11. Prueba uno, reducción de CuO en modo rotativo, en atmósfera de argón, sin fundición.

Después de las pruebas, se aprecia visualmente el efecto de reducción en el CuO . En la fig. 5.12 se presenta dicha evidencia visual, reactivo inicial CuO es de color negro, mientras que el producto obtenido corresponde a un color rojizo, característico del Cu_2O .



Fig. 5.12. La figura muestra la comparativa visual del reactivo inicial CuO y el producto final Cu_2O .

Al igual que las pruebas en estático, los productos del primer experimento en rotativo también fueron analizados mediante rayos X. La fig. 5.13 corresponde a dichos resultados, nuevamente

se revela la existencia de CuO (reactivo sin reaccionar) en azul y de Cu_2O correspondiente a los picos en rojo y evidencia del proceso de reducción del reactivo.

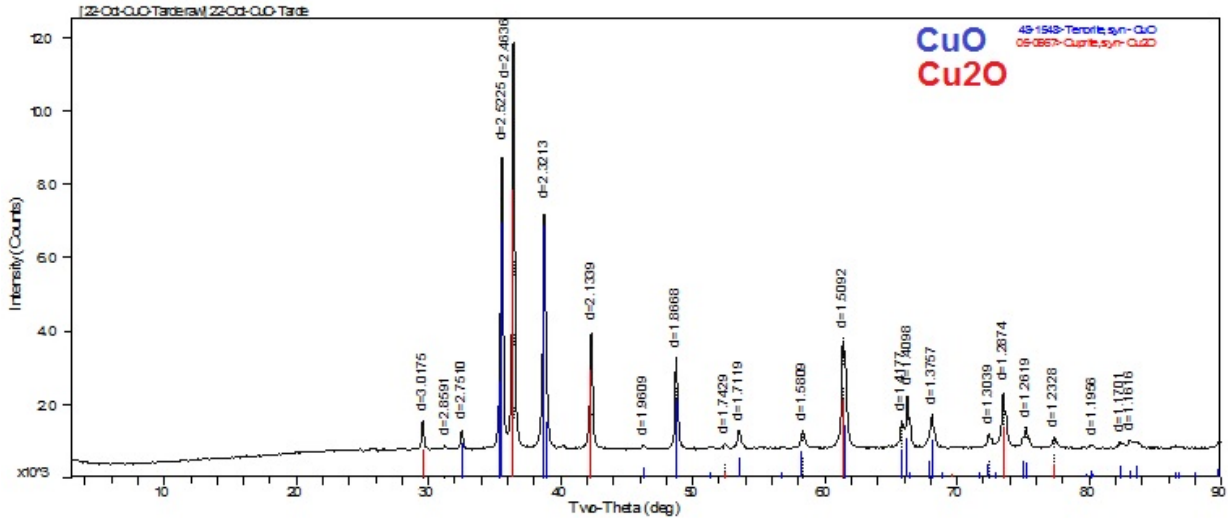


Fig. 5.13. Resultados de difracción de rayos X para el experimento uno en modo rotativo, se revela la presencia de CuO , que es reactivo sin reaccionar y de Cu_2O .

El movimiento continuo de las partículas en el crisol evita que se presenten efectos de fundición en el reactivo, lo cual favorece a mantener las propiedades físicas del reactivo inicial y en consecuencia ayuda a tener mayores curvas de liberación de oxígeno, en la fig. 5.14 se muestran resultados que corroboran las observaciones realizadas de la fig. 5.11.

En la fig. 5.15 se presentan los resultados de un tercer experimento en modo rotativo. En la fig. 5.15 se pueden observar dos zonas con picos, el primer pico a los 1500 s, se observa como el pico de temperatura coincide con el pico de oxígeno. Se cierra el atenuador lo cual mantiene una potencia incidente de cero, por aproximadamente 10 *min* para posteriormente volver a irradiar el experimento, lo cual conlleva a un segundo pico en las curvas de de oxígeno, potencia y temperatura.

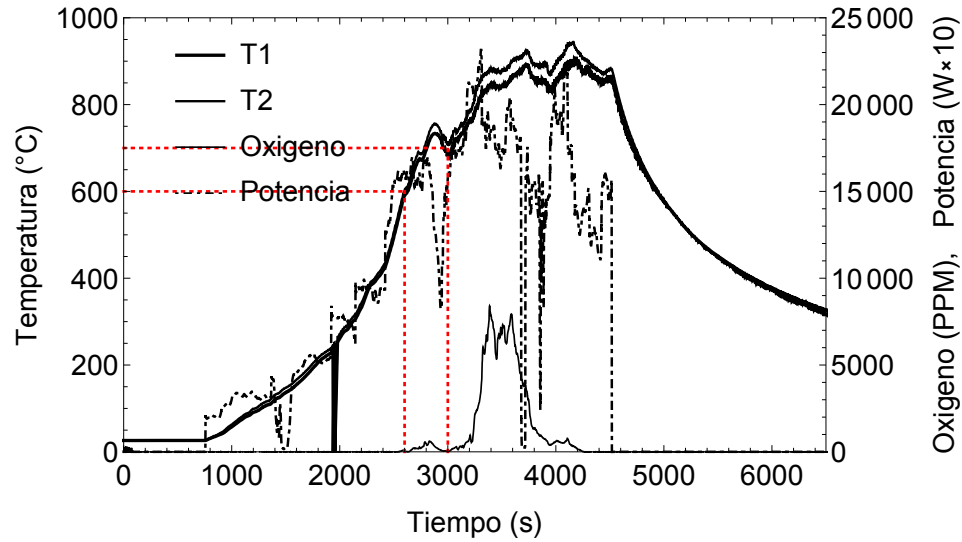


Fig. 5.14. Segunda prueba, reducción de CuO en modo rotativo, en atmósfera de argón, sin fundición, se busca reproducir el primer experimento.

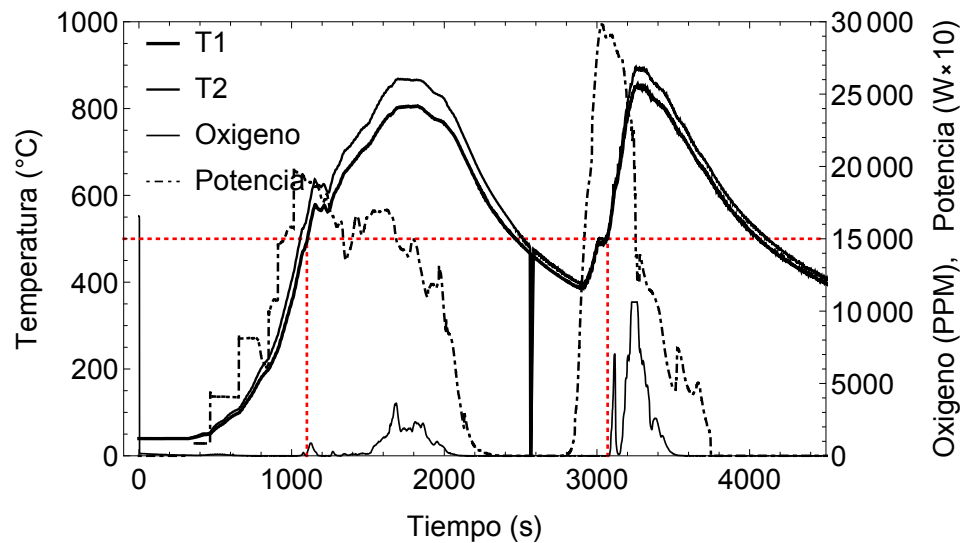


Fig. 5.15. Tercer prueba, reducción de CuO en modo rotativo, en atmósfera de argón.

Hasta el momento, se han presentado los resultados de los experimentos con las curvas de temperatura, potencia y oxígeno; y en algunos casos se presentaron los resultados del análisis de rayos X. Para completar y concluir el análisis, en base a los resultados obtenidos, se calcula la conversión química obtenida en cada experimento reportado.

La conversión química obtenida se define como la relación entre la masa total de oxígeno liberado por la muestra durante todo el experimento y el oxígeno estequiométrico correspondiente a la masa inicial del reactivo, (Alonso *et al.*, 2015), y esta dado mediante la siguiente ecuación:

$$X_A = \frac{\int_0^t [O_2] \nu \rho dt}{\frac{a \cdot m_A}{c \cdot PM_A} \cdot PM_{O_2}} \quad (5.2)$$

donde A se refiere al CuO , a y c son los coeficientes estequiométricos para el CuO y el O_2 respectivamente. $[O_2]$ es la concentración de oxígeno registrada por el analizador *oxymat* durante el experimento, ν es el flujo de gas en el interior del reactor y ρ es la densidad de un gas ideal.

Con el uso de la ecuación 5.2 se calcular la conversión química para los experimentos reportados y se presentan en la tabla 5.1

Tabla 5.1. Conversión química obtenida para los ensayos en estático y rotativo para el CuO .

| No. experimento | tipo | Características | Conversión X % |
|-----------------|--------------------|-----------------|----------------|
| 1 | estático fig. 5.2 | No funde | 13.76 |
| 2 | estático fig. 5.4 | Fundición | 38.27 |
| 3 | estático fig. 5.6 | Funde todo | 80 |
| 4 | estático fig. 5.9 | No funde | 12.7 |
| 1 | rotativo fig. 5.11 | No funde | 79.72 |
| 2 | rotativo fig. 5.15 | No funde | 58 |
| 3 | rotativo fig. 5.14 | No funde | 79.6 |

De acuerdo a los datos de la tabla 5.1, podemos concluir lo siguiente.

Para los ensayos en estáticos, se obtienen menores porcentajes de conversión para el caso en el que no hay fundición es de alrededor del 13%, los mayores porcentajes para este tipo de pruebas corresponden con los que presentaron fundición del material.

También es importante mencionar que si bien los efectos de fundición no inhiben el proceso de reducción, al obtener Cu metálico como producto, es indicios de una segunda etapa de reducción del reactivo inicial, dicha reacción deja fuera de las aplicaciones de almacenamiento

termoquímico dado que no sería posible obtener nuevamente el reactivo inicial que es el CuO .

Es importante resaltar que la ecuación 5.2 deja de ser válida para los casos en el que el material llega a fundir, sin embargo dado que los resultados de difracción de rayos X presentan muy pocos picos de Cu metálico sirven para tener un estimado en la conversión química aún con fundición.

Respecto a los resultados en rotativo, los resultados correspondientes a este modo de trabajo, son los que arrojan los mayores porcentajes de conversión química, con valores de conversión, de hasta 80% sin llegar a tener efectos de fundición del material.

5.1.3. Pruebas para CuO en aire

Hasta el momento se han reportado los resultados obtenidos para el óxido de cobre en estático y rotativo en una atmósfera inerte de argón, y tras haber visualizado que es posible llevar a cabo reacciones de reducción en el RR-HoSIER. También pudimos corroborar la hipótesis de que el reactor en modo rotativo favorece la reacción química, reduciendo los efectos de fundición del material. Sin embargo las aplicaciones de los óxidos metálicos, principalmente la de almacenamiento termoquímico pensado a gran escala no sería rentable trabajarlo en gas argón, por lo cual se procedió a estudiar el proceso de reducción-oxidación con aire como gas de arrastre.

En la siguiente sección se presentan los resultados para el procesos de reducción del óxido de cobre en aire, así como ciclos reducción-oxidación. La primer parte consiste en pruebas en modo estático, siguiendo la misma metodología descrita anteriormente, pero sustituyendo el suministro de gas argón por un flujo de aire sintético como gas de arrastre.

En los experimentos realizados con aire, se tiene una línea base de oxígeno de aproximadamente 20.5%, la cual se muestra en la gráfica con una línea punteada en rojo, éste valor corresponde a la concentración de oxígeno en el aire. En la fig. 5.16 se presentan los resultados de estas pruebas. Una vez finalizado el experimento, lo primero que se observó es que los productos obtenidos, visualmente no presentaban un tono rojizo como en el caso de la reducción en argón. Aunque a primera primer impresión no se reveló un cambio en la coloración del reactivo; de la figura podemos observar dos aspectos importantes de la curva correspondiente al porcentaje de oxígeno: el primero de ellos es que existen picos por encima de la línea roja, mismos que coinciden con picos en la curva de potencia. Como hemos observado anteriormente es producto de una reacción de reducción.

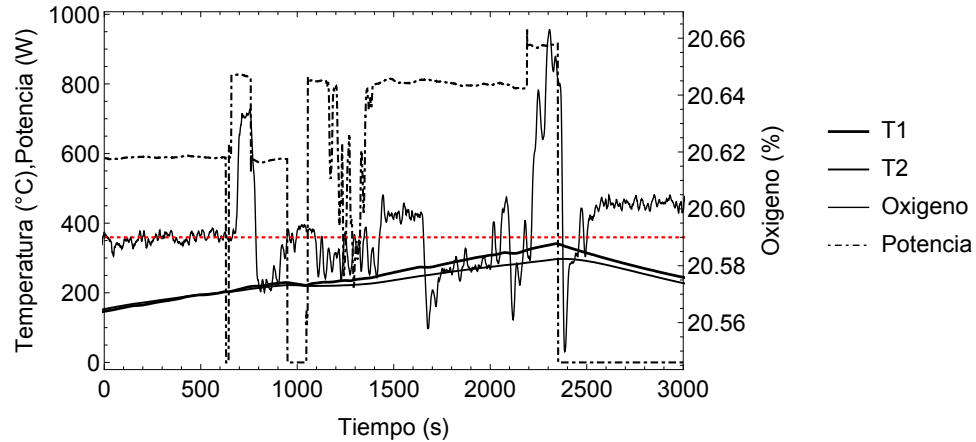


Fig. 5.16. Prueba de reducción de CuO en modo estático, en atmósfera de aire.

El otro punto importante a analizar de la curva de oxígeno, es la presencia de picos pero por debajo de la línea base de oxígeno (línea roja). Este comportamiento puede ser indicador de un proceso en el que se consume oxígeno, es decir, una oxidación del Cu_2O , lo cual nos retorna al reactivo inicial CuO . Lo anterior puede explicar que el producto final de la reacción química no se torne de color rojo, ya que se estaría obteniendo el color negro del reactivo inicial.

Los productos obtenidos del experimento se analizan mediante difracción de rayos X. En la fig. 5.17 se pueden observar picos que corresponden a CuO el cual es el reactivo inicial, y picos correspondientes a Cu_2O , éstos últimos son evidencia de que fue posible llevar a cabo el proceso de reducción en aire. Los picos en color azul corresponden al Cu_2O y en color rosa para el CuO .

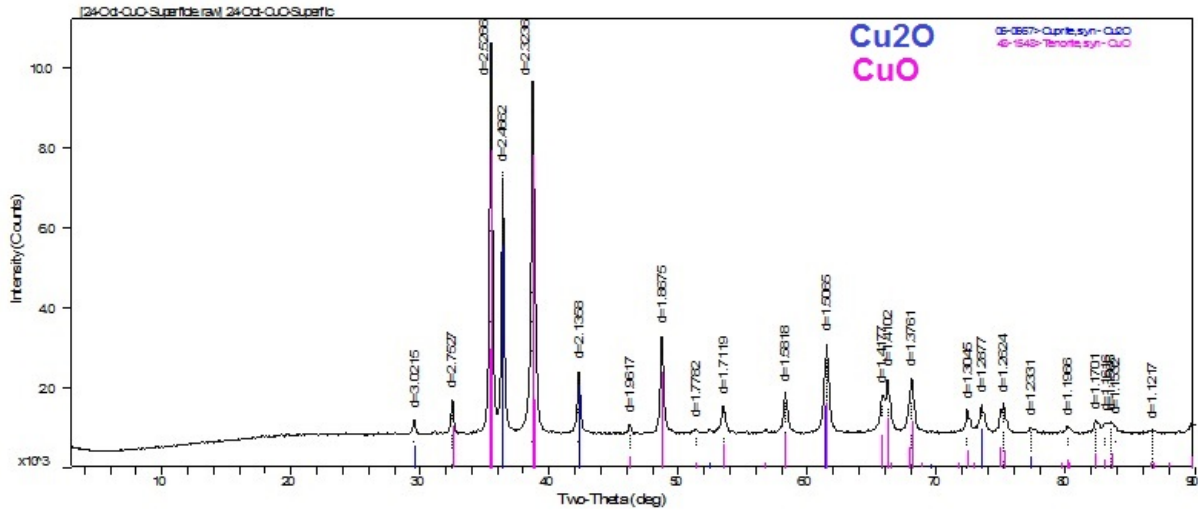


Fig. 5.17. Resultados de difracción de rayos X para experimento en estático, en una atmósfera de aire, se revela la presencia de CuO , de Cu_2O .

Una vez demostrada la reducción en aire, se realizaron una serie de pruebas de ciclado, es decir llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación de manera alternada. Dichas pruebas se realizaron en el RR-HoSIER en su modo de operación rotativa, siguiendo la metodología anteriormente descrita, pero suministrando aire como gas de arrastre.

El proceso de ciclado se consigue incrementando la temperatura en el crisol en un valor alrededor de $1000\text{ }^{\circ}C$, mantener una temperatura constante mientras se observa la liberación de oxígeno y posteriormente cerrar el atenuador hasta alcanzar $7000\text{ }^{\circ}C$ para volver a abrir e iniciar un nuevo ciclo. Los límites de temperatura mencionados anteriormente se definieron en base a los resultados previos en modo rotativo en atmósfera inerte, sin que hubiese fundición en la muestra.

Los resultados de las pruebas de ciclado se muestran en las figuras 5.18 y 5.19. Se puede ver en las gráficas como en el intervalo de temperatura constante a $1000\text{ }^{\circ}C$ se notan picos por encima de la línea base de oxígeno (línea roja). Mientras que al suspender la irradiancia en el reactor, se nota como aparecen picos por debajo de dicha línea base, como se ha mencionado anteriormente indicios de consumo de oxígeno.

En la fig. 5.18 se muestran los resultados experimentales formado por dos ciclos de reducción-oxidación de CuO en aire. En la gráfica se aprecia que al tiempo 2000 y 4100 se busca mantener la temperatura constante en $1000\text{ }^{\circ}C$, dicha región coincide con la curva de liberación de oxígeno, lo cual es un indicador de una reacción de reducción. En el gráfico

también se observa lo siguiente, al momento de suspender el suministro de potencia radiativa, la curva de temperatura registra el enfriamiento en el reactor, dicha curva coincide con un pico de oxígeno por debajo de la línea base, es decir, existe un consumo de dicho gas lo cual es indicador de una reacción de oxidación. El pico de consumo de oxígeno tiene su máximo cuando la curva de temperatura registra los 700°C , para después volver a estabilizarse a la lectura a la línea base.

En la fig. 5.19 se muestran los resultados correspondientes a un proceso de tres ciclos de reducción-oxidación. En el gráfico se puede notar la consistencia de las observaciones hechas anteriormente. Nuevamente los productos obtenidos fueron analizados mediante rayos X, los cuales se presentan en la fig. 5.20, nuevamente las pruebas de difracción revelan la existencia de CuO y de Cu_2O .

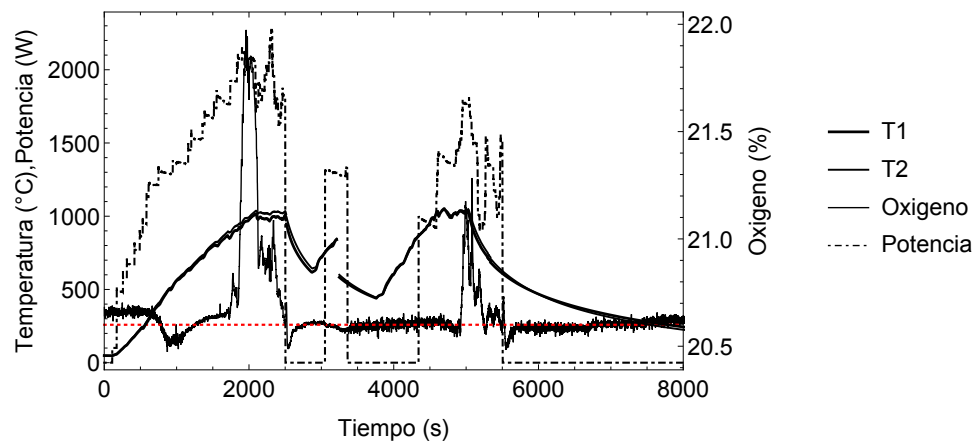


Fig. 5.18. Segunda prueba correspondiente a ciclado de CuO en modo rotativo, en atmósfera de aire.

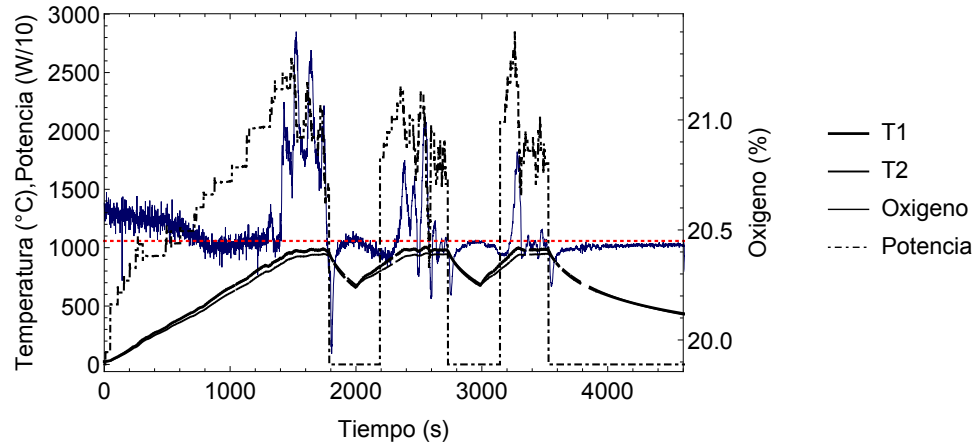


Fig. 5.19. Tercer prueba correspondiente a ciclado de CuO en modo rotativo, en atmósfera de aire.

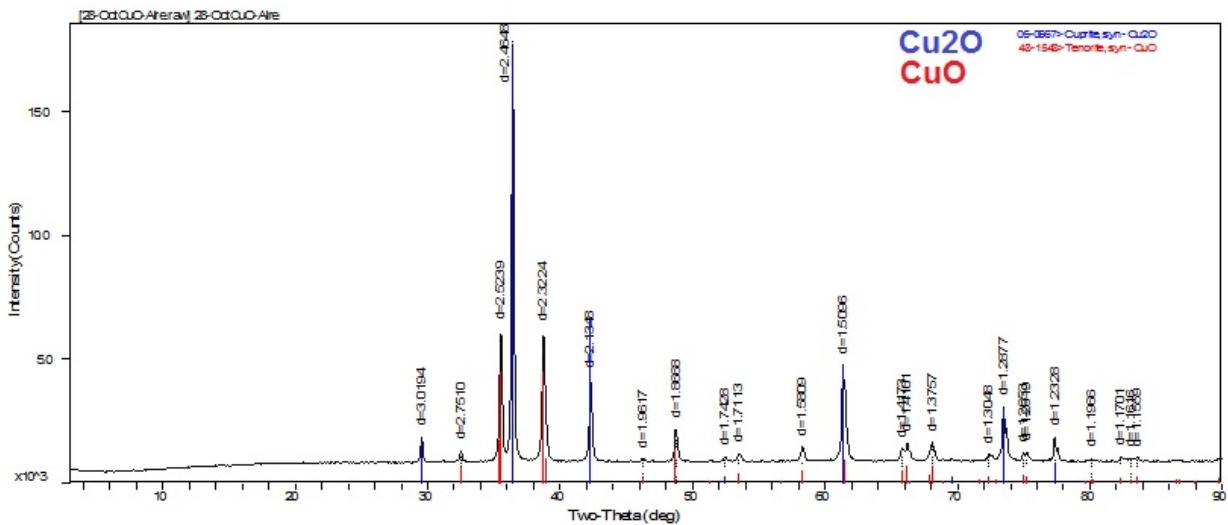


Fig. 5.20. Resultados de difracción de rayos X para experimento de ciclado en modo rotativo, en una atmósfera de aire, se revela la presencia de CuO , de Cu_2O .

Los alcances del presente trabajo no contemplan de esta última parte un análisis tan exhaustivo de la conversión química, sin embargo se puede concluir con lo siguiente: Lo primero es que si es posible ciclar dicho óxido metálico sin tener efectos de fundición del material. A primer impresión pareciera que el área bajo la curva durante la liberación de oxígeno es mayor

comparada con la de consumo, sin embargo con los experimentos reportados aquí no es posible afirmar dicha observación, por lo cual se necesita profundizar en el análisis de conversión química para poder determinar parámetros que nos permitan diseñar el experimento que nos permita aproximar las mismas cantidades de liberación de oxígeno así como del consumo. Por último se propone profundizar en el análisis de la dependencia de temperatura relacionada a las reacciones de oxidación, para verificar si existe una temperatura límite a la cual se deje de consumir oxígeno, para los resultados del presente trabajo dicha temperatura parece estar en aproximadamente 700 °C.

5.1.4. Eficiencia térmica con conversión química

De acuerdo a (Flamant, 1980) la eficiencia térmica que involucra una conversión química esta dada por la siguiente ecuación

$$\eta = \frac{m(C_p\Delta T + X\Delta H)}{\Delta t P_u} \quad (5.3)$$

donde C_p es el calor específico, X es la conversión química y ΔH es la entalpía de reacción. de la ec. 5.3 podemos observar que el término $mC_p\Delta T$ corresponde a la energía ganada en este caso por el óxido de cobre, el término que involucra el producto $mX\Delta H$ corresponde a la energía consumida para llevar a cabo la reacción química y el término del denominador corresponde a la potencia útil entregada por el HoSIER y captada por el interior del reactor.

Para las pruebas de reducción en una atmósfera inerte calculamos la eficiencia química conociendo las propiedades químicas del CuO de acuerdo a (Kim *et al.*, 2003) y (General-Atomic, 2011) tenemos que $C_p = 42.3 \text{ J/mol K}$, y $\Delta H = 811 \text{ KJ/Kg}$. La masa de óxido de cobre fue de 10 g con el correspondiente análisis de unidades se calcularon eficiencias químicas de $\eta = 1 \%$ como máximo.

Los prototipos de reactores en la etapa de investigación no son los mas eficientes dado que el diseño se enfoca principalmente a los resultados a nivel de investigación para un proceso en específico, como la eficiencia en la conversión química en los procesos de reducción. Otro factor importante es que durante la experimentación no estuvo enfocada a buscar los tiempos máximos de eficiencia térmica.

Capítulo 6

Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se llevó a cabo la instrumentación y caracterización de un reactor rotativo denominado RR-HoSIER, utilizado en el estudio de ciclos termoquímicos de reducción-oxidación de óxidos metálicos no volátiles, como se a visto dichos procesos termoquímicos tienen aplicaciones tanto para la producción de hidrógeno así como como en aplicaciones de almacenamiento termoquímico. Podemos clasificar al RR-HoSIER como un reactor rotativo por lotes, del cual se plantearon los objetivos de obtener una caracterización térmica y química del reactor mediante la experimentación los cuales se cumplieron de la siguiente manera.

Respecto al diseño del RR-HoSIER, éste contempla aceptar una fracción de la potencia solar concentrada por el HoSIER, mediante una simulación de trazado de rayos en *Soltrace* se determinó que la geometría del reactor acepta el 68 % de la potencia que entrega el HoSIER, el resto de la radiación es bloqueada por el diafragma refrigerado, esta consideración de diseño se debe a que las temperaturas de trabajo esperadas no superan los 1500 °C.

Para la caracterización térmica comprende primeramente una eficiencia de térmica de conversión química, la cual está enfocada a los resultados obtenidos con los óxidos metálicos. En nuestro estudio para *CuO*, se obtuvieron eficiencias $\eta = 1\%$, dicha eficiencia contempla la ganancia térmica del reactivo más la energía utilizada durante la conversión química. Las bajas eficiencias pueden ser atribuidas primeramente a la proporción la cantidad de reactivo utilizada con la potencia entregada por el HoSIER son de esperarse bajas eficiencias de conversión, otro punto a considerar es que los tiempos durante la experimentación no están optimizados para conseguir la mayor eficiencia térmica. Por otra lado en este trabajo se hicieron mediciones de temperatura por métodos indirectos, en este caso mediante una cámara termográfica para lo cual se diseñó un experimento con grafito. Para dichas pruebas se determinaron eficiencias térmicas sin conversión química de $\eta = 18\%$. Por último con el RR-HoSIER se determinó la temperatura máxima alcanzada por el HoSIER, se realizó una prueba destructiva con tungsteno de la siguiente manera: se colocó en un crisol de grafito la muestra de tungsteno. Al haber fundición de tungsteno y no de grafito sirve de evidencia de

haber alcanzado una temperatura máxima de aproximadamente 3600 K la cual corresponde a la temperatura de fusión del tungsteno.

Respecto a los tiempos de residencia RTD, se probó un modelo de flujo pistón para caracterizar el RR-HoSIER. Para ello se realizaron pruebas de impulso las cuales consistieron en inyectar un trazador de oxígeno en una atmósfera de argón en el interior del reactor y determinar los tiempos medios de residencia de dicho trazador. De acuerdo a la literatura el parámetro que determina $D/uL < 0.01$ indica que se trata de un modelo de flujo ideal de flujo pistón. Se hicieron pruebas a temperatura ambiente determinando tiempos medios de residencia de 25 s y valores del parámetro $D/uL = 0.2$, se realizaron pruebas a temperatura de operación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo valores de tiempo medio de residencia de 17 s y valores de $D/uL = 0.08$. Aunque a temperatura de operación se mejoran las propiedades del modelo de flujo, no es lo suficiente para considerarlo dentro del margen aceptable de modelo ideal de flujo pistón.

De la caracterización química se hicieron pruebas con óxido de cobre. El diseño del RR-HoSIER esta contemplado para operar en rotativo, sin embargo que se hicieron pruebas en estático para comparar el desempeño del reactor en ambos modos de operación. Se comenzó por realizar pruebas de reducción en modo estático en una atmósfera inerte, se preparó una probeta con 10 g de CuO empaquetados en un cilindro de alúmina, de estas pruebas se obtuvo una conversión química $X = 13\%$, por otra parte en las pruebas estáticas se presentaron efectos de fundición del reactivo en la parte frontal de la probeta. Para las pruebas en rotativo, se colocaron en un crisol los mismos 10 g de CuO y se hizo rotar a 4 rpm constantes, la conversión química obtenida para estas pruebas fue $X = 80\%$ sin fundición del reactivo. Con ello podemos comprobar que la operación en rotativo del reactor incrementa el desempeño de la conversión química, sin fundición y con mayor control de la temperatura.

Por otra parte se hicieron pruebas de reducción de CuO en presencia de un flujo de aire, dado que las aplicaciones de almacenamiento de energía termoquímica cobra sentido cuando se hace en aire y no solo en una atmósfera inerte, ya que dicho proceso implicaría elevados costos de operación. Se obtuvieron resultados satisfactorios para dichas pruebas, se pudo llevar a cabo reducción de CuO en aire. Por último, para completar el estudio de ciclos, se obtuvieron resultados consecutivos de reducción-oxidación en presencia de aire, se reportan al menos tres ciclos. Cabe destacar que de esta última parte se observó la cantidad de oxígeno liberado durante la reducción es mayor comparada con la consumida durante la oxidación. Dichos resultados dan pie para trabajos futuros que permita evaluar dicho comportamiento.

Recomendaciones:

En la operación del RR-HoSIER durante las campañas experimentales se observaron los siguientes puntos de mejora:

1. La ventana de borosilicáto presentó rupturas por choque térmico, por lo cual se recomienda mejorar el contacto metal-borosilicato.
2. Un punto a tomar en cuenta es el rediseño del sistema en que se acopla la ventana al reactor. Una opción puede ser desacoplar el contacto directo de la base de la ventana con el diafragma refrigerado para evitar gradientes térmicos, la otra propuesta es colocar la ventana sobre una junta aislante como grafito para evitar efectos de conducción de calor del cuerpo de la ventana que pudieran ocasionar esfuerzos térmicos.
3. La estanqueidad de gases en el interior del reactor se puede mejorar. El reactor trabaja con un arrastre continuo de gases nuevamente las fugas de estos se presentan en la ventana de borosilicato lo cual indica que hay que contemplar el diseño de sellos mecánicos que permitan evitar fugas de gases y a la vez amortiguar los esfuerzos térmicos de los que ya se a hablado.
4. El diseño del reactor contempla el uso de tornillos para cerrar y abrir el reactor para poder hacer la carga del material al interior de éste. La maniobra es complicada dado que se tienen 12 tornillos los cuales son de difícil manipulación, se recomienda contemplar el uso de sujetadores o broches para cerrar y abrir el reactor para facilitar las maniobras de carga y descarga de los reactivos y productos.

El principal reto fue la medición de temperaturas al interior del RR-HoSIER, dado la problemática que implica la operación rotativa del reactor se hizo uso de un adquisidor Wi-Fi, sin embargo se presentan problemas de comunicación de datos, además que el acceso de los termopares a la cámara de reacción es complicado. En ese sentido el presente trabajo sirvió para hacer pruebas preliminares de mediciones de temperatura por métodos indirectos, sin embargo es un área que demanda un estudio en extenso para obtener lecturas de temperatura adecuadas de los procesos.

Referencias y bibliografía

- Abedin, Ah, & Rosen, Ma. 2011. A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems. *Open Renewable Energy Journal*, 42–46.
- Agrafiotis, Christos, Roeb, Martin, & Sattler, Christian. 2015. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42**, 254–285.
- Alonso, Romero, Elisa . 2014. *Desarrollo de un reactor solar para el estudio de la etapa de reducción de ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos no volátiles*. Ph.D. thesis, Universidad rey juan carlos, escuela superior de ciencias experimentales y tecnología. Departamento de ingeniería química y energética.
- Alonso, Elisa, & Romero, Manuel. 2015. Review of experimental investigation on directly irradiated particles solar reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 53–67.
- Alonso, Elisa, Pérez-rábago, Carlos, Gonzalez-aguilar, José, & Romero, Manuel. 2012. Thermal Performance and Residence Time Distribution Determination in a Solar Reactor for Chemical Kinetics. *SolarPaces Conference*.
- Alonso, Elisa, Pérez-Rábago, Carlos, Licurgo, Javier, Fuentealba, Edward, & Estrada, Claudio a. 2015. First experimental studies of solar redox reactions of copper oxides for thermochemical energy storage. *Solar Energy*, **115**, 297–305.
- Anton, Meier, & Steinfeld, Aldo. 2010. Solar Thermochemical Production of Fuels. *5th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*, **74**, 303–312.
- BNE. 2014. *Balance Nacional de Energía 2013*. SENER.
- CIE. 2010. *Energías renovables, 25 años de la UNAM en Temixco*. 25 años de energía. CIE-UNAM.
- Flamant, Gilles. 1980. Thermochimie solaire à hautes températures, résultats expérimentaux. Quelques perspectives d'application. *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, **15**(3), 503–511.
- Fletcher, Edward a. 1984. On the thermodynamics of solar energy use. *J. Minnesota Acad. Sci.*, **49**, 30–34.

- Fletcher, Edward a. 2001. Solarthermal Processing: A Review. *Journal of Solar Energy Engineering*, **123**(2), 63.
- General-Atomic. 2011. THERMOCHEMICAL HEAT STORAGE FOR CONCENTRATED SOLAR POWER THERMOCHEMICAL SYSTEM REACTOR DESIGN FOR THERMAL ENERGY STORAGE Phase II Final Report for the period.
- Gokon, N., Takahashi, S., Yamamoto, H., & Kodama, T. 2008. Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(9), 2189–2199.
- Haeberle, Andreas, Zahler, Christian, Lerchenmueller, Hansjoerg, Mertins, Max, Wittwer, Christof, Trieb, Franz, & Dersch, Juergen. 2002. The Solarmundo line focussing Fresnel collector. Optical and thermal performance and cost calculations. *Proceedings of SolarPACES*, 1–11.
- Heinisch, R. P., Sparrow, E. M., & Shamsundar, N. 1973. RADIANT EMISSION FROM BAFFLED CONICAL CAVITIES. *J Opt Soc Am*, **63**(2), 152–158.
- Incropera, Frank P, DeWitt, David P, Bergman, Theodore L, & Lavine, Adrienne S. 2007. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Dekker Mechanical Engineering, vol. 6th. John Wiley & Sons.
- Incropera, Frank P., Dewitt, David P., Bergman, Theodore L., & Lavine, Adrienne S. 2011. *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, Inc.
- Kalogirou, S. a. 2012. *Low Concentration Ratio Solar Collectors*. Vol. 3. Elsevier Ltd.
- Kim, Jae Y, Rodriguez, José a, Hanson, Jonathan C, Frenkel, Anatoly I, & Lee, Peter L. 2003. Reduction of CuO and Cu 2O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 10684–10692.
- Kodama, T. 2003. *High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels*. Vol. 29.
- Levenspiel, Octave, & Conesa, Juan A. 2004. *Ingeniería de las reacciones químicas*. 3a edn. Limusa Willey.
- Marzo Roza, Aitor. 2012. *Medida de temperatura en entornos de radiación solar concentrada*. Ph.D. thesis, Universidad de Almería, departamento de física aplicada.
- Omega. 2015. *Manual de referencia técnica de temperatura*.
- Pardo, P, Deydier, A, Anxionnaz-minvielle, Z, Rougé, S, Cabassud, M, & Cagnet, P. 2014. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, 591–610.
- Pérez-Enciso, R., Brito-Bazan, E., Pérez-Rábago, C.a., Arancibia-Bulnes, C.a., Riveros-
-

- Rosas, D., & Estrada, C.a. 2015. Correction of the concentrated sunlight spot's drift of the IER-UNAM's solar furnace. *Applied Thermal Engineering*, **75**, 1187–1191.
- Pérez-Rábago, C.A., Moreno-Álvarez, Luar., Pérez-Enciso, R., Bautista-Orozco, Alejandro., & Estrada, Claudio a. 2014. *Dependencia de la emisividad con la temperatura , de una superficie receptora sometida a radiación altamente concentrada*. Memorias ANES, CIES.
- Pitz-paal, Robert. 2007. High Temperature Solar Concentrators. *Solar Energy Conversion and Photoenergy Systems*.
- Pitz-Paal, Robert. 2014. *Solar Energy-Concentrating Solar Power*. Elsevier Ltd.
- Pérez-Enciso, Ricardo Arturo. 2015. *Caracterización óptica y térmica del Horno Solar del IER*. Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Riveros-Rosas, D., Herrera-Vasquez, Pérez-Rábago, C.A., Bulnes, C.A. Arancibia, Vásquez-Montiel, S., Sánchez-González, M., Granados-Agustín, F., Jaramillo, O.A., & Estrada, C.A. 2010. Optical design of a high radiative flux solar furnace for Mexico. *Solar Energy*, **84**, 792–800.
- Riveros Rosas, David. 2008. *Diseño óptico del Horno Solar de alto flujo del CIE-UNAM*. Ph.D. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Semanck, P, & Koval, F. 2007. Solar Dish Engine. *Proceedings IP 2007 Environmental Impacts of Power Industry*, 56–60.
- Sparrow, E. M., Heinisch, R. P., & Shamsundar, N. 1974. APPARENT HEMISPHERICAL EMITTANCE OF BAFFLED CYLINDRICAL CAVITIES. *Journal of Heat Transfer*, **96 Ser C(1)**, 112–114.
- Steinfeld, Aldo. 2005. Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Solar Energy*, **78(5)**, 603–615.
- Steinfeld, Aldo, & Weimer, Alan W. 2010. Thermochemical production of fuels with concentrated solar energy. *Optics express*, **18(April)**, A100–A111.
- Steinfeld, Aldo, Zurich, Ch, & Palumbo, Robert. 2001. Solar Thermochemical Process Technology. *Encycloprdia of Physical Science & Technology*, **15**, 237–256.
- Tescari, S, Agrafiotis, C, Breuer, S, Oliveira, L De, & Puttkamer, M Neises-von. 2014. Thermochemical solar energy storage via redox oxides : materials and reactor / heat exchanger concepts. *Energy Procedia*, **49**, 1034–1043.
- Trefilov, V. I., Schur, D. V., Pishuk, V. K., Zaginaichenko, S. Yu, Choba, a. V., & Nagornaya, N. R. 1999. Solar furnaces for scientific and technological investigation. *Renewable energy*, **16(1 -4 pt 2)**, 757–760.
- Two, Solar. 1999. Solar power tower 1.0. *System*, 6–23.
- Villiermaux, Jacques. 1979. Solar Chemical Reactors. *Entropie Paris*, **15(85)**, 25–31.
-

- Z'Graggen, a., Haueter, P., Maag, G., Vidal, a., Romero, M., & Steinfeld, a. 2007. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power-III. Reactor experimentation with slurry feeding. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(8), 992–996.
-