

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

REACTOR SOLAR DE RECEPTOR VOLUMÉTRICO POROSO PARA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES SOLARES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

CARLOS ERNESTO ARREOLA RAMOS

TUTOR PRINCIPAL

DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES, IER-UNAM COMITÉ TUTOR

DRA- VILLAFÁN VIDALES HEIDI ISABEL, IER-UNAM

DR. PATSHIYAMATTOM JOSEPH SEBASTIAN, IER UNAM

DR. PINEDA ARELLANO CARLOS ANTONIO, CIO, A.C.

DR. ROMERO PAREDES RUBIO HERNANDO, UAM-I

TEMIXCO, MORELOS, MARZO 2023



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.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a la memoria de mi amada madre, Nereida Ramos Ruiz.

Resumen

Varios procesos térmicos y termoquímicos de interés industrial, de gran consumo energético, se desarrollan a altas temperaturas (> 600 °C), caracterizándose por sus grandes emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes, derivados principalmente de la combustión de combustibles fósiles para generación de calor. Un método prometedor para reducir esta dependencia, y también ser neutral en emisiones de carbono, es la tecnología termoquímica solar concentrada. Esta tecnología tiene el potencial de convertir directamente la luz solar en un combustible neutral en carbono utilizable. Por esa razón, en este trabajo se diseñó, construyó y valido la operación de un modelo de reactor solar volumétrico poroso, que permitirá hacer las primeras investigaciones de este tipo de tecnología, en el horno solar de altos flujos radiativos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (HoSIER), además, de ser un medio para validar modelos computacionales de los procesos Tener modelos numéricos que ocurren en su interior. validados experimentalmente y térmicos dentro del reactor, proporcionará una herramienta mediante la cual el diseño del reactor podrá modificarse y reevaluarse computacionalmente. El tipo de reactor diseñado en este trabajo, utiliza para su funcionamiento absorbedores porosos, que deben cumplir dos funciones esenciales: favorecer el efecto volumétrico y aumentar la transferencia de masa y calor, al actuar como soporte de materiales reactivos. El calentamiento de estos absorbedores con radiación solar concentrada altamente heterogénea, induce altos gradientes térmicos que afectan su rendimiento térmico. Debido a la función crítica de estos componentes en el reactor, es necesario definir un criterio de selección para los absorbedores porosos. En este trabajo, realizamos un análisis térmico numérico y experimental de tres absorbedores tipo espuma de zirconia, parcialmente estabilizado (PSZ) con densidad de poros de 10, 20 y 30 PPI. Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para desarrollar un modelo analítico para obtener el coeficiente de transferencia de calor volumétrico, la conductividad térmica efectiva y la distribución de temperatura dentro de los absorbedores porosos. Los resultados muestran que un aumento en la densidad

de poros conduce a un aumento en la diferencia de temperatura entre la cara irradiada y la cara posterior del absorbedor, esto ocurre porque cuando aumenta la densidad de poros disminuye el tamaño de los mismos y la energía concentrada deja de penetrar en el espacio más profundo del absorbedor, absorbiéndose en zonas cercanas a la superficie frontal; por lo tanto, se crean gradientes de temperatura dentro del medio poroso. El efecto contrario ocurre cuando aumenta la tasa de flujo de aire; se reduce el gradiente de temperatura entre la cara irradiada y la cara posterior. Este comportamiento es más notorio a densidades de poros bajas, pero a densidades de poros altas, el efecto es menos relevante porque la estructura interna de los absorbedores porosos con alta densidad de poros es más compleja, lo que ofrece obstrucciones o barreras físicas al flujo de aire y barreras térmicas a la transferencia de calor. Cuando se alcanza el estado estacionario, la diferencia de temperatura entre las dos caras del absorbedor permanece constante si la irradiación concentrada cambia ligeramente, incluso cambiando la velocidad del flujo de aire. Los resultados obtenidos en este trabajo nos permitieron establecer un criterio de selección del absorbedor poroso más indicado para operar dentro del reactor, como soporte de material reactivo y la densidad lineal de poros que favorece más, el efecto volumétrico y la transferencia de masa y calor dentro del absorbedor; lo que se tradujo en realizar una prueba con reacción química y verificar la factibilidad de alcanzar temperaturas de reacción y obtener un combustible solar.

Índice

Resu	men	i
Índic	e	iii
Lista	de figuras	v
Lista	de tablas	viii
Nome	enclatura	ix
Agrad	decimientos	X
Capí	tulo 1: Introducción	1
1.1	ENERGÍA SOLAR	1
1.2	ENERGÍA SOLAR TÉRMICA	3
1.3	ENERGÍA SOLAR CONCENTRADA	3
1.3.1	TIPOS DE CONCENTRADORES SOLARES	4
1.4	TERMOQUÍMICA CON CONCENTRACIÓN SOLAR	5
1.5	REACTORES SOLARES TERMOQUÍMICOS	6
1.5.1	REACTORES VOLUMÉTRICOS Y DE PARTICULAS	7
1.6	ABSORBEDORES SOLARES EN REACTORES VOLUMÉTRICOS	12
1.7	OBJETIVOS DEL TRABAJO	14
Capí	tulo 2: Diseño del reactor	. 17
2.1	SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR	18
2.2	TRAZO DE RAYOS	18
2.3	DIMENSIONAMIENTO DE LA CAVIDAD DEL REACTOR	22
Capí	tulo 3: Construcción e instrumentación del reactor	. 27
3.1	COMPONENTES ESTRUCTURALES	28
3.2	CUERPO DEL REACTOR	28
3.3	VENTANA	28
3.4	AISLANTES TÉRMICOS	32
3.5	SISTEMA DE INYECCIÓN DE GASES	34
3.6	TELEMETRÍA	35
Capí	tulo 4: Evaluación térmica del reactor	. 39
4.1	ABSORBEDOR	40
4.2	INSTRUMENTACIÓN DEL ABSORBEDOR	41
4.3	OPERACIÓN DE LA PRUEBA TÉRMICA	44
4.4	PRUEBA PRELIMINAR CON REACCIÓN QUÍMICA	48
Capí	tulo 5: Resultados de la evaluación térmica	, 49

5.1	VARIACIÓN TEMPORAL DE LAS TEMPERATURAS DEL ABSORBEDOR	50
5.2	TEMPERATURAS DEL REACTOR/ABSORBEDOR POR ZONA	52
5.3	PERFILES TÉRMICOS DEL REACTOR	54
5.4	EVALUACIÓN TÉRMICA POR DENSIDAD LINEAL DE POROS	56
Capí	tulo 6: Análisis teórico del absorbedor	61
6.1	APROXIMACIÓN ANALÍTICA	62
6.2	SIMULACIÓN NÚMERICA	65
6.3	RESULTADOS	68
Capí	tulo 7: Conclusiones	71
Refe	rencias	75
Apér	ndices	79
Apén	dice A - Planos del reactor	79
Apén	dice B - Prueba de ciclo termoquímico de dos etapas	94

Lista de figuras

Capítulo 1: Introducción

Capítulo 2: Diseño del reactor

Figura 1.1 Emisiones directas de CO2 de la industria en el Escenario de Desarrollo Sostenible, 2000-2030.	1	Figura 2.1 Diseño conceptual del reactor tipo cavidad.	18
Figura 1.2 Mapas de Irradiación Normal Directa (DNI) en el mundo (SolarGIS © 2017 GeoModel Solar).	2	Figura 2.2 Componentes del Horno solar del IER-UNAM (HoSIER).	19
Figura 1.3 Tipos de concentradores solares.	4	Figura 2.3 Simulación de trazo de rayos del HoSIER con SolTrace.	20
Figura 1.4 Métodos para concentrar la radiación solar utilizando en un		energía del Spot del HoSIER.	22
esquema de un ciclo genérico de división solar térmica del agua en dos pasos.		Figura 2.5 Distribución de flujo de energía del Spot del HoSIER con desfocalización.	22
Figura 1.5 Conceptos de reactores solares basados en estructuras porosas (monolíticas).	9	Figura 2.6 Componentes de la cavidad del reactor. Desfocalización con respecto a la cara frontal del absorbedor y variación de la distancia de la ventana.	23
Figura 1.6 Reactores de partículas.	10		
Figura 1.7 Tipos de Absorbedores instalados dentro de reactores de cavidad.	13	Figura 2.6 Componentes de la cavidad del reactor. Desfocalización con respecto a la cara frontal del absorbedor y variación de la distancia de la ventana.	24
Figura 1.8 Ejemplos de reactores solares con estructuras RPC.	13	Figura 2.7 Intersección de la simulación de trazo de rayos con componentes de la cavidad del reactor.	24
Figura 1.9 Estructuras porosas fabricadas aditivamente, comparadas con las RPC.	14	Figura 2.8 Interacción de rayos simulados con la ventana, a diferentes distancias del absorbedor.	24
Capítulo 3: Diseño, construcción e instrumentación del reactor		Figura 2.9 Dimensiones finales de la cavidad del reactor.	25
Figura 3.1 Cuerpo del reactor (1), Inyectores de gases (2), refrigeración de la ventana (3) y aislantes térmicos (4).	28	Capítulo 4: Evaluación térmica del reactor	
Figura 3.2 Cuerpo del reactor: Conexiones de sensores y gases (1), acoplamiento de la ventana (2), brida	29	Figura 4.1 Filtros de espuma de circonio parcialmente estabilizado (PSZ). Densidades de poros: (a) 30 PPI, (b) 20 PPI y (c) 10 PPI.	40

30	Figura 4.2 Montaje del absorbedor en el reactor.	41
31	Figura 4.3 Sensores de temperatura en el absorbedor:	42
31	Figura 4.4 Distribución de cámara y sensores ópticos	42
32	Figura 4.5 Montaje del reactor en la mesa de experimentos del HoSIER.	44
33	Figura 4.6 Esquema de la interacción del gas con el absorbedor en la prueba térmica.	45
34	Figura 4.7 Diagrama de conexión del sistema de distribución de gases y componentes auxiliares.	47
35	Capítulo 5: Resultados de la evaluación térmica	
36	Figura 5.1 Variación temporal de temperaturas promediadas (eje izquierdo) y tiempo transcurrido de la prueba (eje derecho) de una prueba representativa del absorbedor de 10 PPI.	50
37	Figura 5.2 Trazo de las pruebas completas realizadas a los absorbedores, para 10 PPI, 20 PPI y 30 PPI).	52
37	Figura 5.3 Temperaturas promediadas en la zona estable, para 10,20 y 30 PPI.	53
	Figura 5.4 Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres PPI.	54
65	Figura 5.5 Variación temporal de las temperaturas de la superficie del aislante, para las tres PPI, a lo largo de las pruebas térmicas.	55
66	Figura 5.6 Variación temporal de las temperaturas del aire, después de pasar por el absorbedor.	55
	 30 31 31 32 33 34 35 36 37 37 37 65 66 	 Figura 4.2 Montaje del absorbedor en el reactor. Figura 4.3 Sensores de temperatura en el absorbedor: Figura 4.4 Distribución de cámara y sensores ópticos Figura 4.5 Montaje del reactor en la mesa de experimentos del HoSIER. Figura 4.6 Esquema de la interacción del gas con el absorbedor en la prueba térmica. Figura 4.7 Diagrama de conexión del sistema de distribución de gases y componentes auxiliares. Capítulo 5: Resultados de la evaluación térmica Figura 5.1 Variación temporal de temperaturas promediadas (eje izquierdo) y tiempo transcurrido de la prueba (eje derecho) de una prueba representativa del absorbedor de 10 PPI. Figura 5.2 Trazo de las pruebas completas realizadas a los absorbedores, para 10 PPI, 20 PPI y 30 PPI). Figura 5.3 Temperaturas promediadas en la zona estable, para 10,20 y 30 PPI. Figura 5.5 Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres PPI. Figura 5.5 Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres PPI. a lo largo de las pruebas térmicas. Figura 5.6 Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres PPI, a lo largo Figura 5.6 Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres PPI, a lo largo

Figura 6.3 Temperatura del sólido y del gas en función de la profundidad, a partir del modelo analítico, para el absorbedor de 20 PPI con diferente caudal de aire. (a) 30 L min ⁻¹ y (b) 10 L min ⁻¹.

Figura 6.4 | Conductividad total (kt) obtenida de las simulaciones para diferentes densidades de poros lineales.

reacción química, es decir el material redox reducido.

67

- **Figura 5.7** | Variación temporal de las temperaturas promedio de los tres absorbedores en la zona estable: 10 ppi (a), 20 ppi (b) y 30 ppi (c).
- 69 Figura 5.8| Datos de temperatura de 59 la cara frontal, posterior y lateral, obtenidos durante el funcionamiento en estado estable con diferentes velocidades de flujo.
 - Figura 5.9| Datos de temperaturas
de entrada y salida de aire,59obtenidos durante el funcionamiento
en estado estable, bajo diferentes
caudales. Los valores son el
promedio de los sensores ubicados
en cada zona del absorbedor.59

Apéndice B- Prueba de ciclo termoquímico de dos etapas

Figura A1 El absorbedor antes de la capa del oxido mixto.	95	Figura A2 Solución de cerio y manganeso.	95
Figura A3 El absorbedor después del tratamiento e impregnación de CeMnO4.	96	Figura A4 Absorbedor PSZ/ CeMnO4, en el reactor solar: Absorbedor (1), inyectores de vapor de agua (2) y aislante térmico (3).	96
Figura A5 Distribución de sensores de temperatura del absorbedor.	97	Figura A6 Diagrama experimental del reactor y componentes necesarios para realizar las etapas RT y DA.	99
Figura A7 Reactor y equipo para la prueba termoquímica.	99	Figura A8 Temperatura frontal/atrás del absorbedor durante el experimento y perfil de producción de hidrogeno.	100
Figura A9 Absorbedor antes de la prueba (a), durante de la prueba (spot del HoSIER) (b) y después de la hidrolisis (c). El cambio de tonalidad en la última foto es producto de la	101	Figura A10 Reactor operando la prueba termoquímica en el HoSIER.	102

Lista de tablas

Tabla 2.1 Propiedades ópticas y térmicas para el cuarzo y borosilicato, para una ventana con	21
espesor de 50 mm. Las propiedades se tomaron de la página del fabricante (Kurt J. Lesker).	
Tabla 2.2 Potencia en el absorbedor a diferentes distancias de ventana.	25
Tabla 3.1 Propiedades termo-físicas de los aislantes térmicos.	33
Tabla 4.1 Sensores instalados para los experimentos térmicos.	43
Tabla 4.2 Componentes del diagrama de conexión de gases.	47
Tabla 6.1 Datos de temperatura experimentales (Exp) en el medio poroso y predicciones de	67
simulaciones (Sim) para los absorbedores de 10, 20 y 30 PPI, con 30 L / min ⁻¹ en el caudal de aire.	
RMS se refiere a las desviaciones de la raíz cuadrada media.	

Nomenclatura

GEI	Gases de efecto invernadero.
kW_{th}	Capacidad térmica en kW de un sistema solar de calentamiento de
	agua.
μm	Micrometro (unidad de longitud).
DNI	Insolación Normal Directa (W/m²).
CSP	Energía solar concentrada (por sus siglas en ingles).
RPC	Estructuras absorbentes de cerámica porosa reticulada (por sus
	siglas en inglés).
PPI	Poros por pulgada (por sus siglas en ingles).
AISI	Acrónimo en inglés de American Iron and Steel Institute.
kt	Conductividad total.
ke	Conductividad efectiva.
βR	Coeficiente de extinción.
hv	Coeficiente volumétrico de transferencia de calor.
Z	Profundidad del material poroso.
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann.
β_r	Coeficiente de Rosseland de extinción promedio.
K	Conductividad propia del tipo de material para el caso de ser un
20	Solido no poroso. Deresidad
р Д	Fulusidad.
	Conductividad propia del sólido
k_s	Conductividad radiativa
$dq_{e,z}$	
dz	Cambio del flujo de calor radiativo con respecto de la
	profundidad.
h_v	Coeficiente de transferencia de calor volumétrico $\left \frac{W}{m^{3}K} \right $.
T_m	Temperaturas del medio poroso.
T_{g}	Temperaturas del gas (aire).
Ā	Área de sección transversal de la cara del medio poroso.
'n	Tasa de flujo de aire (con dependencia temporal).
C_p	Capacidad calorífica del gas.
DA	Etapa de división solar térmica.
RT	Etapa de Reducción solar térmica.
MPSZ	Estructura porosa de zirconia parcialmente estabilizada con MgO.

Agradecimientos

Al apoyo financiero del CONACYT por la beca otorgada y el financiamiento del proyecto: CeMIE-Sol PY-120 "Tecnología solar para obtención de productos con valor agregado mediante procesamiento hidrotermal"

Me gustaría agradecer a las siguientes personas por sus contribuciones:

A mi asesor académico, el *Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes*, por brindarme la oportunidad de participar en una investigación tan fascinante en un campo de vanguardia y de gran relevancia. Gracias por su inspiración y orientación a lo largo de este trabajo. Además, le agradezco su apoyo y amistad en los tiempos más difíciles.

A la *Dra. Heidi Villafán Vidales*, por permitirme colaborar en sus proyectos, los cuales me dieron la oportunidad de familiarizarme con la operación del HOSIER. Gracias por compartirme su conocimiento en el diseño de dispositivos solares de altas temperaturas, los cuales fueron fundamentales para la selección de materiales, diseño y desarrollo de este trabajo de investigación.

Al *Ing. José de Jesús Quiñones Aguilar*, por hacer de mi conocimiento el proyecto que a la postre se convirtió en mi investigación doctoral. Le agradezco su amistad, apoyo y asesoría en la operación del HOSIER y en el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del comité tutor, por sus comentarios y sugerencias que enriquecieron esta investigación.

Al personal del taller del Instituto de Energías Renovables, por el apoyo y asesoría en el diseño de componentes del reactor. En particular, Jaime Villalobos, Gregorio Hernández, Arturo González y Esteban Luna.

A los compañeros del grupo de concentración solar, que contribuyeron con sus comentarios y sugerencias. De igual forma agradezco a toda la familia de grandes profesionales del IER-UNAM, por crear un lugar de crecimiento científico y humano.

A mi familia, quienes han hecho tanto para permitirme alcanzar mis metas. A mis padres, *Nereida y José Luis*, quienes siempre me apoyaron y transmitieron las bases para ser un buen ciudadano, a trabajar duro y resolver problemas con lo mínimo necesario. A mis hermanos, Ina Inés por ser mi amiga y cómplice desde aquella víspera de año nuevo. Y a *Osmany (gusa)*, por su hermosa familia (*Mary, Santi y Mati*) y por inspirar mi curiosidad en el ámbito de la mecánica y la construcción, además de mi admiración a su determinación a emprender proyectos. Ha sido un largo camino para llegar a este punto, estoy eternamente agradecido con todos ustedes, por permanecer a mi lado y estar siempre ahí cuando lo necesitaba, incluso si parecía estar ausente.

A mi querida *Aiz*, por ser mi fuente de alivio y la luz al final del túnel de cada semana. Siempre estuviste ahí para escuchar mis historias sobre resultados emocionantes durante los buenos tiempos y para dejarme desahogarme y mantener mi mente en las mejores cosas de la vida durante los momentos más difíciles. Gracias por tu apoyo y por confiar en mí.

1.1 ENERGÍA SOLAR

Diversos procesos térmicos y termoquímicos de interés industrial, se caracterizan por llevarse a cabo a elevadas temperaturas (> 600 °C) con grandes emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y otros contaminantes debido al uso de combustibles fósiles. Se encuentran ejemplos en el sector de generación de energía (p. Ej., turbinas de gas, ciclo Brayton), en el sector mineral y metalúrgico (p. Ej., Procesos de calcinación, reducción carbotérmica y reciclaje) y en la producción de combustibles y productos químicos (p. Ej., Reformado, gasificación, pirolisis, operación de procesos en condiciones cercanas al punto crítico del agua (licuefacción hidrotérmica de biomasa) y producción de H₂ a partir de ciclos termoquímicos).

El crecimiento del consumo de energía se ha visto impulsado en gran medida por una tendencia continua a largo plazo de aumento de la producción en los subsectores industriales que consumen mucha energía. Por ejemplo, las emisiones directas de CO₂ de la producción de hierro y acero fueron de 21 % de emisiones globales de GEI en 2018, mientras que la producción de cemento fue de 23 % (Figura 1.1) [1], lo que destaca la importancia de descarbonizar estos procesos.



Figura 1.1 | Emisiones directas de CO₂ de la industria en el Escenario de Desarrollo Sostenible, 2000-2030[1].

Por lo tanto, las emisiones de estos gases podrían reducirse sustituyendo o combinando los combustibles fósiles con otras tecnologías más amigables con el ambiente. Una opción es la energía solar concentrada, como fuente de calor para proceso que requieren altas temperaturas, que puede suministrarse a gran escala (> 100 MW_{th}) [2].

La energía solar es la fuente de energía más abundante en la tierra, por lo que se han desarrollado varias tecnologías para poder utilizarla. La energía proveniente del sol llega a la tierra en longitudes de onda en órdenes que van desde 0,1 a 10 μ m. La conversión de la radiación solar en energía técnicamente utilizable en los lugares y tiempos requeridos es un desafío de ingeniería.

La intensidad de la luz solar o insolación es diferente en cada región del mundo. No es solo una función de la latitud, sino también de las condiciones geográficas, meteorológicas y topográficas. La Figura 1.2 muestra el mapa de insolación del mundo que está determinado por la suma diaria del DNI (Insolación Normal Directa, por sus siglas en inglés). Las regiones de colores profundos que están muy insoladas se denominan cinturones solares. En estos cinturones solares, la máxima insolación directa alcanza $1 \frac{kW}{m^2}[3]$.



Figura 1.2 | Mapas de Irradiación Normal Directa (DNI) en el mundo (SolarGIS © 2017 GeoModel Solar) [3].

Además de estar distribuida de manera desigual en todo el mundo, la radiación solar también tiene la desventaja de depender del clima. Cuando llegan

las nubes, la fuente de energía desaparece temporalmente. A pesar de esta desventaja, el uso de la radiación solar como fuente de energía directa tiene enormes ventajas. Es un recurso gratuito y es sostenible. Las altas intensidades de luz solar también se encuentran a menudo en áreas con baja densidad de población humana, lo que abre la disponibilidad de más tierra para su captación.

1.2 ENERGÍA SOLAR TÉRMICA

La energía solar térmica es el área de la energía solar que utiliza el efecto de la luz solar para calentar, por ejemplo, agua que luego se puede utilizar en forma de vapor en las centrales eléctricas tradicionales para generar electricidad. La energía solar térmica tiene un amplio espectro de aplicación, el cual se puede caracterizar en aplicaciones de forma pasiva y de forma activa.

1.2.1 Energía Solar Térmica Pasiva

La calefacción solar térmica pasiva se presenta involuntariamente todo el tiempo. Cada vez que la luz del sol entra por una ventana, se está produciendo un calentamiento solar térmico pasivo. La ingeniería solar térmica pasiva implica simplemente diseñar estructuras o sistemas (generalmente edificios) que maximizan el efecto de calentamiento de la luz solar en invierno y minimizan el efecto de calentamiento de la luz solar en verano [4].

1.2.2 Energía Solar Térmica Activa

Los sistemas térmicos solares activos están diseñados específicamente para captar la energía de la luz solar y aumentar su exposición. Es un concepto amplio que incluye para bajas temperaturas, sistemas simples sin seguimiento solar, como: calentadores, deshidratadores y destiladores solares. Mientras que para mediana y altas temperaturas se requieren sistemas ópticos de concentración y seguimiento solar. [4]. El reactor solar utilizado en esta investigación utiliza energía solar concentrada y esto se discutirá más adelante.

1.3 ENERGÍA SOLAR CONCENTRADA

La energía solar concentrada (abreviado por sus siglas en ingles CSP) utiliza la radiación solar directa para concentrarla, mediante lentes o espejos, y lograr así mayor densidad de energía, que derivan en temperaturas más altas, que permiten realizar ciclos de energía convencionales o suministrar energía a una reacción química [5].



Figura 1.3 | Tipos de concentradores solares: Concentradores cilindroparabólicos (a), Fresnel lineal (b), concentradores de plato parabólico (c), helióstatos con torre central (d) [6].

1.3.1 TIPOS DE CONCENTRADORES SOLARES

Los sistemas de concentración solar pueden clasificarse esencialmente en dos categorías, según cómo concentran la luz solar. El primer tipo enfoca la luz solar en una línea y se denominan sistemas de foco lineal, tales como los cilindroparabólicos o sistemas Fresnel lineales, según el tipo de espejos; los sistemas de canal utilizan espejos parabólicos (curvos), mientras que los sistemas Fresnel utilizan espejos lineales. El segundo tipo, son los concentradores de foco puntual que enfocan la luz en un solo punto. Los sistemas de foco puntual pueden ser platos parabólicos independientes o un campo de helióstatos con un sistema de torre central. En el caso de los concentradores de plato parabólico, la luz solar se enfoca en un absorbedor, situado en su zona focal, donde algún tipo de tecnología convierte el calor en energía eléctrica. En el caso de los helióstatos, todos enfocan en un área de recepción, típicamente una torre. El concepto simplificado de los concentradores se muestra en la Figura 1.3 [6].

1.4 TERMOQUÍMICA CON CONCENTRACIÓN SOLAR

La termoquímica con concentración solar, utiliza las altas temperaturas que la radiación solar concentrada puede alcanzar. Por lo general, la atención se centra en la química de alta temperatura que no sería práctica sin la fuente de calor de alta temperatura. A pesar del hecho de que la química solar de alta temperatura existe desde 1952 con la investigación del Dr. Trombe en Mont Lois, Francia, el campo de la química de alta temperatura en general ha recibido una atención y financiación mínimas. Recientemente ha surgido un interés renovado en la química de alta temperatura como resultado de su potencial para producir combustibles solares [7].

Las temperaturas requeridas para la termólisis directa (disociación directa del agua) de moléculas como el H₂O en hidrógeno y oxígeno son tan altas como 2200 °C [8], y para la disociación de dióxido de carbono pueden llegar a 3500 °C [9]. Si bien la termólisis tiene la ventaja de ser el camino más directo para la producción de combustibles, las altas temperaturas hacen que la ingeniería sea un reto [8]. Al dividir el proceso de disociación en múltiples pasos termodinámicos, se pueden reducir las temperaturas requeridas. La mayoría de los procesos termoquímicos solares se centran en utilizar óxidos metálicos, para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Entonces, el hidrógeno se puede usar como fuente de energía directamente por medio de celdas de combustible de hidrógeno o se pueden tomar medidas adicionales para combinarlo con CO y producir un combustible. Cuando se calienta a una temperatura determinada (dependiendo del óxido metálico) por medio de radiación solar concentrada, las moléculas de oxígeno se disocian del óxido metálico. Cuando el óxido de metálico vuelve a descender a una temperatura más baja, las condiciones son favorables para que se vuelva a oxidar con la interacción con vapor de agua, lo que deriva en la producción de hidrogeno. De manera similar, el dióxido de carbono se puede dividir para producir monóxido de carbono y, en combinación con el hidrógeno, se puede usar para producir un combustible del tipo hidrocarburo. Ambos serían un ejemplo de un ciclo termoquímico de dos pasos y el proceso se puede ver en la Figura 1.4 para un material redox cualquiera (MO_x).



Figura 1.4 | Métodos para concentrar la radiación solar utilizando: Sistemas de torre central (a), Concentrador de disco parabólico (b). y un esquema de un ciclo genérico de disociación solar térmica del agua en dos pasos (c) [10].

Las ecuaciones químicas para un proceso de separación de agua en dos pasos con un óxido metálico general, MO_x , están dadas por:

$$M_{x}O_{y+1} = M_{x}O_{y} + \frac{1}{2}O_{2}$$
⁽¹⁾

$$M_x O_y + H_2 O = M_X O_{y+1} + H_2$$
(2)

Al aumentar el número de pasos en un ciclo termoquímico, se pueden reducir las temperaturas de operación. Sin embargo, con cada paso adicional, la eficiencia general (química y térmica) del proceso disminuye. Se han desarrollado y explorado una amplia variedad de ciclos termoquímicos, utilizando diferentes materiales y número de pasos [10].

1.5 REACTORES SOLARES TERMOQUÍMICOS

A lo largo de los años se ha desarrollado una amplia variedad de reactores solares, utilizando diferentes conceptos y ciclos. El denominador común entre todos estos reactores es que fueron diseñados para producir algún tipo de combustible mediante ciclos termoquímicos. Es típico que un grupo de investigación diseñe un reactor y posteriormente se desarrollen más prototipos que mejoran ese diseño.

Sin embargo, la mayoría de los modelos de reactores presentados aquí no están relacionados y son desarrollados por grupos de investigación separados. En otras palabras, no se presentan como una progresión del diseño. En general, cada reactor y sus correspondientes resultados, modelado computacional y desarrollo de diseño es complejo y entrar en tanto detalle iría más allá del enfoque de este capítulo. El propósito aquí es establecer una base de discusión para los reactores que se han desarrollado y el por qué se seleccionó el tipo de reactor propuesto en este trabajo.

1.5.1 REACTORES VOLUMÉTRICOS Y DE PARTICULAS

En los reactores volumétricos o también conocidos como monolíticos porosos, el óxido metálico es auto soportable y las etapas reducción y de oxidación son separadas por movimientos mecánicos del material o por la redirección de la radiación solar concentrada. El reactor volumétrico de cavidad estacionaria es el más simple de los reactores monolíticos (Figura 1.5 (a)). Estos reactores tienen una o más cámaras de reacción, donde se produce la reducción u oxidación del material reactante [11,12]. El material reactivo se inserta mediante un soporte. Durante la reducción, el material es iluminado directamente por la radiación solar concentrada a través de una ventana transparente o indirectamente mediante el calentamiento de una estructura de contención. Al finalizar la etapa de reducción, la intensidad de radiación solar suministrada al material reducido disminuye, ya sea intercambiando las cámaras de reacción o dirigiendo la radiación concentrada lejos del reactor [11, 13]. El vapor se inyecta en la cámara que contiene el material reducido, generando el H₂ y re-oxidando el material.

El reactor de pistón giratorio es una versión alternativa de un reactor de cavidad que utiliza los mismos conceptos generales como se describió anteriormente, pero está diseñado para su uso con reacciones químicas estequiométricas volátiles. En este diseño, los gránulos del material activo se introducen en la zona caliente del reactor por un pistón como se muestra en la Figura 1.5 (b). Como el material se reduce y se volatiliza, es barrido por un gas

inerte en una cámara de enfriamiento rápido (*quenching*). Como el material irradiado se consume, el pistón empuja al material activo fresco en el reactor. Este reactor permite el uso de óxidos metálicos volátiles [15,14].

Otro diseño es el reactor de anillos contra rotatorios, que se muestra en la Figura 1.5 (c). El reactor se compone de un conjunto de anillos construidos de material reactivo o un soporte recubierto por material reactivo, donde cada anillo gira en la dirección opuesta a la de los laterales. En cualquier momento, un cuarto de cada anillo se irradia a través de una ventana de cuarzo y se somete a reducción, la sección opuesta se expone al vapor y se somete a la oxidación, mientras que la cuarta parte de las dos secciones restante permiten que el material reactivo intercambie y recupere calor. El gas inerte de arrastre impide la mezcla del H₂ y O₂. Aunque este reactor puede recuperar teóricamente calor, un desafío importante es una falla mecánica de los anillos durante la operación debido al estrés térmico entre las partes irradiadas y oscuras del anillo, que crea cambios rápidos de temperatura y gradientes durante el ciclo redox [16, 17, 18].

El diseño del reactor SurroundSun evita el uso de una ventana de cuarzo mediante el uso de un diseño "tubo dentro de un tubo", como se muestra en la Figura 1.5 (d) [19, 20]. En esta configuración, uno o más tubos de reacción están llenos material reactivo y alojados dentro de una cavidad aislada. La radiación solar concentrada entra a través de una abertura sin ventana. Cuando se opera en un modo en que la temperatura oscila, en cualquier momento dado una zona de los tubos se ilumina y se someten a la reducción, mientras que la otra mitad están expuestos al vapor y se someten a la oxidación. En contraste, cuando se opera en un modo isotérmico, todos los tubos están continuamente iluminados y la oxidación y reducción son controladas por la inyección de los gases en tubos individuales. Los flujos de un gas inerte de arrastre pasan a través de los tubos sometidos a la reducción para eliminar el O₂ generado, mientras que el vapor se introduce a los tubos que se someten a la oxidación. Independientemente del modo de funcionamiento, hay iluminación radial desigual de los tubos del reactor [21] y pobre transporte térmico dentro del lecho que se traduce en velocidades de reacción redox más bajas y, por lo tanto, menor rendimiento de la producción del combustible [19].



Figura 1.5 | Conceptos de reactores solares basados en estructuras porosas (monolíticas): Reactor volumétrico de cavidad estacionaria (a)[11], reactor de pistón rotativo (b) [15], reactor de anillos contrarotatorios (c) [17] y el reactor SurroundSun (d) [19].

Una segunda categoría de reactores son los que utilizan partículas en movimiento para facilitar el transporte de productos fuera de los sólidos. Estos reactores pueden desacoplar los tiempos de reducción y de oxidación. Utilizan radiación solar directa de forma eficiente en el material reactivo. Por ejemplo, en reactores de rotación de partículas, la luz solar entra en un cilindro giratorio que contiene partículas de los materiales reactivos a lo largo de su eje principal, como se muestra en la Figura 1.6 (a) [22,23].

Debido a que estos reactores típicamente se utilizan para ciclos con óxidos mixtos volátiles, el material reducido (volatilizado) se elimina a través de una bomba de vacío y se transporta a las unidades de enfriamiento rápido (quenching) y de oxidación. Las partículas nuevas se alimentan típicamente en el reactor mediante alimentadores de tornillo [24].

Para evitar los problemas mecánicos asociados al movimiento del reactor, se han planteado varios diseños que sugieren la alimentación de las partículas reactantes en la parte superior de una pendiente y efectuar así el transporte por gravedad pasando posteriormente por la radiación solar concentrada, como se muestra en la Figura 1.6 (b) [25, 26, 27].



Figura 1.6 | Reactores de partículas: Reactor de rotación de partículas tipo cavidad (a) [22], reactor de flujo de partículas no giratorio (b), reactor de flujo tipo aerosol (c) [28], reactor de lecho fluidizado con circulación interna(d) [29], reactor de lecho fluidizado con partículas empaquetadas (e) [30].

En los reactores de partículas para los ciclos no volátiles (tipo aerosol), las partículas se cargan en la parte superior de un reactor tubular largo y son alimentados por gravedad a la zona caliente de la cámara de reducción, como se muestra en la Figura 1.6 (c) [28]. Un gas inerte que fluye en contra de las partículas reducidas es utilizado para aumentar tiempo de residencia y/o transferencia de masa. Si el material se basa en un oxido volátil, los gases se recolectan en la parte superior del reactor para el enfriamiento rápido (quenching) [31]. Si el material es no volátil, las partículas se recogen en la parte inferior y posteriormente es alimentada al reactor de oxidación. Las partículas son generalmente calentadas indirectamente, donde el tubo reactor absorbe la radiación solar y luego transfiere el calor a las partículas activas por conducción con las paredes del reactor y la radiación de las paredes.

El reactor de lecho fluidizado con circulación interna intenta impedir las limitaciones de la baja transferencia de masa asociadas al reactor de tipo aerosol, a la vez que permite simultáneamente la reducción y oxidación de los materiales ocurran en la misma cámara [29]. En este reactor, las partículas se cargan en una cámara de reacción que contiene un tubo de aspiración central, como se muestra en la Figura 1.6 (d). El gas inerte se alimenta desde la parte inferior del reactor por debajo del tubo de aspiración, de fluidización las partículas, y obligándolas a subir a través del centro y caer a través del espacio anular. Las partículas se irradian directamente en la parte superior del lecho de partículas a través de una ventana de cuarzo. El lecho circulante facilita la transferencia de calor desde la parte superior irradiada a la cama de las secciones inferiores. Para controlar si se está produciendo la etapa de reducción u oxidación, un gas inerte o vapor de agua se hace fluir a través del lecho fluidizado de partículas activas.

El reactor de lecho empacado con partículas en circulación trata de desacoplar los tiempos de reducción y oxidación, al aumentar al máximo la recuperación de calor sólido-sólido [30]. El reactor consiste en una cámara de reducción directamente irradiada en la parte superior de un tornillo cerámico hueco, situado por encima de una cámara de oxidación, como se muestra en la Figura 1.6 (e).

Las partículas oxidantes se transportan fuera de la cámara de oxidación mediante un tornillo sinfín para después caer hacia la parte inferior mediante un tubo central. A continuación, una carcasa giratoria empuja las partículas hasta un tornillo de cerámica estacionaria que también sirve como un intercambiador de calor. En la parte superior del reactor, las partículas se irradian con radiación solar concentrada, haciendo que se reduzca antes de que se caigan a través del centro hueco del ascensor de tornillo. El O₂ generado se elimina por bombeo a vacío. Como las partículas se mueven a través del centro del tornillo estacionario pueden intercambiar calor con las partículas oxidadas que ascienden en la sección exterior del reactor. El lecho móvil en el tornillo actúa como un amortiguador de presión entre la zona de reducción a baja presión y la zona de oxidación que está más o menos la presión atmosférica. Una vez en la cámara de oxidación, las partículas forman un lecho móvil secundario a través del cual se bombea H₂O, se reoxidan las partículas y se genera H₂.

1.6 ABSORBEDORES SOLARES EN REACTORES VOLUMÉTRICOS

Los reactores solares volumétricos destacan por su simplicidad, y menor riesgo de tener fallas mecánicas. Estos reactores utilizan estructuras porosas cerámicas directamente expuestas a la radiación solar concentrada incidente, permitiendo su penetración y absorción dentro del volumen y no solo en la superficie expuesta. De esta manera, el calor se transfiere a la matriz porosa. Con un diseño adecuado, se pueden lograr las temperaturas requeridas, reduciendo las pérdidas por reradiación al entorno [33]. Este fenómeno se describe típicamente como "efecto volumétrico".

El uso de absorbedores solares porosos en reactores volumétricos ha sido propuesto por varios estudios, para la generación de energía [34], gasificación de desechos carbonosos [35], producción de combustible líquido mediante reformado de metano [36], calcinación de piedra caliza para la producción de cemento y reducción de minerales metálicos [37]. En cuanto a la morfología de los absorbedores solares, los de materiales cerámicos se han probado experimentalmente en varias formas, ejemplos de los cuales incluyen panales monolíticos (soportes de catalizadores de autos), Figura 1.7 [38, 39, 40], estructuras absorbedoras de cerámica porosa reticulada (RPC, por sus siglas en inglés) (Figura 1.8, 41,42,43) y estructuras ordenadas fabricadas aditivamente, Figura 1.9 [33].



Figura 1.7 | Absorbedores tipo panal de abeja de SiC (125_125 mm) (a), montaje modular del receptor SOLAIR-200 kW [13] (b), reactor HYDROSOL, con

los absorbedores instalados dentro de la cavidad (c), primer reactor con cámara única, en operación (d) [38].



Figura 1.8 | Reactor solar con estructuras RPC. De izquierda a derecha: Fotografías de la estructura porosa de zirconia parcialmente estabilizada con MgO (MPSZ) sin recubrimiento, la espuma de MPSZ recubierta con Fe₃O₄/YSZ, antes de la prueba, después de 11 ciclos y la misma estructura después de 32 ciclos [44].

De especial interés para este trabajo son las estructuras tipo RPC debido a su absorción volumétrica eficiente, como se demuestra en aplicaciones termoquímicas y solares térmicas de alta temperatura [45, 41, 46, 47, 48]. Las propiedades de transferencia de calor relevantes en estas estructuras son el coeficiente de extinción, el coeficiente de transferencia de calor por convección, y la conductividad térmica efectiva que a su vez dependen de la porosidad y el tamaño de los poros (o densidad de poros, a menudo expresada en poros por pulgada lineal - PPI).



Figura 1.9 | Estructuras ordenadas y fabricadas aditivamente. Fotografías y morfología de las estructuras geométricas, comparadas con la RPC [33].

1.7 OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es diseñar, construir y validar la operación de un reactor solar volumétrico poroso, el cual permitirá realizar investigaciones de ciclos termoquímicos solares, en el horno solar de altos flujos radiativos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (HoSIER). Para lograrlo se seguirán los siguientes pasos:

• Diseño y construcción del reactor:

El cual partirá de la selección de una configuración de reactor simple y con pocos componentes mecánicos móviles. Posteriormente, se dimensionará el reactor, considerando la óptica del horno solar del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (HoSIER). Con las dimensiones obtenidas, se realizará el diseño, selección de materiales y la construcción de los componentes estructurales del reactor.

• Análisis operacional del reactor:

Posteriormente se pondrá a prueba la correcta operación del reactor, mediante experimentos térmicos. Se realizará la instrumentación y diseño experimental en el reactor que permita evaluar térmicamente absorbedores solares con diferentes densidades lineales de poros. La información experimental y teórica, permitirá tener un criterio de selección del absorbedor más adecuado, para ser utilizado en el reactor como soporte de óxidos metálicos, para experimentos termoquímicos.

• Prueba con reacción química:

Con la información térmica, se hará el diseño experimental y prueba de concepto del reactor, que validará la operación de un ciclo termoquímico para la producción de un combustible solar, a partir de la separación de la molécula del agua con radiación solar concentrada y un material redox. En este capítulo se presenta la configuración del reactor, la cual considerará una estructura porosa tipo "RPC" como absorbedor solar. El diseño se realizó mediante simulaciones de trazado de rayos, donde se consideró la óptica del horno solar de altos flujos radiativos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (HoSIER).

2.1 SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR

La configuración de reactor fue del tipo volumétrico estacionario, el cual destaca por su simplicidad, y por ser menos propenso a fallas mecánicas. Esto conlleva bajos costos de fabricación, al no requerir componentes especializados o móviles [10]. Los reactores volumétricos tienen la versatilidad de poderse adaptar a experimentos térmicos en condiciones atmosféricas y experimentos más especializados con atmosferas inertes, donde se pueden efectuar reacciones termoquímicas. En esta configuración de reactor, el diseño de la cavidad tiene gran relevancia, ya que debe garantizar el paso de la radiación solar concentrada hacia el interior del reactor y al mismo tiempo permitir que los rayos solares concentrados impacten en el absorbedor [49]. El diseño conceptual de ese tipo de reactor se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 | Diseño conceptual del reactor tipo cavidad: Entrada de gases (flecha verde), salida de gases (flecha roja), ventana transparente a la radiación solar (1), cavidad (2), absorbedor solar (3), rayos del sistema de concentración solar (4) y el cuerpo del reactor (5).

2.2 TRAZO DE RAYOS

Para dimensionar la cavidad del reactor se utilizó el software SolTrace® como simulador de trazo de rayos. Esta herramienta fue desarrollada por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) para modelar sistemas de energía solar de concentración (CSP) y analizar su rendimiento óptico. El código utiliza la metodología de trazo de rayos Monte-Carlo, donde se puede seleccionar un número determinado de rayos a trazar. Cada rayo se rastrea, mientras se encuentra con varias interacciones ópticas.

Para la simulación se partió de un programa desarrollado previamente en el grupo de concentración solar del IER- UNAM [50, 51]. Dicho programa simula el horno solar de altos flujos radiativos (HoSIER). La simulación incluye: El horno solar (HoSIER), el cual tiene una potencia de 25 kW_{th}; y está compuesto por un concentrador de 38.5 m² y un helióstato plano de 81 m² [52]. El concentrador está formado por 409 espejos hexagonales de primera superficie, que tiene un punto focal a 3.68 m sobre el eje óptico. El heliostato es una estructura de 81 m², formado por un arreglo de espejos de segunda superficie en un solo plano [53] (Figura 2.2).





El atenuador, que es el sistema mecánico que permite regular la cantidad de rayos que impactan en el concentrador, no se incluyó en la simulación, ya que en el programa se puede regular la cantidad de rayos que se hacen interactuar en el sistema de concentración. El sistema óptico se organizó en etapas, dentro de un sistema de coordenadas globales, donde cada etapa se definió como una sección de la geometría óptica que, una vez que un rayo sale de la etapa, no volverá a entrar por el rayo en el resto de su trayectoria a través del sistema. La geometría del sistema que se modelo está compuesta por tres etapas formadas por: El heliostato, el concentrador y la cavidad del reactor (Figura 2.3). Para cada etapa se definieron sus propiedades ópticas y la forma de apertura. El helióstato está compuesto por un elemento reflectante rectangular plano de 81 m² y con una reflectividad de 0.7. Mientras que el concentrador consta de 409 elementos reflectantes hexagonales, cada uno de los cuales tiene una curvatura esférica, con una reflectividad de 0.7. Finalmente, la cavidad del reactor que es la etapa que se anexó en la simulación, está ubicada cerca de la zona focal del concentrador.





En la literatura se ha reportado el uso de ventanas de cuarzo óptico en los reactores de este tipo, ya que poseen una alta transmisividad de la radiación en todo el espectro y su degradación o reblandecimiento comienza a partir de 1300 °C [54, 55, 56]. Estas condiciones hacen que sea menos propensa a rupturas por estrés térmico. Sin embargo, su implementación representa un costo elevado, ya que su valor se va encareciendo a medida que aumenta su tamaño, además que existen pocas empresas que pueden manufacturarlas. Como una alternativa al uso del cuarzo como material de las ventanas, se seleccionó el vidrio borosilicato, ya que sus propiedades ópticas son similares, y que aproximadamente el 91% de la radiación solar se encuentra en la banda de longitudes de onda donde ambos materiales tienen buena transmisión. La selección del borosilicato representó un costo considerablemente menor, aunque retos técnicos en su implementación, ya

que se tenía que compensar su menor resistencia a las altas temperaturas (Tabla 2.1). Para las simulaciones se incluyeron las propiedades ópticas del borosilicato.

Tabla 2.1 | Propiedades ópticas y térmicas para el cuarzo y borosilicato,para una ventana con espesor de 50 mm. Las propiedades se tomaron de la páginadel fabricante (Kurt J. Lesker).

	Cuarzo	Borosilicato
Temperatura de máxima operación (°C)	1300	500
Rango de longitudes de onda (nm)	160 - 5000	200 - 3700
Transmitancia (μm)	94% (~0.2 μm a ~2 μm)	92% (~0.4 μm a ~2 μm)

Las dimensiones del absorbedor se obtuvieron del catálogo de la empresa Apogee Ceramics Inc. (B). Brantford Ontario, Canadá. Estos componentes al ser utilizados como filtros en la industria de la fundición de metales, tienen dimensiones estandarizadas, por lo que la selección se acoto al catálogo del proveedor. El criterio de selección fue seleccionar el absorbedor que tuviera el diámetro más cercano al spot generado por el HoSIER, que es de 88 mm. Con esa consideración se seleccionó un absorbedor de 125 mm de diámetro.

En reactores directamente irradiados, que utilizan absorbedores tipo RPC, es deseable que la distribución de la radiación solar concentrada ilumine de la forma más homogénea posible la cara frontal del absorbedor. Considerando esto y debido a la diferencia de diámetros entre el spot y el absorbedor seleccionado, se realizaron simulaciones donde se varió la distancia de la cara frontal del absorbedor, con respecto al punto focal del HoSIER. Es decir, se hicieron simulaciones de desfocalización, hasta encontrar la distancia óptima, en la que el spot del concentrador se agrando a tal punto, que cubrió los 125 mm de diámetro del absorbedor (Figura 2.4). En el capítulo 3 se dan más detalles de los criterios de selección del absorbedor y las características morfológicas que debió cumplir para su selección.


Figura 2.4 | Distribución de flujo de energía del Spot del HoSIER, simulación en SolTrace sin desfocalizar(a). Imagen real del spot del HoSIER en la cara frontal del absorbedor, sin desfocalizar (b).

2.3 DIMENSIONAMIENTO DE LA CAVIDAD DEL REACTOR

En diferentes simulaciones se varió la distancia del absorbedor a lo largo del eje óptico, esto conllevo al incremento del tamaño del spot. Con cada cambio de distancia se verificó el spot generado, hasta que se alcanzó el diámetro del absorbedor (125 mm). La distancia de desenfoque final fue de 50 mm con respecto al foco del concentrador (Figura 2.5)



Figura 2.5 | Resultados de las simulaciones: Del lado izquierdo se muestra el spot en foco y del lado derecho con la desfocalización de 50 mm.

El siguiente paso del diseño de la cavidad fue encontrar la distancia de la ventana con respecto al absorbedor. Para ello se realizaron las siguientes consideraciones: La ventana debía estar a una distancia de seguridad del absorbedor, que permitiera reducir su calentamiento por re-radiación y el posible depósito de partículas despedidas de la zona del absorbedor. Estos

depósitos, al impregnarse en el interior de la ventana podrían generar puntos calientes, que resultarían en la ruptura de la ventana [10]. La siguiente consideración fue que el diámetro de la ventana fuera de 400 mm, ya que era la medida máxima de ventana que se puede conseguir con proveedores locales.

En las simulaciones, las propiedades ópticas de la ventana permiten el paso de los rayos solares concentrados, mientras que la brida que la sujeta los bloquea. La Figura 2.6 muestra el proceso de variación de la distancia de la ventana con respecto al absorbedor.



Figura 2.6 | Componentes de la cavidad (a): Ventana (1), brida de la ventana (2), absorbedor (3), zona focal (4), rayos concentrados (5). Desfocalización con respecto a la cara frontal del absorbedor (b): Desfocalización (50 mm) (6) y variación de la distancia de la ventana (c): Variación de la distancia de la ventana (7).

La Figura 2.7 muestra un ejemplo de las intersecciones de los rayos solares con el HoSIER (a), la zona focal, donde se muestran los elementos de la cavidad, el paso de los rayos solares concentrados por la ventana y la interacción con el absorbedor al pasar la ventana (b). Para cada variación se simularon 100000 rayos.



Figura 2.7 | Intersección de la simulación de trazo de rayos (b): concentrador (4). Zona de la cavidad amplificada (a): Brida de la ventana (1), ventana (2), absorbedor (3).

La variación de la distancia de la ventana, resultaron en interacciones de los rayos con la brida que soporta la ventana. Conforme se fue incrementando la distancia de la ventana con respecto el absorbedor, se redujo el ángulo de aceptación de la cavidad y, por ende, la cantidad de rayos que podían entrar a la cavidad. Así, los que no pudieron entrar, impactaron en la brida de la ventana, como lo muestra la Figura 2.8.



Figura 2.8 | Interacción de rayos con la brida que sujeta la ventana, a diferentes distancias del absorbedor.

Los resultados finales de las simulaciones se muestran en la Tabla 2.2. Es notorio que a partir de los 180 mm se incrementan los impactos de los rayos en la brida, lo que se vio reflejado en la perdida de potencia en el absorbedor. Teniendo presente que se buscaba alejar lo más posible la ventana de la zona de mayor concentración de rayos, se eligió la distancia de seguridad de 240 mm, que resulto en una potencia de diseño del reactor de 10 kW. Con los resultados de las simulaciones las dimensiones finales de la cavidad quedaron como lo indica la Figura 2.9.

Distancia de la ventana al	Potencia en el absorbedor	
absorbedor (mm)	(W)	
Sin ventana	23095	
40	16535	
80	16553	
100	16463	
180	13771	
220	11090	
240	9836	
260	8734	
280	7763	

 Tabla 2.2 | Potencia en el absorbedor a diferentes distancias de ventana.



Figura 2.9 | Dimensiones finales de la cavidad del reactor.

Capítulo 3: Construcción e instrumentación del reactor

En este capítulo se presenta el diseño, selección de materiales y construcción de los componentes estructurales del reactor. Donde destacan componentes como: El sistema de sujeción de la ventana del reactor, aislantes térmicos especializados, sistemas de inyección de gases y el sistema de refrigeración de la ventana. Además, se presenta la instrumentación del cuerpo del reactor, que permitirá realizar su monitoreo térmico por zonas. Finalmente, se muestra la configuración de la telemetría utilizada para visualizar y almacenar los datos experimentales.

3.1 COMPONENTES ESTRUCTURALES

La Figura 3.1 muestra la estructura simplificada del reactor. Compuestas por: El cuerpo del reactor, el sistema de inyección de gases, el sistema de refrigeración de la ventana, los conductos para la extracción de gases y los aislantes térmicos.



Figura 3.1 | Cuerpo del reactor (1), Inyectores de gases (2), refrigeración de la ventana (3) y aislantes térmicos (4).

3.2 CUERPO DEL REACTOR

El cuerpo del reactor es una estructura metálica cilíndrica, diseñada para acoplar los componentes estructurales del mismo, fue construida a partir de un cilindro de 406 .40 mm de diámetro externo y 500 mm de largo (Figura 3.2). En la parte frontal y posterior cuenta con bridas que permiten el acoplamiento del sistema de sujeción de la ventana y de extracción de gases. A lo largo del cuerpo del reactor, en diferentes zonas, están distribuidos acoplamientos para conexiones de sensores de temperatura, presión y tuberías con inyectores de gases. El material del cuerpo es acero inoxidable AISI 304, lo que permite trabajar en ambientes corrosivos y con altas temperaturas de operación [57, 58]. Los detalles técnicos y planos de los componentes estructurales se muestran a detalle en el Apéndice A.

3.3 VENTANA

Como se ha mencionado, a partir de las dimensiones de la cavidad se diseñaron los componentes estructurales del reactor. La ventana tiene un papel fundamental en la operación de este tipo de reactores. Es el medio que permite aislar la parte interna del reactor, pero al mismo tiempo, permite que la radiación solar concentrada penetre al mismo e interactúe con el absorbedor solar. La ventana se acopla al reactor mediante un sistema de bridas que la sujetan con dos juntas tóricas de Viton ® (Figura 3.3). Las juntas evitan el contacto directo entre el metal y la ventana, lo que permite que los componentes puedan tener una tolerancia a la deformación mecánica, producto de las altas temperaturas de operación.



Figura 3.2 Cuerpo del reactor: Conexiones de sensores y gases (1), acoplamiento de la ventana (2), brida posterior (instrumentación y salida de gases) (3).

Como se mencionó anteriormente, la selección del borosilicato como ventana, requirió diseñar un sistema de refrigeración que permitiera mantener la temperatura de la ventana en sus rangos de operación. La refrigeración de la ventana consiste en un escudo metálico refrigerado, con un canal interno por el cual se inyecta desde la parte inferior un caudal de agua a temperatura ambiente y sale por la parte superior (Figura 3.3). Se sujeta a la parte frontal del cuerpo del rector mediante cuatro tornillos, que al apretarse unen la cara posterior del escudo con la brida frontal de la ventana. Para mejorar el contacto y la remoción de calor, en la zona de unión se coloca pasta térmica. La configuración se dispuso de esa forma, para generar un gradiente térmico tal, que permitiera remover el calor de la ventana por el contacto de los tres componentes. El sistema opera con un caudal de 20 $\frac{1}{min}$. El agua después de pasar por el reactor se recircula con dos tanques de 1000 L, que actúan como sumidero de calor, garantizando así que el

suministro del agua de refrigeración se mantenga a temperatura ambiente. El material estructural del escudo metálico; está elaborado en acero inoxidables AISI 304, el cual fue pulido para reflejar la mayor cantidad de rayos que puedan llegar a su superficie y así reducir su ganancia de calor.



Figura 3.3 Ensamblaje de la ventana y sistema de refrigeración: Entrada de agua de refrigeración (1), salida de agua de refrigeración (2), canal interno del escudo metálico (3), escudo metálico (4), brida frontal (5), junta tórica (6), ventana (7) y brida trasera (8).

Para probar el funcionamiento del sistema de refrigeración, se realizaron experimentos en el reactor con radiación solar concentrada. Los resultados mostraron diferencias de temperaturas considerables entre la zona superior e inferior de la ventana, que provocaron su ruptura después de un tiempo de operación (Figura 2.9). Después de repetir las pruebas y de garantizar el contacto entre la brida y el escudo metálico, se llegó a la conclusión que la remoción de calor en la brida frontal no era suficiente y que después de un tiempo se llegaba a la fractura debido a los efectos de dilatación y contracción térmica. Los esfuerzos debidos a gradientes de temperatura se originan en las bridas de la parte superior e inferior de la ventana, como resultado de una distribución de temperatura desigual, que causa la flexión de las bridas.

Para mejorar la remoción de calor, se diseñó un sistema de refrigeración por aire, complementario al escudo metálico (Detalles en el Apéndice A). El cual está formado por una placa de aluminio con una apertura interna, igual al diámetro de la ventana, en la cual se soportaron ocho inyectores de aire. Cada inyector fue colocado de forma paralela al escudo de aluminio, a 60 °entre cada uno. La configuración y distribución se diseñó para poder refrigerar la ventana con aire, haciendo un barrido desde de su periferia, hasta la zona central, con un caudal de 180 $\frac{1}{min}$. Debido a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en la placa de aluminio por la exposición con la radiación solar, se le instaló un anillo refrigerado con agua (Figura 3.5).



Figura 3.4 Prueba de refrigeración de la ventana: Zona del absorbedor a 1200 °C (1), escudo metálico (2), patrón de ruptura de la ventana (3).



Figura 3.5 Sistema de refrigeración por aire: Escudo de aluminio (1), Inyectores (2), aire a presión (3) ventana (4) y refrigeración del escudo (5).

3.4 AISLANTES TÉRMICOS

Para el diseño del aislante se trató de evitar su fractura por el stress térmico generado por las diferencias de temperaturas entre la zona del absorbedor y la periferia del reactor. Para dar tolerancia a la expansión térmica del aislante, se diseñaron 40 piezas ensamblables que al unirse dan forma a la cavidad y todo el aislante.

La Figura 3.6, muestra la distribución de las piezas, 16 secciones marcadas en rojo, ubicadas en la zona del absorbedor, donde se espera alcanzar las temperaturas más altas. Para esa zona se seleccionaron aislantes, Zircar ® Buster A-30, capaces de soportar temperaturas continuas de hasta 1600 °C. Para las demás zonas, marcadas con el color naranja se utilizaron los cerámicos Zircar ® Buster-M -15, los cuales soportan temperaturas continuas de hasta 1450 °C. Las propiedades de los aislantes M-15 permitieron un mecanizado más sencillo y con mayor tolerancia, por lo que fueron ideales para las piezas frontales, que son más complejas y que dan forma a la cavidad del reactor. Las propiedades termo-físicas de los aislantes se muestran en la Tabla 3.1.



Figura 3.6 Aislante térmico: Zona del absorbedor (1), sección de ensamblaje (2), cavidad (3), Zircar ® Buster A-30 (4), Zircar ® Buster-M -15 (5).

Propiedades nominales	A-30	M-15
Densidad del bulto (lb/ft ³)	30	15
Porosidad del bulto (%)	85	93
Punto de fusión (°C)	1870)
Temperatura de uso continuo (°C)	1600	1450
Resistencia a la flexión (PSI)	250	210
Calor especifico (J/kgK @ 93 °C)	1047	,
Expansión térmica (°C)	7.8x10 ⁻⁶	7.2 x 10 ⁻⁶
Contenido de alúmina (%)	97+	80

 Tabla 3.1 | Propiedades termo-físicas de los aislantes térmicos.



Figura 3.7 En la izquierda se muestra el cuerpo del reactor sin aislante, en la parte central el proceso de ensamblaje de las piezas y finalmente la cavidad completamente formada por los aislantes. Cuerpo del reactor (1), secciones de aislante (2), absorbedor (3), inyectores (4) y cavidad (5).

Todo el conjunto del aislante se diseñó en Solidworks® y se mecanizaron con la empresa Zircar®. El adhesivo Ceramabond® 835 M se utilizó para unir piezas que no estaban restringidas físicamente. La manufactura de cada pieza requirió una alta precisión, ya que las tolerancias se veían agravadas por las múltiples piezas que embonaban una a lado de la otra. Los planos de los aislantes se muestran en el Apéndice A. El montaje de las piezas dentro del cuerpo del reactor se muestra en la Figura 3.7.

3.5 SISTEMA DE INYECCIÓN DE GASES

El sistema de inyección se dividió en tres zonas. La zona 1, ubicada en la periferia de la apertura de la cavidad, está formada por 6 entradas distribuidas de forma radial en un ángulo de 35 °. Por su ubicación, refrigera la cara interna de la ventana, evita la deposición de materiales y genera una corriente positiva desde el frente del reactor. La zona 2, consta de 4 inyectores situados en la parte media de la cavidad. Para la zona 3, se instalaron 4 líneas de inyección de vapor, ubicadas en la cara frontal del absorbedor. Las líneas de conexión para esta última zona, se recubrieron con aislante térmico para conservar la temperatura del vapor y evitar así, la condensación en la línea (Figura 3.8). Las tuberías de las tres zonas son de acero inoxidable AISI 316 sin costura. La inyección de gases de las zonas 1 y 2 son controladas por electroválvulas proporcionales Bronkhorst ®, mientras que para la zona 3 el vapor se suministra con un generador VDM Bronkhorst ®. Las dimensiones y distribución de la línea de inyección de gases se pueden ver en el Apéndice A. La Figura 3.9 muestra las dimensiones del reactor tras la integración de los componentes estructurales.



Figura 3.8 Inyección de gases: Zona 1 (1), zona 2 (2), zona 3 (3), salida de gases (4) y aislante de tubería (5).



Figura 3.9 Vista lateral del reactor, dimensiones tras la integración de los componentes estructurales (dimensiones en mm).

3.6 TELEMETRÍA

En esta sección se describe la instrumentación del cuerpo del reactor, que permitirá realizar su monitoreo térmico en operación. Los sensores instalados serán dedicados y permanecerán siempre en el reactor, por lo que son independientes de la particularidad de cada experimento. El diseño de la telemetría permitirá recopilar los datos de manera remota y visualizarlos en un panel de control.

3.6.1 Medición de temperatura

Se instalaron sondas de temperatura en el interior del aislante, con la finalidad de monitorear la transferencia de calor a diferentes profundidades y distancias de la zona donde se puede alcanzar las mayores temperaturas (zona del absorbedor). Los sensores tipo "k" modelo AEROPAK® se introdujeron desde el exterior, en los conectores situados en el cuerpo del reactor. Con la finalidad de ver el efecto de la interacción de la radiación solar concentrada con la superficie del aislante, bajo diferentes caudales de gas y absorbedores con diferentes densidades lineales de poros, se instalaron sondas en la superficie del aislante y canal de extracción de gases. La distribución de los sensores en se muestran en la Figura 3.10.



Figura 3.10 Figura superior: Sensores e temperatura en el interior del aislante (TC-1 – TC-6), salida de gases (TA-1 – TA-5), superficie del aislante (SC-1 – SC-4), cavidad (1), absorbedor (2) y aislante (3). En la Figura inferior: Conectores de sensores TC en el cuerpo del reactor. *La distribución y medidas presentadas no están a escala*.

En la zona del absorbedor se instalaron tres sondas de temperatura laterales, que además de medir las temperaturas de la zona, pueden sujetar el absorbedor, en tres puntos. Los sensores son tipo "R" y tienen protección refractaría para resistir altas temperaturas (TR 1-3). El tipo de conexión (KF-25) permite variar la profundidad, lo que resulta útil si se quiere cambiar las dimensiones del absorbedor (Figura 3.11).



Figura 3.11 Sensores de temperatura laterales en la zona del absorbedor. Sondas TR-1 (1), TR-2 (2), TR-3 (3), conexión KF-25 (4).

3.6.2 SENSORES DE PRESIÓN

La presión interna del reactor se monitoreó con un transductor S-20 de la marca Wika (0.6bar), instalado en la zona de la cavidad del reactor. Además, para determinar la caída de presión en la zona del absorbedor, se instaló un transductor de presión diferencial GC55 de la marca Ashcroft $(0 a 400 in H_20)$. La distribución de los sensores se muestra en la Figura 3.12.



Figura 3.12 Distribución de los sensores de presión en el reactor. Absorbedor (1), sensor de presión diferencial PD-GC55 (2), zona de muestreo (3), Wika S-20(4). La telemetría que comprende la medición, almacenamiento de datos y la visualización, se realizó con una unidad de conmutación de datos (modelo 34972A LXI, de Keysight Technologies, Colorado Springs, CO, EE. UU.) y dos tarjetas 3490IA. Un programa realizado en el software VEE Pro 9, permitió visualizar las mediciones en pequeñas ventanas y gráficas en tiempo real.

Capítulo 4: Evaluación térmica del reactor

En este capítulo se presenta el diseño experimental, que permitió probar el correcto funcionamiento del reactor en experimentos con radiación solar concentrada. Se midió la distribución de temperaturas de los componentes estructurales del reactor y al mismo tiempo se evaluaron térmicamente absorbedores porosos tipo RPC, con densidades lineales de poros de 10, 20 y 30 PPI. La instrumentación y diseño experimental permitió conocer la distribución de temperaturas en cada uno de ellos; información que permitió seleccionar el absorbedor más adecuado, para ser utilizado como absorbedor y soporte de óxidos metálicos para experimentos termoquímicos. Finalmente, se presentan los resultados de una prueba con reacción química realizada en el reactor, donde se demostró la capacidad de producir hidrogeno y la operación de los sistemas auxiliares y analizadores de gases.

4.1 ABSORBEDOR

Los criterios de selección del absorbedor generalmente no se discuten en la literatura porque es un tema difícil de abordar debido a que requiere un conocimiento profundo de las propiedades físicas del absorbedor poroso, el ambiente y las condiciones de trabajo donde operará, y el rendimiento esperado de él. De esta forma, los absorbedores porosos seleccionados deben ser capaces de operar a altas temperaturas, minimizando las pérdidas de calor y favoreciendo la transferencia de calor y masa entre los reactivos. Además, deben tener un área efectiva grande para poder albergar materiales redox [76]. Por lo tanto, es deseable que la distribución de calor en todo el volumen del soporte poroso sea uniforme y también que el área efectiva del soporte poroso sea muy grande para albergar la mayor cantidad de reactivo posible.

Para las pruebas realizadas en el reactor se utilizaron filtros de espuma de zirconia PSZ (zirconia parcialmente estabilizada, de Apogee Ceramics Inc. Brantford Ontario, Canadá) con densidades de poro: 10, 20, 30 PPI (poros por pulgada, "designa el número de poros en una pulgada lineal"), porosidad: 80-90% y densidad aparente: $0,7-0,85 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ (Figura 4.1). Como se mostró en el diseño de la cavidad, el absorbedor se colocó en el interior del aislante a 240 mm de la ventana del reactor y se soportó en la zona central en tres puntos, ayudado con las sondas de temperatura laterales (Figura 2.9). El espacio vacío generado entre el aislante del reactor y el absorbedor, se rellenó con una fibra cerámica de alta temperatura marca Morgan® (Figura 4.2).



Figura 4.1 Filtros de espuma de circonio parcialmente estabilizado (PSZ). Densidades de poros: (a) 30 PPI, (b) 20 PPI y (c) 10 PPI.



Figura 4.2 Montaje del absorbedor en el reactor: Absorbedor RPC (1), sondas AEROPAK® (2), fibra cerámica Morgan® (3) e inyectores de gases (4).

4.2 INSTRUMENTACIÓN DEL ABSORBEDOR

Esta esta sección se detalla la instrumentación del absorbedor, diseñada para poder medir la temperatura en diferentes zonas, para observar así la distribución de temperaturas en su estructura. El absorbedor se instrumentó con sondas de termopares revestidos con aislamiento mineral de $\frac{1}{8}$ in marca AEROPAK®, (Okazaki Manufacturing Company, ciudad de Kobe, Japón) formados por un tubo delgado de acero inoxidable, cables de termopar encerrado dentro del tubo y un aislante inorgánico (MgO) firmemente empaquetado alrededor de los cables. Esta protección es necesaria debido a que estarán expuestas directamente a radiación solar concentrada. Las dimensiones de las sondas permiten reducir la obstrucción de la radiación solar concentrada en el absorbedor y al mismo tiempo variar la profundidad de la zona de medición. Su ubicación y distribución se muestran en la Figura 4.3. Donde cuatro sondas miden la temperatura en la cara frontal del absorbedor, cuatro en la cara posterior, exactamente opuestas a la posición de los termopares frontales, cuatro en el borde circular del absorbedor y una en la interfaz del aislante y la espuma cerámica. Para proteger la zona de contacto de los sensores con el absorbedor, expuestas a la radiación solar concentrada, se colocó cemento cerámico de alta temperatura (OMEGABOND®, OB-600) (Figura 4.2).



Figura 4.3 Sensores de temperatura en el absorbedor: Cara frontal (amarillo (1,2,3,4)), cara posterior (rojo (1",2",3",4")), laterales del absorbedor (azul (S-MP, I-MP, L-DCHO, L-IZQ)) e interfaz de aislamiento (verde (PARED-MP)). La línea roja indica la dirección de las lecturas del pirómetro frontal.

Un pirómetro infrarrojo (Serie Impac IGA 140/23, de Luma Sense Technologies, Inc., Baleful, Dinamarca) se instaló para medir la temperatura frontal del absorbedor. Mientras que la temperatura de la cara trasera se midió con un pirómetro infrarrojo IFM TW2002, para ello se instaló una mirilla trasparente de cuarzo en la parte posterior del reactor. La distribución de los sensores infrarrojos se puede ver en la Figura 4.4.



Figura 4.4 Distribución de cámara y sensores ópticos: Impac IGA 140 (1), IFM/PR-2 (2), mirilla de cuarzo (3), cámara CCD ALLIED Pike F-032 (4) y concentrador (5). La temperatura del gas en el canal, después de pasar el absorbedor, se midió con los sensores mostrados en la configuración de la Figura 3.10. Donde TA-1, TA-2 y TA-3 se encuentran situados a 20 mm de la cara trasera del absorbedor y TA-4, TA-5 a 110 mm. La temperatura del gas a la entrada (T1) y salida(T4) del reactor, se midieron en los conductos de las líneas de proceso. Las temperaturas del aislante y cavidad se midieron siguiendo la distribución de la Figura 3.10. Las presiones internas se midieron con los sensores descritos en la Figura 3.12 y finalmente, la medición de la radiación solar directa se hizo con un pirheliómetro EPPLEY de incidencia normal. La Tabla 4.1 muestra a detalle los sensores incluidos en el experimento.

Tipo de sensor	Variable	
Sensores en el absorbedor RPC		
1 (Termopar K)		
2 (Termopar K)		
3 (Termopar K)		
4 (Termopar K)		
1" (Termopar K)		
2" (Termopar K)		
3" (Termopar K)	Temperatura (°C)	
4" (Termopar K)		
L-DCHO (Termopar K)		
I-MP (Termopar K)		
PARED-MP (Termopar K)		
Impac IGA 140/23		
IFM TW2002		
Sensores en el gas	de arrastre	
T1 (Termopar T)		
TA-1 (Termopar K)		
TA-2 (Termopar K)		
TA-3 (Termopar K)	Temperatura (°C)	
TA-4 (Termopar K)		
TA-5 (Termopar K)		

Tabla 4.1Sensores instalados para los experimentos térmicos.

T2 (Termopar T)		
Sensores en el aislante		
TC-1 (Termopar K)		
TC-2 (Termopar K)		
TC-3 (Termopar K)		
TC-4 (Termopar K)		
TC-5 (Termopar K)	Temperatura (°C)	
TC-6 (Termopar K)		
SC-4 (Termopar K)		
SC-3 (Termopar K)		
SC-2 (Termopar K)		
SC-1 (Termopar K)		
Pirheliómetro EPPLEY	Irradiancia (W/m ²)	
Wika S20-1	Presión (bar)	

4.3 OPERACIÓN DE LA PRUEBA TÉRMICA

Una vez montado el reactor en la mesa de experimentos del HoSIER, se posiciona desplazándolo a lo largo del eje óptico del concentrador (eje x), hasta ubicar la cara frontal del absorbedor a 50 mm del foco (Figura 4.5). El experimento inicia con la inyección de un caudal de aire de 30 $\frac{1}{min}$ al reactor, controlado con las electroválvulas Bronkhorst® 1 y 2 (Figura 4.7). Las temperaturas de las líneas de inyección y salida de gases son medidas con sondas.



Figura 4.5 Montaje del reactor en la mesa de experimentos del HoSIER: Mesa de experimentos (1), cara frontal del absorbedor (2), foco del concentrador (3), eje óptico del concentrador (4) (*La distribución no está a escala*). Posteriormente, se realiza la apertura progresiva del atenuador del HoSIER, para exponer el absorbedor a la radiación solar concentrada. La apertura del atenuador es gradual y se incrementa hasta llegar a la temperatura objetivo en la cara frontal del absorbedor. Para los experimentos térmicos, se buscó simular las condiciones requeridas para operar un ciclo termoquímico, por ello, se determinó que la temperatura de operación estaría en el rango de las temperaturas de oxidación de los óxidos mixtos, reportados en este tipo de tecnología. Así, la temperatura objetivo en la cara frontal del absorbedor (directamente irradiada) estuvo en el rango de 800 °C a 900 °C. Para poder focalizar spot del concentrador en la cara frontal del absorbedor, se instaló una cámara CCD ALLIED Pike F-032 (por sus siglas en inglés: CCD, Dispositivo acoplado de carga) (Figura 4.4).

Se definió considerar que las temperaturas frontales alcanzarían el estado estable cuando las lecturas de las temperaturas tuvieran una variación menor al 3 %, durante un período de tiempo de 5 min. La Figura 4.6 muestra el esquema la operación general de la prueba; la entrada del gas a la cavidad, su interacción con el absorbedor y su salida.



Figura 4.6 Esquema de la interacción del gas con el absorbedor en la prueba térmica: Flujo radiativo concentrado (1), absorbedor (2), entrada de aire frio a la cavidad (3), aire después de interactuar con el absorbedor (caliente) (4).

Una vez que se alcanzan las condiciones estables para el caudal de 30 $\frac{1}{\min}$, se realiza una reducción a 10 $\frac{1}{\min}$, sin modificar la apertura del atenuador, posteriormente se da un tiempo hasta que se alcanzan las condiciones estables. En algunos experimentos, después del cambio de caudal se realizaron pruebas de apertura y cierre del atenuador y reducción del caudal hasta 5 $\frac{1}{\min}$. La operación se repitió para las tres densidades de poros del absorbedor (10, 20 y 30 PPI). La Figura 4.7 y la Tabla 4.2 muestran el diagrama de conexión del sistema de distribución de gases, racorería, sensores y los componentes auxiliares utilizados en la instalación de las líneas de proceso del reactor, requeridos para los experimentos térmicos y termoquímicos.

Antes de iniciar cada experimento se debe comprobar la telemetría, el funcionamiento de la cámara CCD y la correcta operación del sistema de refrigeración de la ventana del reactor. Posteriormente, se inicia la focalización del spot del HoSIER en la cara frontal absorbedor, esto se realiza abriendo un 5% el atenuador, para poder ubicar visualmente la ubicación de la mancha concentrada con respecto al receptor, pero sin calentarlo mucho.

Componente	Descripción	Imagen en diagrama
Swagelok®	R ¼ in - Rr ¼ in	
Swagelok®	NPT 5/16 (M) - R ¼ in	
Swagelok®	R ¼ in - R ¼ in	
Swagelok®	NPT 1/8 (M) - R ¼ in	
Swagelok®	NPT 1/8 (M) – Rr ¼ in	
Swagelok®	T - R ¼ in	
Swagelok®	CODO - R ¼ in	-
Swagelok®	X – R ¼ in	<mark>-</mark> 2''
Swagelok®	Válvula de bola -R ¼ in	
Parker [®] Tubing	¼ in	

Tabla 4.2 | Componentes del diagrama de conexión de gases.

Componente	Descripción	Imagen en diagrama
Parker [®] -Tubing	1⁄4 in	
flexible (PFT)		
Línea calefactada	Tubing ¼ in – Armaflex 1 in	100000
Omega® (Termopar T)	Sonda de ¼ in	T

Rr: Conector rápido, R: Racor, M: Conector Macho, E: Conector hembra



Figura 4.7 Diagrama de conexión del sistema de distribución de gases y componentes auxiliares.

4.4 PRUEBA PRELIMINAR CON REACCIÓN QUÍMICA

A partir de los resultados de los experimentos térmicos, que se discuten en el siguiente capítulo, se seleccionó el absorbedor RPC de 20 PPI como soporte del material redox. Mediante la técnica de depósito químico, se impregno toda la estructura del absorbedor con un oxido mixto de CeMnO₄. Dicha impregnación se llevó a cabo por el Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez, de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad de Autónoma de Chihuahua. Una vez instalado en el reactor, se expuso a radiación solar concentrada en condiciones inertes. En una primera etapa, se redujo el óxido, a una temperatura de la cara frontal de 1200 °C y posteriormente, en una segunda etapa, al interactuar con vapor de agua se generó hidrogeno en el proceso y se oxidó nuevamente el material.

El experimento pudo demostrar la operabilidad del reactor, para efectuar un ciclo termoquímico de separación de agua en dos etapas y se pudo trazar un perfil de producción de hidrogeno. Los detalles del experimento y resultados se pueden consultar en el Apéndice B.

Capítulo 5: Resultados de la evaluación térmica

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación térmica del reactor. Se evaluó la influencia del aumento de la densidad de poros (PPI) en la distribución de temperaturas de todo su volumen. Esto permitió tener un criterio de selección de que densidad lineal de poros favorecía más la homogeneidad de las temperaturas en la estructura. Dicha información fue importante para la selección del absorbedor que se utilizará en el reactor como soporte de material redox en pruebas termoquímicas. Finalmente, en este capítulo se presentan los resultados del comportamiento térmico de los componentes estructurales del reactor, durante las pruebas térmicas de los absorbedores.

5.1 VARIACIÓN TEMPORAL DE LAS TEMPERATURAS DEL ABSORBEDOR

El curso de un experimento representativo se presenta en la Figura 5.1, donde se muestran los resultados de las temperaturas del absorbedor de 10 PPI, los valores de temperatura corresponden a la cara frontal, posterior y al borde del absorbedor, en cada caso, los valores son un promedio sobre los cuatro sensores ubicados en estas superficies (Figura 4.3). El comportamiento del absorbedor es representativo de la tendencia típica de las diferentes densidades lineales de poros estudiadas en este trabajo. Las líneas rojas verticales indican cuándo se cambia el caudal. La temperatura transitoria más notable se produce durante las primeras 0.5 horas de funcionamiento a un caudal de 30 $\frac{1}{min}$. Sin embargo, la estabilización completa requirió al menos 1 hora.



Figura 5.1 Variación temporal de temperaturas promediadas (eje izquierdo) y tiempo transcurrido de la prueba (eje derecho) de una prueba representativa del absorbedor de 10 PPI.

Cuando se alcanza el estado estacionario, las diferencias de temperaturas entre las dos caras del absorbedor son de aproximadamente 338 °C, esta diferencia de temperatura permanece constante si la irradiancia solar se mantiene en un valor cercano a $800 \frac{W}{m^2}$, incluso cambiando la tasa de flujo de aire. El experimento continuó con el caudal de 10 $\frac{1}{min}$ durante 0.5 horas, para compensar las oscilaciones de temperatura menores debido a las variaciones de la irradiancia solar. Posteriormente, el caudal se redujo a 5 $\frac{1}{\min}$ y se dejó que el sistema se estabilizara nuevamente. En el último segmento, no se modificó el caudal, pero se cerró y abrió el atenuador del horno solar, para simular la respuesta del sistema al paso de nubes. Durante los cierres del atenuador, la temperatura de la cara frontal del absorbedor disminuyó en 110 °C, 209 °C y 315 °C para el primer, segundo y tercer cierre. Las temperaturas presentaron una respuesta retardada a los cierres debido a la gran masa térmica del reactor.





Figura 5.2 Trazo de las pruebas completas realizadas a los absorbedores, para las tres densidades lineales de poros (10 PPI, 20 PPI y 30 PPI). Los incisos

"a", muestran las temperaturas frontales, los "b" posteriores y "c", las laterales de los absorbedores. Para todos los casos, las líneas negras indican el promedio de las temperaturas individuales (rojas).

5.2 TEMPERATURAS DEL REACTOR/ABSORBEDOR POR ZONA

La Figura 5.2, muestra las temperaturas a lo largo de todos los experimentos, para 10 PPI, 20 PPI y 30 PPI. Los incisos "a", muestran las temperaturas frontales, los "b" posteriores y "c", las laterales de los absorbedores. Para todos los casos, las líneas negras indican el promedio de las temperaturas por su zona de medición. Las líneas rojas indican las temperaturas individuales, que obedecen a la distribución de temperaturas indicadas en la Figura 4.3. Para el caso de las temperaturas frontales, el sensor "1" se mantuvo por encima de la media en las tres PPI. Los factores que pueden haber influido en este comportamiento, son la distribución de flujo radiativo desigual. Los absorbedores de 20 y 30 PPI, mostraron más inestabilidades en las temperaturas frontales, en comparación con el de 10 PPI.

Para la zona posterior (Figura 5.2 10-30(b)), a lo largo de las pruebas, se muestra una reducción de las temperaturas conforme aumenta la densidad lineal de poros. Para los absorbedores con densidades de poro de 10 y 20 PPI, el comportamiento de las temperaturas individuales es similar. Sin embargo, las temperaturas del sensor 4" para los dos casos, fueron menores, teniendo relación con los valores del sensor 4 de la cara frontal. En contraste, el absorbedor con mayor cantidad de poros (Figura 5.2 (30 PPI (b)), mostró grandes diferencias entre sus cuatro temperaturas individuales, con deltas de hasta 100 °C. Un efecto similar se presenta en el trazo de las temperaturas laterales del mismo absorbedor (Figura 5.2 30 PPI (c)). Es claro que las diferencias de temperaturas en cada zona, tienen relación con el aumento de la densidad lineal de poros y su interacción con los mecanismos de transferencia de calor.

En la Figura 5.2 (20 PPI (c)), se puede ver un comportamiento diferente a las otras densidades de poros, se observan fluctuaciones en el sensor lateral superior (S-MP) e inferior (I-MP). Donde al incrementarse la temperatura de S-MP, la de I-MP disminuye con una tendencia similar. Del mismo modo, L-IZQ y L-DCHO muestran el mismo comportamiento, pero con fluctuaciones menos evidentes. Este comportamiento está relacionado al reajuste del spot del concentrador, y que al corregirse en los experimentos genera esas variaciones.





La Figura 5.3 (a-d), muestra las temperaturas promediadas en la zona estable, para 10, 20 y 30 PPI. Se pueden extraer cuatro observaciones de los resultados: 1) Para las tres densidades lineales de poros, las temperaturas frontales (Figura 5.3 (a)) se mantuvieron entre 825 °C a 830 °C, siendo las de 20 y 30 PPI, las que estuvieron un comportamiento similar con el caudal inicial. El absorbedor de 10 PPI presentó temperaturas ligeramente superiores. Contrario a la intuición, en el cambio de caudal de 30 $\frac{1}{\min}$ a 10 $\frac{1}{\min}$ (líneas punteadas rojas), las temperaturas se emparejaron. Es importante mencionar que mantener las temperaturas estables o con poca variación en la superficie del absorbedor, representan un reto técnico, debido a los errores intrínsecos en el seguimiento solar. 2) Las temperaturas en la cara posterior del absorbedor se reducen conforme se incrementa la densidad de 30 $\frac{1}{\min}$ a 10 $\frac{1}{\min}$. Esto es indicativo de que la

reducción del gasto de aire impacta en la transferencia de calor por convección a la parte posterior. 3) Las temperaturas laterales de los tres absorbedores fueron muy parecidas en la zona estable (Figura 5.3 (c)). El absorbedor de 10 PPI, trazó una respuesta con una temperatura ligeramente mayor al de los demás absorbedores, atribuible al aporte convectivo del flujo de aire, que puede pasar con menos restricción por sus poros más grandes. 4) Las temperaturas promedio del aire se mantuvieron entre los 200°C y 300 °C. Los resultados mostrados por los absorbedores de 20 PPI y 30 PPI, fueron similares, mientras que el de 10 PPI presento los valores más altos. En el cambio de caudal se redujo la temperatura del aire, al punto que las temperaturas de 20 y 30 PPI se emparejaron aún más.



Figura 5.4 | Variación temporal de las temperaturas del aislante, para las tres densidades de poros.

5.3 PERFILES TÉRMICOS DEL REACTOR

Para las tres densidades lineales de poros las temperaturas del aislante se mantuvieron por debajo de 150 °C y se estabilizaron al final de las pruebas (Figura 5.4 (a - c). En los tres casos, los sensores que se ubicaron a 40 mm de la superficie de la cavidad trazaron las temperaturas más altas (TC-5, TC-3, TC-1). Como era de esperarse, según la profundidad de las sondas, las más cercanas al absorbedor tuvieron las temperaturas más altas. Para las tres densidades lineales de poros, el cierre de los experimentos, o los cambios en el caudal, no se vieron reflejados de menara inmediata en el trazo de las temperaturas. Esto es atribuible a la gran masa térmica que representa el aislante del reactor.



Figura 5.5 Variación temporal de las temperaturas de la superficie del aislante, para las tres PPI a lo largo de las pruebas térmicas.

Los resultados mostraron una relación en el comportamiento de las temperaturas superficiales del aislante, las cuales se reducen conforme se incrementa la densidad lineal de poros. Esto podría atribuirse a la reducción del aporte convectivo, producto de la obstrucción al flujo de aire que representa el aumento de la densidad de poros (Figura 5.5 (a - c). En ese sentido el sensor superficial SC-2, ubicado a 180 mm de la cara posterior del absorbedor, fue el que trazo las temperaturas más altas, seguido de SC-3, el cual está ubicado a la misma distancia, pero en la parte inferior.



Figura 5.6 Variación temporal de las temperaturas del aire, después de pasar por el absorbedor.

Las temperaturas del aire después de pasar el absorbedor se mantuvieron entre 250 °C a 300 °C, disminuyendo con la reducción del caudal (Figura. 5.6). Para las densidades de poros de 10 PPI y 20 PPI, las temperaturas ubicadas a 2cm (TA-1, TA-2, TA-3) de la cara trasera del absorbedor se desempeñaron de manera similar. Sin embargo, el absorbedor de 30 PPI presento variaciones en TA-3 y TA-4, indicando una reducción del aporte convectivo en esa zona, por la restricción al flujo, debido a su intrincada estructura. Es decir, con la restricción al flujo, el aire que pasa, al ser menos denso y al tener menor velocidad, se desplaza por la parte superior del canal, resultando en un mayor aporte de calor en los sensores SC-2 y TA-4. La reducción de las temperaturas del aire después de pasar el absorbedor, presumiblemente llevó a la reducción del aporte de calor por convección a las paredes internas del aislante.

5.4 EVALUACIÓN TÉRMICA POR DENSIDAD LINEAL DE POROS

En la Figura 5.7 se puede ver la comparativa de las temperaturas de las tres densidades de poros en la zona de estabilización y en el momento del cambio de caudal (30 $\frac{1}{\min}$ a 10 $\frac{1}{\min}$). Se observan diferencias claras entre las temperaturas frontales de los medios porosos y las demás zonas. El medio poroso de 10 ppi fue el que presentó las menores diferencias. Para caudales de 30 $\frac{1}{\min}$ y 10 $\frac{1}{\min}$ el delta de temperatura entre la cara frontal y trasera fue de 230 °C y 319 °C, respectivamente. Para los absorbedores de 20 ppi y 30 ppi las reducciones en la temperatura fueron las siguientes: 20 ppi (396 °C para 30 $\frac{1}{\min}$, 454 °C para 10 $\frac{1}{\min}$) y 30 ppi (477 °C para 30 $\frac{1}{\min}$, 507 °C para 10 $\frac{1}{\min}$). Se observó que el cambio de caudal (30 $\frac{1}{\min}$ a 10 $\frac{1}{\min}$) ocasionó una reducción de la temperatura posterior de los medios porosos y un ligero incremento de la temperatura frontal, siendo más notorio el aumento en el de 10 ppi.



Figura 5.7 Variación temporal de las temperaturas promedio de los tres absorbedores en la zona estable: 10 ppi (a), 20 ppi (b) y 30 ppi (c).
Las Figuras 5.8 y 5.9 presentan las temperaturas promedio medidas en el absorbedor y el gas (aire), para diferentes caudales de aire. Las temperaturas de la cara frontal, en los tres tipos de estructuras RPC (10, 20 y 30 PPI), no cambian en relación con el caudal, ni en relación con la densidad de poros, porque la cara está expuesta a la radiación solar concentrada y es poco sensible a otros parámetros.

La Figura 5.8 muestra una dependencia notable de la diferencia de temperatura entre las caras del absorbedor con la densidad de poros (PPI). Considerando que la densidad de los poros es inversamente proporcional al diámetro de los mismos, el absorbedor de 10 PPI tiene los poros más grandes y presenta la diferencia de temperatura más pequeña entre la cara frontal y posterior, mientras que el absorbedor de 30 PPI tiene los poros más pequeños y el ΔT más grande. Este comportamiento se puede atribuir al paso más fácil de la radiación solar concentrada a través de los poros más grandes. Esta temperatura de cara posterior más alta del absorbedor poroso para diámetros de poro más grandes, también se traduce en una temperatura de salida de gas más alta. Con respecto al efecto de la tasa de flujo, la tendencia es un aumento de las temperaturas del sólido (Figura 5.8) y del gas (Figura 5.9) en la cara posterior del absorbedor poroso cuando se eleva este parámetro. Este aumento en la temperatura de la cara posterior con el caudal, se debe a una eliminación de calor más eficaz de las partes más calientes del material, lo que reduce las pérdidas hacia el frente y transfiere el calor hacia atrás.

Además, la Figura 5.8 muestra que los cambios en el caudal tienen menos efecto en el Δ T cuando aumenta la densidad de poros (PPI). Por ejemplo, en el caso del absorbedor de 20 PPI, se observa un ligero cambio en el Δ T de la cara frontal, con la variación del caudal.



Figura 5.8 Datos de temperatura de la cara frontal, posterior y lateral, obtenidos durante el funcionamiento en estado estable con diferentes velocidades de flujo. Los valores son el promedio de los sensores ubicados en cada zona del absorbedor.



Figura 5.9 Datos de temperaturas de entrada y salida de aire, obtenidos durante el funcionamiento en estado estable, bajo diferentes caudales. Los valores son el promedio de los sensores ubicados en cada zona del absorbedor.

Capítulo 6: Análisis teórico del absorbedor

En este capítulo se presenta un modelo numérico y una aproximación analítica, que tuvieron como objetivo mejorar la interpretación de los resultados térmicos del absorbedor solar. En el estudio se presentan los cálculos de la conductividad térmica y coeficiente volumétrico de transferencia de calor de las tres densidades lineales de poros (PPI).

6.1 APROXIMACIÓN ANALÍTICA

Se desarrolló un modelo analítico que tiene como objetivo, mejorar la interpretación de los resultados experimentales. Para este análisis los coeficientes de calor quedan de forma explícita, en lugar de considerarlo parte de un coeficiente de transferencia de calor concentrado [60].

Las propiedades termofísicas necesarias son contempladas con base en sus valores correspondientes a la temperatura promedio en que se desarrollan los fenómenos; esto es el valor promedio entre las temperaturas de 26 °C y 837 °C. Por tanto, el aire es considerado un gas ideal para todo efecto.

Con base en lo anterior, el calentamiento del aire que está atravesando el medio poroso, se expresa de la siguiente forma:

$$\dot{m}C_{p}\frac{dT_{g}}{dz} = A h_{v}(T_{m} - T_{g})$$
⁽¹⁾

Donde el parámetro $h_v \left[\frac{W}{m^3 K}\right]$ es el coeficiente de transferencia de calor volumétrico, dentro del medio poroso. $T_m \ y \ T_g$ son, respectivamente, las temperaturas del medio poroso y del gas (aire). A, es el área de sección transversal observada desde la cara frontal del medio poroso, m es la tasa de flujo de aire (con dependencia temporal), C_p es la capacidad calorífica del gas; finalmente $\frac{dT_g}{dz}$ es el cambio diferencial de la temperatura del gas con respecto la profundidad z, propia del medio poroso. Ante todo, h_v es un coeficiente que será ajustado de tal forma que las temperaturas resultantes de la solución de esta ecuación revelen un perfil térmico coincidente con las lecturas experimentales.

En paralelo a la transferencia de calor por convección, la transferencia de calor por conducción y radiación se produce dentro del medio [61]. Es necesario plantear el enfriamiento del medio poroso debido al paso del gas. Ya que físicamente el material está perdiendo calor, se plantea el cambio del flujo de calor con respecto de la profundidad con la siguiente ecuación combinada:

$$\frac{\mathrm{dq}_{\mathrm{e,z}}}{\mathrm{dz}} = -\mathrm{h}_{\mathrm{v}}(\mathrm{T}_{\mathrm{m}} - \mathrm{T}_{\mathrm{g}}) \tag{2}$$

El signo negativo del lado derecho de la ecuación, implica la pérdida de calor; porque el medio poroso está calentando el gas. El cambio del flujo de calor radiativo con respecto de la profundidad se representa por $\frac{dq_{e,z}}{dz}$. A su vez, con base en la ley de Fourier, se puede describir esto en términos de una conductividad térmica efectiva combinada k_e, dependiente de la temperatura en la forma:

$$\frac{dq_{e,z}}{dz} = -k_e \frac{dT_m}{dz}$$
(3)

Ahora la atención se centrará en k_e , que representa un coeficiente de conductividad de energía térmica pero que es efectivo en el fenómeno que se desarrolla. Este coeficiente físicamente es afectado por una contribución del sólido poroso y otra contribución del flujo de calor de tipo radiativo que en realidad implica una "penetración" del flujo radiativo al interior del material ya que se trata, reiterando, de un material cuyos poros permiten el ingreso de "fracciones" de este flujo radiativo al interior de la geometría del medio poroso. Por esta razón k_e se compone de:

$$k_e = k_s + k_r \tag{4}$$

De modo que la conductividad efectiva k_e es la adición de la conductividad propia del sólido k_s y una "conductividad" radiativa k_r . Esta última es una implicación de la penetración de la radiación solar al interior de la geometría del medio poroso. Ambas contribuciones están descritas por Macias et al., 2021[62] para materiales porosos similares al analizado en este trabajo. Estos autores han expresado la contribución a la conductividad efectiva por parte del sólido como:

$$k_s = k(1-p)^{\theta}$$
⁽⁵⁾

Donde la conductividad k es la conductividad propia del tipo de material para el caso de ser un sólido no poroso, p es la porosidad y θ es el exponente de Archie [63]. Este último valor depende de la forma de los poros y su distribución de probabilidad en el material. La conductividad k para el ZrO₂ sólido se puede ajustar a partir del trabajo de Sun et al. (2013) [64]. La dependencia térmica del ZrO₂ es la siguiente:

$$k(T) = 2.453 + 13.41e^{-\frac{T}{300.8}}$$
(6)

La contribución de la conductividad radiativa a la conductividad efectiva se obtuvo en términos de la aproximación de Rosseland [65] como:

$$k_{\rm r} = \frac{16\sigma_{\rm SB}T^3}{3\beta_{\rm r}} \tag{7}$$

En esta última ecuación, σ_{SB} es la constante de Stefan-Boltzmann y β_r es el coeficiente de Rosseland de extinción promedio. Ya que se ha identificado que para un material de 20 PPI los valores de estos parámetros son p = 0.84, θ = 1.12 y β_r = 858 m⁻¹ [62]; son estos valores considerados para la resolución. Si bien, de acuerdo con las ecuaciones anteriores, la conductividad efectiva k_e tiene una dependencia de la temperatura en el rango considerado en este trabajo, por simplicidad, se consideró un valor promedio constante como una primera aproximación.

Entonces, arreglando las ecuaciones, se obtienen dos ecuaciones diferenciales que permiten conocer el valor de T_m y T_g con dependencia de la profundidad z del material poroso. Es importante mencionar que la profundidad comienza en la cara sobre la que incide la radiación solar concentrada, en dirección a la cara posterior del cuerpo de material poroso de ZrO_2 . Debe entonces resolverse:

$$\frac{dT_g}{dz} = 2r(T_m - T_g)$$
(8)

Y

$$\frac{d^2 T_m}{dz^2} = s^2 (T_m - T_g)$$
⁽⁹⁾

Donde

$$r = \frac{A h_v}{2 \dot{m} C_p}, \qquad s = \sqrt{\frac{h_v}{k_e}} \tag{10}$$

Aproximando los coeficientes r y s como constantes, entonces las ecuaciones acopladas (12) y (13), tienen una solución analítica que se puede expresar en términos de las dos funciones linealmente independientes:

$$T_{g} = e^{\frac{1}{2}(-r + \sqrt{r^{2} + 4s^{2}})z}$$
(11)

Y

$$T_{\rm m} = e^{\frac{1}{2}(-r - \sqrt{r^2 + 4s^2})z}$$
(12)

6.2 SIMULACIÓN NÚMERICA

La Figura 6.1 muestra la distribución de temperatura en estado estacionario en el absorbedor de 20 PPI obtenido de la simulación numérica realizada mediante el software COMSOL MULTIPHYSICS[®], donde el flujo radiativo obtenido mediante el trazado de rayos, es introducido de forma discretizada [77]. La simulación fue desarrollada por el Dr. Omar Álvarez Brito, por lo que no forma parte de los resultados de la tesis, pero que se presenta aquí con fines de comparación. Como se mencionó anteriormente, la distribución del flujo radiativo incidente se incluyó en las condiciones de contorno de las simulaciones numéricas. Las irregularidades del flujo radiativo se deben a los errores ópticos del concentrador, que aumentan porque el horno solar funciona con el receptor desenfocado.

En consecuencia, los perfiles de flujo radiativo conducen a una distribución de temperatura irregular y asimétrica. La Figura 6.2 compara la distribución de temperatura para las diferentes densidades de poros en el plano z - y (perpendicular al espesor) del material absorbente. Se puede observar cómo los poros más grandes permiten valores de temperatura más altos en las partes internas del material, debido a la mayor penetración de la radiación. A pesar de las irregularidades, la transferencia de calor se produce principalmente en la dirección z.



Figura 6.1 | Superficies isotérmicas correspondientes al absorbedor de 20 PPI obtenido a partir de simulaciones numéricas.



Figura 6.2 | Superficies isotérmicas en el plano z-y (perpendicular al espesor) del material absorbente. (a) 10 PPI, (b) 20 PPI, y (c) 30 PPI.

La Tabla 6.1, presenta la comparación entre los valores de temperatura experimentales y simulados para diferentes áreas en el absorbedor poroso. La simulación simplifica la transferencia de calor combinada al introducir una conductividad total (k_t). Nótese que los efectos de la convección y la radiación inducen una direccionalidad preferencial en el proceso térmico produciendo anisotropía, sin embargo, este efecto es leve en todos los casos simulados. En este sentido, los valores de conductividad en las direcciones i y k dieron los mejores resultados en el modelo analítico cuando son 98.5% del valor de conductividad en la dirección j j. Este comportamiento casi isotrópico se debe probablemente a la distribución aleatoria de los poros del cuerpo cerámico, que internamente producen una buena mezcla del aire por convección forzada [66]. Los valores de k_t de conductividad total simulada que mejor se ajustan a los datos experimentales para absorbedores con densidad de poro de 10 PPI, 20 PPI y 30 PPI fueron, respectivamente, 1.4, 0.52 y 0.3 $\frac{W}{Km}$. Comparando el RMS de los tres absorbedores, el absorbedor con 30 PPI presenta la mayor desviación, esto es debido a que la estructura interna de los absorbedores porosos con alta densidad de poros es más compleja, lo que ofrece obstrucciones o barreras físicas al flujo de aire y barreras térmicas a la transferencia de calor.

Tabla 6.1 Datos de temperatura experimentales (Exp) en el medio poroso y predicciones de simulaciones (Sim) para los absorbedores de 10, 20 y 30 PPI, con $30 \frac{l}{min}$ en el caudal de aire. RMS se refiere a las desviaciones estándar: raíz cuadrática media.

			Absorbedor RPC					
Localización			10 PPI		20 PPI		30 PPI	
X(mm)	Y(mm)	Z(mm)	Exp (°C)	Sim(°C)	Exp (°C)	Sim(°C)	Exp (°C)	Sim(°C)
27	0	27	898.85	922.85	929.85	930.85	729.85	834.85
27	23	27	512.85	521.85	411.85	407.85	411.85	329.85
-30	0	27	834.85	936.85	829.85	927.85	829.85	828.85
-30	23	27	521.85	530.85	368.85	414.85	368.85	335.85
-30	0	-30	833.85	782.85	812.85	803.85	812.85	720.85
-30	23	-30	546.85	453.85	371.85	356.85	371.85	286.85
27	0	-30	827.85	827.85	789.85	838.85	789.85	750.85
27	23	-30	461.85	471.85	300.85	370.85	300.85	298.85
		RMS	5%		6%		7%	
		Error						



Figura 6.3 | Temperatura del sólido y del gas en función de la profundidad, a partir del modelo analítico, para el absorbedor de 20 PPI con diferente caudal de aire. (a) $30 \frac{l}{min}$ y (b) $10 \frac{l}{min}$.

Los resultados de la solución del modelo analítico de las ecuaciones (11) y (12) se presentan en la Figura 6.3. Las temperaturas del sólido y del gas se representan para el absorbedor de 20 PPI, para caudales de 30 y 10 $\frac{1}{\text{min}}$. Como se mencionó anteriormente, las temperaturas frontal y posterior del absorbedor y las temperaturas de entrada de aire se fijaron a los valores experimentales (Figura 5.7). Mientras tanto, se varió el coeficiente volumétrico de transferencia de calor h_v (Ecuación (5)) para ajustarse a los datos experimentales de temperatura de salida de aire. Los ajustes fueron precisos hasta 0.5 K, y los valores obtenidos para h_v fueron 308 y 971 $\frac{W}{Km}$, para los casos de 10 y 30 $\frac{1}{min}$, respectivamente.

6.3 RESULTADOS

Definir las propiedades térmicas de los medios porosos no es una tarea fácil, al igual que describir la distribución de temperatura dentro de los medios porosos tampoco es trivial. La ventaja del modelo analítico desarrollado radica en el desacoplamiento de las tres contribuciones de transferencia de calor, lo que permite asignar un significado físico más preciso a los parámetros obtenidos.

Con este modelo analítico es posible obtener de los experimentos una estimación del coeficiente volumétrico de transferencia de calor y la conductividad térmica que son difíciles de determinar por otros medios [69-71]. Los valores obtenidos para el coeficiente volumétrico de transferencia de calor fueron 308 y 971 $\frac{W}{K_m}$, para caudales de 10 y 30 $\frac{l}{min}$, lo que podría ser compatible con una escala casi lineal con el número de Reynolds [72].

Los valores calculados para la conductividad térmica en los absorbedores con 10 PPI, 20 PPI y 30 PPI fueron, respectivamente, 1.4, 0.52 y 0.3 $\frac{W}{K m}$, y esta tendencia es aproximadamente inversa a la densidad de poros [73] (ver Figura 6.4). Sin embargo, este comportamiento no es atribuible solo a los efectos de conducción de la matriz sólida porque, para medios del mismo material y tipo de geometría, la conductividad depende esencialmente de la fracción de volumen de aire. Como se verificó por peso, todas las muestras utilizadas en este trabajo tienen casi la misma densidad aparente, dentro del 3%, sin importar su densidad de poros en PPI. Además, todos presentan la misma estructura debido al método de fabricación. Por tanto, se puede deducir que las variaciones de la conductividad total se deben a efectos radiativos [74] y convectivos [75]. De la misma manera, la conductividad radiativa descrita por la Ecuación (7) es inversamente proporcional al coeficiente de extinción βR , que a su vez es inversamente proporcional al diámetro de los poros [67]. Por tanto, si la transferencia de calor radiativa domina dentro del absorbedor, se esperaría que la conductividad total fuera inversamente proporcional a la densidad de poros. Esta suposición se confirma en la Figura 6.4, donde el comportamiento de la conductividad térmica sigue una tendencia de escala inversa con la densidad de poros, lo que sugiere que la radiación es el mecanismo de transferencia de calor dominante dentro de la fase sólida del medio poroso.



Figura 6.4 Conductividad total (kt) obtenida de las simulaciones para diferentes densidades de poros lineales (cuadrados rojos) y una línea de tendencia para estos valores (línea de puntos rojos). La conductividad efectiva (ke) [62] para el absorbedor de 20 PPI (círculos negros) con la escala esperada para esta cantidad (línea punteada negra) basada en el supuesto de dominio de la transferencia de calor por radiación [67].

Capítulo 7: Conclusiones

Se demostró que el reactor diseñado y construido en este trabajo puede operar de forma satisfactoria experimentos térmicos y termoquímicos a temperaturas de hasta 1200 °C. El diseño simplificado del reactor permitirá cambiar su configuración e instrumentación interna con facilidad, lo que dará la oportunidad de adaptar configuraciones diversas de experimentos.

Se pudo demostrar la factibilidad de operar con ventanas de borosilicato, que son considerablemente más económicas que las comúnmente utilizadas (cuarzo). Esto abre un campo de oportunidad para el diseño de conceptos avanzados de reactores de ventana. La selección e implementación de los materiales estructurales del reactor, mantuvieron las temperaturas de la coraza del por debajo de los 150 °C, garantizando la integridad estructural de los sensores instalados.

En la búsqueda del absorbedor que permitiera depositar el material redox en su estructura, se pusieron a prueba muestras de diferentes densidades de poros y se examinó el efecto térmico que tiene el cambio del caudal de aire y la potencia radiativa entrante. Los resultados experimentales mostraron diferencias de temperaturas en las estructuras de los absorbedores conforme se incrementa la densidad lineal de poros, lo cual mostro una dependencia notable de la diferencia de temperatura entre las caras frontales y posterior del absorbedor en función de la densidad de poros (PPI).

Se concluyó que la reducción del caudal ocasiona un menor aporte de calor a la zona posterior de los absorbedores y un ligero incremento de la temperatura frontal, siendo más notorio el aumento conforme se incrementa la densidad lineal de poros. Para las tres densidades de poros evaluadas (10, 20 y 30 PPI) las temperaturas laterales no presentaron variaciones significativas ante los cambios de caudal.

Considerando que parte del estudio buscaba encontrar la densidad lineal de poros que favorecía la homogeneidad de temperaturas en su estructura, se concluyó que un absorbedor está más cercano a cumplir ese requerimiento, si es capaz de operar a altas temperaturas, minimizando las pérdidas de calor y favoreciendo la transferencia de calor y masa en su estructura. Además, pensando en utilizar los absorbedores porosos como soportes de materiales termoquímicos, deben tener un área efectiva grande para poder albergar una mayor cantidad de materiales redox. Esto depende totalmente de la geometría del absorbedor (forma y tamaño de los poros), la estructura del sistema poroso (porosidad abierta, interconexión de poros, etc.) y el número de poros (densidad de poros y porcentaje de porosidad).

Se concluyó que la densidad de poros es uno de los parámetros determinantes en la correcta selección de los absorbedores porosos para este tipo de aplicación, ya que determina la cantidad de material que se puede depositar dentro del medio poroso. Generalmente, el absorbedor con mayor densidad de poros tiene más área de superficie interna disponible, y esto es cierto, solo si el sistema poroso es homogéneo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que cuando aumenta la densidad de poros, la energía concentrada no penetra en el espacio más profundo del absorbedor y se absorbe en áreas cercanas a la superficie, por lo que se crean gradientes de temperatura dentro del medio.

Por otro lado, los experimentos térmicos revelaron que la estructura interna de los absorbedores con alta densidad de poros, presentan obstrucciones o barreras físicas al flujo de aire en su estructura. Además, es un factor limitante para el depósito efectivo de material reactivo, ya que se podrían tapar los poros.

A partir de los resultados experimentales y cálculos del coeficiente de transferencia de calor volumétrico y la conductividad térmica efectiva. Se concluyó, que el absorbedor RPC con densidad de poro de 20 PPI es el más indicado para operar dentro del reactor (como soporte de material reactivo), ya que sus propiedades, ampliamente descritas en este trabajo, favorecerán el efecto volumétrico y la transferencia de masa y calor dentro del absorbedor. Lo que se traducirá en que más zonas alcancen las temperaturas de oxidación y reducción, y por lo tanto mayores tasas de reacción.

Finalmente, se realizó una prueba termoquímica, de producción de hidrogeno a partir de un ciclo de división de agua de dos pasos. Con el

experimento, se validó la viabilidad operacional del reactor de operar el ciclo de separación del agua y se demostró que se podría producir hidrógeno con la entrada de 10 kWth de radiación solar concentrada. Sin embargo, los resultados del perfil de producción de hidrogeno quedaron por debajo de los niveles de sensibilidad de los analizadores, por lo que se puede concluir que la reacción ocurrió, pero la cuantificación debe ser validada mediante la calibración del sistema y más experimentos controlados.

Referencias

[1] International Energy Agency, 2020. Tracking Industry 2020 – Analysis [WWW Document]. URL https://www.iea.org/reports/tracking-industry-2020.

[2] Romero, M., Steinfeld, A., 2012. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. Energy Environ. Sci. 5, 9234–9245. https://doi.org/10.1039/c2ee21275g.

[3] SolarGIS © 2017 GeoModel Solar

[4] Everett, B., 1996, "Solar Thermal Energy," Solar Thermal Energy, pp. 35–63.

[5] Philibert, C., 2005, "The present and future use of solar thermal energy as a primary source of energy," Int. Energy Agency, Paris, Fr., pp. 1–16.

[6] Romero, M., & González-Aguilar, J. (2013). Solar thermal CSP technology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 3(1), 42–59. doi:10.1002/wene.79

[7] Steinfeld, A., Sanders, S., and Palumbo, R., 1999, "Design aspects of solar thermochemical engineering--A case study: Two-step water-splitting cycle using the Fe3O4/FeO redox system.," Sol. Energy, **65**(1), pp. 43–53.

[8] Funk, J. E. and Bowman, M. G., 1986, "Renewable Hydrogen Energy From Solar Thermal Central Receiver Systems," Proc. Third International Symposium on Hydrogen From Renewable Energy, Honolulu, HI, pp. pp. 201–213.

[9] Decomposition of Carbon Dioxide[Online]. Available:

http://carbon.atomistry.com/decomposition_carbon_dioxide.html.

[10] Muhich, C.L.; Ehrhart, B.D.; Al-Shankiti, I.; Ward, B.J.; Musgrave, C.B.; Weimer, A.W. A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting. Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ. **2015**, 5, 261–287.

[11] Chueh WC. High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO2 and H2O using nonstoichiometric ceria. *Science* 2010.

[12] Houaijia A. Analysis and improvement of a high-efficiency solar cavity reactor design for a two-step thermochemical cycle for solar hydrogen production from water. *Solar Energy* 2013.

[13] Agrafiotis C. Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors. *Solar Energy* 2005. **[14]** Charvin P, Abanades S, Lemont F, Flamant G. Experimental study of SnO2/SnO/Sn thermochemical systems for solar production of hydrogen. *AICHE* J 2008, 54:2759–2767.

[15] Chambon M, Abanades S, Flamant G. Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO2 powders in a moving-front solar thermochemical reactor. *AICHE J* 2011, 57:2264–2273.

[16] Diver RB, Miller JE, Allendorf MD, Siegel NP, Hogan RE. Solar thermochemical water-splitting ferrite-cycle heat engines. *J Solar Energy Eng* 2008, 130:041001.

[17] Miller JE, Diver RB, Siegel NP, Coker EN, Ambrosini A, Rodriguez MA, Garino TJ, Dedrick DE, Johnson TA, Allendorf MD, et al. Sunshine to petrol: solar thermochemistry for liquid fuels. *Abstr Pap Am Chem Soc* 2011, 241:393-PHYS.

[18] Miller JE, Allendorf MD, Ambrosini A, Chen KS, Coker EN, Dedrick DE, Diver RB, Hogan RE,

Ermanoski I, Johnson TA, et al. Final Report Reimagining Liquid Transportation Fuels: Sunshine to

Petrol. Sandia National Laboratories Report No. SAND2012-0307, 2012.

[19] Martinek J, Viger R,Weimer AW. Transient simulation of a tubular packed bed solar receiver for hydrogen generation via metal oxide thermochemical cycles. *Solar Energy* 2014, 105:613–631.

[20] Lichty P, Perkins C, Woodruff B, Bingham C, Weimer A. Rapid high temperature solar thermal biomass gasification in a prototype cavity reactor. *J Solar Energy Eng* 2010, 132:011012.

[21] Martinek J, Weimer AW. Evaluation of finite volume solutions for radiative heat transfer in a closed cavity solar receiver for high temperature solar thermal processes. *Int J Heat Mass Transf* 2013, 58:585–596. **[22]** Müller R, Haeberling P, Palumbo RD. Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s). *Solar Energy* 2006, 80: 500–511.

[23] Schunk LO,Haeberling P,Wepf S,Wuillemin D, Meier A, Steinfeld A. A receiver-reactor for the solar thermal dissociation of zinc oxide. *J Solar Energy Eng* 2008, 130:021009.

[24] Abanades S, Charvin P, Flamant G. Design and simulation of a solar chemical reactor for the thermal reduction of metal oxides: case study of zinc oxide dissociation. *Chem Eng Sci* 2007, 62:6323–6333.

[25] Koepf E, Advani SG, Steinfeld A, Prasad AK. A novel beam-down, gravity-fed, solar thermochemical receiver/reactor for direct solid particle decomposition: design, modeling, and experimentation. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37:16871–16887.

[26] Möller S, Palumbo R. The development of a solar chemical reactor for the direct thermal dissociation of zinc oxide. *J Solar Energy Eng* 2000, 123: 83–90.

[27] Koepf EE, Lindemer MD, Advani SG, Prasad AK. Experimental investigation of vortex flow in a two-chamber solar thermochemical reactor. *J Fluids Eng* 2013, 135:111103.

[28] Scheffe JR, Welte M, Steinfeld A. Thermal reduction of ceria within an aerosol reactor for H₂O and CO₂ splitting. *Ind Eng Chem Res* 2014, 53: 2175–2182.

[29] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. New solar water-splitting reactor with ferrite particles in an internally circulating fluidized bed. *J SolarEnergy Eng* 2009, 131:011007.

[30] Ermanoski I, Siegel NP, Stechel EB. A new reactor concept for efficient solar-thermochemical fuel production. *J Solar Energy Eng* 2013, 135:031002.

[31] Perkins C, Lichty PR, Weimer AW. Thermal ZnO dissociation in a rapid aerosol reactor as part of a solar hydrogen production cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2008, 33:499–510.

[32] Ermanoski I. Cascading pressure thermal reduction for efficient solar fuel production. *Int J Hydrogen Energy* 2014, 39:13114–13117.

[33] Hoes, M., Ackermann, S., Theiler, D., Furler, P., Steinfeld, A., 2019. Additive- Manufactured Ordered Porous Structures Made of Ceria for Concentrating Solar Applications. Energy Technol. 7, 1900484. https://doi.org/10.1002/ente.201900484.

[34] Zaversky, F., Les, I., Sorbet, P., S'anchez, M., Valentin, B., Brau, J.-F., Siros, F., 2020. The challenge of solar powered combined cycles – Providing dispatchability and increasing efficiency by integrating the open volumetric air receiver technology. Energy 194, 116796. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116796.

[35] Parrodi, J.C.H., Lucas, H., Gigantino, M., Sauve, G., Esguerra, J.L., Einh^{*}aupl, P., Vollprecht, D., Pomberger, R., Friedrich, B., Van Acker, K., Krook, J., Svensson, N., Van Passel, S., 2019. Integration of resource recovery into current waste management through (Enhanced) landfill mining. Detritus 8–2019, 141–156.

[36] Von Storch, H., Roeb, M., Stadler, H., Sattler, C., Hoffschmidt, B., 2016. Efficiency potential of indirectly heated solar reforming with different types of solar air receivers. Appl. Therm. Eng. 92, 202–209. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.065.

[37] Nathan, G.J., Suenaga, M., Kodama, T., Tourbier, D., Zughbi, H., Dally, B.B., Stechel, E. B., Sattler, C., Cochrane, D., DeGaris, R., Lovegrove, K., Hooey, L., Jeanes, S., Metha, G.F., Arjomandi, M., Matthews, C., 2019. HiTeMP Outlook 2018. Transforming High Temperature Minerals Processing: A multi-stakeholder perspective on pathways to high value, net-zero CO2 products for the new economy.

[38] Agrafiotis, C., Mavroidis, I., Konstandopoulos, A., Hoffschmidt, B., Stobbe, P., Romero, M., Fernandezquero, V., 2007. Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91, 474–488. https://doi.org/10.1016/j. solmat.2006.10.021.

[39] Gomez-Garcia, F., Santiago, S., Luque, S., Romero, M., Gonzalez-Aguilar, J., 2016b. A new laboratory-scale experimental facility for detailed aerothermal characterizations of volumetric absorbers, in: AIP Conference Proceedings 1734. p. 030018. doi: 10.1063/1.4949070.

[40] Hoffschmidt, B., Pitz-Paal, R., B"ohmer, M., Fend, T., Rietbrock, P., 1999. 200 kWth open volumetric air receiver (HiTRec) of DLR reached 1000°C average outlet temperature at PSA. J. Phys. IV Fr. 9, 551–556. https://doi.org/10.1051/jp4:1999387.

[41] Chavez, J.M., Chaza, C., 1991. Testing of a porous ceramic absorber for a volumetric air receiver. Sol. Energy Mater. 24, 172–181. https://doi.org/10.1016/0165-1633(91) 90057-R.

[42] Mey-Cloutier, S., Caliot, C., Kribus, A., Gray, Y., Flamant, G., 2016. Experimental study of ceramic foams used as high temperature volumetric solar absorber. Sol. Energy 136, 226–235. https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.06.066.

[43] Wang, P., Li, J.B., Zhou, L., Vafai, K., 2020. Experimental characterization on pore parameter and the irradiation absorption efficiency of a series SiC foam specimens. Energy Convers. Manag. 212, 112795 https://doi.org/10.1016/j. enconman.2020.112795.

[44]GokonN,HasegawaT,TakahashiS, KodamaT. Thermochemical two-step water splitting for hydrogen production using Fe–YSZ particlesanda ceramic foam device. Energy2008;33:1407–16.

[45] Buck, R., Muir, J.F., Hogan, R.E., Skocypec, R.D., 1991. Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver/reactor: the CAESAR project. Sol. Energy Mater. 24, 449–463. https://doi.org/10.1016/0165-1633(91)90082-V.

[46] Fend, T., Hoffschmidt, B., Pitz-Paal, R., Reutter, O., Rietbrock, P., 2004. Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties. Energy 29, 823–833. https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00188-9.

[47] Furler, P., Scheffe, J., Gorbar, M., Moes, L., Vogt, U., Steinfeld, A., 2012. Solar Thermochemical CO 2 Splitting Utilizing a Reticulated Porous Ceria Redox System. Energy Fuels 26, 7051–7059. https://doi.org/10.1021/ef3013757.

[48] Zaversky, F., Aldaz, L., Sanchez, M., Fern´andez-Reche, J., Füssel, A., Adler, J., 2019. Experimental and numerical evaluation of a small array of ceramic foam volumetric absorbers. In: AIP Conference Proceedings, p. 030066. https://doi.org/10.1063/1.5117578.

[49] Tescari, S, Agraotis, 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.

[50] Riveros-Rosas, D., Herrera-Vasquez, Pérez-Rábago, C.A., Bulnes, C.A. Arancibia, VásquezMontiel, S., Sánchez-González, M., Granados-Agustín, F., Jaramillo, O.A., & Estrada, C.A. 2010. Optical design of a high radiative fux solar furnace for Mexico. Solar Energy, 84, 792-800.

[51] Riveros-Rosas, D., C.A. Arancibia-Bulnes, C. Pérez-Rábago, C.A. Estrada (2011). Concentration images profiles of the high-flux solar furnace of CIE-UNAM in Temixco, Mexico. First Stage. Proceedings of the 17th SolarPACES Conference, Granada Spain, 2011 paper 40660.

[52] Riveros-Rosas, D.; Herrera-Vázquez, J.; Pérez-Rábago, C.; Bulnes, C.A.A.; Vázquez-Montiel, S.; Sanchez-Gonzalez, M.; Granados-Agustín, F.; Jaramillo, O.; Estrada, C. Optical design of a high radiative flux solar furnace for Mexico. Sol. Energy **2010**, 84, 792–800.

[53] Pérez-Enciso, R.; Brito-Bazan, E.; Pérez-Rábago, C.A.; Arancibia-Bulnes, C.A.; Riveros-Rosas, D.; Estrada, C.A. Correction of the concentrated sunlight spot's drift of the IER-UNAM's solar furnace. Appl. Therm. Eng. **2015**, 75, 1187–1191.

[54] Villafán-Vidales, H.I., S. Abanades, C. Caliot, H. Romero-Paredes. (2011) Heat transfer simulation in a thermochemical solar reactor based on a volumetric porous receiver. Applied thermal Engineering 31, 3377-3386.

[55] Charvin, P.; Abanades, S.; Flamant, G.; Lemort, F. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. Energy **2007**, 32, 1124–1133.

[56] Wu, Z.; Caliot, C.; Flamant, G.; Wang, Z. Numerical simulation of convective heat transfer between air flow and ceramic foams to optimise volumetric solar air receiver performances. Int. J. Heat Mass Transf. **2011**, 54, 1527–1537.

[57] Coyle, R.T., Thomas, T.M., and Schissel, P., 1985, "The Corrosion of Materials in Molten Alkali Carbonate Salt at 900° C," Solar Energy Research Institute, SRI/TR-255-2553, Golden, Colorado.

[58] Special Metals Corporation, 2008, "Inconel alloy 600," Special Metals Corporation, SMC-027, USA.

[59] Bi, C.; Tang, G.; Tao,W. Prediction of the gaseous thermal conductivity in aerogels with non-uniform pore-size distribution. J. Non-Crystalline Solids **2012**, 358, 3124–3128.

[60] Wang, P.; Vafai, K.; Liu, D.Y. Analysis of the volumetric phenomenon in porous beds subject to irradiation. Numer. Heat Transfer. Part A Appl. **2016**, 70, 567–580.

[61] Wu, Z.; Caliot, C.; Flamant, G.; Wang, Z. Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers. Sol. Energy **2011**, 85, 2374–2385.

[62] Macias, J.D.; Bacelis-Martinez, R.D.; Ruiz-Gomez, M.A.; Bante-Guerra, J.; Villafan-Vidales, H.I.; Rodriguez-Gattorno, G.; Romero-Paredes, H.; Alvarado-Gil, J.J. Thermophysical and optical properties of NiCo204@ZrO2: A potential composite for thermochemical processes. Int. J. Hydrogen Energy **2021**, 46, 10632–10641.

[63] Glover, P.W.J. A generalized Archie's law for n phases. Geophysics 2010, 75, E247–E265.

[64] Sun, L.; Guo, H.; Peng, H.; Gong, S.; Xu, H. Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. Prog. Nat. Sci. **2013**, 23, 440–445.

[65] Gong, P.; Buahom, P.; Tran, M.-P.; Saniei, M.; Park, C.B.; Pötschke, P. Heat transfer in microcellular polystyrene/multi-walled carbon nanotube nanocomposite foams. Carbon **2015**, 93, 819–829.

[66] Du, S.; Xia, T.; He, Y.-L.; Li, Z.-Y.; Li, D.; Xie, X.-Q. Experiment and optimization study on the radial graded porous volumetric solar receiver matching non-uniform solar flux distribution. Appl. Energy **2020**, 275, 115343.

[67] Ramirez-Cabrera, M.A.; Valades-Pelayo, P.J. Simplified estimation of anisotropic non-homogeneous extinction coefficients in porous solids considering spherical and cylindrical pore networks. Int. J. Chem. React. Eng. **2021**.

[68] Venstrom LJ. Efficient splitting of CO2 in an isothermal redox cycle based on ceria. *Energy Fuel* 2014.

[69] Du, S.; Tong, Z.-X.; Zhang, H.-H.; He, Y.-L. Tomography-based determination of Nusselt number correlation for the porous volumetric solar receiver with different geometrical parameters. Renew. Energy **2019**, 135, 711–718.

[70] Song, X.; Xie, M.; Zhou, F.; Jia, G.; Hao, X.; An, S. High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics. J. Rare Earths **2011**, 29, 155–159.

[71] Yuan, B.; Ding, S.;Wang, D.;Wang, G.; Li, H. Heat insulation properties of silica aerogel/glass fiber composites fabricated by press forming. Mater. Lett. **2012**, 75, 204–206.

[72] Ackermann, S.; Takacs, M.; Scheffe, J.; Steinfeld, A. Reticulated porous ceria undergoing thermochemical reduction with high-flux irradiation. Int. J. Heat Mass Transf. **2017**, 107, 439–449.

[73] Barreto, G.; Canhoto, P.; Collares-Pereira, M. Three-dimensional modelling and analysis of solar radiation absorption in porous volumetric receivers. Appl. Energy **2018**, 215, 602–614.

[74] Zhao, C.; Lu, T.; Hodson, H. Thermal radiation in ultralight metal foams with open cells. Int. J. Heat Mass Transf. **2004**, 47, 2927–2939.

[75] Nait-Ali, B.; Haberko, K.; Vesteghem, H.; Absi, J.; Smith, D. Thermal conductivity of highly porous zirconia. J. Eur. Ceram. Soc. **2006**, 26, 3567–3574

[76] Ueda, K.; Hirata, Y.; Sameshima, S.; Shimonosono, T.; Yamaji, K. Formation of hydrogen from the CO– H2O system using porous Gd-doped ceria electrochemical cell with MnO cathode and Fe3O4 anode. J. Asian Ceram. Soc. **2**

[77] Arreola-Ramos CE, Álvarez-Brito O, Macías JD, Guadarrama-Mendoza AJ, Ramírez-Cabrera MA, Rojas-Morin A, Valadés-Pelayo PJ, Villafán-Vidales HI, Arancibia-Bulnes CA. Experimental Evaluation and Modeling of Air Heating in a Ceramic Foam Volumetric Absorber by Effective Parameters. *Energies*. 2021; 14(9):2506. https://doi.org/10.3390/en14092506

Apéndices
































Apéndice B - Prueba de ciclo termoquímico de dos etapas

Previamente en este trabajo se analizaron absorbedores solares con distintas densidades lineales de poros, para ser utilizados como soportes de materiales reactivos. Los resultados experimentales y simulaciones concluyeron, que el absorbedor con densidad de poro de 20 PPI (figura A1) es el más indicado para operar con el reactor, ya que sus propiedades, ampliamente descritas en este trabajo, favorecen el efecto volumétrico y la homogenización de las temperaturas en la estructura del absorbedor; Lo que puede suponer que se alcanzaran mayores tasas de reacción, en más zonas del absorbedor.

IMPREGNACIÓN DEL MATERIAL REACTIVO

La impregnación del absorbedor se llevó a cabo por el Dr. Víctor Hugo Ramos Sánchez, de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Autónoma de Chihuahua. El óxido mixto seleccionado fue CeMnO₄, el cuál presenta una muy buena estabilidad cristalográfica. Para la impregnación del óxido, se tomó el absorbedor de 20 PPI, y se sumergió en una solución de hidróxido de amonio (NH₃OH) al 10%. Esto con el fin de proporcionar condiciones básicas en la superficie.



Figura A1 | El absorbedor poroso antes de la capa del oxido mixto.

Posteriormente se disolvieron 10 mmol de los precursores de nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 6H_2O$), 10 mmol de nitrato de manganeso tetrahidratado $Mn(NO_3)_2$, y 20 mmoles de ácido cítrico como agente estabilizante, en 7 ml de etanol anhidro en un vaso de precipitados de 50 ml, el cual fue posteriormente sellado. Dicha solución se sometió a agitación por 4 horas

para asegurar que los precursores se encontraran totalmente disueltos. Al transcurrir el tiempo designado, se agregaron $100 \ \mu L de NH_4 OH$ como catalizador básico y se agitó durante 2 horas para propiciar la hidrólisis de los iones metálicos. La solución resultante fue dejada en reposo por 24 horas obteniendo un color amarillo como el mostrado en la Figura A2.



Figura A2| Solución de cerio y manganeso.

El coloide obtenido fue vertido sobre el absorbedor con pH ajustado y secado en una estufa a 80 °C, para eliminar el etanol excedente y obtener la superficie impregnada. El coloide fue sintetizado tres veces más y se repitió el proceso de impregnado 2 veces en cada lado del absorbedor. Por último, la pieza impregnada fue sometida a un tratamiento térmico a 700 °C por 10 horas con una rampa de calentamiento de 1 $\frac{°c}{min}$, con el fin de eliminar los restos orgánicos del coloide. Obteniendo un material de color morado-café como el mostrado en la Figura A3. La Figura A4, muestra el absorbedor montado en el reactor.



Figura A3 El absorbedor después del tratamiento e impregnación de CeMnO₄.



Figura A4 Absorbedor PSZ/ CeMnO₄, en el reactor solar: Absorbedor (1), inyectores de vapor de agua (2) y aislante térmico (3).

Las ecuaciones químicas para el proceso de separación de agua en dos pasos con el óxido metálico sintetizado, están dadas por:

$$CeMnO_4 \rightarrow CeMnO_2 + O_2 \tag{1}$$

$$CeMnO_2 + 2H_2O \rightarrow CeMnO_4 + 2H_2$$
(2)

La reacción descrita en la ecuación 1 representa el ciclo de reducción mientras que la ecuación 2 el ciclo de oxidación.

Para medir las temperaturas de reacción en el absorbedor, se requirió un método de no contacto. Por lo que se utilizaron dos pirómetros infrarrojos, uno mirando la parte delantera (Serie Impac IGA 140/23, de Luma Sense Technologies, Inc., Baleful, Dinamarca) y otro mirando la parte trasera (IFM TW2002). La Figura A5, muestra la distribución de los pirómetros en la mesa de experimentos del HoSIER.



Figura A5 Distribución de sensores de temperatura del absorbedor: Pirómetro frontal (Impac IGA 140/23) (1), pirómetro de la parte trasera (IFM TW2002) (2) y reactor (3).

DEMOSTRACIÓN DEL CICLO TERMOQUÍMICO

La Figura A6 muestra la configuración experimental de la etapa de reducción térmica (RT) y la etapa de división térmica del agua u oxidación (DA). Como muestra la Figura A6 se debe introducir al reactor en la etapa RT, una corriente de $0.125 \frac{1}{\text{min}}$ de gas Ar₂ de alta pureza (99,99%) (Figura A6 (1)) desde la parte frontal del reactor, lo que propicia que el gas pase por la estructura del absorbedor poroso. La salida de los gases del reactor se encuentra en la parte opuesta de la ventana.

Antes de iniciar el paso RT, se precalentó la parte de la ventana del reactor, irradiando el absorbedor con una apertura del atenuador baja, menor al 5%. El precalentamiento reduce los cambios bruscos de temperatura y con ello posibles choques térmicos en la ventana y absorbedor. La Figura A7 muestra en la mesa de experimentos del HoSIER, el reactor y los componentes de la prueba termoquímica. Para la etapa de reducción térmica se irradio la cara frontal del absorbedor durante 30 minutos. En ese periodo de tiempo, la temperatura frontal se mantuvo entre los 1000 y 1200 °C. Posterior al paso RT, se redujo la entrada de radiación solar concentrada, y con ello la temperatura del absorbedor. Este paso dio lugar a la etapa de oxidación (DA). Al mismo tiempo la corriente de Ar₂ suministrada desde el inicio de la prueba, cambio a una mezcla $\frac{Ar_2}{H_2O}$ proveniente de un sistema generador de vapor VDM Bronkhorst ® (Figura A6 (2)). Las características del vapor fueron las siguientes: Temperatura de vapor de 200 °C, un flujo de agua de 18 $\frac{gr}{h}$, y un flujo de gas argón de 0.5 $\frac{1}{min}$.

Las etapas RT y DA se realizaron solo una vez, después del paso DA, el hidrógeno y vapor de agua restantes en el reactor se agotaron pasando gas Ar_2 a través del reactor. Durante la purga de los remanentes de vapor de agua en el sistema, la temperatura del absorbedor poroso se mantuvo en las condiciones de la etapa de reducción térmica.

Para muestrear los gases generados en las etapas RT y DA se utilizaron: Un equipo OXYMAT 64 ® (Figura A6 (8)), para medir el oxígeno y un CALOMAT 6 ® (Figura A6 (9)) para el hidrogeno, ambos equipos de la compañía Siemens ®. El analizador de hidrogeno, utiliza un detector de conductividad térmica para medir el hidrogeno. Esta tecnología permite medir los gases en continuo, sin embargo, el equipo exige mantener las condiciones de presión y flujo mínimo en la línea de muestreo, esto hace susceptible su medición a variaciones de presión en el sistema. De la cantidad de hidrógeno evolucionado durante el paso DA se pudo trazar el perfil de producción de hidrógeno. Sin embargo, el oxígeno no pudo ser cuantificado ya que no entro en los rangos de medición del OXYMAT 64 ®. Con base en el diagrama presentado en la Figura A6, se muestra en la Figura A7 una fotografía del montaje del reactor y sus componentes principales.



Figura A6| Diagrama experimental del reactor y componentes necesarios para realizar las etapas RT y DA.



Figura A7 Reactor y equipo para la prueba termoquímica: Reactor solar (1), generador de vapor VDM Bronkhorst ® (2), enfriador de gases (3), OXYMAT 64 ® (4), CALOMAT 6 ® (5), entrada de gases (6) y filtro de humedad (7).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura A8, muestra la variación temporal de las temperaturas del absorbedor y el perfil de producción de hidrógeno del ciclo termoquímico.



Figura A8| Temperatura frontal/atrás del absorbedor durante el experimento y perfil de producción de hidrogeno.

En la Figura A8, la primera etapa corresponde al precalentamiento, donde se irradia el absorbedor con una apertura del atenuador menor al 5%, reduciendo así los cambios bruscos de temperatura y con ello posibles choques térmicos en la ventana y absorbedor. Esta etapa tuvo una duración de 1.8 horas, posteriormente se dio paso a la reducción térmica (RT), en ella las temperaturas centrales de la cara frontal se mantuvieron en un rango de entre 1000 y 1200 °C, durante 30 minutos. Posteriormente, se redujo la temperatura del absorbedor para dar paso a la oxidación o división térmica del agua (DA). En ese paso, se inyecto el vapor de agua durante 5 minutos, a una temperatura del absorbedor en el rango de 500 y 600 °C. En la Figura A9, se observa la fotografía del absorbedor antes de la prueba (a), el spot generado por la radiación solar concentrada (b) y al finalizar el experimento (c). En la última imagen se puede ver el óxido mixto reducido, con un patrón de zona, similar a la forma del spot generado en A9 (b). En la Figura A8, después de la etapa división térmica del agua, se puede ver como se inició la producción de hidrógeno después de la inyección de vapor, alcanzando un pico y disminuyendo gradualmente.



Figura A9 Absorbedor antes de la prueba (1), durante la prueba (spot del HoSIER) (2) y después del ciclo (3). El cambio de tonalidad en la última foto se infiere que es producto de la reacción química.

Estos resultados demuestran la factibilidad del reactor para operar un ciclo termoquímico de separación de agua en dos etapas, utilizando un absorbedor poroso como soporte de un material redox. En el experimento se pudo trazar un perfil de producción de hidrogeno, que demostró que se dividió la molécula del agua, por lo que la reacción ocurrió. Sin embargo, no es posible cuantificar la producción real, ya que se desconocen propiedades termofísicas y temperaturas de oxidación/reducción del CeMnO₄. Además, existen parámetros operacionales que aún deben ser validados, como son: Calibración de los analizadores de gases (referenciación con patrones de gases conocidos), estudios de caracterización de los tiempos de residencia de los gases generados y el acondicionamiento de la muestra, mediante el análisis de los efectos en el muestreo de las variaciones de las presiones internas, flujos de gas en el reactor y la temperatura de salida de los gases.

Finalmente, la cantidad total de hidrógeno que se alcanzó a cuantificar con el CALOMAT 6 ® fue de 0.49 L de los 1.68 L estequiométricamente posibles. La Figura A10 muestra el reactor en operación durante la prueba con reacción.



Figura A10 Reactor operando la prueba termoquímica en el HoSIER. Carlos Arreola (1) y el reactor (2).