



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**REACTOR TERMOQUÍMICO  
PARA UN CONCENTRADOR SOLAR  
DE ALTO FLUJO RADIATIVO**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN INGENIERÍA  
ÁREA ENERGÍA  
OPCIÓN SOLAR FOTOTÉRMICA**

P R E S E N T A :

**M. en I. HEIDI ISABEL VILLAFÁN VIDALES**

TUTOR PRINCIPAL:

**DR. CAMILO ALBERTO ARANCIBIA BULNES**

OCTUBRE 2009



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca

Secretario: Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

1er Vocal: Dr. Oscar Alfredo Jaramillo Salgado

2do Vocal: Dr. Hernando Romero Paredes Rubio

3er Vocal: Dr. Raúl Alejandro Avalos Zuñiga

Centro de Investigación en Energía, Temixco, Morelos, México.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Camilo Alberto Arancibia Bulnes

---

## Agradecimientos

---

Agradezco al Dr. Camilo A. Arancibia Bulnes por sus consejos, sus enseñanzas, su amistad y el tiempo dedicado a esta tesis.

A los miembros del comité tutorial: Dr. Claudio A. Estrada Gasca, Dr. Hernando Romero Paredes Rubio, Dr. Oscar A. Jaramillo Salgado, Dr. Raúl A. Avalos Zuñiga por sus observaciones y sugerencias que permitieron que la tesis mejorara.

A Fernando Sosa Montemayor, Héctor Daniel Cortés González y Alfredo Quiróz Ruíz por su ayuda con el servidor y linux.

A Carlos Pérez Rábago y Jesús Quiñones Aguilar por su apoyo técnico y su amistad.

A David Riveros por el tiempo que dedicó para explicarme varias cosas, sus consejos y su amistad.

A los Bertha Cuevas, Patricia García y Carlos A. Ramírez por su apoyo en la búsqueda de artículos.

A mis amigos del CIE por sus consejos y su amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

Al proyecto CONACyT 56918 "Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar".

Al apoyo otorgado por CONACyT dentro del programa "Apoyos integrales para la formación de doctores en ciencias del CONACyT".

Al Centro de Investigación en Energía por permitirme usar sus instalaciones.



---

## Resumen

---

El ciclo termoquímico del óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) es una opción prometedora para la producción de hidrógeno con energía solar concentrada, ya que es estable a temperatura ambiente (ésto lo hace un buen candidato para almacenar energía), reacciona rápidamente con el agua a una temperatura moderada y no se recombina con el oxígeno, lo cual sucede con el ya bastante conocido ciclo del  $\text{ZnO}$ .

Recientemente, el paso endotérmico del ciclo del  $\text{CeO}_2$  fue probado experimentalmente en un reactor de vidrio por Abanades y Flamant (Solar Energy, 80, 1611-23). Sin embargo este proceso podría verse beneficiado si se utilizará un reactor tipo cavidad, ya que con este tipo de reactores las pérdidas radiativas se disminuyen, lo que trae como consecuencia un incremento de las temperaturas en el interior del reactor, y por lo tanto, una mejora en la reacción. Es por ello que en el presente trabajo se propone un reactor tipo cavidad para llevar a cabo la reducción térmica del  $\text{CeO}_2$ . Para proponer un diseño es necesario modelar la transferencia de calor y como este proceso se lleva a cabo a temperaturas muy altas ( $T \approx 2300$ ), la transferencia de calor radiativa tiene un papel muy importante en el modelo propuesto.

El presente proyecto de tesis tiene el objetivo principal de modelar la transferencia de calor radiativa en un reactor solar termoquímico, pensado para llevar a cabo la reducción del óxido de cerio. El reactor simulado consistió en una cavidad cilíndrica cerrada con tapas planas, la cual contiene una suspensión homogénea de partículas. Una de las tapas de la cavidad tiene una abertura circular, de radio inferior al radio de la tapa y esta apertura está sujeta a radiación solar concentrada que proviene de un concentrador parabólico. Para llevar a cabo dicho estudio se elaboró un código que se basa en el método Monte Carlo. En el modelo se consideraron las características direccionales con las que entra la radiación solar a la cavidad y, asimismo, se asume que el reactor contiene

una suspensión fluidizada de partículas de óxido de cerio radiativamente participativas. En el análisis se toman en cuenta las características radiativas de las partículas (secciones de absorción y esparsión). Éstas se calculan con la teoría de esparsimiento de Mie, usando las propiedades ópticas del  $\text{CeO}_2$ , determinadas por diversos autores en la parte ultravioleta, visible e infrarroja del espectro.

En las simulaciones se analiza, para diversos radios de apertura de la cavidad, el efecto que tienen diversos tamaños de la partículas y varias concentraciones, en la distribución de temperaturas.

Los resultados obtenidos muestran que el radio de apertura óptimo que maximiza temperatura promedio, es alrededor de un 30-40% más pequeño que el radio que da la mayor absorción solar. A pesar de que este radio óptimo no da la mayor absorción de radiación solar que entra a la cavidad, sí reduce las perdidas radiativas por emisión. Asimismo se encuentra que sólo una fracción de partículas muy pequeña necesita estar en estado fluidizado con el fin de alcanzar temperaturas de operación.

---

## Abstract

---

The cerium oxide thermochemical cycle ( $\text{CeO}_2$ ) is a promising option for hydrogen production with concentrated solar energy, since it is stable at ambient temperature (it is a good candidate to long-term storage energy), is reactive with water at moderate temperature and the reduced oxide does not easily recombine with oxygen, as occurs in the zinc oxide cycle. This last feature of the cerium oxide allows to save energy in the hydrogen production process.

Recently, the endothermic step of the  $\text{CeO}_2$  cycle has been experimentally demonstrated in an all-glass reactor by Abanades and Flamant (Solar Energy, 80, 1611-23). However this process could greatly benefit from the utilization of a cavity reactor because with this type of reactor the radiative losses are reduced, which results in an increase in temperature inside the reactor, and therefore, a improvement in the reaction. Therefore, a reactor of this type is proposed here to carry out the thermal reduction of  $\text{CeO}_2$ . To propose a design is necessary to model the heat transfer, as this process takes place at very high temperatures ( $T \approx 2300$ ), and the radiative heat transfer has a very important role in the proposed model.

The main aim of this doctoral thesis project is the simulation of the radiative heat transfer in a solar thermochemical reactor, designed to carry out the reduction of cerium oxide. The simulated reactor consists in a cylindrical cavity, closed by flat covers at its ends, which contains an homogeneous suspension of particles. One of the cavity caps has a circular aperture of smaller radius than the cap radius, and this aperture is subject to concentrated solar radiation from a paraboloidal concentrator. To carry out this study a program based on the Monte Carlo method was elaborated. In the model the directional characteristics of the solar radiation that enters into the cavity are considered, and also it is assumed that the reactor contains a fluidized suspension of radiatively participating cerium oxide particles. The analysis takes into account the radiative

characteristics of the particles (absorption and scattering cross sections) as predicted from the Mie-scattering theory, by using the optical properties of  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  measured by several authors over the UV, visible and infrared spectrum.

In the simulations the effect of various particle sizes and several concentrations in the temperature distributions inside the cavity is analyzed, for different aperture radii.

The results show that the optimal aperture radius, which maximizes the average temperature, is around 30-40% smaller than the radius that gives the highest solar absorption. Although this optimal radius does not give the highest solar absorption, it reduces losses by radiative emission. Also it is found that, in order to reach operation temperatures, only a small fraction of particles needs to be fluidized.

---

## Nomenclatura

---

$B_\lambda$	coeficiente espectral volumétrico de extinción [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$C$	sección transversal [ $\text{cm}^2$ ]
$E$	potencia emisiva [ $\text{W cm}^{-2}$ ]
$E_b$	potencia emisiva de cuerpo negro [ $\text{W cm}^{-2}$ ]
$F_{\lambda T}$	función fraccional de potencia emisiva de cuerpo negro
$f_v$	fracción de volumen de partículas
$f$	distancia focal [m]
$g$	parámetro de asimetría
$I$	intensidad direccional de radiación [ $\text{W cm}^{-2} \text{sr}$ ]
$I_b$	intensidad direccional de cuerpo negro [ $\text{W cm}^{-2} \text{sr}$ ]
$l$	distancia [cm]
$L$	longitud [cm]
$K_\lambda$	coeficiente espectral volumétrico de absorción [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$n$	índice de refracción complejo
$n'$	parte real del índice de refracción complejo
$n''$	parte imaginaria del índice de refracción complejo
$N_{\text{abs}}$	número de fotones absorbidos
$N_f$	número de fotones
$N_T$	número de partículas por unidad de volumen
$P$	potencia [W]
$q$	flujo de calor [ $\text{W cm}^{-2}$ ]
$\mathbf{q}_r$	vector del flujo de calor radiativo [ $\text{W cm}^{-2}$ ]
$Q'''$	calor por unidad de volumen [ $\text{W cm}^{-3}$ ]
$r, R$	radio [cm]
$\Re$	número aleatorio uniformemente distribuido
$\hat{\mathbf{s}}$	vector unitario
$T$	temperatura [K]

X

$S$	función fuente de la intensidad radiativa
$S_\lambda$	coeficiente espectral volumétrico de esparcimiento [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$S_m$	resultado promedio de un experimento
$V_p$	volumen de la partícula [ $\text{cm}^3$ ]

### Símbolos

$\alpha_{\text{ap}}$	absortancia aparente de la apertura
$\beta$	coeficiente de extinción [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\gamma_{\text{ap}}$	factor de intercepción
$\varepsilon$	emitancia
$\eta_{\text{opt}}$	eficiencia óptica de la cavidad
$\theta$	ángulo polar [rad]
$\kappa$	coeficiente de absorción [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\lambda$	longitud de onda [ $\mu\text{m}$ ]
$\sigma$	coeficiente de esparsión [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\sigma_{\text{EB}}$	constante de Stefan- Boltzmann [ $\text{W cm}^{-2} \text{K}^4$ ]
$\sigma_e$	varianza
$\sigma_{\text{sd}}$	varianza de la fuente efectiva
$\sigma_{\text{sol}}$	varianza de la distribución de brillantez solar
$\sigma_{\text{error}}$	varianza de la distribución de error
$\tau$	espesor óptico
$\Phi$	función de fase de esparcimiento [ $\text{sr}^{-1}$ ]
$\psi, \phi$	ángulo azimutal [rad]
$\Omega$	ángulo sólido [sr]
$\omega$	albedo de esparcimiento

### Subíndices

$a$	aparente
abs	absorbido o absorción
ap	apertura
c	cavidad
em	emitido
en	entrada
ext	extinción
$\lambda$	por unidad de longitud de onda
$p$	promedio

part	partícula
scatt	esparcimiento
s	solar



---

## Contenido

---

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Producción de hidrógeno con energía solar . . . . .	2
1.1.1. Ciclo del óxido de cerio . . . . .	8
1.2. Reactores termoquímicos solares . . . . .	9
1.2.1. Prototipos de reactores irradiados indirectamente . . . . .	10
1.2.2. Prototipos de reactores irradiados directamente . . . . .	15
1.2.3. Diseño de reactores . . . . .	23
1.3. Modelación de reactores . . . . .	23
1.3.1. Modelación de la transferencia de calor . . . . .	24
1.4. Transferencia radiativa en un medio participativo . . . . .	25
1.5. La ecuación de transferencia radiativa en un medio participativo . . . . .	25
1.6. Objetivo de la tesis . . . . .	28
1.7. Distribución de la tesis . . . . .	29
<b>2. Método Monte Carlo</b>	<b>31</b>
2.1. Conceptos básicos . . . . .	32
2.2. Método Monte Carlo en transferencia de calor radiativa . . . . .	35
2.2.1. Números aleatorios para intercambio radiativo entre superficies . . . . .	36
2.2.2. Números aleatorios para el medio participativo . . . . .	38
2.3. Validación del código Monte Carlo . . . . .	40
2.3.1. Intercambio radiativo dentro de una cavidad cilíndrica sin medio participativo . . . . .	41
2.3.2. Intercambio radiativo dentro de una cavidad con un medio radiativamente participativo . . . . .	43

<b>3. Propiedades ópticas</b>	<b>55</b>
3.1. Propiedades radiativas de los materiales . . . . .	55
3.1.1. Propiedades ópticas de partículas esféricas . . . . .	55
3.2. Teoría de esparcimiento de Mie . . . . .	56
3.3. Propiedades radiativas para una suspensión de partículas . . . . .	56
3.4. Propiedades ópticas del óxido de cerio . . . . .	57
3.5. Resultados de la teoría de Mie . . . . .	58
3.6. Tratamiento espectral de las partículas de $\text{CeO}_2$ . . . . .	59
<b>4. Metodología</b>	<b>69</b>
4.1. Configuración modelada . . . . .	69
4.2. Simulación Monte Carlo de la cavidad . . . . .	70
4.2.1. Reflexión de la radiación por el concentrador . . . . .	70
4.2.2. Propagación y absorción de la radiación solar en el interior de la cavidad . . . . .	71
4.2.3. Intercambio radiativo dentro de la cavidad . . . . .	74
4.3. Propiedades espectrales del medio . . . . .	76
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>79</b>
5.1. Resultados de la simulación Monte Carlo de trazado de rayos . . . . .	79
5.1.1. Factor de intercepción . . . . .	85
5.2. Resultados de la simulación Monte Carlo del medio participativo . . . . .	85
5.2.1. Temperatura . . . . .	88
<b>6. Conclusiones</b>	<b>95</b>
6.1. Trabajo a futuro . . . . .	97
<b>A. Balance de energía</b>	<b>99</b>
<b>B. Divergencia de flujo de calor radiativo</b>	<b>101</b>
<b>C. Independencia de malla</b>	<b>103</b>
<b>D. Independencia del número de fotones</b>	<b>105</b>
<b>E. Radio óptimo de la abertura</b>	<b>107</b>

---

## Lista de Figuras

---

1.1.	Mapa que muestra la cantidad de energía solar en horas, que recibe, diariamente, una superficie óptimamente inclinada, durante el peor mes del año. Fuente: <a href="http://howto.altenergystore.com/">http://howto.altenergystore.com/</a> . . . . .	2
1.2.	Producción termoquímica de hidrógeno . . . . .	3
1.3.	Rutas de la producción termoquímica de hidrógeno . . . . .	4
1.4.	Esquema de un ciclo solar termoquímico de un óxido metálico. . . . .	7
1.5.	Reactores tipo cavidad [38] . . . . .	11
1.6.	Esquema del reactor solar anular: (1) radiación solar concentrada, (2) entrada de partículas, (3) aislante térmico, (4) pared de transferencia, (5) lecho anular, (6) pared de protección, (7) aislante, (8) entrada del gas, (10) malla porosa, (11) salida de partículas, (12) aislante térmico [39] . . . . .	12
1.7.	Esquema del reactor solar de doble cavidad [41] . . . . .	13
1.8.	Aparato de tubo de transporte para la disociación de ZnO en aerosol [42] . . . . .	14
1.9.	Esquema del reactor solar de 300 kW [43] . . . . .	15
1.10.	Esquema de un reactor de lecho fluidizado: (1) capa fluidizada, (2) Radiación solar concentrada, (3) Distribuidor de gas, (4) soporte, (5) tubo de sílica transparente, (6) entrada del gas de arrastre, (7) salida del gas, (8) termopares, (9) reflector, (10) medición de la caída de presión [46]. . . . .	17
1.11.	Esquema de un reactor de lecho mezclado: (1) radiación solar concentrada, (2) descarga del producto tratado, (3) pared metálica, (4) material de aislamiento térmico, (5) termopares, (6) colector de muestras, (7) central de medición de temperatura, (8) tornillo sin fin [39] . . . . .	18
1.12.	Esquema del reactor solar ROCA, 1=cavidad cónica rotatoria, 2=abertura, 3=ventana de cuarzo, 4=CPC, 5=coraza externa de la cavidad, 6=tornillo alimentador, 7=capa de ZnO, 8=entrada de gas inerte, 9=salida de productos, 10=dispositivo de enfriamiento [29, 48] . . . . .	19

1.13. Esquema de la configuración del reactor solar químico para la gasificación del coque de petróleo [49] . . . . .	20
1.14. Esquema del reactor solar con alimentación continua [27] . . . . .	21
1.15. (a) Vista frontal del reactor- receptor; (b) soportes de cerámica en forma de panel [50] . . . . .	22
1.16. Esquema del reactor CR5 [52] . . . . .	22
1.17. Trayectoria de un haz de luz en la dirección $\hat{s}$ en un segmento de volumen que contiene un medio radiativamente participativo . . . . .	26
2.1. Ejemplo de una función de distribución acumulada . . . . .	33
2.2. Relación entre la probabilidad de ocurrencia de un rango $dx$ y la probabilidad de ocurrencia de un rango $dy$ . . . . .	34
2.3. Reflexión especular en una superficie. . . . .	38
2.4. Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica con reflexión (A) difusa y (B) especular en las paredes para distintas relaciones de aspecto ( $L/R$ ) y para distintas emitancias ( $\epsilon$ ). Los resultados Monte Carlo están representados con símbolos y los resultados de la biliografía [83] con líneas. . . . .	42
2.5. Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica para distintas relaciones de baffle y una relación de aspecto de (A) 1, (B) 2. Los símbolos corresponden a los resultados calculados con Monte Carlo y las líneas a valores de referencia[84].	44
2.6. Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica para distintas relaciones de baffle y una relación de aspecto de (C) 4. Los símbolos corresponden a los resultados calculados con Monte Carlo y las líneas a valores de referencia[84].	45
2.7. Fotones absorbidos en medio plano con distintos espesores y para diferentes albedos de esparcimiento. Los símbolos representan a los resultados MC y las líneas a resultados de la biliografía [85]. . . . .	46
2.8. Flujo de calor radial adimensional para una cavidad con un medio que emite a 100 K para un espesor óptico de (A)0.1 y (B)1. . . . .	48
2.9. Flujo de calor radial adimensional para una cavidad con un medio que emite a 100 K para un espesor óptico de (C)5. . . . .	49
2.10. Flujo de calor radial adimensional para un albedo de esparcimiento ( $\omega$ ) de (A)0.5 y (B)1. . . . .	50
2.11. Flujo de calor radial en la pared lateral para distintos espesores ópticos. Las líneas corresponden a los resultados de Hsu y colaboradores [88] y los puntos a los valores Monte Carlo. . . . .	51
2.12. Distribución de radiación absorbida para una cavidad cilíndrica irradiada con radiación colimada. . . . .	52
2.13. Ajuste de la distribución de radiación absorbida para una cavidad cilíndrica irradiada con radiación colimada. . . . .	53

3.1.	Parte real ( $n'_\lambda$ ) e imaginaria ( $n''_\lambda$ ) del índice de refracción complejo del $\text{CeO}_2$	58
3.2.	Coefficientes espectrales volumétricos de absorción y esparcimiento para partículas de (A) $1\mu\text{m}$ y (B) $5\mu\text{m}$ de radio	60
3.3.	Coefficientes espectrales volumétricos de absorción y esparcimiento para partículas de (C) $10\mu\text{m}$ de radio	61
3.4.	Coefficiente volumétrico de extinción para partículas de 1, 5 y $10\mu\text{m}$ de radio	61
3.5.	Funciones de fase de Mie para partículas de (A) $1\mu\text{m}$ y (B) $5\mu\text{m}$ de radio, para longitudes de onda de 0.36, 2, 12, $28.8\mu\text{m}$	62
3.6.	Funciones de fase de Mie para partículas de (C) $10\mu\text{m}$ de radio, para longitudes de onda de 0.36, 2, 12, $28.8\mu\text{m}$	63
3.7.	Banda solar de $B_\lambda$ para partículas de (C) 1 micra de radio	64
3.8.	Banda solar de $B_\lambda$ para partículas de (A) 5 micras y (B) 10 micras de radio	65
3.9.	Bandas de $B_\lambda$ para partículas de (A) 1 micra de radio	66
3.10.	Bandas de $B_\lambda$ para partículas de (B) 5 micras y (C) 10 micras de radio	67
4.1.	Esquema del sistema modelado	70
4.2.	Diagrama de flujo de la propagación de la radiación solar en el interior de la cavidad	73
4.3.	Diagrama de flujo de la simulación del intercambio radiativo en el interior de la cavidad	75
4.4.	Diagrama de flujo del proceso iterativo	77
5.1.	Distribución del flujo solar concentrado en el plano de la entrada del reactor.	80
5.2.	Posiciones radiales en el plano receptor.	80
5.3.	Intensidad solar máxima para cada una de las 6 diferentes posiciones radiales en el plano receptor.	81
5.4.	Intensidad solar normalizada como una función del ángulo cenital, para 6 diferentes posiciones radiales en el plano receptor.	81
5.5.	Intensidad solar normalizada como una función del ángulo cenital, para la posición radial $R_4$ .	82
5.6.	Áreas proyectadas a distintos ángulos.	83
5.7.	Conos solares reflejados en distintas zonas del concentrador	84
5.8.	Factor de intercepción para diferentes radios de abertura	85
5.9.	Absortancia aparente de la abertura ( $\alpha_{ap}$ ) y eficiencia óptica ( $\eta_{opt}$ ) del sistema cavidad/partículas para diferentes radios de abertura y para partículas de $1\mu\text{m}$ , $5\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ .	87
5.10.	Efecto de la dirección de esparcimiento en dos cavidades que contienen partículas de 1 y 5 micras	88
5.11.	Temperatura promedio para diferentes radios de abertura y para los tres tamaños de partículas	89

5.12. Distribución de temperatura dentro de una cavidad de 10cm de radio, 20 y 40cm de longitud. Ambas con un radio de abertura de 6cm, partículas de $5\mu\text{m}$ y una profundidad óptica de 1 . . . . .	90
5.13. Temperatura promedio para distintos radios de abertura y para varios espesores ópticos. La cavidad tiene 10cm de radio y 40cm de longitud y contiene con partículas de $5\mu\text{m}$ . . . . .	91
5.14. Temperatura promedio para distintos radios de abertura y para varios espesores ópticos. La cavidad tiene 10cm de radio y 20cm de longitud y contiene partículas de $5\mu\text{m}$ . . . . .	91
5.15. Temperatura promedio máxima del radio óptimo para distintos espesores ópticos y para dos cavidades (La cavidad larga tiene 40cm de longitud y la cavidad corta 20cm de longitud). Ambas contienen partículas de $5\mu\text{m}$ . . . . .	93
C.1. Potencia absorbida en el interior de la cavidad para distintos mallados . . . . .	104
D.1. Temperatura promedio en el interior de la cavidad para diferentes números de fotones . . . . .	106
E.1. Ajuste de la densidad de flujo máxima . . . . .	108
E.2. Radio de abertura óptimo según Steinfeld y Schubnell [102] . . . . .	108



---

## Capítulo 1

### Introducción

---

La luz solar es uno de los recursos energéticos más abundantes en la superficie de la tierra; es ilimitado, no pertenece a nadie y su utilización final<sup>1</sup> no emite gases de efecto invernadero. Sin embargo, existen ciertos inconvenientes que han impedido incrementar su uso [1], entre los cuales podemos mencionar los siguientes: es intermitente y está distribuida desigualmente sobre la superficie terrestre (ver figura 1.1). Estos puntos han motivado a la comunidad científica para desarrollar prototipos que conviertan la energía solar en energía química almacenable en forma de un combustible de modo que éste pueda ser transportado a zonas donde el recurso solar es limitado, o pueda ser utilizado en horas de baja insolación. A este tipo de combustibles se les conoce como "combustibles solares", y dentro de éstos se encuentra el hidrógeno.

El hidrógeno es la molécula más abundante en el universo. En la tierra no existe ninguna fuente natural de este elemento; sin embargo, se encuentra en todo el planeta en un gran número de moléculas, como el agua y los combustibles fósiles (como el gas natural o el petróleo) [2].

Actualmente, en el ámbito mundial, se producen anualmente alrededor de 300 billones de litros de este elemento [3], donde la principal consumidora es la industria química y es utilizado, principalmente, para producir fertilizantes, amoníaco, metanol y para refinar el petróleo [4]. No obstante, se espera que dentro de unos años su consumo se incremente debido a nuevos mercados que surjan, como por ejemplo, combustible para los automóviles y dispositivos portátiles basados en celdas de combustible.

Hoy en día el hidrógeno que se consume se genera por diferentes procesos

---

<sup>1</sup>En esta tesis, el uso final de la energía solar no incluye la transportación, el transporte y la operación de los sistemas de energía solar que sí emiten gases de efecto invernadero

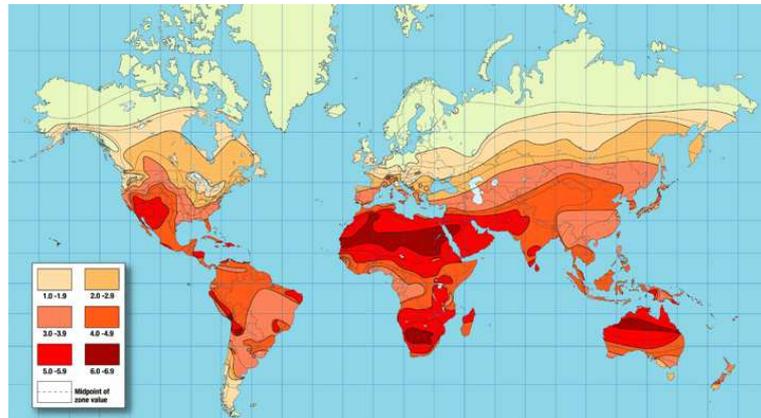


Figura 1.1: Mapa que muestra la cantidad de energía solar en horas, que recibe, diariamente, una superficie óptimamente inclinada, durante el peor mes del año. Fuente: <http://howto.altenergystore.com/>

que emiten grandes cantidades de gases de efecto invernadero; sin embargo, si las industrias productoras de este elemento utilizaran una fuente energética renovable, como la energía solar, entonces se podrían evitar completamente o en parte estas emisiones.

### 1.1. Producción de hidrógeno con energía solar

Para producir hidrógeno con energía solar existen básicamente tres maneras (y sus combinaciones) que son [5]: la electroquímica, la fotoquímica y la termoquímica.

- En la producción electroquímica de hidrógeno (electrólisis), la molécula del agua es dividida en sus componentes (hidrógeno y oxígeno) por medio de energía eléctrica que proviene de paneles fotovoltaicos [6].
- En la producción fotoquímica de hidrógeno se utilizan semiconductores (fotocatalizadores) que son excitados mediante luz solar generando electrones y cargas positivas. Estas cargas son separadas y, posteriormente, utilizadas para llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación de la molécula del agua [6].
- En la producción termoquímica de hidrógeno, la radiación solar es concentrada y redirigida a un reactor químico donde es absorbida por los

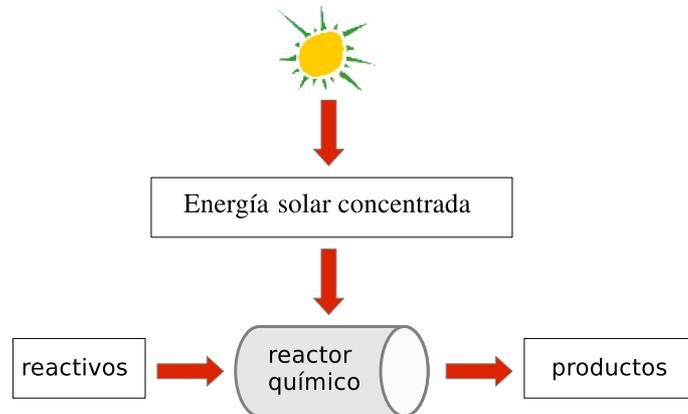


Figura 1.2: Producción termoquímica de hidrógeno

reactivos para llevar a cabo una reacción (ver figura 1.2).

De estos posibles métodos se considera que los termoquímicos son los termodinámicamente más favorables [1]. Dentro de ellos se han estudiado 5 posibles rutas que son [5]: la gasificación, el reformado, el cracking, la termólisis y los ciclos termoquímicos (ver figura 1.3).

En todas estas rutas se lleva a cabo una reacción endotérmica (una reacción que consume calor), la cual puede utilizar como fuente de calor a la energía nuclear, la energía que proviene de los combustibles fósiles y la energía solar. El uso de la energía solar evita que se tengan residuos nucleares y que se reduzcan las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

### Gasificación del carbón

La gasificación del carbón es una de las reacciones que se ha utilizado por más de cien años. En ella se lleva a cabo una combustión parcial de carbón con vapor de agua a alta temperatura (la temperatura de reacción está entre los 800-1500 grados centígrados), donde el producto principal es un combustible que es la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones variables,

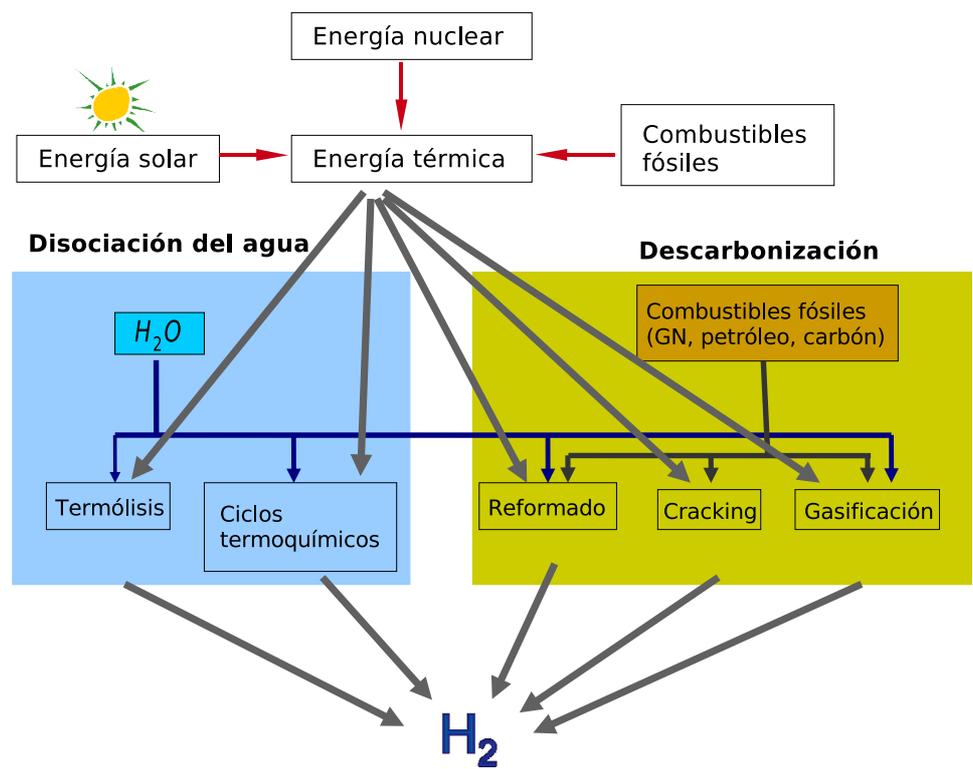
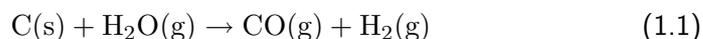
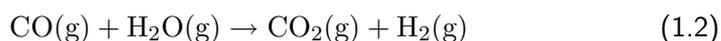


Figura 1.3: Rutas de la producción termoquímica de hidrógeno

conocida como gas de síntesis o *syngas* [7]:



Para incrementar la proporción de  $\text{H}_2$  en el gas de síntesis es necesario convertir parte del  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  con la reacción *Water Gas Shift* [3]:



En la gasificación del carbón es posible reducir alrededor del 30% de las emisiones de  $\text{CO}_2$  cuando se utiliza a la energía solar como fuente energética. [8].

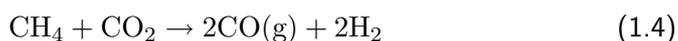
### Reformado

En el reformado de hidrocarburos el compuesto más utilizado es el metano, ya que con éste se obtiene más hidrógeno por gramo que con otros hidrocarburos [3]. En este proceso, el metano reacciona con vapor de agua, a alta temperatura y presión, en presencia de un catalizador (níquel) a una temperatura de entre 800-900 grados centígrados y como resultado se obtiene gas de síntesis [8]:



Esta manera de producir hidrógeno es una de las más usadas industrialmente, ya que la reacción es rápida y se realiza casi completamente [3]. Además, se puede obtener todavía más  $\text{H}_2$  si los productos se someten al proceso (1.2).

En el reformado también se puede emplear  $\text{CO}_2$  en lugar de agua; esto es:



### Cracking

En el cracking los hidrocarburos de cadenas de carbón largas son sometidos a altas temperaturas para fragmentar las cadenas en unidades moleculares más pequeñas [3]. En esta ruta se utilizan diversos catalizadores y se producen diversos materiales; entre ellos se encuentra el hidrógeno.

### Termólisis

Para obtener hidrógeno a partir del agua es necesario romper el enlace O-H, lo cual no es fácil, ya que esta unión es una de las más energéticas que existen. Sin embargo, existen varios procesos para disociar el agua, entre los cuales se

encuentra la termólisis directa del agua. Esta manera de producir  $H_2$  consiste en aplicar el calor necesario a la molécula de agua para romper el enlace O-H, esto es:



Esta reacción necesita temperaturas de aproximadamente 2900 K para alcanzar un grado de disociación razonable (alrededor del 35 %) [9]. Este nivel de temperatura es uno de los principales inconvenientes por los que este proceso casi no es utilizado ya que, para estas temperaturas, se tienen problemas con los materiales. Otro inconveniente es que los productos gaseosos deben ser separados inmediatamente después de efectuada la reacción para evitar su recombinación. Si no se realiza una separación efectiva, se puede terminar con una mezcla explosiva [5].

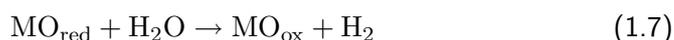
En los años 80s, en el laboratorio solar de Odeillo, se desarrolló un sistema que realiza la termólisis directa y que utiliza la energía solar concentrada [10].

### Ciclos termoquímicos

Los inconvenientes que tiene la termólisis directa impulsaron el estudio de los ciclos termoquímicos de disociación del agua. El estudio de estos ciclos comenzó a principios de los años 60 con un proyecto llamado *Energy Depot*, el cual tenía como objetivo producir combustibles a partir de materiales como la tierra, aire y agua. Esto despertó el interés de la comunidad científica y, a finales de los años 60, se inició la búsqueda de ciclos que pudieran ser eficientes [11].

Los primeros ciclos propuestos consistían en varios pasos pero algunos de estos procesos resultaron ser muy complicados para aplicaciones solares prácticas [8]. Los ciclos más sencillos, los de dos pasos, requieren temperaturas mayores, pero son mucho más eficientes. El primer ciclo solar termoquímico de dos pasos fue propuesto por Nakamura en 1977 [12]. Este ciclo utiliza reacciones redox óxido-metal y el par redox que estudió este autor fue el par  $Fe_3O_4/FeO$ .

En este tipo de procesos se usan temperaturas altas relativamente moderadas (menores a la termólisis del agua) y se evita el problema de separación del  $H_2/O_2$  [1] debido a que el hidrógeno y el oxígeno se producen en distintos pasos, esto es:



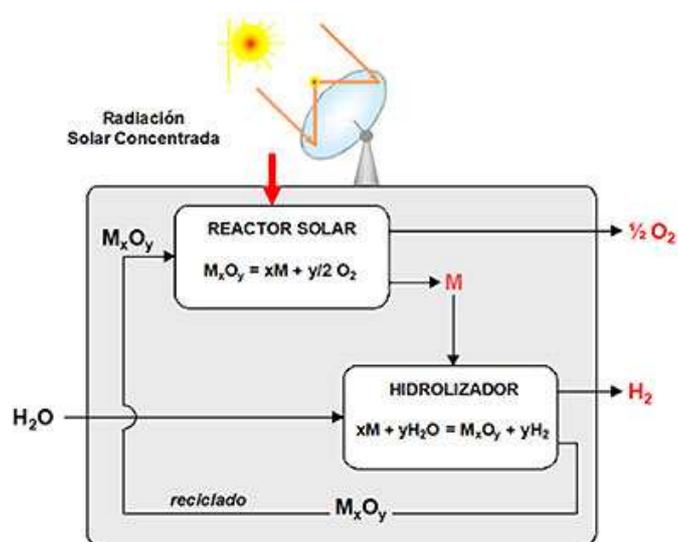


Figura 1.4: Esquema de un ciclo solar termoquímico de un óxido metálico.

donde  $MO_{ox}$  denota al óxido metálico y  $MO_{red}$  corresponde al óxido metálico reducido.

El primer paso de este ciclo es una reacción endotérmica y se lleva a cabo a temperaturas mayores de 1300 K. En ella, la molécula de óxido metálico se reduce y el producto que se obtiene se utiliza para llevar a cabo el segundo paso. En este último se realiza una reacción exotérmica a temperaturas menores de 1300 K. Aquí el óxido reducido se utiliza para disociar el agua y obtener hidrógeno (ver figura 1.4). El resultado neto de este tipo de ciclos es la reacción (1.5).

Una diferencia importante que tienen los ciclos termoquímicos de los otros procesos termoquímicos (gasificación, cracking, etc.) es que en los ciclos se regeneran los compuestos iniciales, los cuales pueden ser utilizados nuevamente [6]; de ahí el término de "ciclo" en su nombre.

Una de las principales ventajas que tienen los ciclos termoquímicos es que se obtiene hidrógeno puro<sup>2</sup>, es decir, sin trazas de contaminantes (como el monóxido de carbono) que se tienen cuando se produce  $H_2$  a partir de combustibles fósiles (por ejemplo, la gasificación, reformado, etc.). Este hidrógeno puro puede utilizarse directamente en las celdas de combustible tipo PEMFC (*Proton*

<sup>2</sup>Con la termólisis del agua también se obtiene hidrógeno puro, sin embargo se necesita una temperatura mayor que la de los ciclos termoquímicos

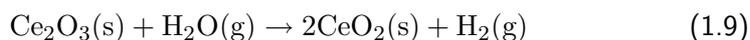
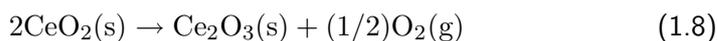
*Exchange Membrane Fuel Cell*)) [13].

Los ciclos de óxido metálicos han sido examinados termodinámicamente y probados experimentalmente en reactores solares para los pares redox:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  [12, 14, 15, 16],  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  [17],  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$  [15],  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  [18],  $\text{ZnO}/\text{Zn}$  [19, 20, 21, 22, 23, 24], y el  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$  [25]. En el primero de ellos es necesario enfriar los productos para evitar una reoxidación; pero este enfriamiento requiere una gran cantidad de energía (alrededor del 80 % de la energía solar de entrada) [5]. Los pares redox  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  tienen una producción de hidrógeno muy baja, lo cual los hace poco interesantes [1]. El par redox  $\text{ZnO}/\text{Zn}$  es uno de los más estudiados experimentalmente [26, 27, 28], en la modelación de la transferencia de calor y la cinética de la reacción [26, 27, 29, 30, 31]. Actualmente, existe una planta piloto que utiliza  $\text{ZnO}$  y carbón para producir 50 kg de  $\text{Zn}$  por hora [32].

En el ciclo del cinc, el  $\text{ZnO}$  se disocia térmicamente en vapor de cinc y oxígeno a una temperatura de alrededor de 2000 K [33]; pero la producción de cinc depende en gran medida de la separación de los productos, ya que el  $\text{Zn}$  y el  $\text{O}_2$  se recombinan muy fácilmente. Para evitar su recombinación es necesario que sean separados con un método de enfriamiento eficiente [21].

### 1.1.1. Ciclo del óxido de cerio

El par redox  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$  fue recientemente propuesto por Abanades y Flamant [25]. Este ciclo consiste en una reducción endotérmica del  $\text{CeO}_2$  a alta temperatura, alrededor de 2300 K (paso solar), seguida por una hidrólisis del  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  a mucho menor temperatura (700-800 K) en donde se genera el hidrógeno:



Este ciclo resuelve el problema de recombinación que tiene el ciclo del  $\text{ZnO}$ , ya que en este caso, el oxígeno y el óxido reducido ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) no se recombinan. Además, este último, es estable a temperatura ambiente, lo cual lo hace un excelente candidato para almacenar energía. Por otro lado, es altamente reactivo con el agua a temperatura moderada, haciendo más simple y eficiente la segunda etapa del ciclo, que es donde se produce el hidrógeno.

El paso solar (ec. (1.8)) de este ciclo ha sido probado experimentalmente en un reactor de vidrio; no obstante, éste podría ser beneficiado si se utilizara un reactor de cavidad, ya que este concepto de reactor ayuda a compensar

la baja absorción solar que tienen algunos materiales, como el óxido de cinc [34, 35] y, en este caso, el óxido de cerio [36], a través de la reducción de las pérdidas radiativas originadas por la reflexión de la radiación en las paredes y el esparcimiento del medio.

## 1.2. Reactores termoquímicos solares

Los reactores químicos solares utilizan como fuente de calor del proceso a la energía solar concentrada para llevar a cabo reacciones. Dichos reactores pueden clasificarse en dos grandes grupos [1]:

1. *Reactores irradiados indirectamente.* En estos reactores el calentamiento de los reactivos se realiza de manera indirecta. Este calentamiento implica el uso de un material o compuesto que absorba la radiación solar concentrada, y posteriormente, la transmita por conducción y/o radiación al interior del reactor, donde se lleva a cabo la reacción. Estos tipos de reactores tienen la ventaja de que no necesitan una ventana transparente, lo cual hace que su costo disminuya; no obstante, están restringidos por las limitaciones impuestas por los materiales de construcción de las paredes del reactor, tales como, la conductividad térmica, la temperatura máxima de operación, la absorción radiativa y la resistencia a choques térmicos.
2. *Reactores irradiados directamente.* En este tipo de reactores, las partículas reactivas están directamente expuestas a la radiación solar concentrada, lo cual provee eficientemente la energía al sitio de reacción. Con este tipo de reactores se evitan las limitaciones anteriormente mencionadas; sin embargo, cuando se trabaja con atmósferas inertes, se requiere una ventana transparente. Esta ventana es un componente caro y problemático ya que a altas presiones puede romperse (se necesita modificar la forma y el grosor para que esto no ocurra) o, en ambientes gaseosos severos, puede ensuciarse perturbando la radiación solar que está entrando a la cavidad [2]; también puede ocurrir que si las partículas, que están a temperaturas muy altas, logran un contacto directo con la ventana, éstas provoquen *spots* calientes en su superficie, lo cual provoca la destrucción de la ventana por sobrecalentamiento local [37].

Ambos tipos de reactores sufren pérdidas re-radiativas, las cuales pueden minimizarse si se usan receptores solares tipo cavidad.

Un receptor solar tipo cavidad es un recinto bien aislado y diseñado para capturar eficazmente la radiación solar incidente. Esto se puede lograr cuando

la radiación pasa únicamente por una entrada pequeña (abertura). Con éstos se pueden obtener condiciones casi isotérmicas y altas eficiencias de absorción de energía solar [27].

Con base en estos conceptos se han diseñado varios prototipos para distintas reacciones. Entre ellos podemos encontrar los que se muestran en las siguientes subsecciones.

### 1.2.1. Prototipos de reactores irradiados indirectamente

Algunos de los primeros reactores propuestos consistían en diseños muy sencillos; por ejemplo en la figura 1.5 se muestran dos prototipos diseñados en 1981 en el laboratorio de energía solar del CNRS [38]. Estos dos reactores son receptores tipo cavidad que usan óxidos refractarios que están dentro de un crisol refrigerado con agua. Para llevar a cabo una reacción de reducción en estos reactores es necesario que estén en rotación continua. Por el mismo año se propuso otro reactor un poco más complejo. Éste consistía en un reactor de lecho fijo anular (ver figura 1.6) que se aplicó para la descomposición de la calcita [39].

Unos años después se diseñaron reactores más complejos, entre los cuales se encuentra un reactor de 5 kW de doble cavidad para la disociación carbotérmica del óxido de cinc (ver figura 1.7). Este diseño está basado en irradiación indirecta por la parte superior mediante haz vertical (*beam-down*). En él las dos cavidades están en serie; la cavidad interna (*inner cavity*), hecha de grafito, funciona como un absorbedor solar y la externa (*outer cavity*), como la cámara de reacción. Con este arreglo la cavidad interna protege a la ventana de cuarzo de las partículas y gases condensables que vienen de la cámara de reacción [40, 41].

Otro reactor basado en irradiación indirecta es el diseñado por Perkins y colaboradores [42] (ver figura 1.8). Su diseño está basado en los reactores de reacción rápida de flujo de aerosol que son usados por la compañía Dow Chemical para la producción de carburo de tungsteno. La novedad que tiene este prototipo es que las partículas del reactivo, en este caso ZnO, son dispersadas como un aerosol, esto es, en tamaños de partículas menores a 100  $\mu\text{m}$ . El tamaño pequeño de las partículas permite una mayor área de superficie para la transferencia de masa. Al incrementar el área, las partículas reaccionan más rápido ya que la transferencia de calor y masa se incrementan, lo que trae como consecuencia una cinética de reacción más rápida. Al reaccionar más rápido las partículas, su tiempo de residencia disminuye, lo que hace que el reactor sea más eficiente.

Con el proyecto europeo SOLZINC [43] se construyó un reactor a escala semi-industrial para la reducción del ZnO en presencia de carbón. Este proto-

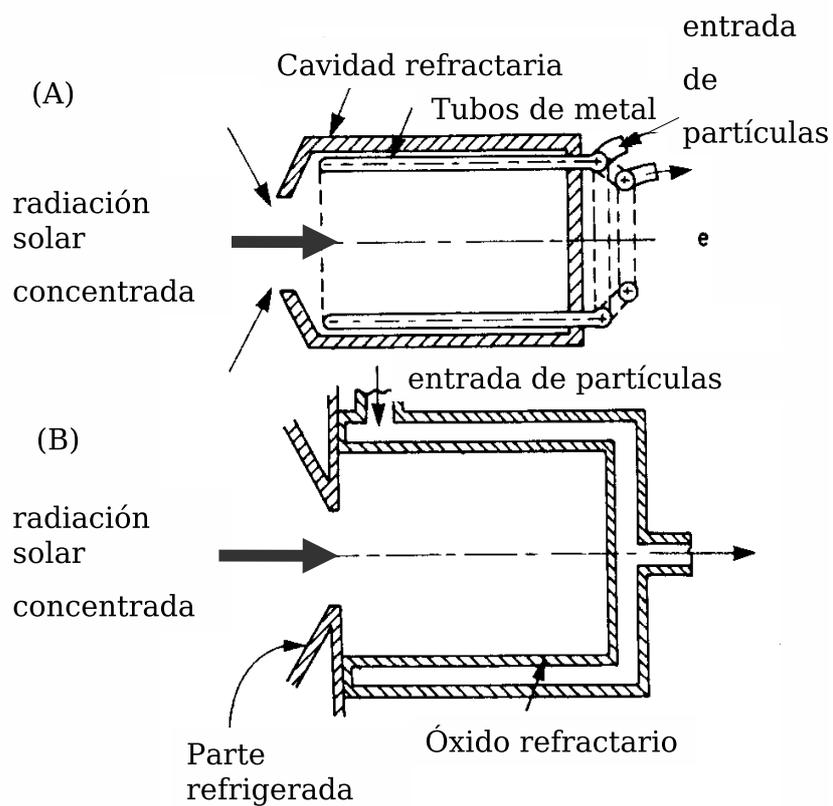


Figura 1.5: Reactores tipo cavidad [38]

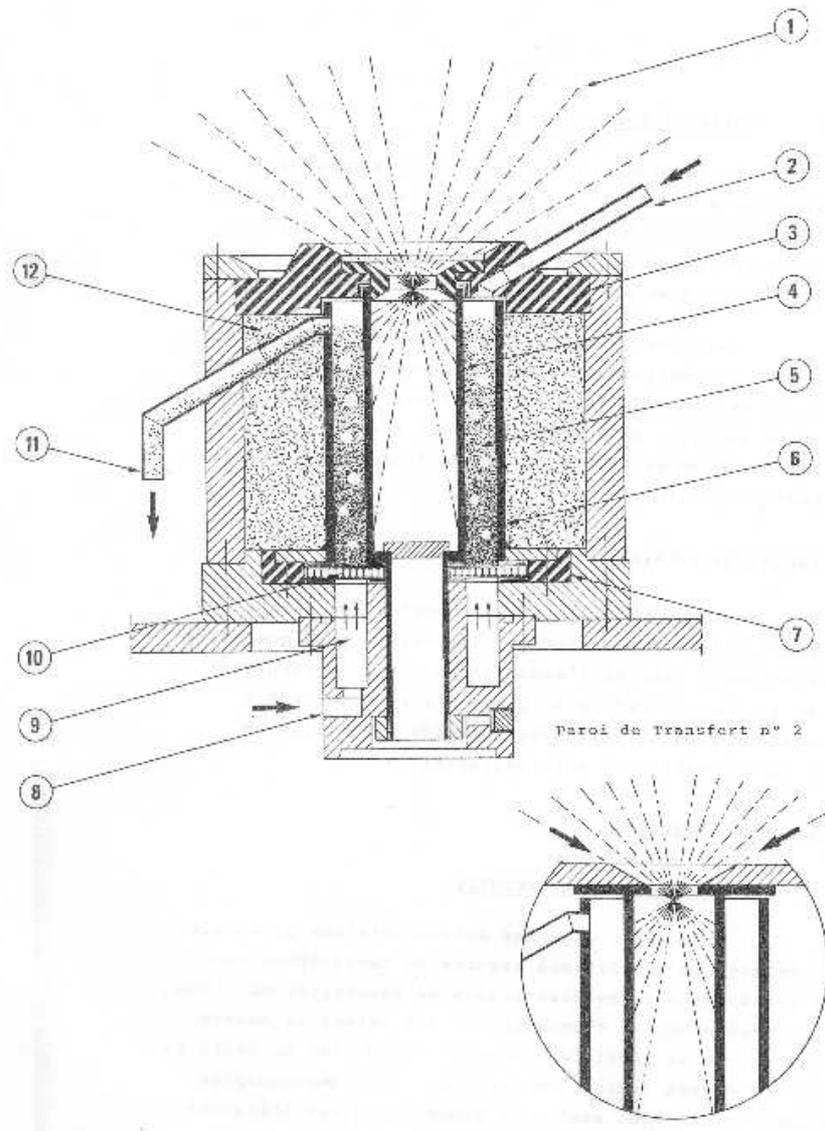


Figura 1.6: Esquema del reactor solar anular: (1) radiación solar concentrada, (2) entrada de partículas, (3) aislante térmico, (4) pared de transferencia, (5) lecho anular, (6) pared de protección, (7) aislante, (8) entrada del gas, (10) malla porosa, (11) salida de partículas, (12) aislante térmico [39]

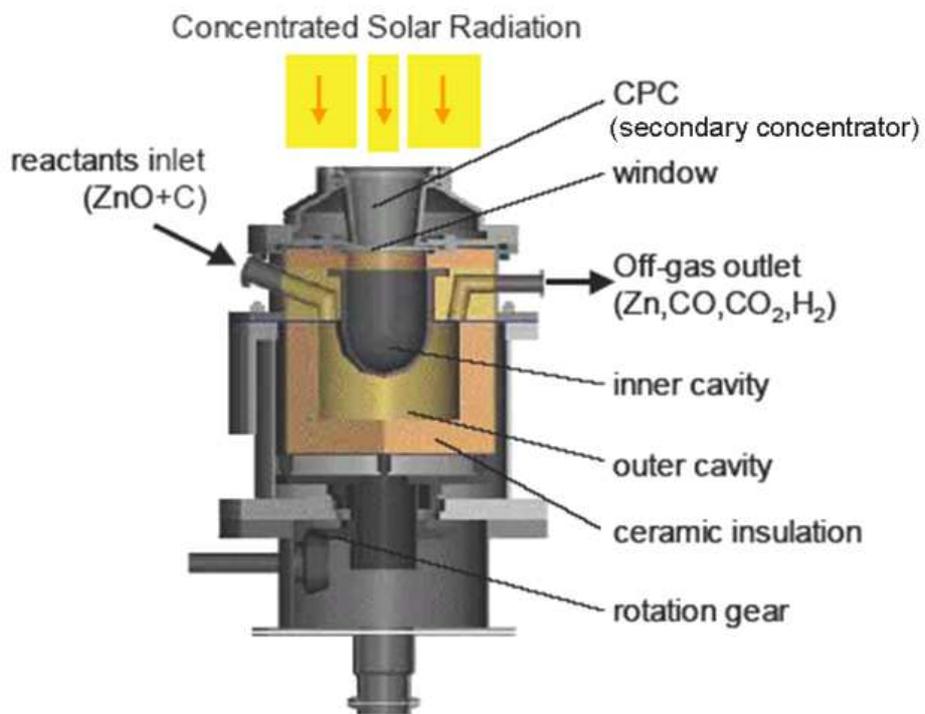


Figura 1.7: Esquema del reactor solar de doble cavidad [41]

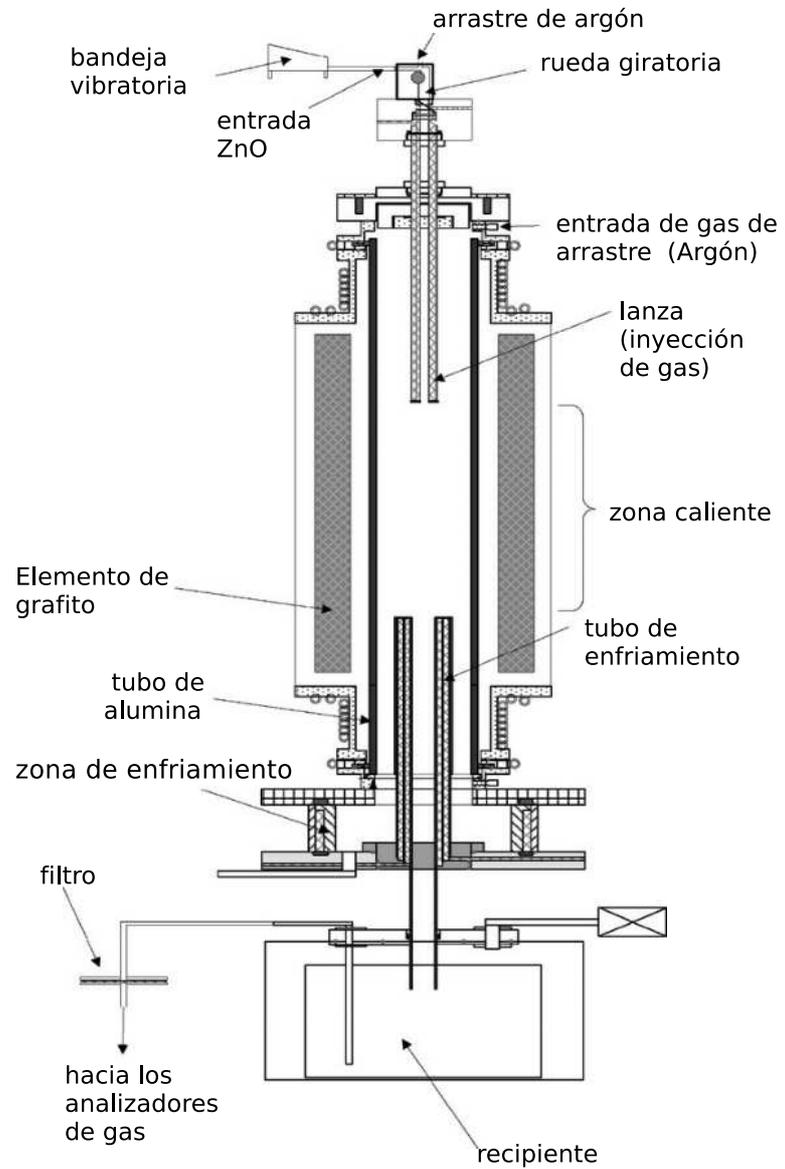


Figura 1.8: Aparato de tubo de transporte para la disociación de ZnO en aerosol [42]

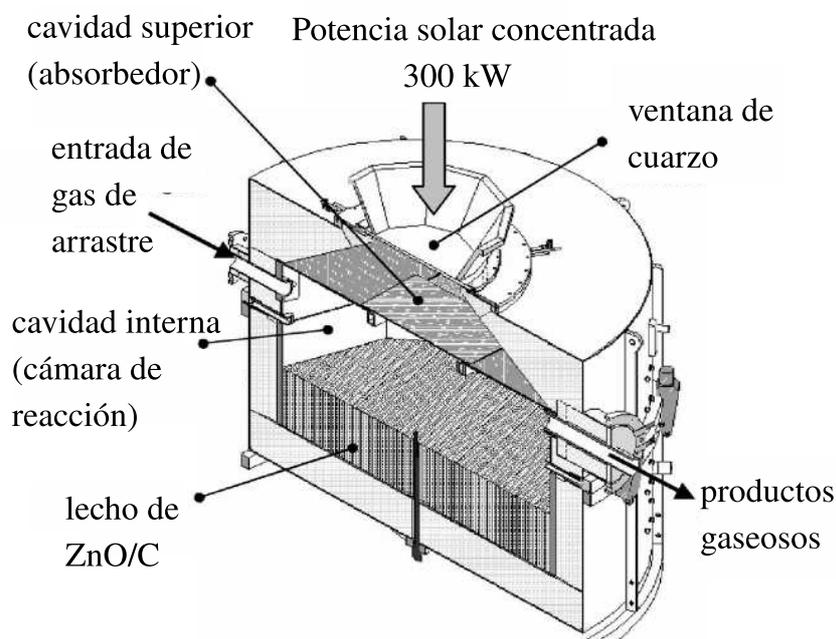


Figura 1.9: Esquema del reactor solar de 300 kW [43]

tipo de doble cavidad y de 300 kW (figura 1.9) fue construido en Israel en el *Weizmann Institute of Science*. El diseño de éste se basa en prototipos de 5 kW (figura 1.7) probados anteriormente [41, 44]. En la cavidad inferior del reactor (cámara de reacción) se encuentra un lecho fijo de partículas de Zn y C. El carbón reduce la temperatura de disociación del cinc a, aproximadamente, 1500 K. La energía necesaria para alcanzar esta temperatura la provee la torre central de haz vertical del instituto Weizmann [45]. Con este equipo alcanzaron una producción de cinc de 50 kg/h, con una pureza del 95% y un tamaño de partícula promedio de 2.5-5  $\mu\text{m}$ .

### 1.2.2. Prototipos de reactores irradiados directamente

Uno de los primeros prototipos que surgieron fue el reactor de vidrio de lecho fluidizado que se muestra en la figura 1.10. Este reactor fue propuesto en los años 80's y está diseñado para irradiación directa por la parte lateral mediante haz vertical [46]. Otro prototipo que surgió por la misma época es

el que se muestra en la figura 1.11. Este reactor, diseñado en el PROMES-CNRS (*PROcedes Materiaux et Energie Solaire-Centre National de la Recherche Scientifique*), consiste en una cavidad cilíndrica aislada donde las partículas son alimentadas por medio de un tornillo sin fin que se encuentra en la parte inferior de la cavidad [39].

Actualmente se han hecho diseños un poco más complicados como el reactor ROCA<sup>3</sup>, que fue construido en el Paul Scherrer Institute (PSI). Este prototipo de 10 kW fue fabricado para la reducción del ZnO [29, 47, 48]. Como se observa en la figura 1.12, éste es un reactor irradiado directamente que está cerrado al aire por una ventana de cuarzo. Su principal componente es una cavidad cónica rotatoria que contiene una pequeña abertura por donde entra la radiación solar concentrada que pasa a través de la ventana de cuarzo. El CPC<sup>4</sup>, que está enfrente de la abertura, funciona como un concentrador secundario ya que ayuda a incrementar y a homogeneizar el flujo solar entrante. La aceleración centrífuga distribuye el polvo del óxido de cinc sobre la pared formando una capa gruesa de este material. Esta capa aísla y reduce la carga térmica sobre las paredes internas de la cavidad [47].

Otro prototipo, muy parecido al anterior, fue construido por un grupo conformado por investigadores del PSI, CIEMAT (Centro de Investigaciones Medio Ambientales y Tecnológicas) y el Centro de Investigaciones y Apoyo Tecnológico de Petróleos de Venezuela. Éste es un reactor de 5kW para la gasificación del coque del petróleo que consiste en una cavidad cilíndrica que está irradiada directamente. Este diseño es novedoso porque enfrente de la abertura tiene un embudo cónico que evita el depósito de polvos; además, la manera en que introducen las partículas es original ya que, como se puede ver en la figura 1.13, la unidad de alimentación está ubicada en el mismo plano del sistema primario de inyección. Esto hace que las partículas sean arrastradas inmediatamente por el flujo de vapor y que, dentro de la cavidad, se forme un flujo de vórtice que arrastra a los productos hasta la parte de atrás. Este arreglo provee una eficiente transferencia de calor hacia el sitio de la reacción [49].

Todos los prototipos anteriores son diseños que trabajan en estado intermitente. Por esta razón, Abanades y colaboradores [27] propusieron un reactor de cavidad que reduce de manera continua el óxido de cinc. Éste consiste en una cavidad cilíndrica rotatoria irradiada directamente, en donde las partículas son alimentadas continuamente con un alimentador de tornillo (ver figura 1.14 [27]).

Recientemente se han propuesto los llamados reactores monolíticos [50].

---

<sup>3</sup>El término ROCA no es un acrónimo, sólo es el nombre del reactor [48]

<sup>4</sup>Concentrador Parabólico Compuesto

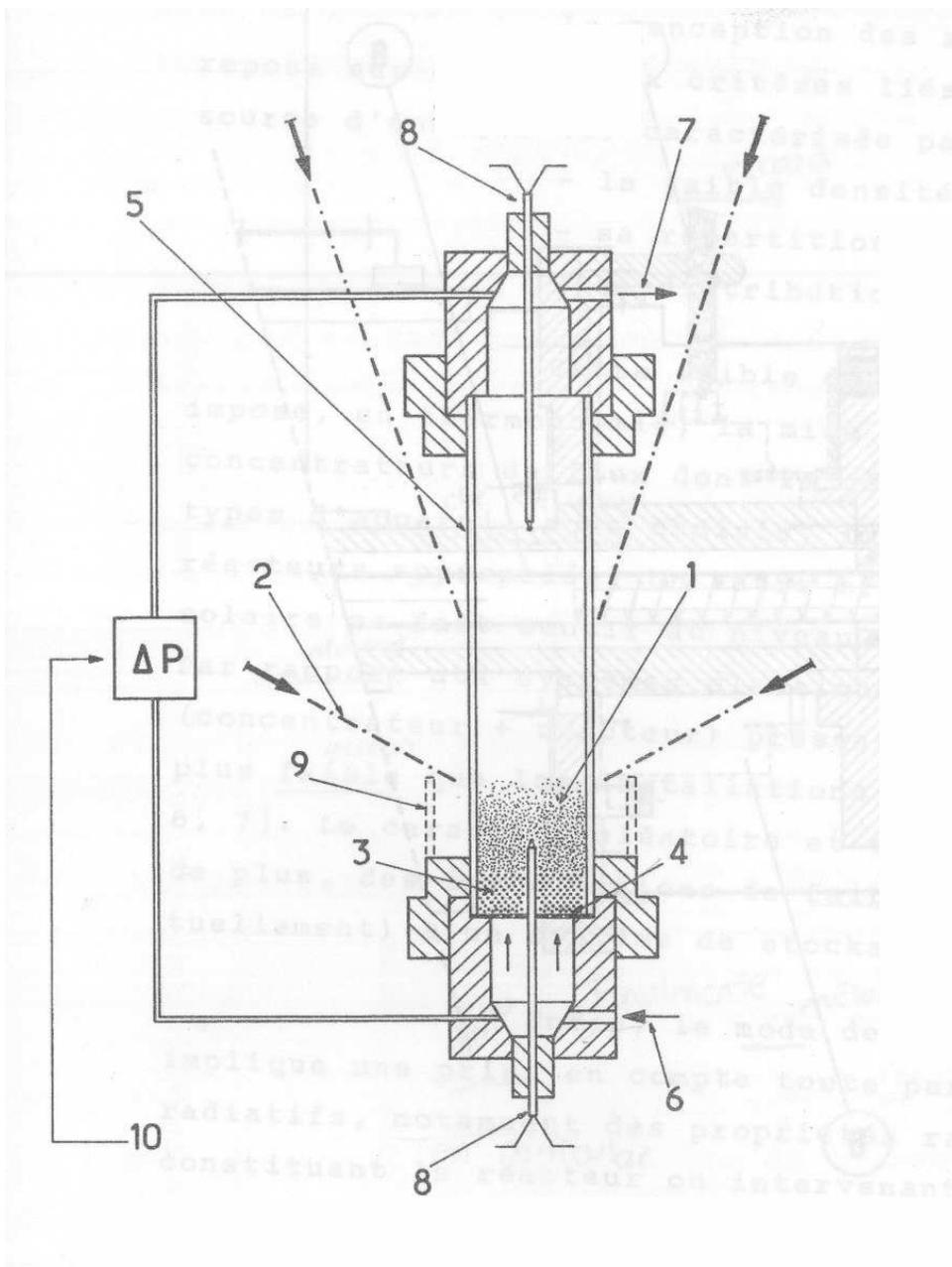


Figura 1.10: Esquema de un reactor de lecho fluidizado: (1) capa fluidizada, (2) Radiación solar concentrada, (3) Distribuidor de gas, (4) soporte, (5) tubo de silica transparente, (6) entrada del gas de arrastre, (7) salida del gas, (8) termopares, (9) reflector, (10) medición de la caída de presión [46].

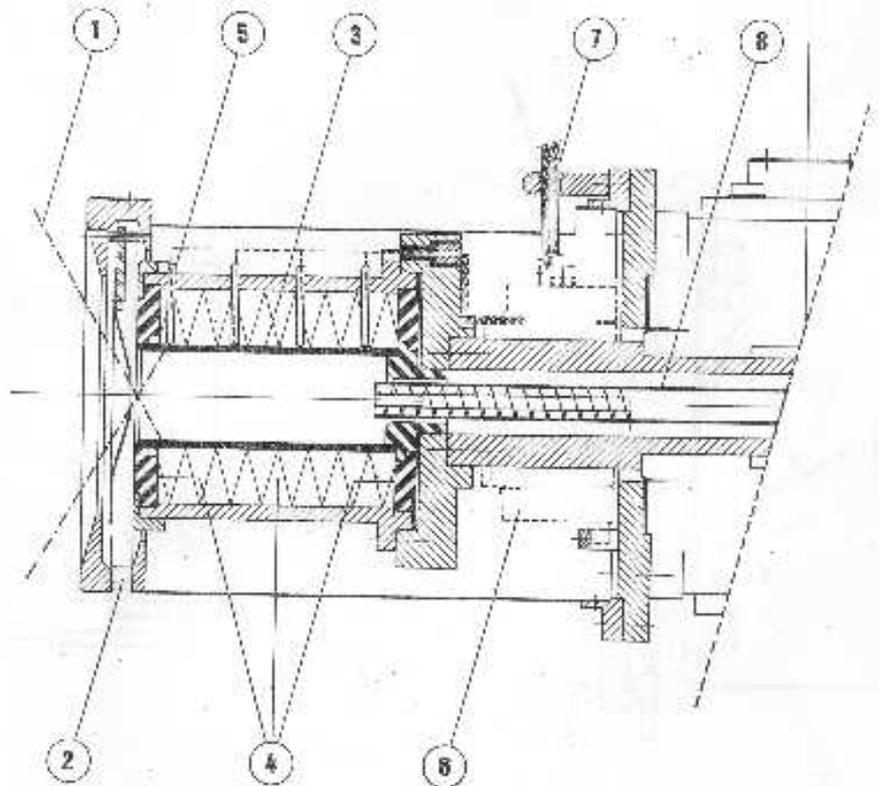


Figura 1.11: Esquema de un reactor de lecho mezclado: (1) radiación solar concentrada, (2) descarga del producto tratado, (3) pared metálica, (4) material de aislamiento térmico, (5) termopares, (6) colector de muestras, (7) central de medición de temperatura, (8) tornillo sin fin [39]

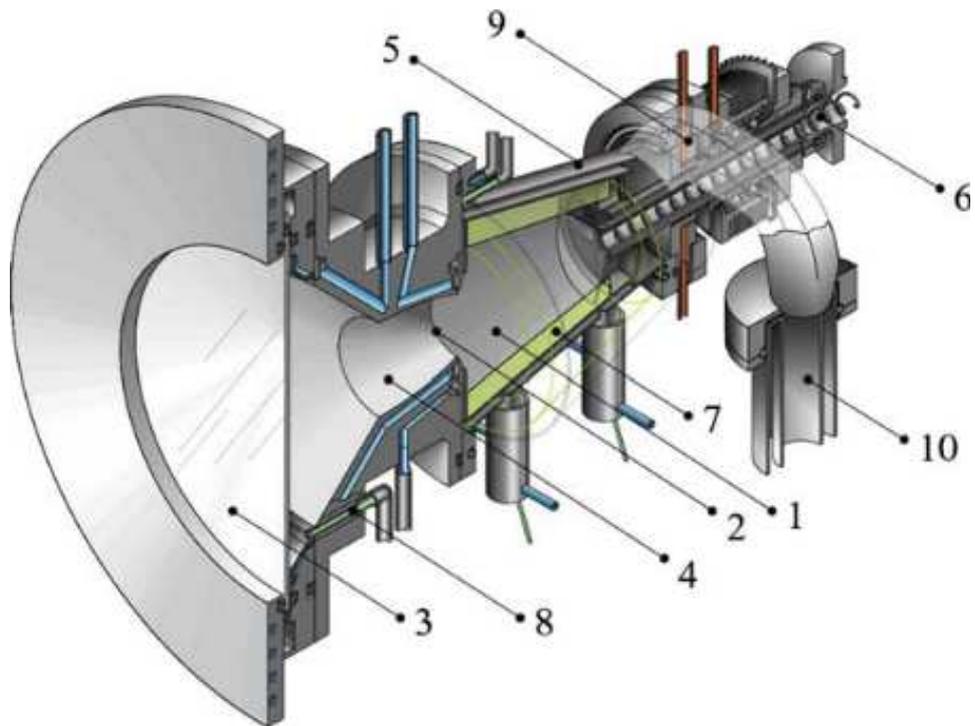


Figura 1.12: Esquema del reactor solar ROCA, 1=cavidad cónica rotatoria, 2=abertura, 3=ventana de cuarzo, 4=CPC, 5=coraza externa de la cavidad, 6=tornillo alimentador, 7=capa de ZnO, 8=entrada de gas inerte, 9=salida de productos, 10=dispositivo de enfriamiento [29, 48]

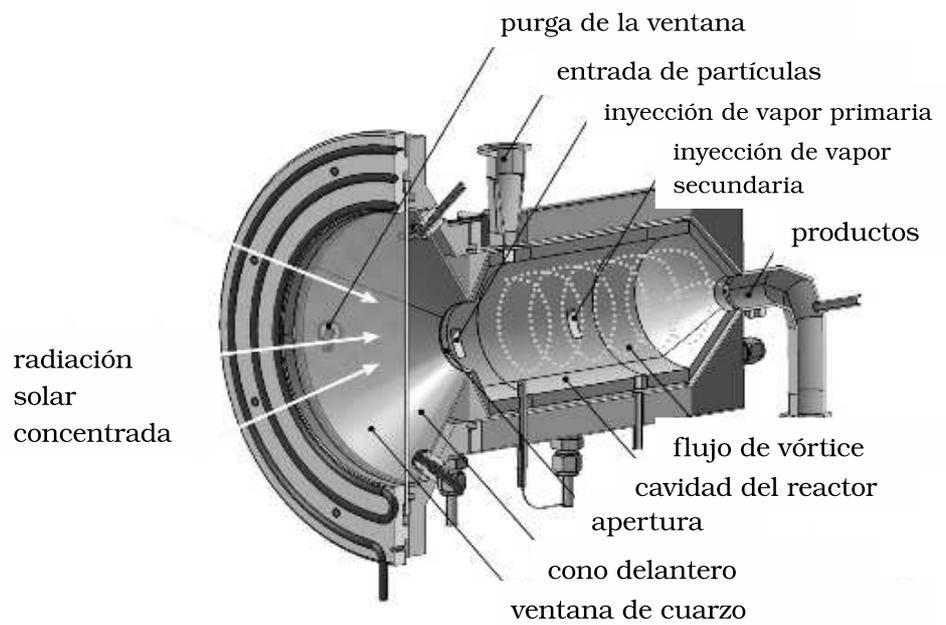


Figura 1.13: Esquema de la configuración del reactor solar químico para la gasificación del coque de petróleo [49]

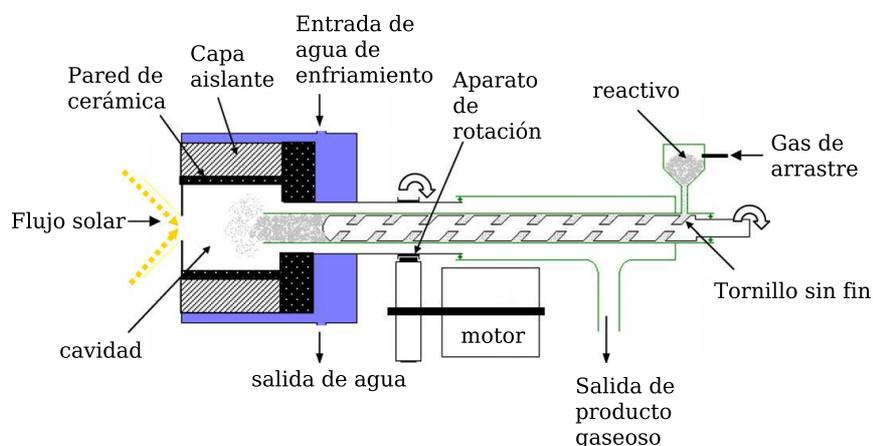


Figura 1.14: Esquema del reactor solar con alimentación continua [27]

Dichos reactores consisten en un soporte de cerámica con forma de panal de abeja (ver figura 1.15). Cada celda está cubierta con un material redox activo, en este caso, polvo de materiales basados en óxidos de hierro que se reducen a temperaturas moderadas (alrededor de 800 K) y que producen hidrógeno a las mismas temperaturas (menores a 800 K). Estos reactores están diseñados para llevar a cabo tanto la reacción de disociación del agua, como la reacción de regeneración del óxido metálico; de esta manera se evita la alimentación continua del polvo del reactivo, la recolección y la aglomeración de los productos [50, 51]. Algunas de las ventajas que ofrece este tipo de diseño son: un contacto gas-sólido bueno, un rendimiento bueno de transferencia de masa, gradientes de temperatura mínimos y condiciones de reacción casi homogéneas en el interior del reactor [50].

A finales del 2008 ha surgido otro diseño de reactor innovador llamado CR5 (*counter-rotating-ring receiver/reactor/recuperator*). Este prototipo consiste en una pila de anillos contra-rotatorios con aletas a lo largo del perímetro. Estas aletas contienen ferrita soportada. Como se observa en la figura 1.16, el flujo solar concentrado ilumina directamente una parte de la pila de anillos y, en el lado contrario, se lleva a cabo la reacción de hidrólisis. La parte intermedia es utilizada para recuperar el calor de la radiación térmica. En esta última parte, cuando las aletas dejan la sección de la hidrólisis (sección de baja temperatura) y entran en el recuperador, se encuentran en ambos lados con aletas calientes que



Figura 1.15: (a) Vista frontal del reactor- receptor; (b) soportes de cerámica en forma de panel [50]

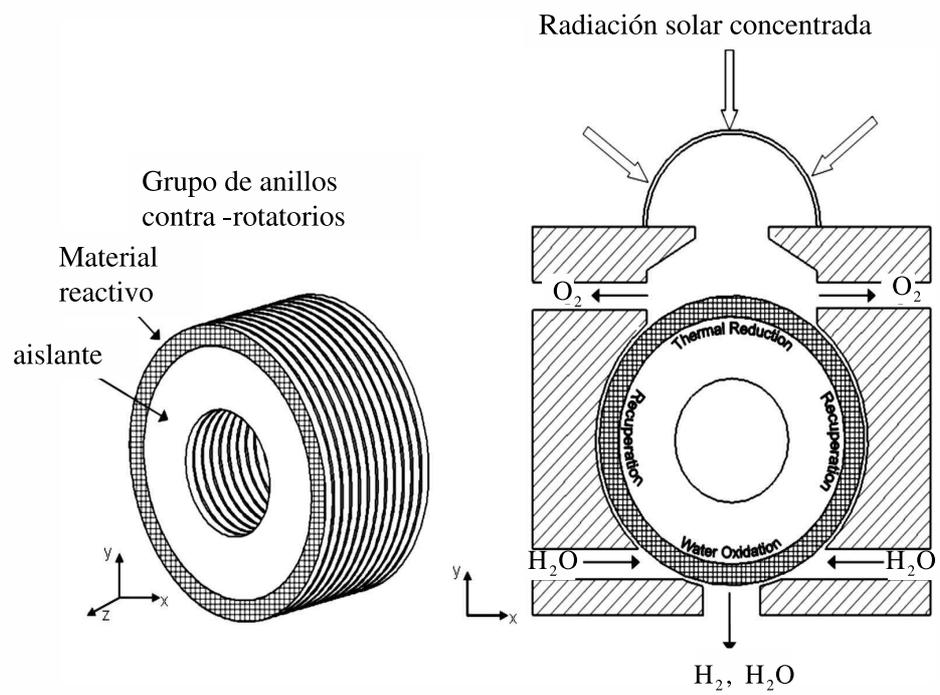


Figura 1.16: Esquema del reactor CR5 [52]

van dejando el segmento de reducción térmica (sección de alta temperatura). Esto hace que las aletas de la parte de baja temperatura se calienten mientras que, las aletas del segmento de alta temperatura, que se mueven en la dirección contraria, se enfrían. Una de las grandes ventajas que tiene el CR5 es que es compatible con las orientaciones variables que tienen los platos parabólicos, además de que el movimiento de las aletas permite que en la parte de reducción térmica se tengan distribuciones de temperatura casi homogéneas [52].

### 1.2.3. Diseño de reactores

El diseño de cada uno de los prototipos anteriormente mencionados está íntimamente relacionado con las especies químicas involucradas, sus fases, las temperaturas requeridas y la velocidad de reacción. Asimismo, el reactor debe ser diseñado de modo que el flujo solar que entre a él esté bien adaptado a los requerimientos de la reacción. Por ejemplo, si entra más flujo solar del que necesita la reacción, éste puede provocar que se obtengan productos indeseables o que se pierda mucho calor por radiación y conducción o convección [47].

Cuando se diseña un reactor tipo cavidad la principal virtud que se tiene es el llamado "efecto de cavidad". Este efecto se origina por las múltiples reflexiones que ocurren en el interior de la cavidad. Éstas provocan que la fracción de la energía entrante, que es absorbida por la cavidad, rebase la absorción de la superficie de las paredes internas. Esta fracción puede ser optimizada al variar el tamaño de abertura de la cavidad. Si se incrementa el radio de la abertura o la longitud de la cavidad, ésta se aproxima a un absorbedor de cuerpo negro y hay más pérdidas radiativas. Por otro lado si se disminuye el radio de la abertura, se reducen estas pérdidas a costa de interceptar una fracción reducida de la energía solar que proviene del concentrador. Por esta razón, el radio de abertura es una dimensión importante que debe ser optimizada ya que, las pérdidas radiativas a través de la abertura, reducen la temperatura alrededor de 1000 K [53]. Es por eso que un punto clave para el diseño, es la modelación de la transferencia de calor acoplada a la cinética de la reacción.

### 1.3. Modelación de reactores

Como ya se había mencionado anteriormente, la modelación de la cinética de la reacción vinculada a la transferencia de calor es un punto muy importante para determinar si el prototipo que se propaga es viable o no, siendo que ayuda a entender los fenómenos que ocurren dentro del reactor, así como a cuantificarlos [54]. Para poder elaborar un modelo es necesario conocer los principales procesos que ocurren en el interior del reactor, los cuales se explican con el siguiente

ejemplo: como modelo se considera a un reactor tipo cavidad donde las partículas están irradiadas directamente. En él, la energía solar concentrada entra a la cavidad a través del radio de abertura pasando primero por la ventana de cuarzo (si es que se tiene). De esta radiación solar entrante, una parte es reflejada por las paredes de la cavidad, los reactivos o los productos, y otra parte es absorbida por estos mismos. Una fracción de esta energía absorbida es emitida como radiación infrarroja (IR), la cual es reflejada o absorbida por las paredes, los reactivos, o los productos. Otra porción compuesta de radiación solar e IR puede salir de la cavidad a través de la abertura. En los reactivos o productos alguna fracción de la radiación IR y solar puede ser esparcida. Cabe mencionar que la energía emitida, reflejada o esparcida puede depender de la longitud de onda. Por último, la energía absorbida es conducida dentro del sólido, donde es dividida entre energía química y sensible [47]. Finalmente, el objetivo es tener un reactor que maximice la fracción de energía que se usa para llevar a cabo la reacción química. Con un modelo radiativo se determina cómo está distribuida la radiación dentro de la cavidad. Una vez determinada esta distribución, acoplado al modelo la conducción, convección y la cinética de la reacción química, se puede determinar qué parte de esta energía es utilizada para llevar a cabo la reacción química, qué porción es conducida a través de las paredes a los alrededores y qué fracción se pierde por convección a través del gas de arrastre que puede estar circulando en el reactor o por los productos que salen del mismo.

### 1.3.1. Modelación de la transferencia de calor

En la modelación de la transferencia de calor por conducción, convección y radiación, vinculada a la cinética de descomposición en reactores termoquímicos solares se han hecho varios trabajos de los cuales, la mayoría, son para la descomposición del óxido de cinc [26, 27, 34, 35, 41, 55, 56, 57, 58, 59, 60] y otros pocos trabajos se han hecho para la descomposición del carbón [61, 62, 63], del coque de petróleo [49], del metano [64, 65, 66] y del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [14]. En la simulación de la transferencia de calor radiativa, algunos de los trabajos anteriores asumen que la radiación solar concentrada entra uniformemente distribuida [26, 41, 55, 61, 64] y otros asumen que entra con la forma de una distribución normal de Gauss [62, 63, 66, 67]. En la modelación radiativa de receptores que contienen partículas suspendidas y que están irradiadas directamente con energía solar concentrada, se encontraron unos cuantos trabajos [68, 69, 70, 71]. En ellos se estudió la influencia del tamaño de las partículas en la distribución de temperatura en el interior de la cavidad. En estos trabajos, los autores consideraron que la distribución de radiación incidente es uniforme [68, 69, 70, 71] o es colimada [69]. Shuai y colaboradores [72] determinaron

el comportamiento de la radiación en el sistema cavidad/concentrador. En su trabajo analizaron las características direccionales de la radiación que entra a la cavidad y concluyeron que éstas afectan la distribución del flujo radiativo en el interior del receptor. Sus cálculos los realizaron para distintas geometrías de las cavidades y con los resultados que obtuvieron, determinaron una geometría óptima de la cavidad. No obstante, sus resultados son limitados y se alejan de la realidad debido a que en su estudio no consideraron el efecto que tienen las partículas en la distribución de la energía en la cavidad, ya que en su análisis consideraron una cavidad vacía.

De esta revisión bibliográfica se concluyó que solo uno de los trabajos mencionados anteriormente analiza las características direccionales de la radiación que entra al reactor, sin embargo en dicho estudio consideraron una cavidad sin partículas. Con lo anteriormente mencionado, en este trabajo de tesis se decidió analizar el efecto que tienen, tanto las características direccionales de la radiación entrante (estas características incluyen la forma solar y los errores de superficie del concentrador), como el tamaño de las partículas, en la distribución del flujo radiativo de un reactor de cavidad cilíndrica que contiene un medio que esparce de manera muy considerable la radiación.

Para llevar a cabo dicho estudio se supone que la transferencia radiativa es el único modo de transferencia de calor, ya que solamente estamos interesados en estudiar los efectos radiativos.

A la situación donde la radiación es el modo de transferencia de calor dominante se le conoce como equilibrio radiativo, esto es (ver apéndice A):

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_r = 0 \quad (1.10)$$

donde  $\mathbf{q}_r$  es el flujo de calor radiativo.

El equilibrio radiativo significa que el equilibrio termodinámico del medio se alcanza únicamente por la radiación térmica [73].

#### **1.4. Transferencia radiativa en un medio participativo**

Para resolver la ecuación ec.(1.10) es necesario solucionar la ecuación de transferencia radiativa (ETR) en un medio radiativamente participativo, es decir, un medio que absorbe, esparce y emite radiación.

#### **1.5. La ecuación de transferencia radiativa en un medio participativo**

La intensidad ( $I_\lambda$ ) es la cantidad básica en la transferencia radiativa, la cual permite describir la dependencia direccional del campo radiativo. Ésta se define

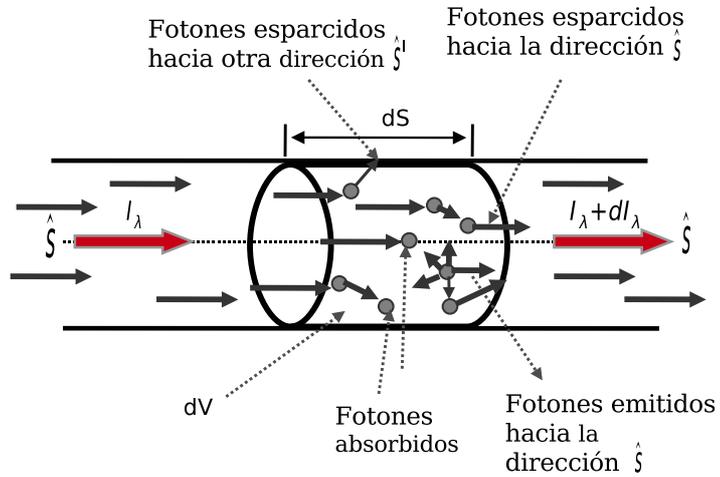


Figura 1.17: Trayectoria de un haz de luz en la dirección  $\hat{s}$  en un segmento de volumen que contiene un medio radiativamente participativo

como el flujo de energía radiativo por unidad de ángulo sólido  $d\Omega_i$ , por unidad de área normal a los rayos y por unidad de longitud de onda [73]. La intensidad en una dirección dada en un medio con propiedades constantes que no emite ni atenúa la radiación, es independiente de su posición. Esta propiedad es la que permite determinar la magnitud de cualquier atenuación o emisión [74].

La intensidad de la radiación cambia cuando pasa por un segmento de volumen ( $dV$ ) que contiene un medio participativo [74]. Con la ecuación de transferencia radiativa se describe cómo ocurre este cambio.

En la figura 1.17 se muestra un rayo que viaja en una determinada dirección  $\hat{s}$ . A medida que este rayo pasa a través del elemento de volumen con longitud  $dS$  y sección transversal unitaria, su intensidad se va reduciendo por absorción y por esparcimiento hacia otras direcciones pero, al mismo tiempo, se va incrementando por la emisión y la esparción que viene de otras direcciones.

Al hacer un balance de energía dentro de un segmento de volumen  $dV$  para el rayo que viaja en la dirección  $\hat{s}$  se obtiene la ETR (ver capítulo 9 de Modest [73]), la cual en estado estacionario<sup>5</sup>, se expresa de la siguiente manera [73]:

<sup>5</sup>El término transitorio de la ecuación de transferencia de calor radiativa puede ser despreciado para la mayoría de las aplicaciones en ingeniería, ya que la velocidad de la luz es muy

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \hat{s} \cdot \nabla I_\lambda = \kappa_\lambda I_{b\lambda} - \beta_\lambda I_\lambda(\hat{s}) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{s}_i) \Phi_\lambda(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega_i \quad (1.11)$$

donde  $I_{b\lambda}$  es la intensidad de cuerpo negro<sup>6</sup>;  $\beta_\lambda$  es el coeficiente de extinción del medio y  $\Phi_\lambda$  es la función de fase de esparcimiento.

La función de fase de esparcimiento representa la probabilidad de que un rayo de cierta dirección  $\hat{s}_i$  sea esparcido al encontrar una partícula hacia la dirección  $\hat{s}$ .

El coeficiente de extinción es la propiedad del medio que describe su habilidad para atenuar la intensidad [74]. Este coeficiente es función de la temperatura  $T$ , presión  $P$ , composición del medio  $C$  y la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente; y está compuesto de dos partes que son el coeficiente de absorción  $\kappa_\lambda$  y el coeficiente de esparción  $\sigma_\lambda$ :

$$\beta_\lambda(\lambda, T, P, C) = \kappa_\lambda(\lambda, T, P, C) + \sigma_\lambda(\lambda, T, P, C) \quad (1.12)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (1.11) indica el incremento de la intensidad hacia la dirección de interés ( $\hat{s}$ ) por emisión del medio y es calculado utilizando el coeficiente de absorción del medio y la intensidad de cuerpo negro, ambos a la temperatura a la que se encuentre el medio. El segundo término denota la atenuación de la intensidad radiativa en la dirección  $\hat{s}$  debida a la absorción y al esparcimiento hacia otras direcciones. El tercer término muestra el incremento de la intensidad radiativa hacia la dirección  $\hat{s}$ , que es originado por radiación que viene de otras direcciones  $\hat{s}_i$  y que al esparcirse, toman esa dirección.

La ecuación (1.11) generalmente se expresa en términos del espesor óptico [73], esto es:

$$\frac{dI_\lambda}{d\tau_\lambda} + I_\lambda = S_\lambda(\tau_\lambda, \hat{s}) \quad (1.13)$$

donde  $\tau_\lambda$  es el espesor óptico y  $S_\lambda$  es la función fuente de la intensidad radiativa:

$$S_\lambda(\tau_\lambda, \hat{s}) = (1 - \omega_\lambda) I_{b\lambda} + \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{s}_i) \Phi_\lambda(\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega_i \quad (1.14)$$

donde  $\omega_\lambda$  es el albedo de esparcimiento.

---

grande comparada con el tiempo local

<sup>6</sup>Un cuerpo negro o un absorbedor perfecto se define como un cuerpo ideal que permite entrar en él toda la radiación (sin reflejar energía) e internamente absorbe toda la radiación incidente; también se le conoce como un radiador perfecto de la radiación electromagnética, ya que toda la energía que absorbe la emite [74]

El espesor óptico es una medida de la capacidad de una longitud de camino para atenuar la radiación de una longitud de onda [74]:  $\tau_\lambda = \int_0^s \beta_\lambda ds$ .

El albedo representa la probabilidad de que el rayo sea esparcido al encontrar una partícula, y se define como la relación entre el coeficiente de esparsión y el coeficiente de extinción:  $\omega_\lambda = \sigma_\lambda/\beta_\lambda$ .

La divergencia del flujo de calor total radiativo se obtiene al integrar la ecuación (1.11) sobre todo el espectro y sobre todas las direcciones (ver apéndice B):

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_r = Q_{em}'''(T) - Q_{abs}''' \quad (1.15)$$

En esta ecuación, el primer término del lado derecho indica la energía que es emitida a la temperatura a la que se encuentra el volumen de control:

$$Q_{em} = 4\kappa_p(T)\sigma_{EB}T^4 \quad (1.16)$$

donde  $\sigma_{EB}$  es la constante de Stefan- Boltzmann y  $\kappa_p$  es el coeficiente de absorción global promedio.

El segundo término expresa la cantidad de potencia radiativa total absorbida por unidad de volumen la cual incluye, tanto a los rayos solares, como a los rayos térmicos que son emitidos por otros elementos de volumen.

Al sustituir la ecuación (1.15) en la ecuación (1.10) se obtiene la siguiente expresión:

$$Q_{abs}''' = 4\kappa_p(T)\sigma_{EB}T^4 \quad (1.17)$$

Esta ecuación expresa el "equilibrio radiativo", el cual denota que la energía absorbida es igual a la energía emitida por cualquier segmento de volumen.

Como se puede observar, la ETR es una ecuación compleja, ya que todos sus términos varían con su ubicación en el espacio y longitud de onda. Además la función de fase de esparcimiento y la intensidad también dependen de la dirección  $\hat{s}$  y  $\hat{s}_i$ . Asimismo los coeficientes de absorción, esparsión y extinción dependen de la temperatura, composición y presión del medio. Todo lo anterior hace que las soluciones analíticas de la ETR sean solamente para situaciones altamente idealizadas [73] y, por esta razón, surgieron métodos aproximados, en donde se resuelven los problemas radiativos con varios grados de aproximación. Asimismo, se han aplicado métodos numéricos como el método Monte Carlo, el cual se usó en este trabajo. Éste se explica en el siguiente capítulo.

## 1.6. Objetivo de la tesis

El objetivo principal de esta tesis consiste en esclarecer los fenómenos de transferencia de calor radiativa que acontecen en un reactor de cavidad cilíndri-

ca, que contiene partículas de óxido de cerio suspendidas y que está sujeto a radiación solar concentrada, la cual proviene de un concentrador parabólico. Para analizar dichos fenómenos se consideraron las características direccionales de la radiación solar que entra a la cavidad

Para lograr este objetivo se elaboró un código, que se basa en el método Monte Carlo, adecuado para entender el reactor anteriormente descrito. En dicho código se consideran las características radiativas de las partículas (secciones de absorción y dispersión).

### **1.7. Distribución de la tesis**

El contenido de esta tesis se divide en 6 capítulos. El presente capítulo presenta una introducción al tema, en donde se presentan las distintas maneras de obtener hidrógeno solar, posteriormente se introduce al estado de arte de la modelación reactores solares termoquímicos y, por último se muestran los objetivos que se persiguen en este trabajo de tesis.

El capítulo segundo describe el método Monte Carlo, el cual fue utilizado para la simulación de la transferencia de calor radiativa, también se presenta la validación del código elaborado. En el capítulo tercero se muestran las propiedades ópticas del óxido de cerio calculadas con la teoría de esparcimiento Mie. Posteriormente, en el capítulo 4, se explica la metodología que se siguió para llevar a cabo la simulación del reactor y, en el siguiente capítulo, aparecen los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones a las que se llegaron.



---

## Capítulo 2

### Método Monte Carlo

---

El método Monte Carlo es un método de simulación estadística con el que se determina el comportamiento promedio de un sistema [74]. Este método utiliza números aleatorios para resolver problemas matemáticos. Una manera simple de producir este tipo de números es a través de una ruleta y por esta razón, se le dio el nombre de Monte Carlo. Monte Carlo es una de las varias áreas administrativas de Mónaco (sur de Francia) y es conocida mundialmente por sus casinos.

El nombre y el descubrimiento sistemático de este método data de 1944 [73]. Sin embargo, existen algunos casos previos al surgimiento del método Monte Carlo, en donde se utilizaron números aleatorios. El primer documento que usa una muestra aleatoria surge en 1777 por Georges Louis Leclerc Comte de Buffon. Con este trabajo se concibió la idea básica de este método [54, 75]. Algunos años después Laplace sugirió que, esta idea, podría ser utilizada para calcular el valor de  $\pi$ . Posteriormente, Lord Kelvin usó muestras aleatorias para ayudar en la evaluación de algunas integrales de tiempo de la energía cinética que aparecen en la teoría cinética de los gases. W.S Gossett empleó una muestra similar para ayudarse en su descubrimiento: la distribución del coeficiente de correlación. En 1930, Enrico Fermi realizó algunos experimentos numéricos que ahora serían llamados cálculos Monte Carlo. En el trabajo de Fermi se estudió el comportamiento del neutrón por medio de experimentos de muestreo [75].

Su uso sistemático surgió durante la segunda guerra mundial, cuando se intentaba modelar la difusión de neutrones en material de fisión para el desarrollo de la bomba atómica. El uso del método Monte Carlo ha crecido rápidamente debido al desarrollo de la computación. En un tiempo relativamente corto, este método ha evolucionado de ser una herramienta aproximada y costosa, en donde

una pequeña cantidad de muestras pueden ser simuladas, a ser una aproximación de gran precisión que involucra la simulación de millones de muestras, lo cual permite obtener una solución "exacta" [76]. Este método es una herramienta que se ha usado en diversas áreas de la investigación tales como, la química teórica, la física estadística, la estadística, la ingeniería y ciencias de la computación. Para la solución de problemas térmicos se utilizó por primera vez en trabajos hechos por Fleck, Howell y Perlmutter a principios de los años 60s [73, 77, 78].

Una de las ventajas del este método es que problemas complicados pueden ser resueltos con relativa facilidad y una de las desventajas es que, por ser un método estadístico, el resultado que se obtiene con este método está sujeto a pequeñas desviaciones respecto al valor "real" [73].

## 2.1. Conceptos básicos

Un cálculo Monte Carlo es una secuencia de eventos aleatorios. En muchos casos, un evento aleatorio puede ser asignado a un número real  $x_i$ . A este número se le conoce como variable aleatoria, es decir, una variable asociada a una probabilidad [79].

Para determinar la probabilidad con que ocurre un evento es necesario conocer las funciones de distribución. Estas funciones contienen la información física que define al proceso. La función de distribución o función de distribución acumulativa de un número real  $x$  ( $F(x)$ ) es la probabilidad (Prob) de que la variable aleatoria  $X$  tenga valores menores a  $x$ , esto es:

$$F(x) = \text{Prob}[X \leq x] = \int_{-\infty}^x f(x)dx \quad (2.1)$$

donde  $f(x)$  es la función de densidad de probabilidad y el valor de  $F(x)$  para cualquier punto  $x$  debe ser un número del intervalo  $0 \leq F(x) \leq 1$  porque  $F(x)$  es la probabilidad del suceso ( $X \leq x$ ) [79].

Por ejemplo, para determinar la probabilidad de que  $x$  tenga un valor menor a  $x_2$ , donde  $x_2 > x_1$  (ver figura 2.1), es necesario conocer la probabilidad de que  $x$  tenga un valor entre  $x_1$  y  $x_2$  ( $\text{Prob}[x_1 \leq x < x_2]$ ), más la probabilidad de que  $x$  haya tomado valores menores a  $x_1$  ( $\text{Prob}[x < x_1]$ ), esto es:

$$\text{Prob}[x < x_2] = F(x_2) - F(x_1) \quad (2.2)$$

En este ejemplo, el lado izquierdo de la ecuación anterior representa la función de distribución acumulativa, ya que la  $\text{Prob}[x < x_2]$  depende de los eventos que hayan ocurrido hasta éste.

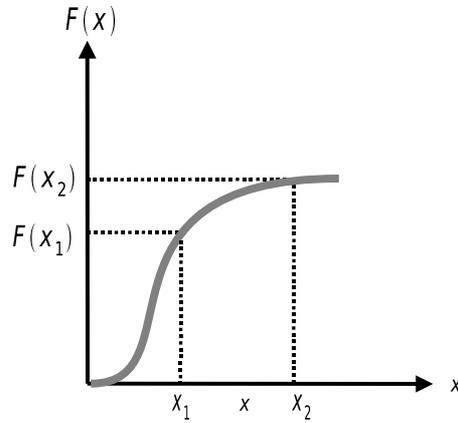


Figura 2.1: Ejemplo de una función de distribución acumulada

Una vez conocida la distribución de probabilidad del evento  $X$  es necesario determinar como se relaciona con los números aleatorios. Para obtener esta relación se supone lo siguiente:

Considerando que  $x$  es una variable aleatoria y que  $y = y(x)$  es otra variable aleatoria que es función de  $x$ , sus distribuciones de probabilidad están ligadas con la siguiente expresión [79]:

$$f(y)dy = g(x)dx \quad (2.3)$$

esto se debe a que la probabilidad de que  $y$  tome un valor de un rango determinado, en este caso entre  $y_1$  y  $y_2$  ( $dy$ ), es la misma probabilidad de que  $x$  tome un valor entre  $x_1$  y  $x_2$  ( $dx$ ) (ver gráfica 2.2), donde  $y_1 = y(x_1)$  y  $y_2 = y(x_2)$ :

$$\text{Prob}[y_1 \leq y < y_2] = \text{Prob}[x_1 \leq x \leq x_2] \quad (2.4)$$

es decir:

$$\int_{y_1}^{y_2} f(y)dy = \int_{x_1}^{x_2} g(x)dx \quad (2.5)$$

Esta relación (ec.(2.3)) es muy útil para generar números aleatorios distribuidos de acuerdo a alguna distribución de probabilidad.

En particular, suponiendo que  $g(x)$  es una distribución uniformemente distribuida entre 0 y 1, entonces  $g(x) = 1$  y se obtiene que:

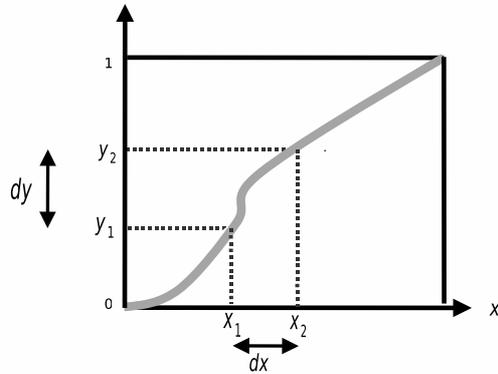


Figura 2.2: Relación entre la probabilidad de ocurrencia de un rango  $dx$  y la probabilidad de ocurrencia de un rango  $dy$

$$f(y)dy = dx \quad (2.6)$$

integrando la ecuación anterior:

$$F(y) = x + c \quad (2.7)$$

donde  $F$  es la integral de  $f$ .

Siguiendo el ejemplo propuesto, la ecuación (2.4) se expresa de la siguiente manera:

$$F(y_2) - F(y_1) = x_2 - x_1 \quad (2.8)$$

La constante  $c$  de la ecuación (2.7) se obtiene evaluando la mencionada ecuación en los límites de integración para  $x$  ( $x_0 = 0$ ,  $x_1 = 1$ ) y para  $y$  ( $y_0 = f(0)$ ,  $y_1 = f(1)$ ). En este caso, si  $x_1 = 0$  corresponde con el valor inferior de  $y$ , esto es  $y = y_1$  entonces  $F(y_1) = 0$ . Sustituyendo lo anterior en la ec.(2.8) se obtiene:

$$F(y_2) = x_2 \quad (2.9)$$

cambiando  $x_2$  por  $x$  y  $y_2$  por  $y$

$$F(y) = x \quad (2.10)$$

Despejando  $y$  de la ecuación anterior:

$$y = F^{-1}(\mathfrak{R}) \quad (2.11)$$

Esta ecuación es de gran importancia porque en principio permite generar un número aleatorio con cualquier distribución a partir de un número  $\mathfrak{R}$  uniformemente distribuido. Las técnicas para generar números uniformemente distribuidos entre 0 y 1 son bien conocidas [78, 80]. En este trabajo de tesis se utilizó una subrutina propuesta en el libro Numerical Recipes [80].

Con la ecuación (2.11) se obtiene  $y$ , primeramente, generando un número aleatorio  $\mathfrak{R}$  entre 0 y 1 y, posteriormente, consiguiendo  $y$  a través de  $F^{-1}$ . Para que esto se pueda realizar, es necesario que la integral  $F$  exista analíticamente y que sea invertible; en caso de que esto último no sea posible se debe recurrir a una inversión numérica.

La distribución de  $y$  convergerá con la distribución objetivo  $F(y)$ , a medida que el número total de muestras se aproxime a infinito. En la práctica se utiliza un número finito de muestras, lo cual implica que exista una desviación de la distribución generada respecto a la distribución objetivo  $F(y)$  [54]. A medida que se incrementa el número de muestras, esta desviación disminuye, lo cual se traduce en una mejor precisión del resultados obtenidos [74, 73]. Para estimar la incertidumbre (o error) en una simulación Monte Carlo se utiliza la misma técnica que en los experimentos de medición. Ésta consiste en hacer varios experimentos numéricos, cada uno con el mismo número de muestras, y con ellos se calcula un la varianza con la siguiente expresión:

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (S_i - S_m)^2 \quad (2.12)$$

donde  $S_i$  es el resultado del experimento  $i$ ,  $S_m$  es el resultado promedio,  $n$  el número de muestras y  $N$  es es número de experimentos.

En particular, en este trabajo se utilizó la varianza relativa  $\sigma_e/S_m$ .

## 2.2. Método Monte Carlo en transferencia de calor radiativa

Las soluciones de problemas radiativos donde la geometría es complicada, donde las propiedades radiativas varían con la dirección, con la ubicación o la temperatura y/o donde el esparcimiento anisotrópico es importante, se vuelven muy complicadas o a veces imposibles de tratar con técnicas numéricas convencionales (por ejemplo: la técnica de ordenadas discretas, en donde la integrales de dirección se aproximan a un cierto número de ángulos y en cada una de ellas

se asume que la intensidad radiativa es constante). Si se utiliza el método Monte Carlo, la solución de este tipo de problemas es sencilla, además de que no se considera ningún tipo de aproximación. Esto último es el mayor atributo que tiene esta técnica. La principal desventaja que tiene este método es que conforme se complique el problema, la simulación requiere mayor tiempo computacional [81].

Para resolver problemas de radiación térmica con Monte Carlo, la energía radiativa es uniformemente dividida en un gran número de paquetes discretos de energía (o "fotones"). Para cada uno de estos fotones se traza su historia, desde sus puntos de emisión, hasta sus puntos de absorción [76]. Para cada fotón emitido es necesario determinar aleatoriamente una dirección y una longitud de onda de emisión (si se están considerando las propiedades espectrales). Una vez conocidas la ubicación y la dirección de emisión, con las leyes de probabilidad y las propiedades del medio, se determina el destino de cada paquete discreto. El número de fotones depende de la exactitud que se desee, del tiempo y de los recursos computacionales que se tengan [76]. Es conveniente considerar que cada uno de estos paquetes tienen la misma cantidad de energía, ya que esto permite calcular de una manera muy sencilla la cantidad de energía contenida en cada segmento de volumen; esto es, sumando la cantidad de fotones contenida en cada elemento y multiplicando la suma por la energía del fotón [74].

### 2.2.1. Números aleatorios para intercambio radiativo entre superficies

Como ya se había mencionado anteriormente, para cada fotón es necesario determinar su ubicación, su dirección y su longitud de onda de emisión, si es el caso.

Si la potencia emisiva de una superficie  $H$  es constante, entonces es independiente de la posición que tenga en  $x$  o  $y$ , esto es:

$$E = \varepsilon \sigma_{\text{EB}} T^4 \quad (2.13)$$

donde  $E$  es la potencia emisiva de la superficie,  $\varepsilon$  es la emitancia de la superficie,  $\sigma_{\text{EB}}$  es la constante de Stefan-Boltzmann y  $T$  es la temperatura de la superficie.

Por lo tanto, la probabilidad de que un fotón se emita de cierta posición de la superficie  $H$  es:

$$\mathfrak{R}_x = x/X \quad (2.14)$$

donde  $\mathfrak{R}_x$  es un número aleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1,  $x$  indica la posición y  $X$  es la longitud de la superficie.

Esta última ecuación se invierte para obtener la posición en  $x$  del fotón que se emite:

$$x = \mathfrak{R}_x X \quad (2.15)$$

Una vez especificada la posición en  $x$ , es necesario definir la posición en  $y$ , con una ecuación similar a la anterior.

Hecho lo anterior, lo siguiente es especificar la dirección que probablemente va a seguir el fotón emitido con la siguiente expresión:

$$\mathfrak{R}_d = \frac{\int_0^\psi \int_0^\theta \varepsilon_\lambda \cos \theta \sin \theta d\theta d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \varepsilon_\lambda \cos \theta \sin \theta d\theta d\psi} \quad (2.16)$$

en donde  $\varepsilon_\lambda$  es la emitancia espectral,  $\psi$  es el ángulo azimutal y  $\theta$  es el ángulo polar.

Si se supone que  $\varepsilon_\lambda$  no depende de  $(\theta, \psi)$ , entonces el integrando de la ecuación (2.16) es independiente del ángulo  $\psi$ , esto es:

$$\mathfrak{R}_\psi = \frac{\int_0^\psi d\psi}{\int_0^{2\pi} d\psi} \quad (2.17)$$

al integrar se obtiene:

$$\mathfrak{R}_\psi = \frac{\psi}{2\pi} \quad (2.18)$$

Mientras, para el ángulo polar:

$$\mathfrak{R}_\theta = \frac{\int_0^\theta \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta} \quad (2.19)$$

al integrar se obtiene:

$$\mathfrak{R}_\theta = \sin^2 \theta \quad (2.20)$$

Invirtiendo las ecs.(2.18) y (2.20) se obtienen las expresiones para calcular los ángulos zenital y polar a partir de números aleatorios:

$$\psi = 2\pi \mathfrak{R}_\psi \quad \theta = \sin^{-1} \sqrt{\mathfrak{R}_\theta} \quad (2.21)$$

Si se consideran propiedades espectrales, la longitud de onda de emisión se calcula con [73]:

$$\mathfrak{R}_\lambda = \frac{\int_0^\lambda \varepsilon_\lambda E_{b\lambda} d\lambda}{\int_0^\infty \varepsilon_\lambda E_{b\lambda} d\lambda} \quad (2.22)$$

$$\mathfrak{R}_\lambda = \frac{1}{\varepsilon_p \sigma_{EB} T^4} \int_0^\lambda \varepsilon_\lambda E_{b\lambda} d\lambda \quad (2.23)$$

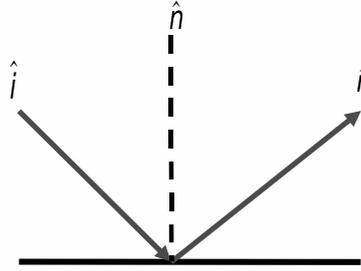


Figura 2.3: Reflexión especular en una superficie.

donde  $\varepsilon_p$  es el promedio de  $\varepsilon_\lambda$  sobre la distribución de Planck a la temperatura  $T$  y  $E_{b\lambda}$  es la potencia emisiva espectral de cuerpo negro.

Cuando la energía radiativa llega a una superficie (alguna pared de la cavidad), una fracción de ésta puede ser absorbida (si es el caso) y otra fracción es reflejada especular o difusamente. Si la reflexión es especular (ver figura 2.4), entonces no se necesitan números aleatorios para determinar la dirección del fotón reflejado; sólo se utiliza la siguiente expresión:

$$\hat{r} = \hat{i} - 2(\hat{i} \cdot \hat{n})\hat{n} \quad (2.24)$$

donde  $\hat{r}$  es el fotón reflejado,  $\hat{i}$  es el fotón incidente y  $\hat{n}$  es la normal.

Si la reflexión es difusa, los ángulos azimutal y polar del fotón reflejado se calculan con las expresiones de la ecuación (2.21).

### 2.2.2. Números aleatorios para el medio participativo

Cuando el medio emite es necesario determinar la probable posición de emisión dentro del medio, la cual se determina con la siguiente ecuación:

$$\mathfrak{R}_x = \frac{\int_0^x \int_0^Y \int_0^Z E_v(x, y, z) dz dy dx}{\int_0^X \int_0^Y \int_0^Z E_v(x, y, z) dz dy dx} \quad (2.25)$$

donde  $E_v$  es la potencia emisiva del volumen.

Si el medio es isotérmico, entonces la potencia emisiva es constante y la ecuación anterior se reduce a:

$$\mathfrak{R}_x = x/X \quad \mathfrak{R}_y = y/Y \quad \mathfrak{R}_z = z/Z \quad (2.26)$$

Una vez determinadas las coordenadas de emisión, se procede a calcular la dirección de emisión isotrópica del medio determinando los ángulos azimutal y polar con las siguientes ecuaciones [73]:

$$\mathfrak{R}_\psi = \psi/2\pi \quad \mathfrak{R}_\theta = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \quad (2.27)$$

Si se considera un medio gris, es decir, donde las propiedades radiativas del medio cambien con la longitud de onda, entonces es necesario determinar la longitud de onda a la que emite el medio por medio de la siguiente ecuación:

$$\mathfrak{R}_\lambda = \frac{\pi}{\kappa_p \sigma_{EB} T^4} \int_0^\lambda \kappa_\lambda(\lambda, T) I_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda \quad (2.28)$$

donde  $\kappa_p$  es el coeficiente de absorción promedio (ec.(4.7)).

Esta ecuación es imposible de integrar e invertir. Para simplificar el problema se usa el modelo de bandas (ver sección 3.6)

Posteriormente, los fotones viajan cierta distancia  $l$  hasta que colisionan con alguna partícula del medio o dejan la cavidad. Esta distancia está determinada por la siguiente probabilidad:

$$\mathfrak{R}_l = \frac{\int_0^l \exp(-\beta_\lambda(s)s) ds}{\int_0^\infty \exp(-\beta_\lambda(s)s) ds} \quad (2.29)$$

Si el coeficiente de extinción ( $\beta_\lambda$ ) es no uniforme, es decir, que depende de la temperatura o de la posición, entonces la integración y la inversión de la ecuación (2.29) se complica. Generalmente se asume que los coeficientes son constantes en un intervalo de longitud de onda<sup>1</sup>, y es con esto que al integrar e invertir la ecuación anterior se obtiene la expresión con la que se calcula de manera aleatoria la distancia que viaja el fotón hasta que ocurre un choque:

$$l = \frac{1}{\beta_{\lambda,p}} \ln(1 - \mathfrak{R}_l) \quad (2.30)$$

donde  $\beta_{\lambda,p}$  es el coeficiente de extinción promedio y  $l$  es la distancia que viaja en el medio.

<sup>1</sup>Esta parte se explica más adelante, en la sección 3.6

Una vez que ocurre una colisión, se determina el tipo de atenuación (absorción o esparcimiento) que acontece en la posición  $l$ , para lo cual se utiliza el albedo de esparcimiento:  $\omega_\lambda = \sigma_\lambda / (\kappa_\lambda + \sigma_\lambda)$ . Como ya se había mencionado anteriormente, el albedo de esparcimiento indica la probabilidad de que un fotón sea esparcido al colisionar con una partícula. Es por eso que cuando se compara esta probabilidad con un número aleatorio uniformemente distribuido, se determina que evento le ocurre al fotón, esto es:

$$\begin{aligned} \text{Si } \mathfrak{R}_w \leq \omega_\lambda &\rightarrow \text{esparcimiento} \\ \text{Si } \mathfrak{R}_w > \omega_\lambda &\rightarrow \text{absorción} \end{aligned}$$

En caso de absorción se incrementa un contador local de fotones absorbidos de la casilla donde se encuentra el fotón ( $N_{\text{abs},i,j}$ ). Cuando hay un esparcimiento se calcula la dirección del fotón esparcido utilizando los ángulos azimutal y polar. Si el esparcimiento es isotrópico, estos ángulos se determinan con las mismas ecuaciones con las que se calcula la dirección de la emisión difusa del medio (ec.(2.27)).

Una vez propagados todos los paquetes de energía, la rapidez de absorción del calor radiativo ( $q_r$ ) se determina con el producto entre la potencia de cada fotón y la suma de todos los fotones absorbidos en cada segmento de volumen o cada segmento de superficie según sea el caso; esto es:

$$q_r = q_f N_{\text{abs},i,j} \quad (2.31)$$

donde  $q_f = P_{\text{en}}/N_f$  es la potencia que contiene cada fotón (W),  $P_{\text{en}}$  es la potencia que entra a la cavidad (W) y  $N_f$  es el número total de fotones simulados.

En este trabajo se elaboró un código Monte Carlo que simula los principales procesos radiativos que ocurren dentro de una cavidad cilíndrica, cuyo interior contiene un medio radiativamente participativo. Los procesos involucrados en el código fueron los siguientes: (a) en el medio; absorción, emisión y esparcimiento isotrópico; (b) en las paredes de la cavidad, emisión, absorción y reflexión difusa y especular. Este código fue validado con varias referencias y el proceso de validación se presenta en la siguiente sección.

### 2.3. Validación del código Monte Carlo

Por la cantidad de procesos que incluye el código elaborado, su validación se tuvo que realizar por partes. Para cada parte del código se utilizó un artículo de referencia y por esta razón, esta validación involucra una gran variedad de bibliografía. Primeramente, se validó el intercambio radiativo dentro de una cavidad cilíndrica sin partículas. Esta parte del código incluye la absorción y reflexión

(especular y difusa) por las paredes y tapa superior e inferior. Posteriormente se validó el intercambio radiativo dentro de una cavidad cilíndrica con partículas, que incluye absorción, esparcimiento y emisión por el medio. En cada una de las simulaciones Monte Carlo se utilizó 1 millón fotones. Con este número de fotones se asegura que el resultado que se obtiene varíe muy poco respecto al resultado obtenido al repetir la simulación.

En cada una de las validaciones se calculó la precisión de las simulaciones Monte Carlo respecto a las de referencia de los casos descritos más adelante. Para llevar a cabo este análisis se realizaron 3 simulaciones, de las cuales se obtuvo el valor promedio ( $M_{\text{prom}}$ ). Con este promedio se obtiene, con la ec.(2.32), un porcentaje de desviación respecto al de referencia.

$$\%VRS = \sqrt{\frac{(M_{\text{ref}} - M_{\text{prom}})^2}{(M_{\text{prom}})^2}} * 100 \quad (2.32)$$

donde  $M_{\text{ref}}$  es el resultado de referencia y  $M_{\text{prom}}$  es el resultado promedio de las simulaciones Monte Carlo.

### 2.3.1. Intercambio radiativo dentro de una cavidad cilíndrica sin medio participativo

#### Absorción y reflexión en las paredes

La validación de la parte del código que involucra reflexión especular y difusa en las paredes se basó en el trabajo de Sparrow y Cess [83]. En este último, los autores determinaron la emitancia aparente<sup>2</sup> para una cavidad cilíndrica abierta con paredes que absorben y reflejan la radiación de dos maneras: especular y difusamente. Este análisis lo realizaron para distintas relaciones de aspecto de la cavidad (longitud ( $L$ )/ radio( $R$ ) de la cavidad). Con la simulación Monte Carlo se reprodujeron los resultados de la bibliografía [83]. En la figura 2.4 se muestran ambos resultados, en donde se puede apreciar que hay una buena correspondencia entre ambos. En esta validación el mayor porcentaje de desviación encontrado fue de un 3%.

---

<sup>2</sup>La emitancia aparente se define como:  $\varepsilon_a = Q/Q_b$ , donde  $Q$  es el flujo que sale por la abertura de la cavidad y  $Q_b$  es el flujo emitido por una superficie de cuerpo negro del mismo tamaño del abertura de cavidad y a la misma temperatura de las paredes [83].

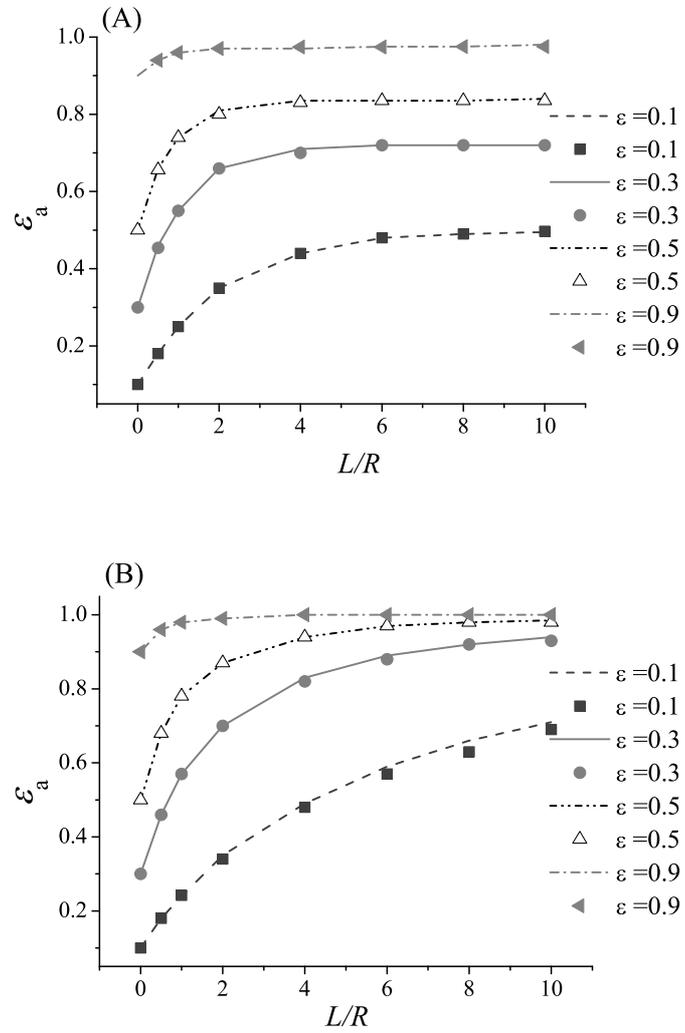


Figura 2.4: Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica con reflexión (A) difusa y (B) especular en las paredes para distintas relaciones de aspecto ( $L/R$ ) y para distintas emitancias ( $\epsilon$ ). Los resultados Monte Carlo están representados con símbolos y los resultados de la bibliografía [83] con líneas.

### **Baffle en la tapa superior**

La validación de la fracción del código que involucra un baffle<sup>3</sup> en la tapa superior se basó en otro trabajo de Sparrow y colaboradores [84]. En dicho trabajo, los autores calcularon la emitancia aparente para una cavidad cilíndrica vacía que tiene un baffle en la tapa superior y cuyas paredes absorben y reflejan difusamente la radiación que llega a ellas. Este cálculo lo realizaron para distintas relaciones de baffle y distintas relaciones de aspecto de la cavidad ( $L/R = 1, 2$  y  $4$ ). La comparación de los resultados Monte Carlo y los de la bibliografía [84] se aprecian en las figuras 2.5 y 2.6, en donde se muestra que los resultados del método Monte Carlo se ajustan muy bien a los resultados de referencia [84]. Lo anterior también se ve reflejado en el bajo porcentaje de desviación de los resultados de las simulaciones Monte Carlo respecto a los resultados de la referencia ( $<1.7\%$ ).

### **2.3.2. Intercambio radiativo dentro de una cavidad con un medio radiativamente participativo**

#### **Absorción en el medio**

En esta sección se validó el segmento del código que involucra absorción y esparcimiento en el medio y para la cual, se utilizó como referencia el libro de Van de Hulst [85]. Aquí el autor determinó la cantidad de fotones absorbidos dentro del medio para distintos espesores de una placa plana de extensión lateral infinita. Este resultado se reprodujo con el código Monte Carlo y para que correspondiera con el medio plano-paralelo que considera Van de Hulst, se tuvo que considerar una pared especular  $100\%$  reflejante. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.7, en donde se observa que hay una buena correlación entre los resultados de la simulación (símbolos) y los datos de la bibliografía [85] (líneas); es por ello que el porcentaje de desviación entre ambos resultados es menor al  $3\%$ .

#### **Emisión por el medio**

La siguiente fracción del código que se validó fue la que incluye emisión por el medio, para lo cual se empleó el trabajo de Kim y Baek [86]. Aquí los autores determinaron el flujo de calor radial en la pared lateral de una cavidad cilíndrica

---

<sup>3</sup>Un baffle significa que el radio de abertura es más pequeño que el radio del cilindro de la cavidad

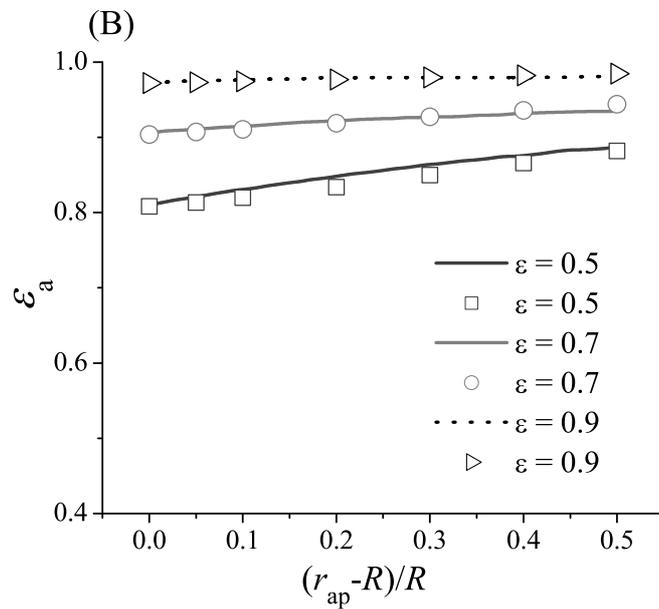
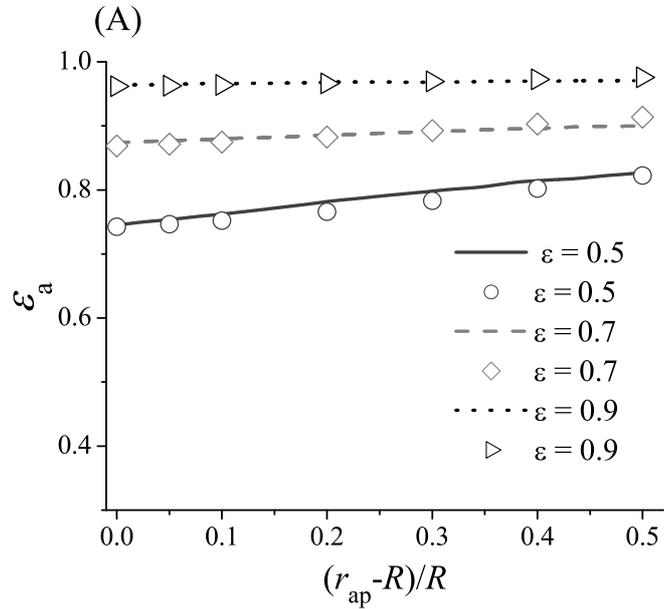


Figura 2.5: Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica para distintas relaciones de baffle y una relación de aspecto de (A) 1, (B) 2. Los símbolos corresponden a los resultados calculados con Monte Carlo y las líneas a valores de referencia[84].

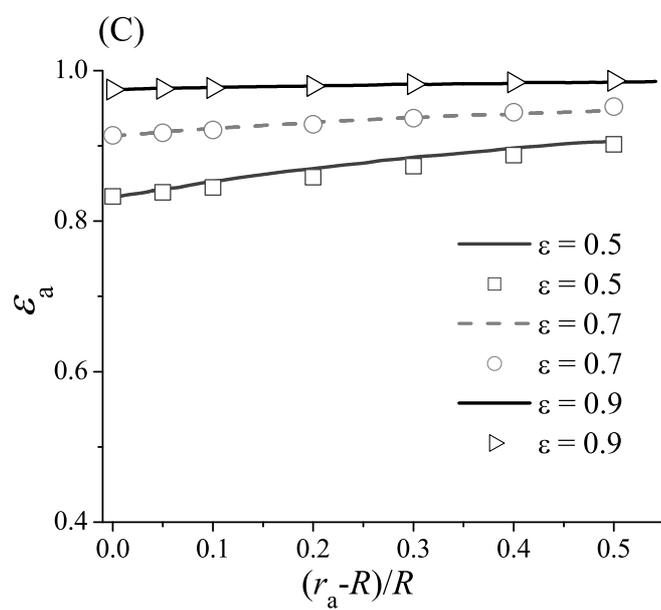


Figura 2.6: Emitancia aparente en una cavidad cilíndrica para distintas relaciones de bafle y una relación de aspecto de (C) 4. Los símbolos corresponden a los resultados calculados con Monte Carlo y las líneas a valores de referencia[84].

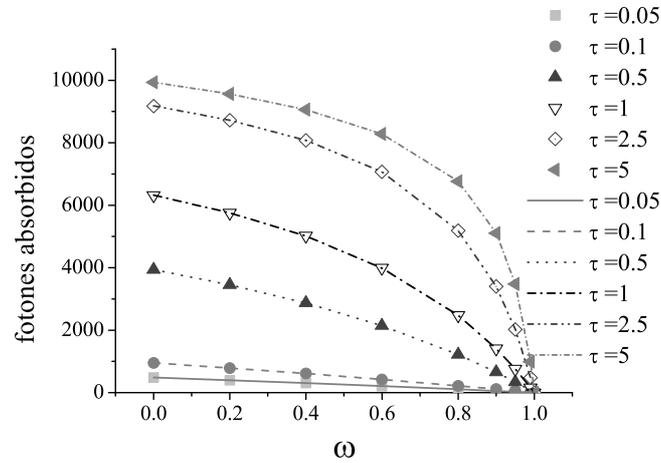


Figura 2.7: Fotones absorbidos en medio plano con distintos espesores y para diferentes albedos de esparcimiento. Los símbolos representan a los resultados MC y las líneas a resultados de la bibliografía [85].

cerrada para tres espesores ópticos distintos<sup>4</sup>: 0.1, 1 y 5. En sus cálculos consideraron que las paredes de la cavidad son negras y están frías (no emiten), asimismo que dentro de la cavidad hay un medio que absorbe, que emite y que está a una temperatura homogénea de 100K.

Para este análisis los autores utilizaron varios métodos que fueron los siguientes: método de las ordenadas discretas (DOM S8), método modificado de las ordenadas discretas (MDOM), método de volumen finito (MFV) y método modificado de volumen finito (MFVM)<sup>5</sup>.

Los resultados del método Monte Carlo y los de referencia [86] se presentan en las figuras 2.8 y 2.9. Como se observa, las curvas resultantes del código, representadas con círculos, están dentro del rango de las distintas soluciones de la literatura [86] descritas con símbolos y líneas. En esta validación los mayores porcentajes de desviación encontrados fueron respecto a los valores del DOM S8 (3-6%). Esto se debe a que en este último método sólo considera 8 direcciones

<sup>4</sup>En este trabajo la radiación se atenúa sólo por la absorción del medio; es decir, el espesor óptico ( $\tau$ ) se define de la siguiente manera:  $\tau = \kappa R$ ; donde  $\kappa$  es el coeficiente de absorción ( $\text{m}^{-1}$ ) y  $R$  es el radio de la cavidad que mide 1m

<sup>5</sup>Para mayor información sobre estos métodos ver el libro **Radiative Heat Transfer** de Modest [73]

en el esparcimiento, lo cual hace que ésta sea una aproximación pobre. Para los otros métodos los porcentajes de desviación son menores ( $< 3\%$ ). En esta validación se considera que el método Monte Carlo es el más exacto, ya que no se considera ningún tipo de aproximación en el esparcimiento, mientras los otros métodos si lo hacen.

### **Esparcimiento del medio y emisión de las paredes**

La subsecuente validación se ejecutó para un medio que esparce y paredes que emiten radiación. Para llegar a cabo este proceso se utilizó el trabajo de Kim y Baek [87], en el cual determinaron el flujo radial en la pared lateral de una cavidad cilíndrica de 2m de largo y 1m de radio con el método de volumen finito (FVM). Para este análisis, los autores consideraron que la pared lateral de la cavidad está caliente, es decir, que emite radiación difusa y en su interior hay un medio frío (no emite) que esparce de manera isotrópica y que no absorbe. En su estudio examinaron dos albedos de esparcimiento ( $\omega$ ) que fueron de 0.5 y 1 y un coeficiente de extinción ( $\beta$ ) de  $1\text{m}^{-1}$ . En la figura 2.10 se muestran los resultados de la simulación Monte Carlo y los de referencia [86]. La diferencia entre ambos resultados es menor al 3%. Con esto se puede concluir que hay una buena correlación entre ambos.

### **Cilíndro sujeto a radiación externa**

En esta subsección se presenta la validación del fragmento del código que involucra radiación incidente colimada y uniforme. Como referencia para esta sección se contó con el trabajo de Hsu y colaboradores [88]. En éste calcularon con el método de la cuadratura el flujo de calor radial para una cavidad cilíndrica que está sujeta a radiación incidente colimada y uniforme por la tapa superior. En el análisis consideraron que la cavidad tiene paredes negras y que contiene un medio homogéneo, gris, que no emite y que esparce de manera isotrópica. En la figura 2.11 se muestra el flujo de calor para distintas relaciones de aspecto de la cavidad obtenido con el método Monte Carlo (símbolos) y el flujo de la bibliografía [88] (líneas), en donde se aprecia que hay una buena aproximación entre ambos. El mayor porcentaje de desviación encontrado entre ambos resultados es del 2%.

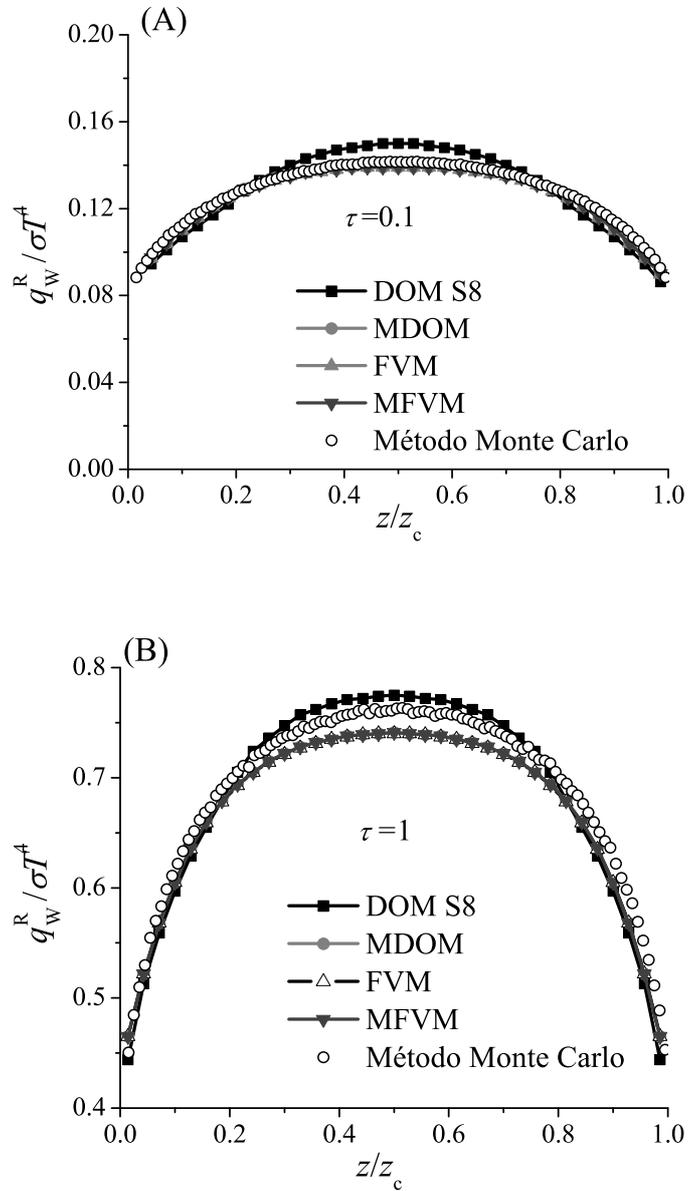


Figura 2.8: Flujo de calor radial adimensional para una cavidad con un medio que emite a 100 K para un espesor óptico de (A)0.1 y (B)1.

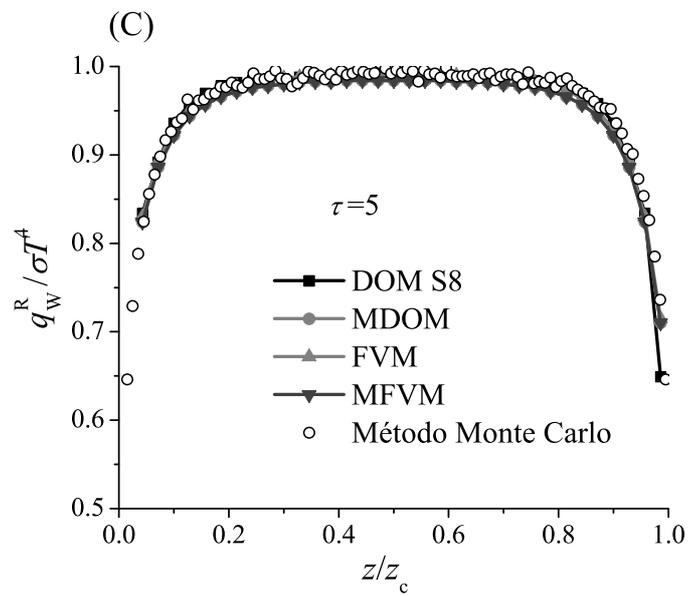


Figura 2.9: Flujo de calor radial adimensional para una cavidad con un medio que emite a 100 K para un espesor óptico de (C)5.

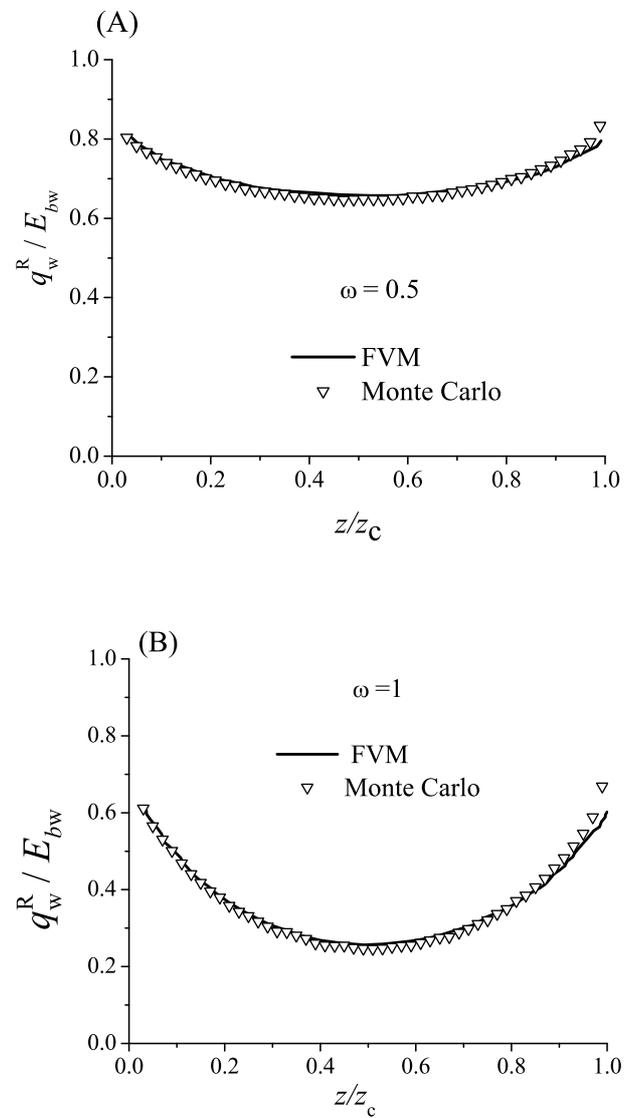


Figura 2.10: Flujo de calor radial adimensional para un albedo de espacimient ( $\omega$ ) de (A)0.5 y (B)1.

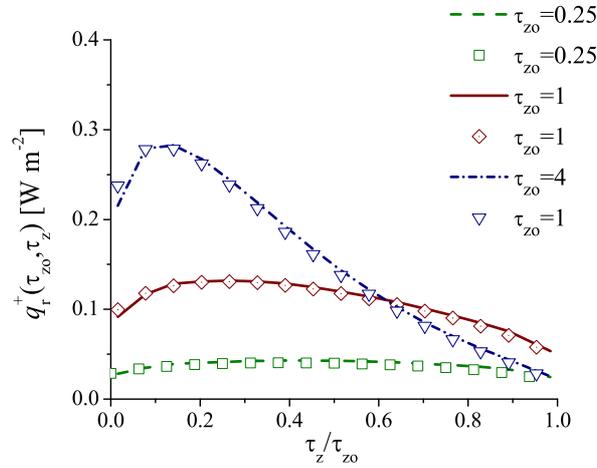


Figura 2.11: Flujo de calor radial en la pared lateral para distintos espesores ópticos. Las líneas corresponden a los resultados de Hsu y colaboradores [88] y los puntos a los valores Monte Carlo.

### Verificación de la Ley de Lambert-Beer

Este es un caso donde es posible comparar la distribución de  $Q'''_{\text{abs}}$  sobre todo el volumen de la cavidad. Para verificar la ley de Lambert-Beer<sup>6</sup> se consideró una cavidad cilíndrica con un radio de abertura ( $r_{\text{ap}}$ ) menor que el radio de la cavidad, es decir un baffle en la tapa superior. Por esta abertura entra radiación colimada. La tapa inferior es negra (absorbe toda la radiación) y en el interior de la cavidad hay un medio que sólo absorbe ( $\kappa = 1\text{m}^{-1}$ ). Para este análisis se examinó una relación de aspecto de la cavidad ( $L/R$ ) de 2 y una relación de baffle ( $(R - r_{\text{ap}})/R$ ) de 0.2. En este caso se espera un decaimiento exponencial de la potencia radiativa absorbida ( $Q'''_{\text{abs}}$ ) a lo largo de la cavidad, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, sin radiación en radios mayores al tamaño del baffle, lo cual se verifica visualmente en la figura 2.12.

Para comprobar analíticamente la ley de Lambert-Beer se elaboró un análisis sencillo que consiste en lo siguiente:

<sup>6</sup>A medida que la radiación incidente penetra un medio participativo, ésta se va atenuando gradualmente por la absorción del medio. Esta atenuación conduce a un decaimiento exponencial de la radiación incidente, el cual es comúnmente llamado Ley de Lambert-Beer [73]:  $I/I_o = e^{-\kappa L}$ , donde  $L$  es el largo de la cavidad y  $\kappa$  el coeficiente de absorción

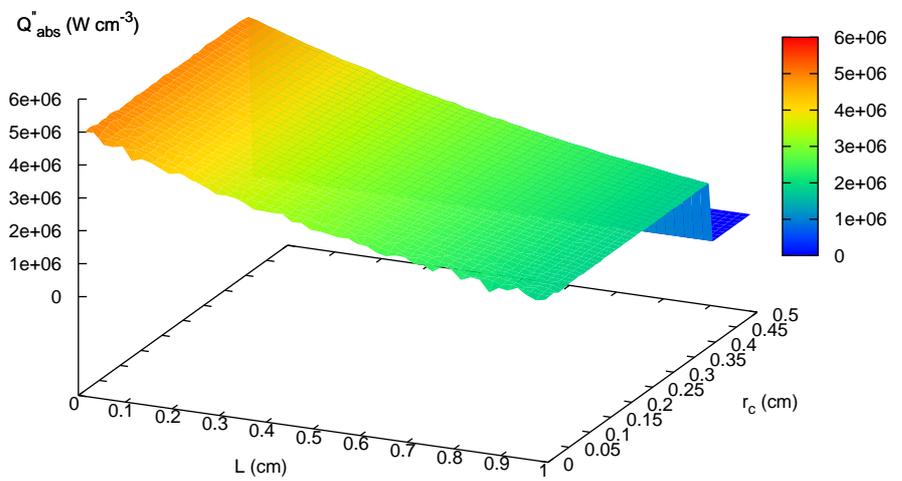


Figura 2.12: Distribución de radiación absorbida para una cavidad cilíndrica irradiada con radiación colimada.

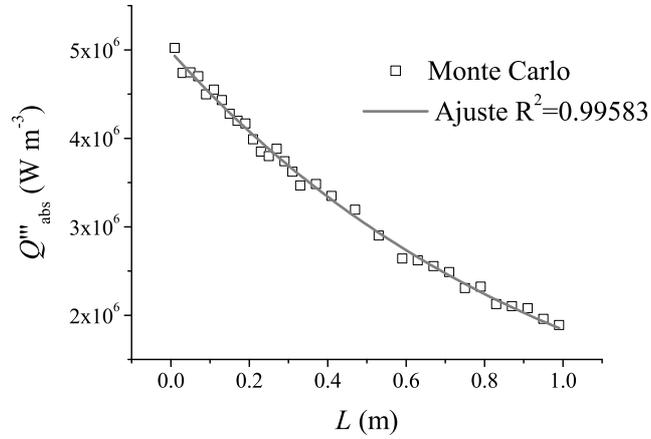


Figura 2.13: Ajuste de la distribución de radiación absorbida para una cavidad cilíndrica irradiada con radiación colimada.

En primer lugar se gráfica la potencia absorbida en función de la longitud de la cavidad ( $L$ ). A esta curva se le hace un ajuste de tipo exponencial (ver figura 2.13), esto es:

$$Q'''_{\text{abs}} = A_1 e^{-(L/t)} + y_0 \quad (2.33)$$

donde  $Q'''_{\text{abs}}$  es la potencia radiativa absorbida por unidad de volumen ( $\text{Wm}^{-3}$ ),  $t = 1/\kappa = 0.998 \pm 0.013$  es el inverso del coeficiente de absorción  $\kappa$  y  $A_1 = 4970300.475 \pm 23700.406$  y  $y_0 = 11783.834 \pm 0$  son constantes. Posteriormente, al despejar el coeficiente de absorción del ajuste se obtiene que:  $\kappa = 1/t = 1.00245$ . Como se puede observar, este último valor es aproximadamente el valor de  $\kappa$  utilizado en la simulación, con lo cual queda comprobada la ley de Lambert-Beer.



---

## Capítulo 3

### Propiedades ópticas

---

#### 3.1. Propiedades radiativas de los materiales

Cuando una onda electromagnética viaja a través de un medio heterogéneo, es decir, que contiene inclusiones de otro material; por ejemplo en un gas con partículas suspendidas, la onda es atenuada tanto por el medio como por las inclusiones. Para determinar la absorción por gases existen varios modelos en la literatura [73, 89]. La absorción y el esparcimiento por una suspensión de partículas con geometrías simples (esferas) se pueden predecir de la teoría electromagnética [89]. Este trabajo de tesis considera que dentro de la cavidad hay un gas inerte que tiene partículas de óxido de cerio suspendidas; sin embargo, por simplicidad, se asume que el gas no absorbe y, por lo tanto, únicamente, se determinan las propiedades ópticas de las partículas.

##### 3.1.1. Propiedades ópticas de partículas esféricas

Cuando un haz de luz viaja a través de un medio que contiene una suspensión de partículas, éste es absorbido y esparcido por las partículas. El esparcimiento de la luz es un fenómeno natural que se puede apreciar diariamente, por ejemplo, el color azul del cielo, que se debe al esparcimiento de los rayos solares por las partículas de aire que se encuentran en el ambiente [90]. Este fenómeno es un cambio en la intensidad radiativa que ocurre cuando una onda electromagnética coincide con un medio que contiene partículas. El tamaño y la forma de la partícula, así como el índice de refracción complejo ( $n = n'_\lambda + n''_\lambda$ ), determinan la cantidad y la dirección en que se esparce una onda electromagnética. En la mayoría de los análisis de transferencia radiativa se asume que las partículas son esféricas, lo cual da buenos resultados cuando no son muy alargadas [73].

Para determinar cantidad de radiación esparcida y absorbida por esferas existen varias teorías, las cuales se aplican de acuerdo con el tamaño de las partículas. Para las partículas pequeñas, que son aquellas cuyo tamaño es mucho más pequeño que la longitud de onda ( $a < \lambda$ , donde  $a$  es el diámetro de la partícula), se utiliza la teoría de esparcimiento de Rayleigh [91]. Para las partículas cuyo tamaño es tal que es muy grande para aplicar la teoría de Rayleigh, pero muy pequeñas para aplicar óptica geométrica (es decir:  $a \sim \lambda$ ), se usa la teoría de esparcimiento de Mie.

### 3.2. Teoría de esparcimiento de Mie

La teoría de esparcimiento de Mie surgió en 1908 por Gustav Mie cuando estaba tratando de entender los diversos colores en absorción y dispersión que mostraban partículas pequeñas coloidales de oro suspendidas en agua [91]. Esta teoría provee la solución rigurosa del esparcimiento de una onda electromagnética plana por una partícula esférica. En el análisis se considera que el esparcimiento por una partícula no es afectado por la presencia de las partículas que estén alrededor, es decir, el esparcimiento es independiente; que la partícula está compuesta de material homogéneo e isótropo y que se encuentra rodeada por un medio homogéneo, isótropo y no absorbente [90]. Esta teoría está restringida al caso de una esfera perfecta, sin embargo se ha utilizado para partículas no esféricas con resultados satisfactorios [89, 91].

Los parámetros que se obtienen con la teoría de Mie son: las secciones transversales de esparcimiento y de absorción ( $C_{\text{scatt}}$  y  $C_{\text{abs}}$ , respectivamente), y la función de fase de esparcimiento. Estas secciones representan el área aparente que una partícula presenta a la radiación incidente a lo largo de su camino en relación a su habilidad para absorber o esparcir la radiación [54]. La sección transversal de esparcimiento representa la proporción, por unidad de área, de potencia incidente que es esparcida por una esfera [89]. La sección transversal de absorción se define similarmente. La sección transversal de extinción es la suma de las secciones transversales de absorción y esparcimiento, esto es:

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{scatt}} \quad (3.1)$$

### 3.3. Propiedades radiativas para una suspensión de partículas

Para una suspensión con partículas de tamaños iguales, los coeficientes de absorción, esparcimiento y extinción ( $\kappa_\lambda$ ,  $\sigma_\lambda$  y  $\beta_\lambda$ ) están definidos por las

siguientes expresiones:

$$\kappa_\lambda = N_T C_{\text{abs}} = f_v K_\lambda \quad (3.2)$$

$$\sigma_\lambda = N_T C_{\text{scatt}} = f_v S_\lambda \quad (3.3)$$

$$\beta_\lambda = N_T C_{\text{ext}} = f_v B_\lambda \quad (3.4)$$

donde  $N_T$  indica el número de partículas por unidad de volumen,  $f_v = N_T V_p$  es la fracción de volumen de las partículas y  $B_\lambda$ ,  $K_\lambda$  y  $S_\lambda$  son los coeficientes espectrales volumétricos de extinción, absorción y esparcimiento, respectivamente.

Estos coeficientes están determinados por:

$$B_\lambda = C_{\text{ext},\lambda} V_p^{-1} \quad K_\lambda = C_{\text{abs},\lambda} V_p^{-1} \quad S_\lambda = C_{\text{scatt},\lambda} V_p^{-1} \quad (3.5)$$

donde  $V_p$  es el volumen de la partícula ( $\text{cm}^3$ ).

Por último, el albedo de esparcimiento indica la fracción de la extinción total por una partícula que corresponde al esparcimiento:

$$\omega_\lambda = \sigma_\lambda \beta_\lambda^{-1} \quad (3.6)$$

En este trabajo se utilizó la teoría de Mie para calcular las secciones transversales para una suspensión homogénea (tamaños iguales) de partículas de óxido de cerio. Los cálculos y los resultados obtenidos se muestran en la siguiente sección.

### 3.4. Propiedades ópticas del óxido de cerio

En la figura 3.1, se muestra el índice de refracción complejo del  $\text{CeO}_2$  en función de la longitud de onda. En ella se aprecia que en el UV y en el VIS hay una ligera absorción del óxido de cerio; en el IR-cercano y medio, hasta 18 micras aproximadamente, hay una fuerte dispersión<sup>1</sup> del material. Alrededor de las 34 micras hay una fuerte absorción y después de las 40 micras hay de nuevo dispersión.

Este índice de refracción se obtuvo de distintas fuentes. Para la parte del visible y del infrarrojo cercano se encontraron dos artículos: el de Özer [94] y el Wiktorczyk y Oleś [95]. En el primero, el autor determinó el índice de refracción y el coeficiente de extinción para películas depositadas por la técnica de sol-gel. En el segundo, los autores determinaron, teórica y experimentalmente, los valores del índice de refracción para cubiertas de óxido cerio depositadas

---

<sup>1</sup>La dispersión (*dispersion*) se define como la dependencia del índice de refracción con la frecuencia; mientras que el esparcimiento (*scattering*) es el cambio de la dirección de la radiación cuando incide con un medio heterogéneo, por ejemplo una suspensión de partículas [93]

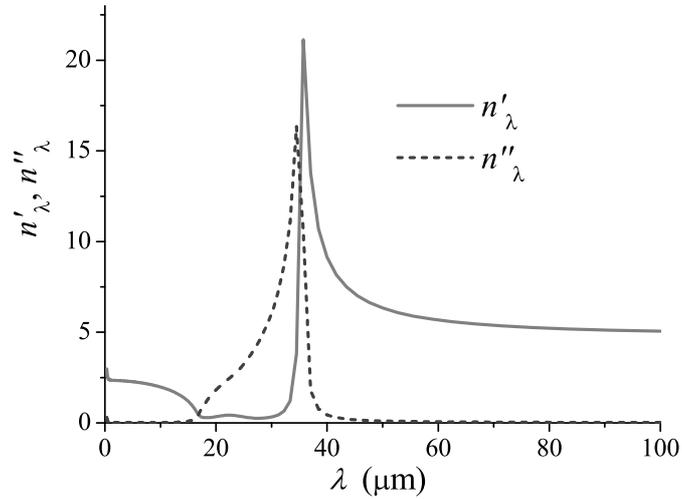


Figura 3.1: Parte real ( $n'_\lambda$ ) e imaginaria ( $n''_\lambda$ ) del índice de refracción complejo del  $\text{CeO}_2$

por el método de deposición física de vapor (PVD) en sustratos de silicon y de cuarzo. Para la parte del infrarrojo lejano se encontró el trabajo de Santa y colaboradores [96]. En él se muestra una expresión para determinar las propiedades ópticas del óxido de cerio en esta parte del espectro. Los autores ajustaron los valores experimentales de la reflectancia con los obtenidos con un modelo de un oscilador múltiple cuasi-armónico amortiguado para la función dieléctrica [91].

### 3.5. Resultados de la teoría de Mie

Con un programa elaborado por Arancibia-Bulnes y Ruiz-Suárez [92] que se fundamenta en la teoría de esparcimiento de Mie se obtuvieron las propiedades ópticas para tres distintas suspensiones de partículas de óxido de cerio. La primera suspensión contiene partículas de  $1\mu\text{m}$  de radio, la segunda partículas de  $5\mu\text{m}$  y la tercera partículas  $10\mu\text{m}$ .

Con el programa se calculan, para cada índice de refracción complejo ( $n_\lambda$ ) y para cada radio de partícula ( $r_{\text{part}}$ ), las secciones transversales de absorción, de extinción y de esparcimiento, así como la función de fase de esparcimiento.

En las figuras 3.2 y 3.3 se muestran, para cada tamaño de partícula, los coeficientes espectrales volumétricos de absorción y esparcimiento ( $K_\lambda$  y  $S_\lambda$ ,

respectivamente) calculados con el índice de refracción de la figura 3.1, mediante la teoría de Mie.

Como se puede observar en estas gráficas, estas partículas no son muy absorbedoras, ya que sólo hay dos picos principales de absorción que se ubican aproximadamente en 0.5 y 20  $\mu\text{m}$  para los 3 tamaños de partículas. En estas gráficas también se aprecia un gran pico de esparcimiento y efectos de interferencia<sup>2</sup> que cambian de posición según el tamaño de las partículas. Para las partículas más pequeñas (1  $\mu\text{m}$ ), el pico de esparcimiento se ubica alrededor de 19  $\mu\text{m}$  y los efectos de interferencia se aprecian en longitudes de onda menores a 5  $\mu\text{m}$ . Para las partículas de 5  $\mu\text{m}$  de radio, se encuentran en 20 micras y longitudes de onda menores a 12  $\mu\text{m}$ ; y para las partículas más grandes (10  $\mu\text{m}$ ), se observan en 25 micras y en longitudes de onda menores a 14  $\mu\text{m}$ .

Como una primera aproximación, los coeficientes de las ecuaciones 3.4 fueron calculados para una nube de tamaño de partículas uniforme, ya que no se está simulando una muestra específica. Si se quisiera simular una nube que contenga partículas de diferentes tamaños (nube no-uniforme), se tendría que conocer la distribución de partículas de la muestra para poder promediar las secciones transversales sobre esta distribución [73].

En la figura (3.4) se muestra  $B_\lambda$  en función de la longitud de onda para los 3 tamaños de partículas, en donde se observa que, las partículas de 1  $\mu\text{m}$  de radio son las más efectivas para atenuar la luz [91].

La función de fase calculada con la teoría de Mie para los 3 radios de partículas como función del coseno del ángulo de esparcimiento se muestra en las figuras 3.5 y 3.6. En ellas se puede observar que para el UV y el Vis, los 3 tamaños de partículas esparcen la radiación principalmente hacia adelante. Para el IR-cercano y el IR-lejano, las partículas más pequeñas tienen un esparcimiento casi isotrópico (fig. 3.5A); mientras que, las partículas medianas (fig. 3.5B) para el IR- cercano, esparcen hacia adelante y para el IR- lejano, tienen una esparsión casi isotrópica (28.8  $\mu\text{m}$ ) con una ligera preferencia hacia atrás (38  $\mu\text{m}$ ). Las partículas más grandes (fig. 3.6), para el IR-cercano e IR-lejano, tienen un esparcimiento casi isotrópico con una ligera preferencia hacia adelante.

### 3.6. Tratamiento espectral de las partículas de CeO<sub>2</sub>

Como se puede observar, los coeficientes volumétricos de absorción, esparcimiento y extinción (ver figura 3.2) dependen fuertemente de la longitud de onda. Esto hace que, cuando se analiza la transferencia de calor considerando

---

<sup>2</sup>Es la superposición de dos o más ondas que producen como resultado una perturbación que es la suma de las contribuciones de las ondas superpuestas [93]

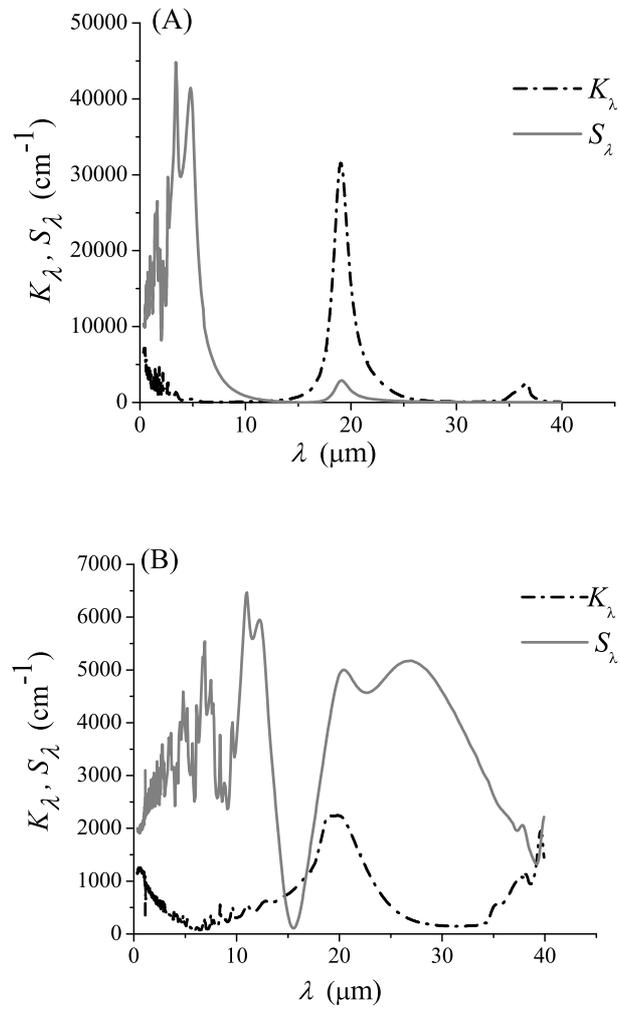


Figura 3.2: Coeficientes espectrales volumétricos de absorción y esparcimiento para partículas de (A)  $1\mu\text{m}$  y (B)  $5\mu\text{m}$  de radio

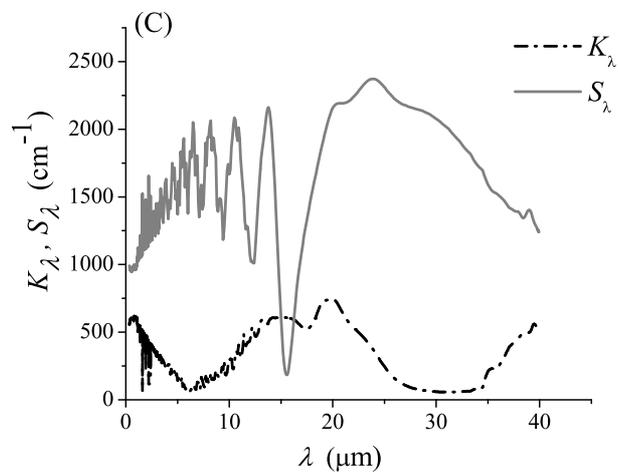


Figura 3.3: Coeficientes espectrales volumétricos de absorción y esparcimiento para partículas de (C)  $10\mu\text{m}$  de radio

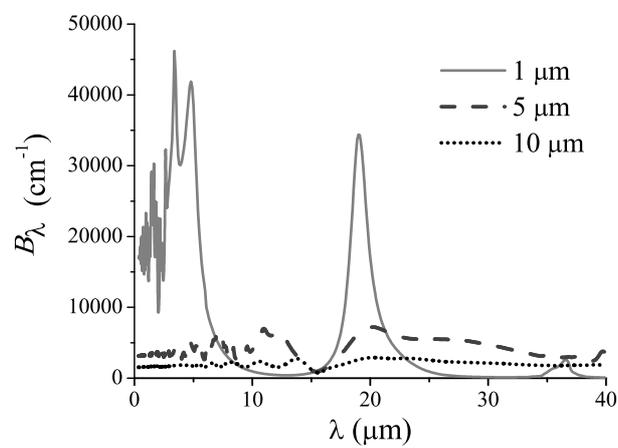


Figura 3.4: Coeficiente volumétrico de extinción para partículas de 1, 5 y  $10\mu\text{m}$  de radio

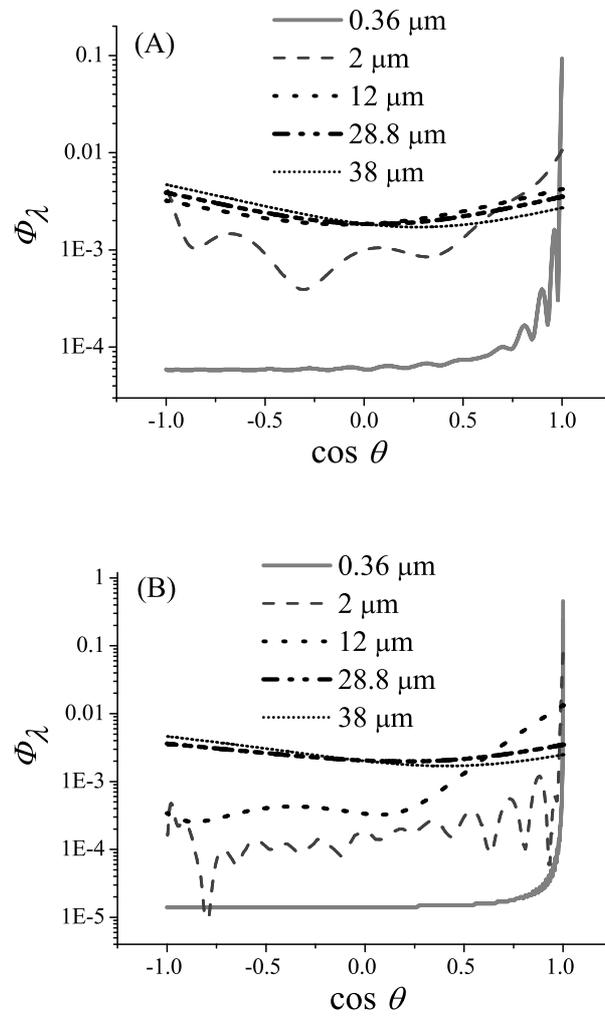


Figura 3.5: Funciones de fase de Mie para partículas de (A)  $1 \mu\text{m}$  y (B)  $5 \mu\text{m}$  de radio, para longitudes de onda de  $0.36, 2, 12, 28.8 \mu\text{m}$

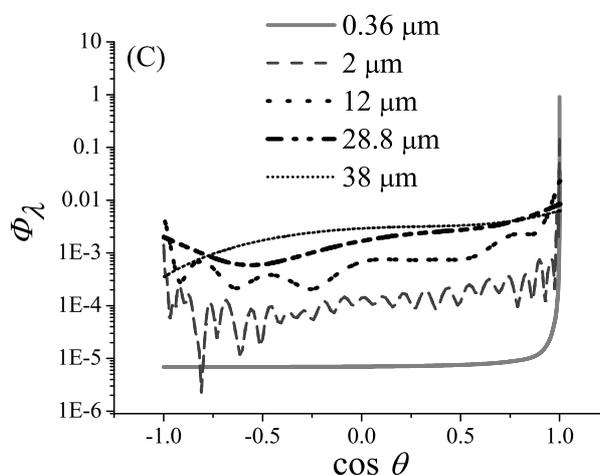


Figura 3.6: Funciones de fase de Mie para partículas de (C)  $10\mu\text{m}$  de radio, para longitudes de onda de  $0.36, 2, 12, 28.8\mu\text{m}$

para cada longitud de onda los coeficientes que le corresponden, los cálculos se vuelven muy complicados y requieren de mucho tiempo computacional. Por esta razón existen modelos espectrales, conocidos como modelos de bandas, que hacen que estos cálculos sean mucho más sencillos.

Existen una gran variedad de estos modelos [74, 73, 89] que se aplican de acuerdo con la precisión y la complejidad que se desee. En este trabajo se decidió usar el modelo de bandas de caja (*box model*). Este modelo es uno de los más sencillos, ya que considera que los coeficientes permanecen constantes sobre un intervalo de longitud de onda. En dicho modelo, la banda es aproximada por una caja rectangular de ancho igual al intervalo de longitud de onda y de altura igual al valor promedio del coeficiente volumétrico [73].

Dentro de esta aproximación, para este trabajo, se consideró una banda para el intervalo solar ( $\lambda < 3\mu\text{m}$ ) y 6 bandas para la radiación térmica emitida. Estas bandas se escogieron tomando en cuenta las propiedades radiativas para cada tamaño de partícula (los coeficientes volumétricos de absorción, esparcimiento y extinción). El valor que toman los coeficientes en cada una de las bandas se calculó sacando un promedio entre los coeficientes espectrales correspondientes a esa banda.

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran las bandas solares, y en las figuras 3.9

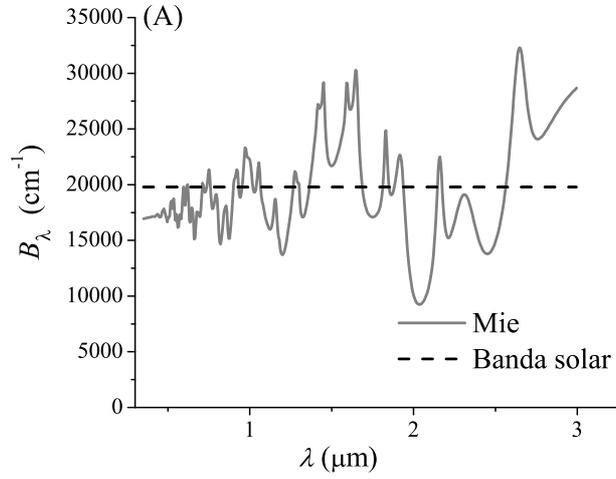


Figura 3.7: Banda solar de  $B_\lambda$  para partículas de (C) 1 micra de radio

y 3.10 las 6 bandas de los coeficientes espectrales volumétricos de extinción de Mie ( $B_\lambda$ ) para partículas de 1, 5 y 10 micras de radio.

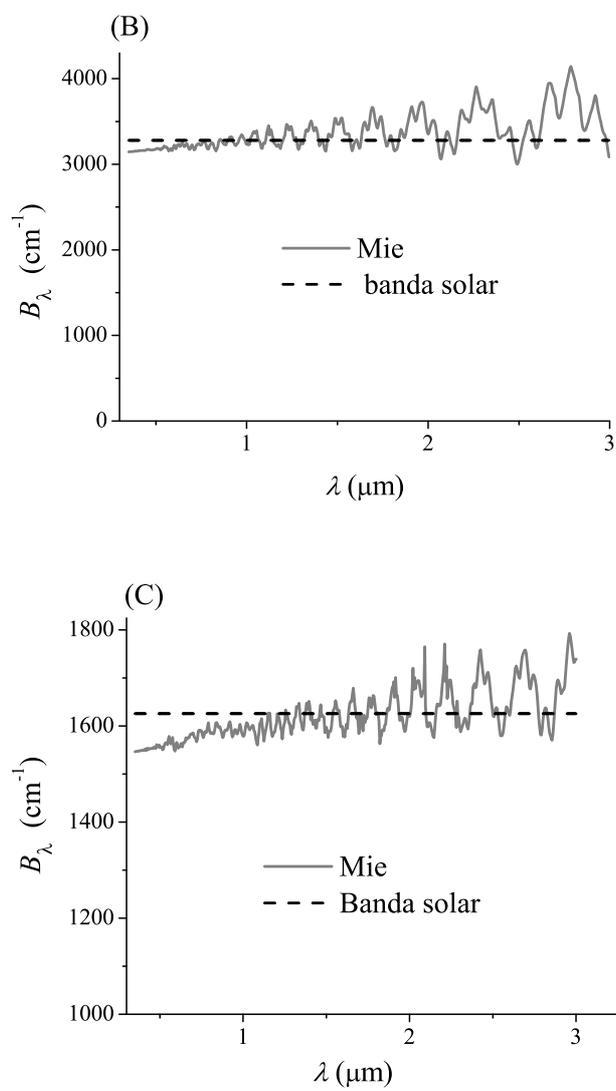
Para la banda solar, el coeficiente de absorción promedio fue calculado con la siguiente expresión:

$$\kappa_{\text{sol,p}} = \int_{0.3\mu\text{m}}^{3\mu\text{m}} \kappa_\lambda f_{0,\lambda} d\lambda \quad (3.7)$$

donde  $f_{0,\lambda}$  es la distribución espectral de la irradiancia del sol a una masa de aire de 1.5 [97].

$$f_{0,\lambda} = \frac{I_{\lambda,i}}{\int_0^\infty I_{\lambda,i} d\lambda} \quad (3.8)$$

donde  $I_{\lambda,i}$  es la irradiancia solar espectral correspondiente a cierta longitud de onda  $\lambda$ .

Figura 3.8: Banda solar de  $B_\lambda$  para partículas de (A) 5 micras y (B) 10 micras de radio

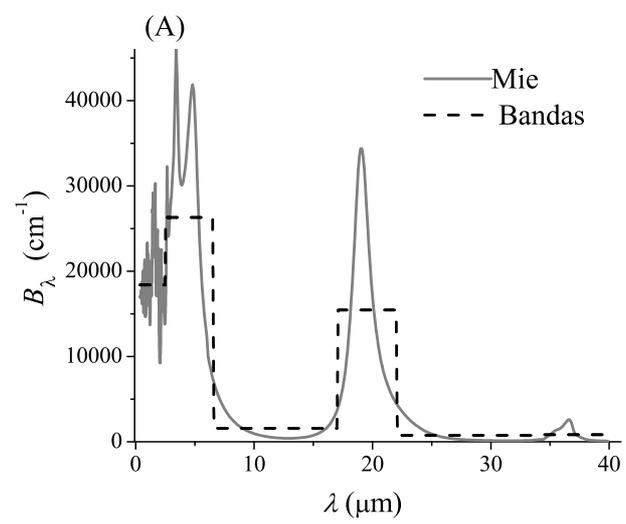
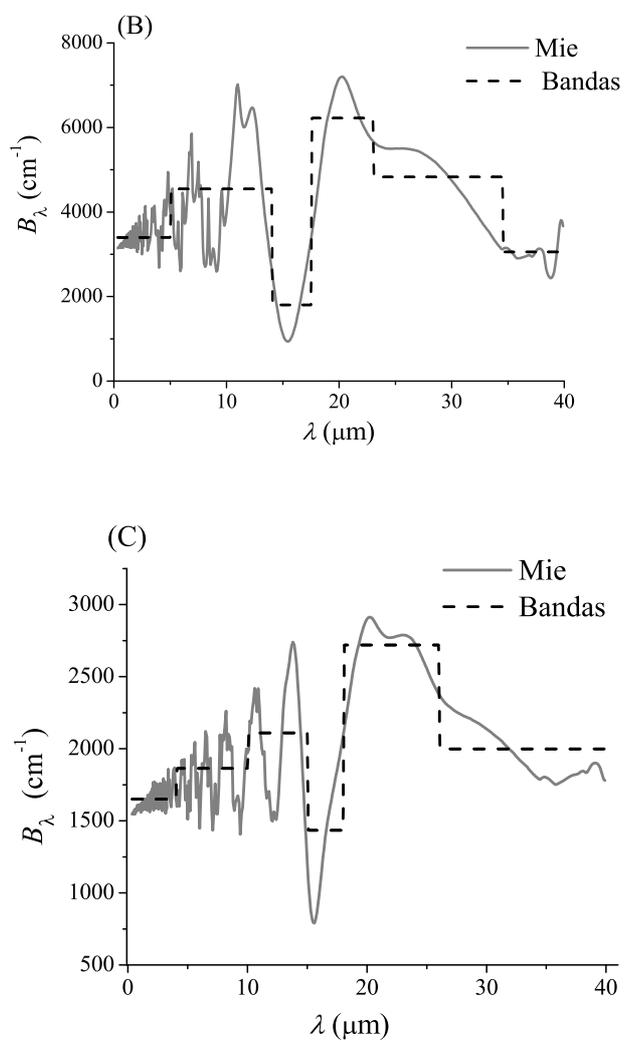


Figura 3.9: Bandas de  $B_\lambda$  para partículas de (A) 1 micra de radio

Figura 3.10: Bandas de  $B_\lambda$  para partículas de (B) 5 micras y (C) 10 micras de radio



---

## Capítulo 4

### Metodología

---

Una vez calculadas las propiedades ópticas de las partículas del  $\text{CeO}_2$ , en este capítulo se describen las características del reactor propuesto y, posteriormente, se explica el proceso de la simulación radiativa del reactor.

#### 4.1. Configuración modelada

El sistema modelado en este trabajo consiste en el reactor tipo cavidad y un concentrador solar. Un esquema de la configuración de ambos se aprecia en la figura 4.1, en donde se ve que el reactor se compone de una cavidad cilíndrica cerrada con tapas planas, de longitud  $L$  y radio  $r_c$ . En una de las tapas hay una abertura circular de radio  $r_{ap}$ , la cual es irradiada con radiación solar concentrada. La distribución y las características direccionales de la radiación solar concentrada que entra al reactor están determinadas por las simulaciones de trazados de rayos del concentrador solar [98]. Este último consiste en una parábola de revolución de  $35^\circ$  de ángulo de borde, 4 m de distancia focal y con un error de superficie<sup>1</sup> de 2.3 mrad. Además, se asume que la potencia colectada por el concentrador es de 30 kW.

---

<sup>1</sup>Un error de superficie se debe a las imperfecciones que tiene la superficie del concentrador, las cuales se originan por diversas causas, como por ejemplo: las rugosidades, las ondulaciones provocadas por esfuerzos mecánicos, etc. Un error de superficie grande provoca que la mancha solar esté más esparcida [99]

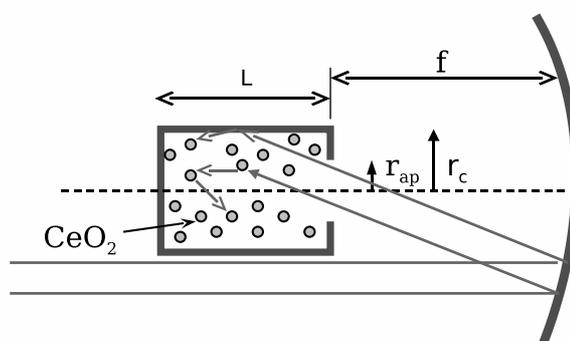


Figura 4.1: Esquema del sistema modelado

## 4.2. Simulación Monte Carlo de la cavidad

En la simulación se considera que la cavidad está perfectamente aislada y que sus paredes son superficies grises. Dentro del reactor hay una suspensión homogénea de partículas de  $CeO_2$  que está fluidizada con un gas inerte. Esta suspensión es modelada como un medio homogéneo no gris, no isotérmico, que absorbe, emite y esparce de manera anisotrópica. Se asume que el gas inerte no participa radiativamente.

La simulación que se llevo a cabo con el método Monte Carlo [76] se divide en tres etapas que son: (i) reflexión de la radiación por el concentrador, (ii) propagación y absorción de la radiación solar concentrada en el interior de la cavidad y por último, (iii) intercambio radiativo dentro de la cavidad.

### 4.2.1. Reflexión de la radiación por el concentrador

En esta parte se utilizó, como ya se había comentado anteriormente, el método de trazado de rayos Monte Carlo. Con este método un gran número de rayos son trazados desde su incidencia y reflexión en el concentrador, hasta su arribo al plano de la abertura del reactor, que está localizado en el foco. Como

resultado se obtiene un conjunto de coordenadas de los puntos de impacto de los rayos en el plano, así como los vectores unitarios de sus direcciones [98]. Esta información se usa como entrada para la segunda etapa de la simulación; también se usa para evaluar las distribuciones de intensidad y de flujo radiativo en el plano de entrada del reactor.

En este código Monte Carlo, el punto de incidencia de los rayos en la superficie del concentrador y el ángulo de reflexión son escogidos aleatoriamente. La probabilidad de distribución para los puntos de incidencia se asume uniforme sobre su sección transversal del concentrador, mientras que, la probabilidad para los diferentes ángulos reflejados es una distribución normal de Gauss en torno a la dirección de reflexión especular. Esta distribución simétrica azimutalmente se conoce como fuente efectiva [100] y proviene de la convolución de la función de error del concentrador con la distribución angular de brillantez del disco solar. La primera de las anteriormente mencionadas se origina por las imperfecciones de la superficie paraboloidal del reflector y se puede aproximar a una distribución normal de Gauss<sup>2</sup>. Por simplicidad, la distribución de brillantez solar también se toma como una distribución normal de Gauss. De acuerdo con lo anterior, los ángulos cenital y azimutal, los cuales dan la desviación respecto al rayo especularmente reflejado, están determinados por<sup>3</sup>:

$$\theta_g = \sqrt{-2\sigma_{sd}^2 \ln(1 - \mathfrak{R}_\theta)}, \quad \phi_g = 2\pi\mathfrak{R}_\phi \quad (4.1)$$

donde  $\mathfrak{R}_\theta$ ,  $\mathfrak{R}_\phi$  son números aleatorios y  $\sigma_{sd}^2 = \sigma_{sol}^2 + \sigma_{error}^2$  es la varianza de la fuente efectiva, que incorpora las varianzas de la distribución de brillantez solar y de la distribución de error [100].

#### 4.2.2. Propagación y absorción de la radiación solar en el interior de la cavidad

La segunda etapa consiste en la simulación de la propagación y absorción de la radiación solar concentrada dentro de la cavidad. Con el conjunto de coordenadas a la entrada y las direcciones generadas en la etapa anterior, los rayos que inciden en la abertura de la cavidad son propagados hacia el interior de la misma. Ahí se simula la reflexión en las paredes, la absorción y el esparcimiento por las partículas. Esto nos permite determinar cuántos de estos rayos solares

<sup>2</sup>Para muchos materiales reflectores Pettit [101] halló que el esparcimiento por reflexión de la radiación alrededor de la dirección especular puede ser representado por una distribución normal de Gauss[100]

<sup>3</sup>Para ver con más detalle cómo se obtienen estas expresiones ver el trabajo de Dehesa [98].

son absorbidos en cada sección del volumen, esto es, la distribución de potencia absorbida por unidad de volumen  $Q''_{\text{abs},s}$  [W/m<sup>3</sup>].

Una vez conocida la posición de entrada y la dirección de un rayo, la distancia que viaja ( $l$ ) en el medio participativo hasta un punto de colisión con una partícula está dada por una distribución de probabilidad exponencial, ec (2.30).

Si la longitud de camino (ec. 2.30) es mayor que la distancia a cualquiera de las paredes de la cavidad  $d_{\text{pa}}$  (esto es  $l > d_{\text{pa}}$ ), entonces, el rayo choca con la pared y es reflejado difusamente de acuerdo con otro número aleatorio (ecuación (2.21)). En el caso contrario, la colisión ocurre antes de alcanzar cualquiera de las paredes y es necesario decidir si el evento resultante de esta colisión es una absorción o un esparcimiento. Esta decisión se toma al comparar otro número aleatorio uniformemente distribuido ( $\mathfrak{R}_\omega$ ) con el albedo de esparcimiento de las partículas ( $\omega_\lambda$ ); esto es, si  $\mathfrak{R}_\omega > \omega_\lambda$  entonces hay absorción, para el caso contrario hay esparcimiento. En el caso de que se tenga absorción, se incrementa un contador de fotones absorbidos del elemento de volumen donde ocurre este evento y el fotón termina su historia. Por otro lado, si ocurre un esparcimiento, el ángulo de esparción es calculado con un número aleatorio ( $\mathfrak{R}_\theta$ ) distribuido de acuerdo con la función de fase de Henyey-Greenstein [73]:

$$\cos \theta = \frac{1}{2g} \left[ 1 + g^2 - \left( \frac{1 - g^2}{1 + g - 2g\mathfrak{R}_\theta} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

donde  $g$  es el parámetro de asimetría, que es el valor promedio del valor coseno del ángulo de esparcimiento.

El ángulo azimutal  $\phi$  del fotón esparcido es escogido aleatoriamente entre 0 y  $2\pi$  (primera expresión de la ec.(2.27)).

La función de Henyey-Greenstein (HG) (ec. 4.2) es una función de fase simplificada, la cual es conocida por representar las principales características del esparcimiento de Mie. Además, es mucho más rápido, computacionalmente hablando, generar números aleatorios con la función de fase HG que la de Mie. El parámetro de asimetría requerido por la función HG se obtiene de la función de fase de Mie, para cada longitud de onda y cada tamaño de partícula, con la finalidad de tener la correcta correspondencia.

Después de un evento de esparción, el procedimiento de propagación se repite hasta que el fotón es absorbido o se pierde por la abertura de la cavidad. Todo el proceso anteriormente descrito se repite para todos los fotones de la simulación. En la figura 4.2 se muestra un diagrama de flujo de todo el proceso anteriormente mencionado.

Posteriormente, una vez que todos los fotones solares que entran a la cavidad han sido propagados, inicia la emisión de fotones en el volumen como se describe

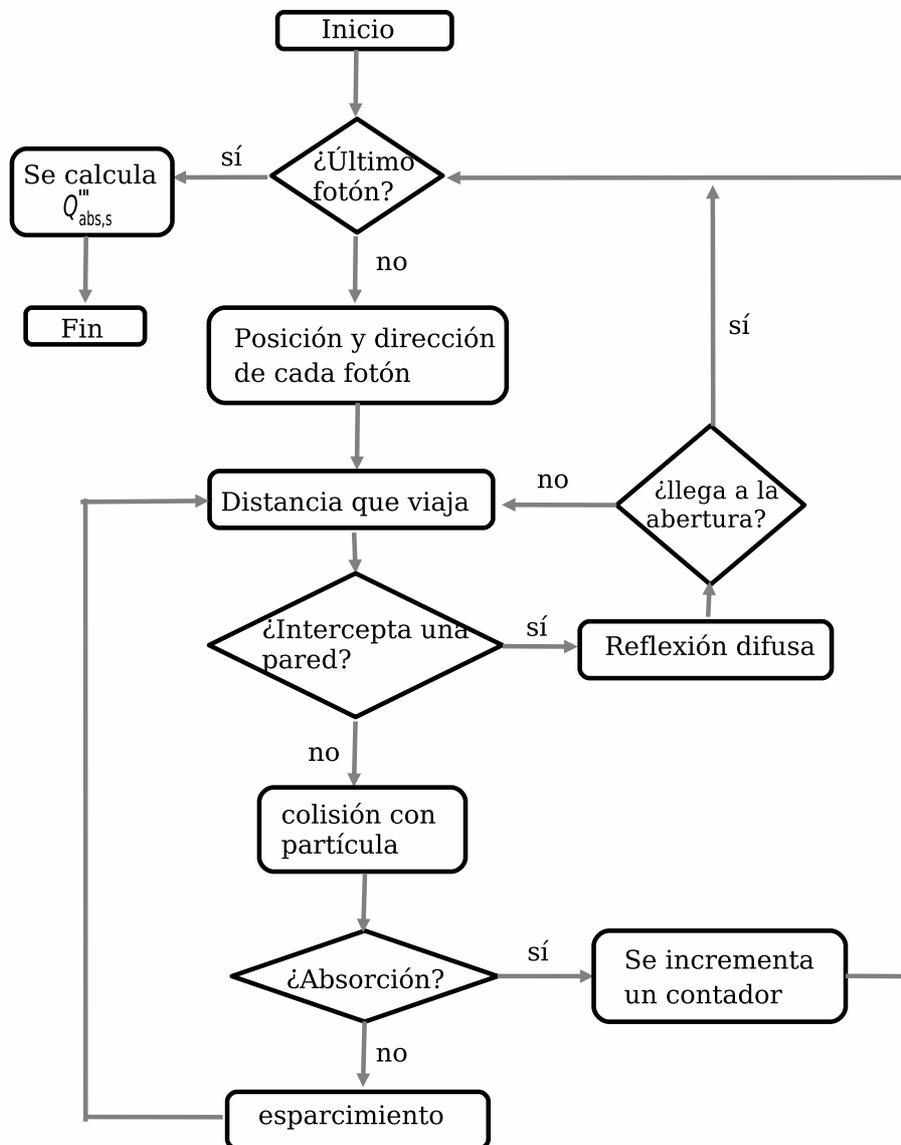


Figura 4.2: Diagrama de flujo de la propagación de la radiación solar en el interior de la cavidad

a continuación. Esta emisión se origina por las distintas temperaturas que tiene cada segmento de volumen.

### 4.2.3. Intercambio radiativo dentro de la cavidad

Una vez que se determina la cantidad de potencia solar concentrada que es absorbida en cada segmento de volumen ( $Q''_{abs,s}$ ), se inicia la tercera etapa que simula la transferencia de calor radiativa entre los elementos. Este intercambio surge de la diferencia en las temperaturas alcanzadas por cada elemento, las cuales son consecuencia de las distintas cantidades de radiación absorbida, ver ec. (1.17). Dado que estas temperaturas no son conocidas previamente, se debe de seguir un proceso iterativo para determinarlas. Dicho proceso se explica más adelante.

De la simulación Monte Carlo se obtiene, la distribución de potencia y temperatura dentro del reactor. En esta simulación, la cavidad es dividida en segmentos de igual volumen (se utilizó una malla de 120x120, ver apéndice C y 10 millones de fotones, ver apéndice D), cada uno de los cuales se asume isotérmico. También se supone que la transferencia de calor radiativa es el principal modo de transporte de energía y que no se está llevando a cabo ninguna reacción química (ver apéndice A).

Para asegurar que no haya acumulación de energía en el equilibrio radiativo, la energía absorbida en cada segmento de volumen es emitida nuevamente. Sin embargo, la emisión de energía no ocurre a la misma longitud de onda que la absorción. Para determinar la longitud de onda de cada uno de los fotones emitidos se utiliza la ecuación (4.3) (ver la sección 4.3). Se considera que la emisión es isotrópica con ángulos determinados por números aleatorios (ec. (2.27)).

Una vez que se determina la longitud de onda y la dirección del nuevo fotón emitido, este fotón es propagado como se describe en la sección anterior hasta su absorción o salida de la cavidad. Este procedimiento se repite para cada elemento de volumen y para un gran número de fotones, que se determina por la cantidad de energía que fue absorbida en cada elemento. Una vez emitidos todos los fotones para cada segmento de volumen se obtiene la cantidad  $Q'''_{em}$  y se puede determinar una temperatura para cada elemento de volumen con la ecuación (1.17) (ver figura 4.3).

El equilibrio radiativo (ec.(1.17)) depende de las temperaturas locales. Para estimar estas temperaturas se empleó un proceso iterativo que consistió en lo siguiente: primeramente, la energía solar concentrada es absorbida en el interior de la cavidad de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 4.2.2. Con esta cantidad y con la ecuación (1.17) se obtiene una primera estimación para



la temperatura ( $T_1$  en la figura 4.4). Para asegurar el equilibrio radiativo cada elemento de volumen emite toda su energía absorbida (se emite  $Q''_{\text{abs,s}}$ ). Esta radiación infrarroja emitida es propagada y se vuelve a determinar una nueva cantidad de radiación absorbida ( $Q'''_{\text{em}}$ ). A esta cantidad se le suma la cantidad absorbida que proviene directamente de la radiación solar concentrada que entra a la cavidad, para obtener una nueva cantidad de radiación absorbida ( $Q'''_{\text{abs}}$ ); esto es  $Q'''_{\text{abs}} = Q'''_{\text{abs,s}} + Q'''_{\text{em}}$ . Con este nuevo valor de energía absorbida, se calcula con la ec. (1.17) una nueva temperatura ( $T_n$ ). Otra vez, la energía contenida en cada segmento de volumen es emitida, y así, sucesivamente, se modifica la distribución de temperaturas en cada paso. Este proceso continua hasta que se alcanza un estado de régimen estable. El criterio de convergencia utilizado se basó en que la diferencia entre las temperaturas locales entre dos iteraciones no sea superior al 0.01 % en el promedio. En la figura 4.4 se muestra un diagrama de este proceso iterativo.

### 4.3. Propiedades espectrales del medio

Como ya se había mencionado anteriormente en el capítulo 3, se usó el modelo de bandas para simplificar los cálculos radiativos del medio no gris. Con el fin de reducir el tiempo computacional, se decidió usar 1 banda para la parte solar y 6 bandas para la emisión IR. Para probar la precisión de la aproximación se ejecutaron unas pocas simulaciones con 12 bandas y se encontró que, la diferencia de temperaturas entre ambas simulaciones (6 y 12 bandas) no fue mayor al 3 %.

Para el medio que emite, la probabilidad de emisión de un rayo en cada una de las bandas está determinada por:

$$P[\lambda_i - \lambda_{i+1}] = \frac{\kappa_i F_{\lambda_i T - \lambda_{(i+1)T}}}{\kappa_p(T)} \quad (4.3)$$

donde  $\kappa_{p,i}$  representa el coeficiente de absorción promedio en la  $i$ -ésima banda (ver sección 3.6),  $\kappa_p(T)$  es el coeficiente de absorción promedio (ec.(4.7)) y  $F_{\lambda_i T - \lambda_{(i+1)T}}$  es la función fraccional de potencia emisiva de cuerpo negro contenida el intervalo de banda  $[i - (i + 1)]$  a la temperatura  $T$  (ec.(4.4)). Esta función se encuentra tabulada en varios libros de radiación térmica [73, 74, 99].

$$F_{\lambda T} = \frac{\int_0^\lambda E_{b\lambda} d\lambda}{E_b(T)} \quad (4.4)$$

donde  $E_{b\lambda}$  es la potencia emisiva espectral de cuerpo negro y  $E_b$  es la potencia emisiva total de cuerpo negro.

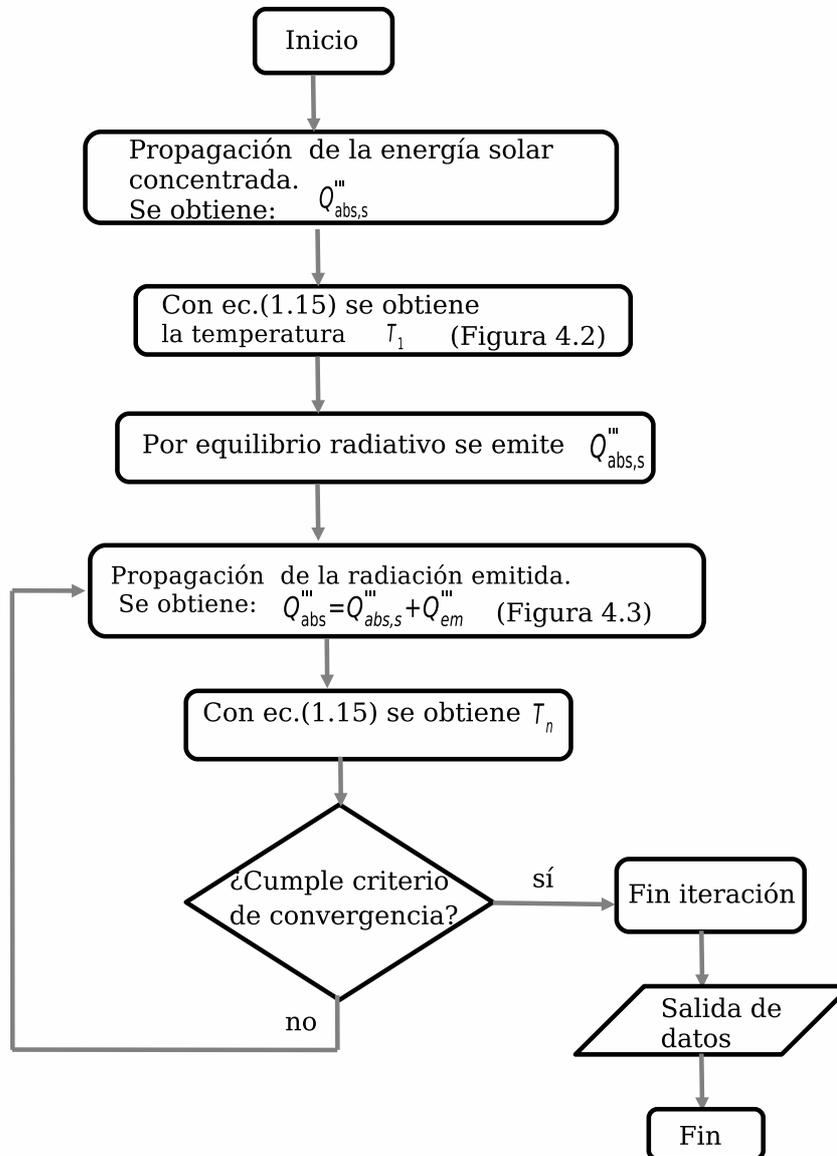


Figura 4.4: Diagrama de flujo del proceso iterativo

Para poder llevar a cabo las simulaciones con mayor rapidez, la función tabulada  $F_{\lambda T}$  se aproximó mediante un polinomio del tipo:

$$F_{\lambda T} = a + b_1 \lambda T + b_2 (\lambda T)^2 + b_3 (\lambda T)^3 + b_4 (\lambda T)^4 + b_5 (\lambda T)^5 + b_6 (\lambda T)^6 \quad (4.5)$$

donde  $a = -0.4199 \pm 0.0269$ ,  $b_1 = 3.2\text{E-}4 \pm 1.58\text{E-}05$ ,  $b_2 = -2.95\text{E-}08 \pm 2.99\text{E-}09$ ,  $b_3 = 1.34\text{E-}12 \pm 2.47\text{E-}13$ ,  $b_4 = -3.22\text{E-}17 \pm 9.72\text{E-}18$ ,  $b_5 = 3.86\text{E-}22 \pm 1.00\text{E-}20$ ,  $b_6 = -1.83\text{E-}27 \pm 1.00\text{E-}20$ .

La potencia emisiva espectral se define como la potencia emitida desde una superficie en todas las direcciones, por longitud de onda y por unidad de área. La potencia emisiva total de cuerpo negro es la potencia emitida en todas las longitudes de onda y está determinada por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$E_b(T) = \int_0^{\infty} E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda = n_m^2 \sigma_{\text{EB}} T^4 \quad (4.6)$$

donde  $\sigma_{\text{EB}}$  es la constante de Stefan-Boltzmann y  $n_m$  es el índice de refracción del medio. En este trabajo este último se asume constante y con valor de 1.

El coeficiente de absorción promedio se obtiene a partir de la distribución de Planck con la siguiente expresión [73]:

$$\kappa_p(T) = \frac{\int_0^{\infty} \kappa_{\lambda} E_{b\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda} \quad (4.7)$$

La propagación de los fotones emitidos en cada banda se lleva a cabo utilizando los coeficientes de extinción, absorción y esparcimiento correspondientes a dicha banda.

---

## Capítulo 5

### Resultados y Discusión

---

#### 5.1. Resultados de la simulación Monte Carlo de trazado de rayos

Los parámetros de entrada para la simulación Monte Carlo de trazado de rayos fueron las características del concentrador solar, que son las siguientes: paraboloide de revolución con distancia focal de 4m, ángulo de borde de  $35^\circ$  y error de superficie de 2.3mrad. De esta simulación se obtiene la distribución de flujo y las características direccionales de la radiación solar concentrada en la abertura.

En la figura 5.1 se muestra la distribución de flujo solar concentrado en el plano de la entrada de la cavidad. En ella se puede observar que el flujo tiene una típica forma de campana y que alcanza un pico alrededor de  $1.1\text{kW}/\text{cm}^2$ . En estas simulaciones para la distribución de flujo la desviación relativa promedio fue del 2.94%.

Para analizar las características direccionales del flujo de radiación solar en la región focal se utilizaron 6 posiciones radiales, que fueron de 1 a 6cm con intervalos de 1cm ( $R_1=1\text{cm}$ ,  $R_2=2\text{cm}$ ,  $R_3=3\text{cm}$ ,  $R_4=4\text{cm}$ ,  $R_5=5\text{cm}$  y  $R_6=6\text{cm}$ ), ver figura 5.2. Para cada posición se calculó la intensidad solar ( $\text{Wcm}^{-2}\text{sr}$ ) como una función del ángulo cenital. Los resultados de este análisis se muestran en la figuras 5.3 y 5.4.

En la figura 5.3 se muestra la intensidad máxima para cada una de las diferentes posiciones radiales. En ella vemos que los resultados siguen una curva similar a la distribución de flujo de la figura 5.1. En la figura 5.4, las curvas para cada posición se normalizaron respecto a estas intensidades máximas para facilitar la comparación. En ella se puede apreciar que la intensidad se incrementa con el ángulo cenital para todas las posiciones radiales y, posteriormente, para

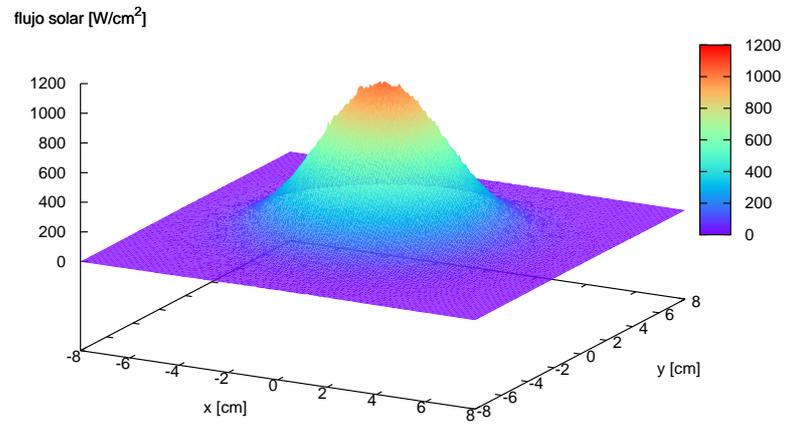


Figura 5.1: Distribución del flujo solar concentrado en el plano de la entrada del reactor.

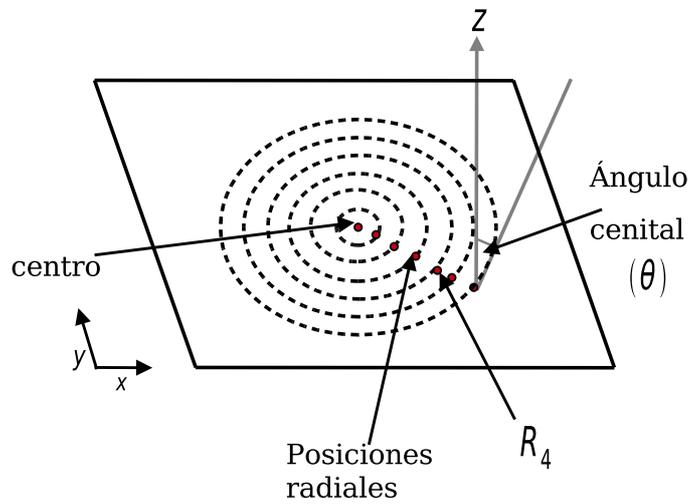


Figura 5.2: Posiciones radiales en el plano receptor.

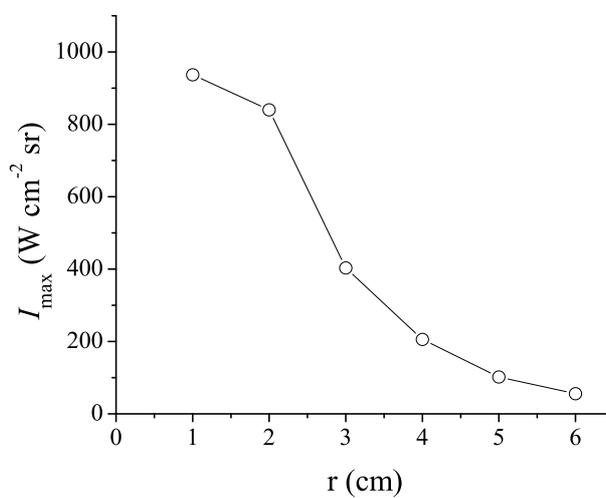


Figura 5.3: Intensidad solar máxima para cada una de las 6 diferentes posiciones radiales en el plano receptor.

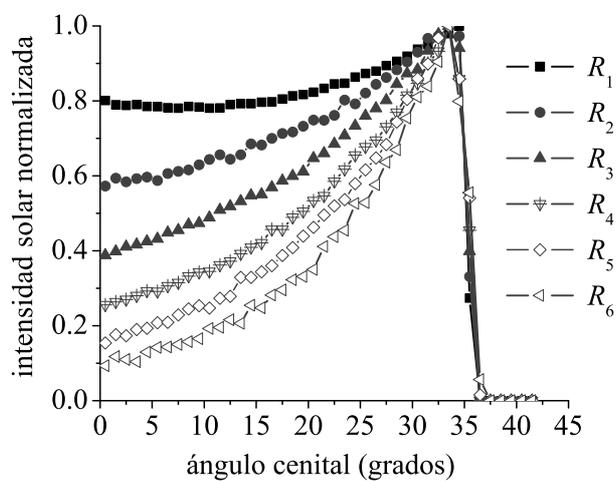


Figura 5.4: Intensidad solar normalizada como una función del ángulo cenital, para 6 diferentes posiciones radiales en el plano receptor.

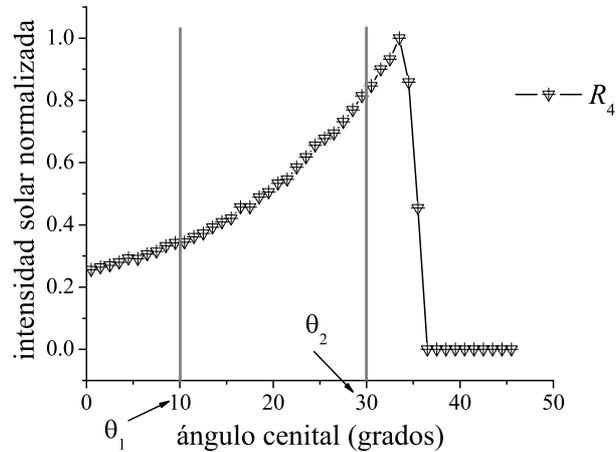


Figura 5.5: Intensidad solar normalizada como una función del ángulo cenital, para la posición radial  $R_4$ .

un valor del ángulo cenital igual al ángulo de borde del concentrador, comienza a decrecer rápidamente. También se observa que las intensidades máximas ocurren a ángulos cenitales grandes, por ejemplo  $\theta_2 = 30^\circ$  de la figura 5.5 tiene una intensidad relativa de 0.83 comparada con  $\theta_1$ , que tiene una intensidad relativa de 0.35. Esto se debe a que la radiación que llega al receptor con ángulos grandes proviene de la parte más externa del concentrador ( $\theta_2$  de la figura 5.6). Esta sección del concentrador proyecta la mayor área hacia el sol y, por consiguiente, refleja más radiación hacia el plano de la abertura (ver área proyectada 2 de la figura 5.6). Por el contrario, a ángulos cenitales pequeños, las intensidades son más pequeñas debido a que la radiación proviene de las partes centrales del concentrador. La radiación que llega con estos ángulos proviene de las partes centrales del concentrador, las cuales proyectan un área menor hacia el sol y, por lo tanto, reflejan menos radiación hacia el plano de abertura ( $\theta_1$  de la figura 5.6).

Por otro lado, en la figura 5.4 se puede apreciar que la distribución de intensidad es mucho más uniforme cerca del centro del plano receptor (por ejemplo  $R_1$ ). Esto ocurre porque los rayos interceptados en esta posición proceden de todo el concentrador (cono reflejado 1 y cono reflejado 2 de la figura 5.7). Sin embargo, a medida que se incrementa la posición radial (por ejemplo  $R_5$ ) esta distribución es menos uniforme. Esto se debe a que los rayos interceptados en

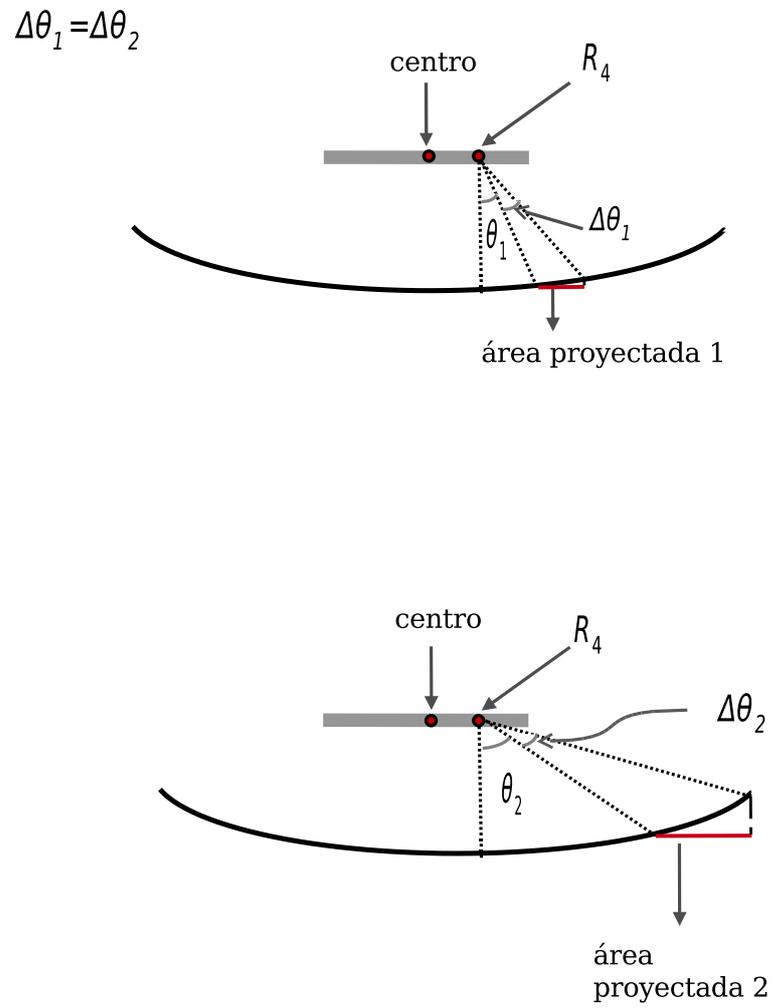


Figura 5.6: Áreas proyectadas a distintos ángulos.

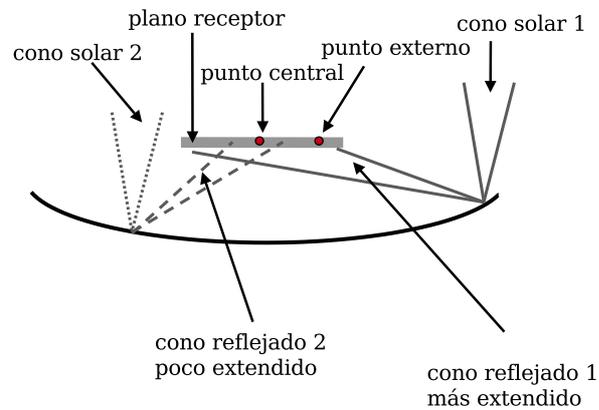


Figura 5.7: Conos solares reflejados en distintas zonas del concentrador

esta posición provienen principalmente de las partes externas del concentrador (cono reflejado 1 de la figura 5.7); esto es, rayos que viajan distancias mayores y, por lo tanto, tienen conos reflejados más extendidos.

Resultados similares a los presentados en la figura 5.4 han sido reportados por Shuai y colaboradores [72]. Estos últimos también encontraron que las posiciones radiales más externas son las que tienen una mayor contribución de la radiación que llega a ángulos mayores (p.e. 40 grados). Sin embargo, sus resultados difieren de los resultados presentados aquí y la principal diferencia se encuentra en la forma de las distribuciones. La curvatura de las gráficas obtenidas en este trabajo siempre son cóncavas (positivas en la segunda derivada) antes del ángulo de borde, mientras que las de ellos algunas veces son cóncavas y otras veces son convexas. También encontraron que la contribución de radiación a ángulos de incidencia de cero, para todas las posiciones radiales es cero. Los autores se refieren a la cantidad que reportan como: la distribución direccional del flujo focal, sin dar una definición matemática precisa [72]. Por esta razón es difícil saber si el significado físico es el mismo.

En este trabajo la cantidad presentada es la intensidad radiativa, la cual por definición está dada por unidad de ángulo sólido, mientras que la cantidad presentada por Shuai y colaboradores [72] parece ser una distribución del porcentaje de rayos impactados que está en función de los ángulos y, por lo tanto, no se encuentra normalizado por unidad de ángulo sólido.

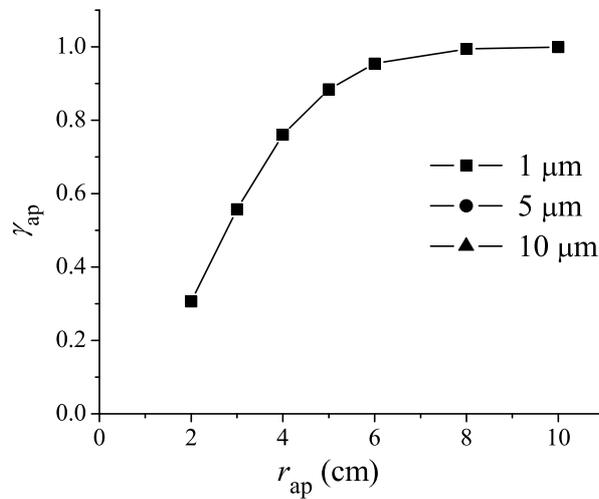


Figura 5.8: Factor de intercepción para diferentes radios de abertura

### 5.1.1. Factor de intercepción

En la gráfica 5.8 se muestra el factor de intercepción  $\gamma_{ap}$  calculado para distintos radios de abertura de la cavidad. Este factor es la fracción de potencia que entra a la cavidad, con respecto a la potencia total incidente en el plano receptor (30 kW). En esta gráfica se observa que el factor de intercepción incrementa con el radio de la abertura y a continuación, comienza a saturarse cuando prácticamente toda la radiación es capturada por la cavidad. En estos cálculos los resultados obtenidos tienen un porcentaje de desviación relativa menor al 0.2% respecto al promedio.

## 5.2. Resultados de la simulación Monte Carlo del medio participativo

En la simulación Monte Carlo del medio participativo, los parámetros de entrada fueron: 1) los vectores de posición y dirección para cada uno de los fotones entrantes, proporcionados por el trazado de rayos del concentrador solar y 2) las propiedades radiativas de las partículas de  $\text{CeO}_2$  (coeficientes de absorción, esparcimiento, extinción y albedo de esparcimiento) con radios de 1, 5 y  $10\mu\text{m}$ .

En el modelo se varió, para cada tamaño de partícula, el radio de abertura

de la cavidad y la profundidad óptica (ec. (5.1)). La profundidad óptica es una cantidad adimensional definida como el producto de la longitud de la cavidad ( $L$ ) y el coeficiente de extinción promedio de las partículas  $\beta_p$  (ec.(3.4)).

$$\tau_{\text{opt}} = \beta_p L = f_v B_p L \quad (5.1)$$

donde  $B_p$  es el coeficiente volumétrico de extinción promediado sobre todo el espectro (ec. (3.5)).

La profundidad óptica proporciona el promedio del número de partículas que un fotón encontraría en una trayectoria recta que va de la entrada al fondo de la cavidad.

El radio de abertura varió de 2 a 10cm para una cavidad de 10cm de radio interno y 2 alturas distintas: 20 y 40cm. La profundidad óptica fue cambiando por medio de la fracción volumétrica de partículas, ya que el coeficiente  $B_{av}$  es proporcional a la concentración de las mismas.

En la figura 5.9 se presentan dos cantidades diferentes, para los tres tamaños de partículas; la primera cantidad es la absortancia aparente de la abertura  $\alpha_{ap}$ , la cual es la fracción de potencia que es absorbida por el medio, respecto a la que logra entrar a la cavidad.

La segunda cantidad es la eficiencia óptica de la cavidad llena de partículas  $\eta_{\text{opt}}$ , que es la fracción de potencia absorbida por las partículas con respecto a la potencia total concentrada. Para los casos presentados en esta gráfica, la cavidad tiene una longitud de 20cm y la concentración de partículas se estableció de tal manera que permitiera garantizar una profundidad óptica igual a la unidad.

En la primera gráfica de esta figura se observa que la absortancia aparente de la abertura disminuye a medida que el radio de abertura se incrementa. Por otro lado, la eficiencia óptica (segunda gráfica de la figura 5.9) primero incrementa y posteriormente, alcanza un máximo y comienza a decrecer. Estos comportamientos de ambas gráficas ocurren debido que la cavidad está llena con un medio que esparce mucha radiación y, por lo tanto, a medida que el radio incrementa y una mayor cantidad de radiación entra, también se pierde más radiación por la abertura, debido a los efectos del esparcimiento hacia atrás por las partículas. Así que, en términos de asegurar la absorción de la radiación, un radio alrededor de 5-6cm es el mejor para los tres tamaños de partículas estudiados.

Asimismo se puede observar que cuando incrementa el radio de la partícula, el valor de las fracciones aumenta variando muy poco entre las partículas de 5 y 10 micras. El incremento en las fracciones ocurre porque el esparcimiento de las partículas más pequeñas tiende a ser más isotrópico que la de las partículas más grandes, las cuales esparcen principalmente hacia adelante. El esparcimiento

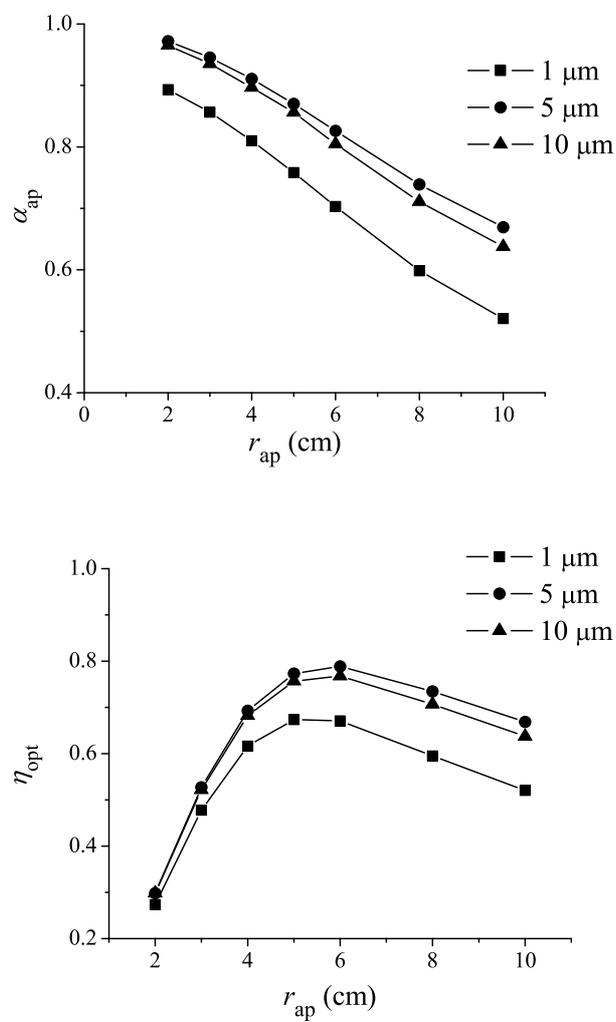


Figura 5.9: Absortancia aparente de la abertura ( $\alpha_{ap}$ ) y eficiencia óptica ( $\eta_{opt}$ ) del sistema cavidad/partículas para diferentes radios de abertura y para partículas de  $1\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  y  $10\mu\text{m}$ .

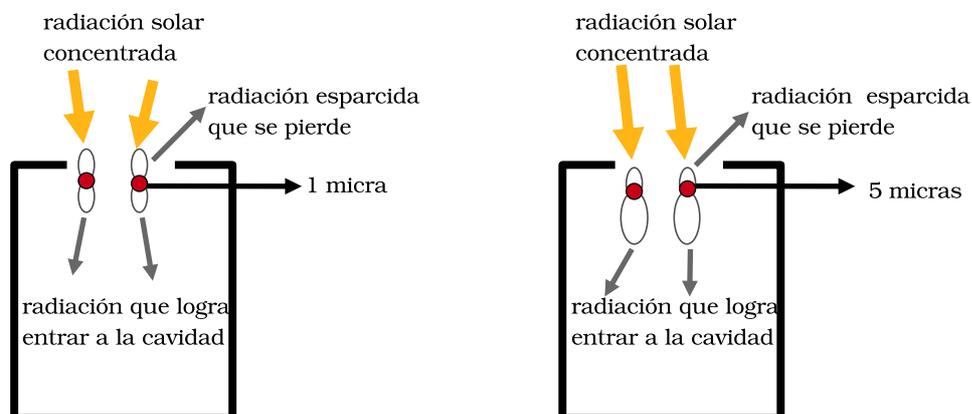


Figura 5.10: Efecto de la dirección de esparcimiento en dos cavidades que contienen partículas de 1 y 5 micras

isotrópico provoca que aproximadamente la mitad de la radiación se pierda por la abertura, mientras que el esparcimiento hacia adelante causa que la mayoría de la radiación esparcida se quede en la cavidad y una fracción muy pequeña se pierda por la abertura (ver figura 5.10). Por esta razón es que se pierde mucho más radiación por la abertura cuando la cavidad está llena con partículas pequeñas. Estos resultados obtenidos tienen desviaciones relativas menores al 0.64 % respecto al promedio.

Cabe mencionar que es la primera vez que se hacen este tipo de cálculos para evaluar el radio óptimo de la abertura, tomando en cuenta las propiedades ópticas del material que se encuentra en el interior de la cavidad.

### 5.2.1. Temperatura

Una vez determinada la absorbancia aparente de la abertura y la eficiencia óptica, se procedió a calcular la temperatura promedio ( $T_p$ ) en el interior de la cavidad. Este cálculo se realizó para cada uno de los tres tamaños de partículas y para distintos radios de abertura. En el análisis se consideró una cavidad de 20cm de largo y un espesor óptico de 1.

Los resultados de este estudio se muestran en la figura 5.11, en donde se observa que a medida que se incrementa el tamaño de las partículas, la tem-

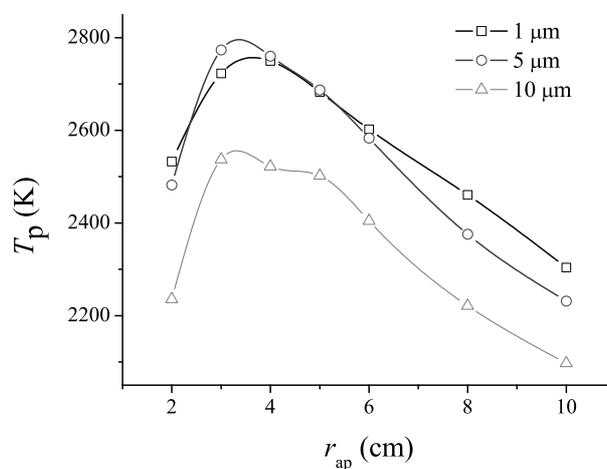


Figura 5.11: Temperatura promedio para diferentes radios de abertura y para los tres tamaños de partículas

peratura promedio en el interior de la cavidad disminuye. Asimismo, se observa que la temperatura promedio máxima corresponde a las partículas de 5 micras y a un radio de abertura pequeño. Estos dos comportamientos son difíciles de explicar, ya que en esta temperatura también se contemplan los efectos de la emisión de las partículas. Esta emisión afecta en la distribución de temperaturas, sin embargo en este trabajo de tesis no se hizo un análisis detallado de sus efectos. En estas simulaciones, la desviación relativa fue menor que 0.002 %.

En vista de los resultados anteriores, se decidió utilizar para las siguientes simulaciones a las partículas de 5  $\mu\text{m}$  de radio, ya que éstas presentan una buena eficiencia óptica y una temperatura promedio aceptable. Para este tamaño de partículas se calculó la distribución de temperaturas y la temperatura promedio en el interior de la cavidad. Este análisis se llevó a cabo para diferentes radios de abertura, distintos espesores ópticos y dos longitudes de la cavidad: 20 y 40 cm. Los resultados de estas simulaciones se muestran en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14. Dichos resultados tienen desviaciones relativas menores al 0.01 %.

En la figura 5.12 se muestran dos ejemplos de la distribución de temperaturas dentro de una cavidad corta (20 cm de largo) y una cavidad larga (40 cm de largo). En estas gráficas el máximo de temperatura ( $T \approx 3000$  K) se encuentra a profundidades pequeñas, cerca de la parte central de la entrada de la cavidad. Esto se debe a que el foco del concentrador se localiza en el centro de la abertura

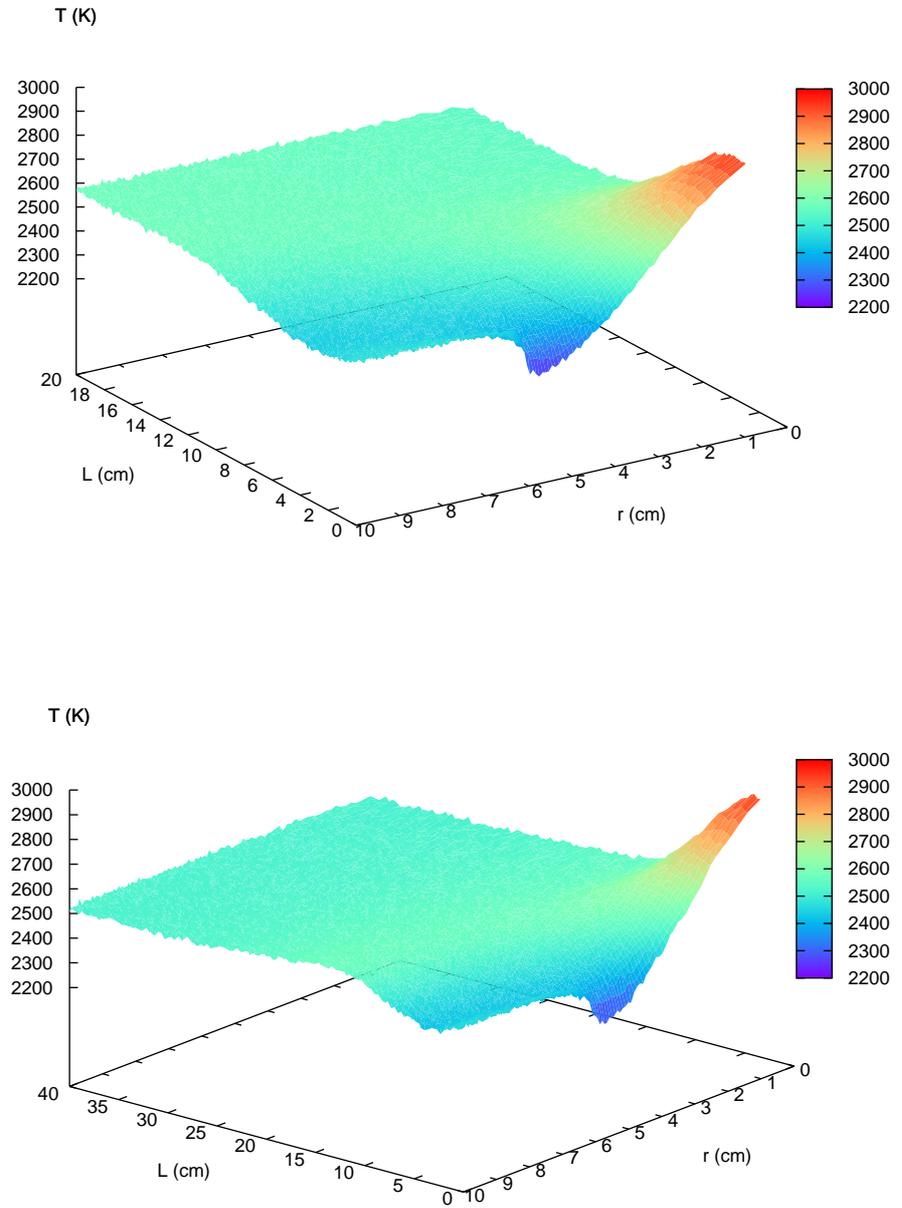


Figura 5.12: Distribución de temperatura dentro de una cavidad de 10cm de radio, 20 y 40cm de longitud. Ambas con un radio de abertura de 6cm, partículas de  $5\mu\text{m}$  y una profundidad óptica de 1

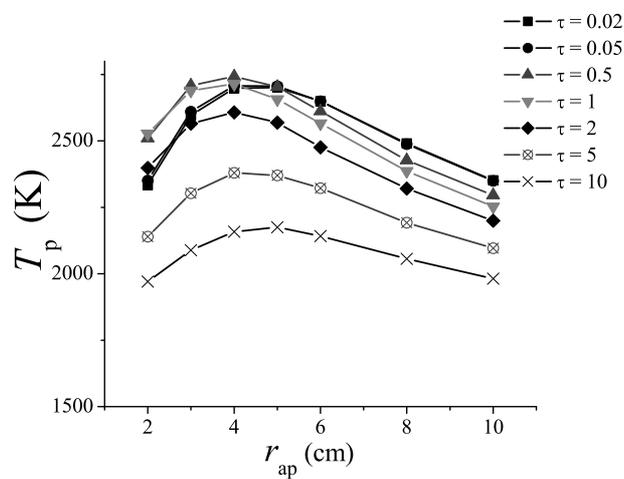


Figura 5.13: Temperatura promedio para distintos radios de abertura y para varios espesores ópticos. La cavidad tiene 10cm de radio y 40cm de longitud y contiene con partículas de  $5\mu\text{m}$

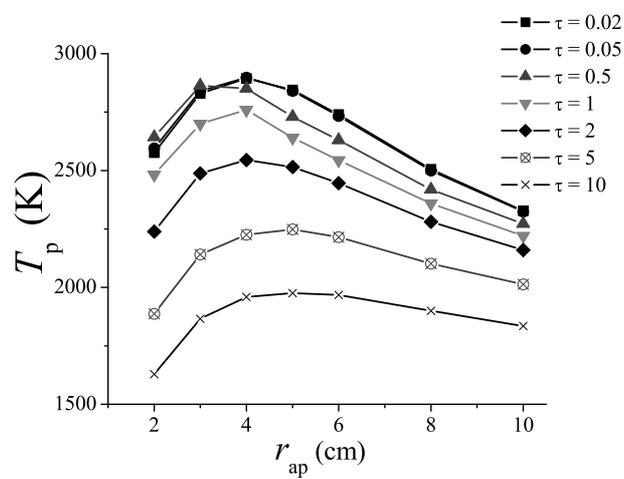


Figura 5.14: Temperatura promedio para distintos radios de abertura y para varios espesores ópticos. La cavidad tiene 10cm de radio y 20cm de longitud y contiene partículas de  $5\mu\text{m}$

de la cavidad y, por consiguiente, la máxima potencia volumétrica absorbida ocurre allí. Desde ese punto hacia el interior de la cavidad, los fotones que no son absorbidos inmediatamente comienzan a abrirse en abanico debido a sus trayectorias a la entrada y a la esparsión. En estas mismas gráficas también se aprecia que la distribución de temperaturas es casi homogénea ( $T \approx 2600$  K para la cavidad de 20cm de largo y  $T \approx 2500$  para la cavidad de 40cm de largo) desde el centro a la parte trasera de la cavidad. Esta distribución de temperaturas se debe a la gran cantidad de esparsamiento causada por las partículas y a la reflexión en las paredes, las cuales ayudan a distribuir de una manera más homogénea la radiación que entra a la cavidad.

En las figuras 5.13 y 5.14 se muestran las temperaturas promedio obtenidas para una cavidad larga (20cm de diámetro y 40cm de longitud) y, para una cavidad corta (20cm de diámetro, y 20cm de longitud). Estas temperaturas se calcularon para varios radios de abertura y para distintos espesores ópticos.

En la figura 5.9 se observó que un radio de abertura de alrededor de 5-6cm es el mejor desde el punto de vista de maximizar la absorción de radiación por los tres tamaños de partículas. Cuando se toma en cuenta la temperatura promedio surge una situación diferente, como se muestra en las figuras 5.13 y 5.14. En ellas se ve que el radio de abertura óptimo es, desde el punto de vista de la temperatura, de alrededor de 4cm. Este radio no da la mayor absorción de radiación solar que entra a la cavidad, pero sí reduce las pérdidas radiativas por emisión. Para todos los espesores ópticos el máximo está alrededor del mismo valor, por lo tanto, se puede decir que el radio de abertura óptimo es independiente de la concentración de partículas.

Es interesante comparar los resultados anteriores con el radio de abertura óptimo calculado mediante el análisis teórico de Steinfeld y Schubnell [102]. En su trabajo se determinó el radio de abertura que maximiza la eficiencia térmica para una cavidad vacía (sin partículas) que se comporta, aproximadamente, como un cuerpo negro y cuya abertura está iluminada por una distribución de flujo normal de Gauss, como en el presente caso (figura 5.1). Según su análisis (ver apéndice E), en nuestro caso el radio de abertura óptimo tendría que ser de 6.3cm, el cual, aproximadamente, coincide con el radio que optimiza la eficiencia óptica (figura 5.9). Sin embargo, para maximizar la temperatura se requiere un radio de abertura menor, el cual no es ideal para la eficiencia.

Asimismo, se puede observar en las figuras 5.13 y 5.14 que la temperatura promedio se incrementa cuando el espesor óptico decrece. El máximo de estas curvas, para las dos cavidades analizadas, se encuentra aproximadamente en una profundidad óptica de 0.5 (ver figura 5.15). Para el radio de abertura más pequeño y para un espesor óptico abajo de 0.5, la temperatura promedio comienza a disminuir.

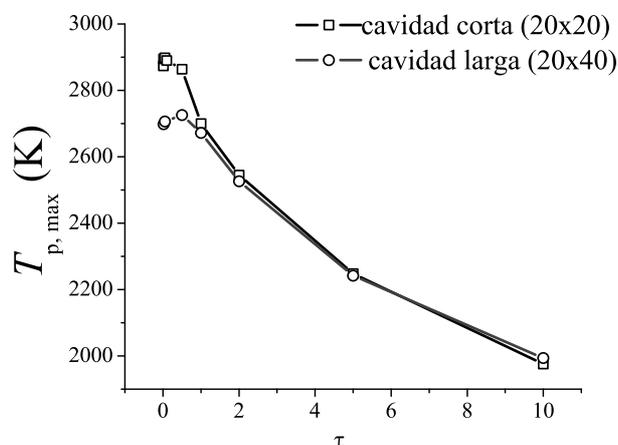


Figura 5.15: Temperatura promedio máxima del radio óptimo para distintos espesores ópticos y para dos cavidades (La cavidad larga tiene 40cm de longitud y la cavidad corta 20cm de longitud). Ambas contienen partículas de  $5 \mu\text{m}$

Lo anterior tiene sentido si se interpreta desde el punto de vista de pérdidas radiativas: una profundidad óptica grande significa que la mayor interacción de los fotones que entran a la cavidad ocurre cerca de la entrada y, por lo tanto, la radiación que es esparcida hacia atrás tiene más probabilidad de salir por la abertura. Adicionalmente, las regiones más calientes están cerca de la entrada y una mayor porción de la radiación emitida se pierde.

Por el otro lado, cuando los espesores ópticos son pequeños hay muy pocas partículas y la radiación que entra a la cavidad no se absorbe rápidamente, pero en este caso hay menos pérdidas por emisión y por el esparcimiento hacia atrás. Aquí el máximo se desplaza hacia radios de abertura mayores. Finalmente, si la profundidad óptica es demasiado pequeña, las pérdidas debidas a la radiación que se refleja en el fondo de la cavidad sin que jamás haya interactuado con las partículas puede ser significativa. Todo lo anteriormente mencionado ocurre porque estamos considerando partículas poco absorbedoras y que esparcen mucho.

La profundidad óptica de 0.5, que da las temperaturas máximas de las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, corresponde a una fracción de volumen de partículas muy pequeña:  $3.5 \times 10^{-6}$  para la cavidad larga (40cm de longitud) y  $7 \times 10^{-6}$  para la cavidad corta (20cm de longitud). Esto significa que incluso cuando

se opera con concentraciones mucho mayores de  $\text{CeO}_2$ , sólo una fracción muy pequeña necesita estar en un estado fluidizado con el fin de alcanzar temperaturas de operación. Una fracción fluidizada demasiado alta puede resultar en temperaturas muy bajas.

En un principio las fracciones de volumen arriba citadas pueden parecer muy bajas, pero se debe tener en cuenta que las partículas pequeñas tienen una capacidad de extinción de radiación por unidad de peso mucho mayor que las partículas grandes y, principalmente, porque éstas presentan a la radiación un área mucho mayor, por unidad de masa [91]. Por otro lado, otra ventaja de las partículas pequeñas es que producen áreas de superficie mayores para la transferencia de masa. Al incrementar la transferencia de masa se incrementa la velocidad de la reacción y como consecuencia, el tiempo de residencia de las partículas disminuye. Todo lo anterior tendería a hacer que el reactor solar fuese más eficiente [42].

---

## Capítulo 6

### Conclusiones

---

El objetivo de este trabajo consistió en esclarecer los fenómenos radiativos que ocurren en un reactor solar termoquímico pensado para llevar a cabo la reducción térmica del óxido de cerio<sup>1</sup>. Para realizar la simulación se utilizó el método Monte Carlo. El sistema modelado consistió en un concentrador solar y un reactor tipo cavidad. El concentrador modelado fue un paraboloide de revolución de 30 kW de ángulo de borde de  $35^\circ$ , distancia focal de 4 m y error de superficie de 2.3 mrad. El reactor se compone de una cavidad cilíndrica cerrada con tapas planas. En una de las tapas hay una abertura circular, la cual es irradiada con radiación solar concentrada.

En la simulación se consideró que la cavidad contiene una suspensión homogénea de partículas de  $\text{CeO}_2$ . Esta suspensión se modeló como un medio no isotérmico, no gris, que emite, absorbe y esparce de manera anisotrópica. Asimismo, se consideraron las características direccionales y de distribución de potencia de la radiación solar que entra a la cavidad. Éstas se obtuvieron de un trazado de rayos Monte Carlo elaborado para el concentrador solar. El trazado de rayos toma en cuenta el error de superficie del concentrador y la forma solar, que en este caso fue un sol que tiene una distribución normal de Gauss.

Se obtuvieron las propiedades ópticas de 3 suspensiones distintas de partículas de óxido de cerio: la primera suspensión contiene partículas de  $1 \mu\text{m}$ , la segunda partículas de  $5 \mu\text{m}$  y la tercera partículas de  $10 \mu\text{m}$ . Estas propiedades se calcularon con la teoría de esparcimiento de Mie. En este estudio se encontró que este material tiene una absorción solar muy baja, es decir, un

---

<sup>1</sup>El ciclo del óxido de cerio resuelve uno de los grandes inconvenientes que tiene el ciclo del óxido de cinc, ya que el óxido reducido del primer reactivo, no se recombina tan fácilmente con el oxígeno. Esta dificultad permite ahorrar energía en la producción de hidrógeno.

albedo de esparcimiento de entre 0.65 (partículas pequeñas) y 0.76 (partículas grandes).

En las simulaciones del trazado de rayos Monte Carlo se analizaron las características direccionales de la radiación solar en la región focal. En este estudio se encontró que las intensidades máximas ocurren a ángulos cenitales grandes, debido a que, la radiación en esos ángulos proviene de las partes externas del concentrador, y estas secciones, reflejan más radiación hacia el plano de abertura. También se halló que la distribución de intensidad es mucho más uniforme cerca del centro del plano del receptor. Esto ocurre porque los rayos interceptados en esta posición provienen de todo el concentrador.

En las simulaciones del medio participativo se realizaron por primera vez cálculos para evaluar el radio óptimo de la abertura considerando las propiedades ópticas del material que se encuentra en el interior de la cavidad. En estas simulaciones se obtuvo que un radio de abertura de entre 5-6 cm es el mejor, para los 3 tamaños de partículas, en términos de asegurar la absorción solar. También se encontró que el esparcimiento de las partículas ayuda a distribuir de una manera más homogénea la radiación que entra a la cavidad.

Desde el punto de vista de la temperatura, el radio de abertura óptimo está alrededor de los 4 cm. Este radio no da la mayor absorción solar, pero sí reduce las pérdidas radiativas por emisión. Este radio de abertura óptimo se comparó con el obtenido mediante el análisis teórico de Steinfeld y Schubnell [102], donde se encontró que este último coincide aproximadamente con el radio que optimiza la eficiencia óptica (siguiendo el análisis de Steinfeld y Schubnell [102], el radio de abertura tendría que ser de 6.3 cm, mientras que el radio que optimiza la eficiencia óptica está entre 5-6cm).

Asimismo, se halló que las temperaturas máximas corresponden a una profundidad óptica de 0.5. Esta profundidad corresponde a una fracción de volumen de partículas muy pequeña:  $10^{-6}$ . Con esto determinamos que sólo una fracción muy pequeña de partículas necesita estar en estado fluidizado para alcanzar temperaturas de operación.

Las temperaturas obtenidas en las simulaciones permitirían, en un principio, llevar a cabo la reacción de reducción del óxido de cerio [25] de manera sostenida. Sin embargo, en el estudio realizado no se ha incluido la reacción química ni el arrastre convectivo del calor, por lo que las temperaturas simuladas podrían bajar. Otros efectos que pudieran afectar a las temperaturas en el interior de la cavidad son la absorción y la emisión de las paredes del reactor, los cuales tampoco se incluyeron en el estudio elaborado en este trabajo.

### **6.1. Trabajo a futuro**

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis son el inicio de un estudio que permitirá obtener, en un futuro, un prototipo de un reactor termoquímico para el CIE.

En la parte de modelación, como trabajo a futuro se tiene:

- El acoplamiento del modelo radiativo a la reacción química, así como a los fenómenos conductivo-convectivo.
- Aplicación del modelo a otras sustancias, como el ZnO.
- El diseño de un reactor solar con las características del modelo teórico.
- Realización de experimentos con el horno solar del CIE.



---

## Apéndice A

### Balance de energía

---

Al hacer un balance de energía de multicomponentes para cada segmento de volumen del reactor se obtiene:

$$\sum_j M_j C_j C_{p_j} \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j M_j C_j C_{p_j} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) = \sum_j -\Delta H_j r_j + \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (\text{A.1})$$

donde  $M_j$  es la masa del componente  $j$ ,  $C_j$  es su concentración,  $C_{p_j}$  es su capacidad calorífica,  $T$  es la temperatura,  $t$  es el tiempo,  $\mathbf{v}$  es el vector de la velocidad,  $H_j$  es la entalpía del componente  $j$ ,  $r_j$  es su velocidad de reacción,  $k$  es la conductividad térmica y  $\mathbf{q}$  es el vector del flujo de calor.

El primer término del lado izquierdo de esta ecuación es la energía interna y el segundo es el término convectivo. A la derecha, el primer término corresponde a la reacción química, mientras el segundo al flujo de calor.

En las suposiciones que se hacen son las siguientes: cada segmento de volumen se asume isotérmico, no hay convección, ni conducción, ya que se considera que la transferencia de calor radiativa es el principal modo de transporte de energía, y no se está llevando a cabo ninguna reacción química. De esta manera la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (\text{A.2})$$

donde el flujo de calor está compuesto por el flujo de calor conductivo y el radiativo, esto es  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_c + \mathbf{q}_r = -k\nabla T + \mathbf{q}_r$ . Como ya se había mencionado anteriormente, no hay la conducción, solo radiación, entonces la ecuación (A.2) queda de la siguiente manera:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_r = 0 \quad (\text{A.3})$$



---

## Apéndice B

---

### Divergencia de flujo de calor radiativo

---

La ecuación (1.11) es el balance de energía dentro de un cono infesimal de un haz de luz; por lo tanto, para tener balance volumétrico, es necesario integrar la ecuación anterior sobre todas las direcciones (todos los ángulos sólidos), esto es:

$$\int_{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla I_\lambda d\Omega = \int_{4\pi} \kappa_\lambda I_{b\lambda} d\Omega - \int_{4\pi} \beta_\lambda I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}) d\Omega + \int_{4\pi} \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i) \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{s}}) d\Omega_i d\Omega \quad (\text{B.1})$$

Se considera que las coordenadas espaciales y las direccionales son independientes entre si. Esto hace que la ecuación (B.1) se modifique de la siguiente manera:

$$\nabla \cdot \int_{4\pi} I_\lambda \hat{\mathbf{s}} d\Omega = \int_{4\pi} \kappa_\lambda I_{b\lambda} d\Omega - \int_{4\pi} \beta_\lambda I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}) d\Omega + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i) \left( \int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{s}}) d\Omega \right) d\Omega_i \quad (\text{B.2})$$

El primer término del lado izquierdo de esta ecuación, es el flujo de calor radiativo espectral ( $q_\lambda$ ), esto es:

$$\vec{q}_\lambda = \int_{4\pi} I_\lambda \hat{\mathbf{s}} d\Omega \quad (\text{B.3})$$

Y la función de fase de dispersión ( $\Phi_\lambda$ ) al integrarse sobre todos los ángulos sólidos da:

$$\int_{4\pi} \Phi_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{s}}) d\Omega = 4\pi \quad (\text{B.4})$$

La ec.(B.3) y la ec.(B.4) se sustituyen en la ecuación (B.2), dejando la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda = 4\pi\kappa_\lambda I_{b\lambda} - \beta_\lambda \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}})d\Omega + \sigma_\lambda \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i)d\Omega_i \quad (\text{B.5})$$

Los dos últimos términos de la ecuación anterior se pueden reagrupar en uno solo, ya que ambos se integran sobre todos los ángulos sólidos; además el coeficiente de extinción es igual a:  $\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$ , dando lugar a la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda = 4\pi\kappa_\lambda I_{b\lambda} - (\kappa_\lambda + \sigma_\lambda) \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}})d\Omega + \sigma_\lambda \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}}_i)d\Omega_i \quad (\text{B.6})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda = 4\pi\kappa_\lambda I_{b\lambda} - \kappa_\lambda \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}})d\Omega \quad (\text{B.7})$$

A la integral de la ec.(B.7) se le conoce como la función de radiación incidente:

$$G_\lambda = \int_{4\pi} I_\lambda(\hat{\mathbf{s}})d\Omega \quad (\text{B.8})$$

Esta función representa la intensidad total en un punto, la cual proviene de todas direcciones. Sustituyendo la ec.(B.8) en la ec.(B.7) se obtiene:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_\lambda = \kappa_\lambda 4\pi I_{b\lambda} - \kappa_\lambda G_\lambda \quad (\text{B.9})$$

Con esta ecuación se determina la divergencia del flujo de calor radiativo por unidad de longitud de onda; por lo tanto, para determinar el flujo de calor radiativo total es necesario integrar sobre el espectro:

$$\nabla \cdot \int_0^\infty \mathbf{q}_\lambda = \int_0^\infty \kappa_\lambda 4\pi I_{b\lambda} - \int_0^\infty \kappa_\lambda G_\lambda \quad (\text{B.10})$$

Como en este caso se considera un medio no gris, para poder integrar es necesario utilizar un coeficiente de absorción global promedio ( $\kappa_p$ ), el cual depende de la temperatura local y se calcula con la ecuación (3.7). De esta manera se obtiene la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_r = 4\kappa_p(T)\sigma_b T^4 - Q''''_{\text{abs}} \quad (\text{B.11})$$

---

## Apéndice C

### Independencia de malla

---

Para la simulación del reactor tipo cavidad se utilizó una malla de 120x120. Para elegir esta malla, se realizó un estudio de independencia de malla. Este análisis se realizó calculando la potencia absorbida  $P_{abs}$  dentro del reactor para distintos mallados, los cuales fueron: 20x20, 50x50, 70x70, 100x100, 120x120, 130x130 y 150x150. En el cálculo se utilizó un número constante de fotones, que fue de  $5 \times 10^7$ .

En la figura C.1 se muestran los resultados obtenidos, en donde se aprecia que a partir de una malla de 100x100, la variación de la potencia es pequeña (menor al 0.8 %). Por lo tanto, debido al tiempo demandado por la gran cantidad de simulaciones requeridas, se decidió utilizar la malla de 120x120.

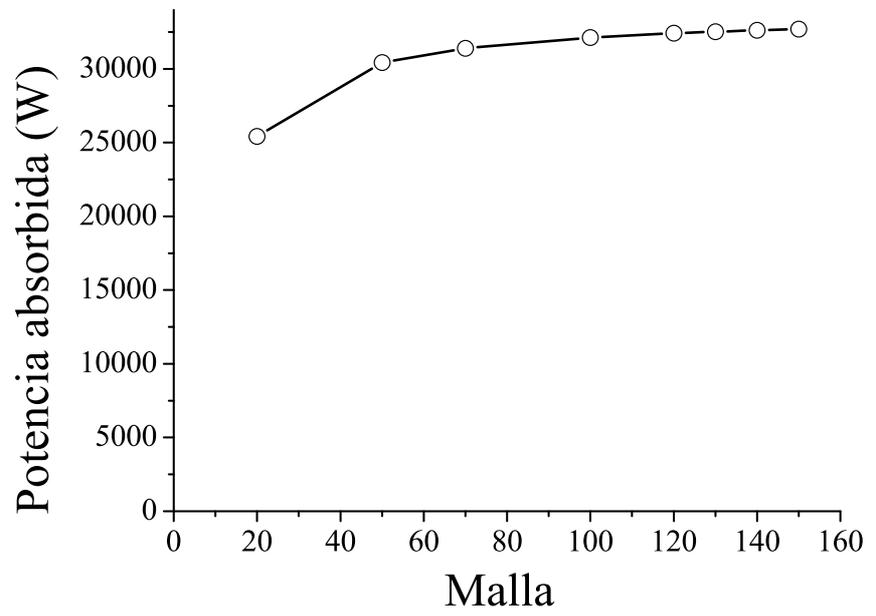


Figura C.1: Potencia absorbida en el interior de la cavidad para distintos mallados

---

## Apéndice D

### Independencia del número de fotones

---

Para determinar el número de fotones a usar en las simulaciones, se realizó un estudio de independencia del número de fotones. Este estudio consistió en ir variando el número de fotones simulados para la cavidad con una malla fija de  $120 \times 120$  (determinada en el apéndice C). En este análisis se consideró una cavidad de 20 cm de largo, un radio de apertura de 4 cm, una profundidad óptica de 1 y que la cavidad contiene partículas de  $5 \mu\text{m}$  de radio. El número de fotones fue variando de  $1 \times 10^5$  a  $5 \times 10^7$ .

En la figura D.1 se muestran los resultados obtenidos. En ella se aprecia que para un número de fotones superior a los  $5 \times 10^6$  casi no hay diferencia en la temperatura promedio obtenida (menor al 0.01 %). Esto nos indica que para llevar a cabo correctamente las simulaciones, son necesarios, por lo menos, 5 millones de fotones. En vista de los resultados obtenidos, se decidió utilizar 10 millones de fotones.

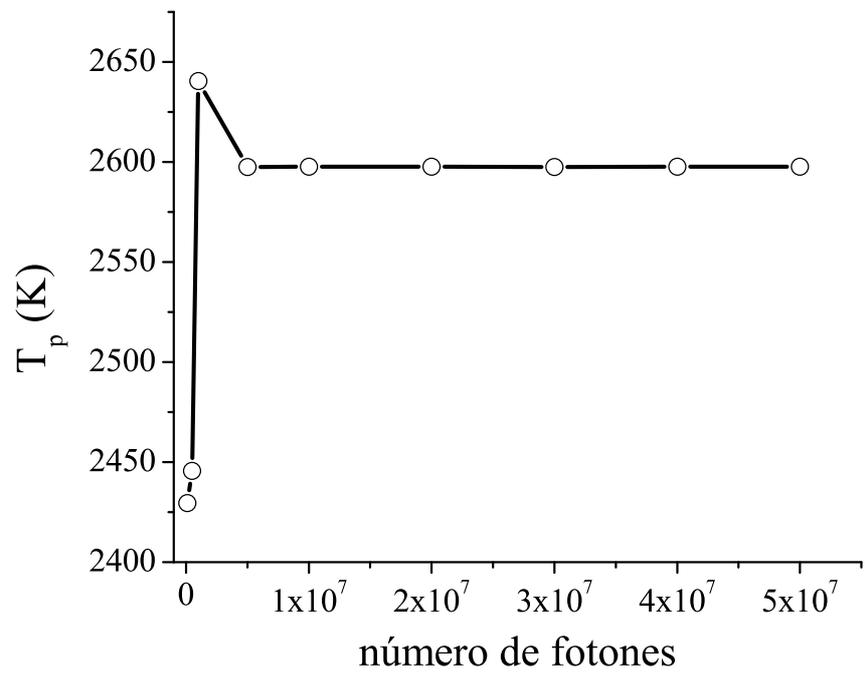


Figura D.1: Temperatura promedio en el interior de la cavidad para diferentes números de fotones

---

## Apéndice E

---

### Radio óptimo de la abertura

---

En el trabajo de Steinfeld y Schubnell [102], los autores determinan el radio óptimo de abertura de una cavidad, asumiendo una distribución de flujo *Gaussiana* en el plano focal de acuerdo a:

$$F = F_{\max} \exp(-r_{\text{ap}}^2/2\mu^2) \quad (\text{E.1})$$

donde  $F_{\max}$  es la densidad de flujo máxima a  $r = 0$  y  $\mu$  denota la desviación estándar.

Para obtener  $F_{\max}$  y  $\mu$  en nuestro caso, fue necesario graficar la densidad de flujo pico a  $x = 0$  y ajustarle una ecuación del tipo (ver figura E.1):

$$y = y_0 + \left(\frac{A}{w\sqrt{\pi/2}}\right) \exp\left(-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right) \quad (\text{E.2})$$

donde  $F_{\max} = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}}$ , y  $2\mu^2 = w^2/2$ .

Del ajuste se obtiene que  $y_0 = 5.07126 \pm 1.15621$ ,  $x_c = 0.00542 \pm 0.00523$ ,  $w = 4.57304 \pm 0.01286$ , y  $A = 5735.1235 \pm 18.07475$ .

Al sustituir los valores anteriores obtenemos que  $F_{\max} = 1000.6387 \text{ [Wcm}^{-2}\text{]}$  y  $\mu = 2.2\text{cm}$ . De la gráfica de Steinfeld (figura E.2) buscamos el radio óptimo que le corresponde a la densidad de flujo pico que calculamos ( $1000 \text{ Wcm}^{-2}$ ), el cual es de, aproximadamente, 2.87 veces  $\mu$ .

$$r_{\text{opt}} = 2.87(\mu) \approx 6.3\text{cm} \quad (\text{E.3})$$

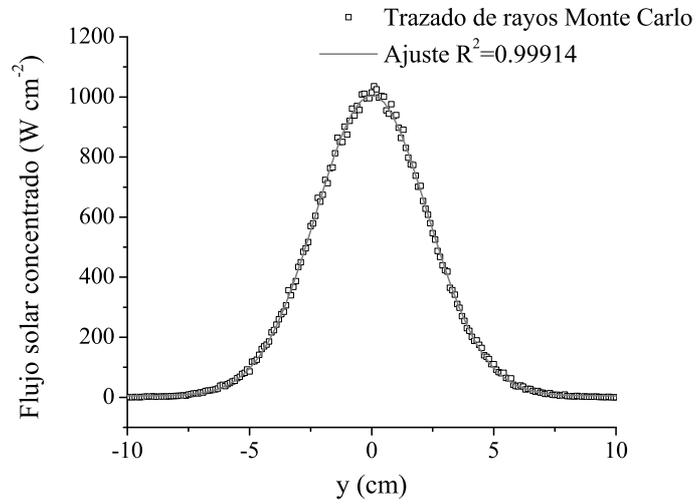


Figura E.1: Ajuste de la densidad de flujo máxima

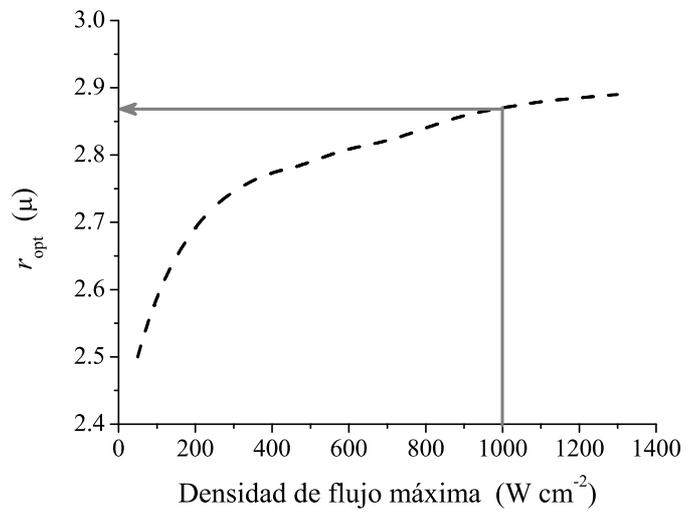


Figura E.2: Radio de apertura óptimo según Steinfeld y Schubnell [102]

---

## Bibliografía

---

- [1] Steinfeld A. Palumbo R. *Solar thermochemical process technology*. Encyclopedia of Physical Science & Technology, Academic Press. 15(2001) 237-56.
- [2] Hirsch D. **Hydrogen production by the solar thermal decomposition of natural gas using vortex-flow solar reactor**. Doctoral Thesis, 2003, ETH Zurich, Diss.15212. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:26828>
- [3] Kotz, Treichel, Weaver **Chemistry & Chemical reactivity**. Sixth edition. Thomson Brooks/Cole, 2006.
- [4] Serpone N, Lawless D, Terzian R. *Solar fuels: status and perspectives*. Solar Energy, 49 (1992) 4:221-34.
- [5] Steinfeld A. *Solar thermochemical production of hydrogen a review*. Solar Energy, 78 (2005) 5:603-15.
- [6] Ohta T. **Solar- Hydrogen Energy Systems**. Pergamon press, 1979.
- [7] Charvin P. **Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire**. Thèse de doctorant, Université de Perpignan, Laboratoire PROMES-CNRS, 2007.
- [8] Kodama T. *High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 29 (2003) 567-97.
- [9] Ihara S. *Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature*. Int J Hydrogen Energy, 3(1978) 287-96.

- [10] Gauthier D., Olalde G., Vialaron A. *Film boiling around a Zirconia target: Application to water thermolysis*, Adv Ceramics, 24(1988) 879-83.
- [11] Funk J. *Thermochemical hydrogen production: past and present*. Int J Hydrogen Energy, 26 (2001) 185-190.
- [12] Nakamura T. *Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures*. Solar Energy, 19 (1977) 467-75.
- [13] Abanades A., Charvin P., Flamant G., Neveu P. *Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy*. Energy, 31(2006) 2805-22.
- [14] Steinfeld A. Sanders S., Palumbo R. *Design aspects of solar thermochemical engineering-A case of study: two-step water-splitting cycle using the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  redox system*. Solar Energy, 65(1999) 43-53.
- [15] Sibieude F., Ducarroir M., Tofighi A., Ambriz J. *High- temperature experiments with a solar furnace: Decomposition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , CdO*. Int J Hydrogen Energy, 7(1982) 79-88.
- [16] Charvin P., Abanades S., Florent L., Flamant G. *Analysis of a solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles*. Energy Conversion and Management, 49(2008) 1547-1556.
- [17] Palumbo R., Rouanet A., Pichelin G. *The solar thermal decomposition of  $\text{TiO}_2$  above 2200 K and its use in the production of Zn from ZnO*. Energy- Int J, 20(1995) 857-68.
- [18] Lundberg M. *Model calculations on some feasible two-step water splitting processes*. Int J Hydrogen Energy, 18(1993) 369-76.
- [19] Steinfeld A. *Solar hydrogen production via two- step water- splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*. Int J Hydrogen Energy, 27(2002) 2: 611-19.
- [20] Perkins C., Weimer A. *Likely near-term solar-thermal water splitting technologies*. Int J Hydrogen Energy, 29(2004) 1587-99.
- [21] Weidenkaff A., Steinfeld A., Wokaun A., Eichler B., Reller A. *The direct solar thermal dissociation of ZnO: condensation and crystallization of Zn in the presence of oxygen*. Solar Energy, 65(1999) 59-69.

- [22] Palumbo R., Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Steinfeld A., Möller S., Weidenkaff A., Fletcher E., Bielicki J. *The production of Zn from ZnO in a single step high temperature solar decomposition process.* Chem Eng Sci, 53(1998) 2503-18.
- [23] Lédé J., Boutin O., Elorza-Ricart E., Ferrer M. *Solar thermal splitting of zinc oxide: a review of some of the rate controlling factors.* J Solar Energy Eng, 123(2001) 91-97.
- [24] Moeller S. Palumbo R. *The development of a solar chemical reactor for the direct thermal dissociation of zinc oxide.* J Solar Energy Eng, 123(2001) 83-90.
- [25] Abanades A., Flamant G. *Thermochemical hydrogen production from a two- step solar- driven water- splitting cycle based on cerium oxide.* Solar Energy, 80(2006) 1611-23.
- [26] Kräupl S., Steinfeld A. *Monte Carlo Radiative heat transfer Modeling of a solar chemical reactor for the co-production of zinc and syngas.* J Solar Energy Eng, 127(2005) 102-07.
- [27] Abanades A., Charvin P., Flamant G. *Design and simulation of a solar thermochemical reactor for the thermal reduction of metal oxides: case study of zinc oxide dissociation.* Chem Eng Sci, 62(2007) 2: 6323-33.
- [28] Vishnevetsky I., Epstein M. *Production of hydrogen from solar zinc in steam atmosphere.* Int J Hydrogen Energy, 32(2007) 5-6: 2791-802.
- [29] Haueter P. Moeller S. Palumbo R., Steinfeld A. *The production of zinc oxide-solar chemical reactor design.* Solar Energy, 67(2000) 1-3: 161-67.
- [30] Lipiński W., Thommen D., Steinfeld A. *Unsteady radiative heat transfer within a suspension of ZnO particles undergoing thermal dissociation.* Chem Eng Sci, 61(2006) 7029-35.
- [31] Romero-Paredes H. Torres A., Ambriz J. *Characterization of a thermochemical reactor for thermal solar energy.* Renew Energy, 10(1997) 2: 231-34.
- [32] Geyer M., Mancini T., Meier A., Meyer R., Richter C., Weiss W. *Solar-Paces. Annual Report 2005.* International Energy Agency, 2005.

- [33] Steinfeld A., Kuhn P., Reller A., Palumbo R., Murray J., Tamaura Y. *Solar-processed metals as a clean energy carriers and water- splitters*. Int J Hydrogen Energy, 23 (1998) 767-74.
- [34] Dombrovsky L.A, Lipiński W., Steinfeld A. *A diffusion-based approximate model for radiation heat transfer in a solar thermochemical reactor*. J Quant Spectrosc Radiat Transf, 103(2007) 601-10.
- [35] Müller R., Steinfeld A. *Band-approximated radiative heat transfer analysis of a solar chemical reactor for the thermal dissociation of zinc oxide*. Solar Energy, 81(2007) 10:1285-94.
- [36] Villafán- Vidales H., Arancibia- Bulnes C., Dehesa- Carrasco U., Romero- Paredes H. *Monte Carlo radiative transfer simulation of a cavity solar reactor for the cerium oxide reduction*. Int J Hydrogen Energy, 34(2009) 115-24.
- [37] Kogan A., Kogan M. *The tornado flow configuration- an effective methos for screening of a solar reactor window*. J Solar Energy Eng, 124(2002) 206-14.
- [38] Bilgen E., Galindo J. *High temperature solar reactors for hidrogen production*. Int Hydrogen Energy, 6(1981) 139-152.
- [39] Foro R. **Conception et caracterisation d'un reacteur solaire a lit fluidise annulaire application a la decarbonatation**. Thèse de doctorant, Université de Perpignan, Laboratoire PROMES-CNRS, 1981.
- [40] Osinga T., Frommherz U., Steinfeld A., Wieckert C. *Experimental investigation of the solar carbothermic reduction of ZnO using a two-cavity solar reactor*. ASME J. Solar Energy Eng, 126(2004) 633-37.
- [41] Wieckert C., Palumbo R., Frommherz U. *A two- cavity reactor for solar chemical process: heat transfer model and application to carbothermic reduction of ZnO*. Energy, 29(2004) 5-6: 771-87.
- [42] Perkins C., Lichty P., Weimer A. *Thermal ZnO dissociation in a rapid aerosol reactor as a part of a solar hydrogen production cycle*. Int J Hydrogen Energy, 33(2008) 2: 499-510.
- [43] Wieckert C., Frommherz U., Kräupl S., Guillot E., Olalde G., Epstein M., Santén S. *A 300 kW Solar Chemical Pilot Plant for the Carbothermic Production of Zinc*. ASME J. Solar Energy Eng., 129(2007) 190-96.

- [44] Kräupl S., Frommherz U., Wieckert C. *Solar Carbothermic Reduction of ZnO in a Two-Cavity Reactor: Laboratory Experiments for a Reactor Scale-up*. ASME J. Sol. Energy Eng., 128(2006) 8-15.
- [45] Yogev A., Kribus A., Epstein M., Kogan A. *Solar "Tower Reflector" Systems: A New Approach for High-Temperature Solar Plants*. Int J Hydrogen Energy, 23(1998) 4:239-245.
- [46] Flamant G., Hernandez D., Bonet C., Traverse J-P. *Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; decarbonation of CaCO<sub>3</sub>*. Solar Energy, 24(1980) 385-95.
- [47] Palumbo R., Keunecke M., Möller S., Steinfeld A. *Reflections on the design of solar chemical reactors: thoughts in transformation*. Energy, 29(2004) 5-6: 727-44.
- [48] Müller R., Haeberling P., Palumbo R. *Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s)*. Solar Energy, 80(2006) 500-11.
- [49] Z'Graggen A., Haueter P., Trommer D., Romero M., de Jesus JC., Steinfeld A. *Hydrogen production by steam- gasification of petroleum coke using concentrated solar power- II Reactor design, testing, and modeling*. Int J Hydrogen Energy, 31(2006) 797-811.
- [50] Agrafiotis C., Roeb M., Konstandopoulos AG., Nalbandian L., Zaspalis VT., Sattler C., *et al.* *Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors*. Solar Energy, 79(2005) 409-21.
- [51] Roeb M., Sattler C., Klüser R., Monnerie M., de Oliveira L., Konstandopoulos AG., Agrafiotis C., Zaspalis VT., Nalbandian L., Steele A. *et al.* *Solar hydrogen production by a two- step cycle based on mixed iron oxides*. ASME J. Solar Energy Eng, 128(2006) 125-33.
- [52] Diver R., Miller J., Alledorf M., Siegel N., Hogan R. *Solar thermo-chemical water- splitting ferrite- cycle heat engines*. ASME J. Solar Energy Eng, 130(2008) 4:1-8.
- [53] Ozalp N., Kogan A., Epstein M. *Review- Solar decomposition of fossil fuels as an option for sustainability*. Int J Hydrogen Energy, 34(2009) 710-20.

- [54] Lipiński W.S. **Transient radiative heat transfer in chemically reacting media**. Doctoral Thesis, 2004, ETH Zurich, Diss.15757. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:27460>.
- [55] Osinga T., Olalde G., Steinfeld A. *Solar carbothermal reduction of ZnO: Shrinking packed-bed modeling and experimental validation*. Ind. Eng. Chem. Res., 43(2004) 7981-88.
- [56] Osinga T. **Heat and mass transfer in a shrinking packed bed of zinc oxide and charcoal undergoing solar carbothermal reduction**. Doctoral Thesis, 2005, ETH Zurich, Diss.16180. <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:28164>.
- [57] Möller S., Palumbo R. *Solar thermal decomposition kinetics of ZnO in the temperature range 1950-2400 K*. Chem Eng Sci, 56(2001) 4505-15.
- [58] Müller R., Lipiński W., Steinfeld A. *Transient heat transfer in a directly-irradiated solar chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO*. Applied Thermal Eng, 28(2008) 524-31.
- [59] Melchior T., Perkins C., Weimer A., Steinfeld A. *A cavity-receiver containing a tubular absorber for high-temperature thermochemical processing using concentrated solar energy*. Int J Thermal Sci, 47(2008) 1496-503.
- [60] Charvin P., Abanades S., Neveu P., Florent L., Flamant G. *Dynamic modeling of a volumetric solar reactor for volatile metal oxide reduction*. Chem Eng Res & Design, 86(2008) 1216-22.
- [61] Zedtwitz P., Steinfeld A. *Steam-gasification of coal in a fluidized-bed/packet-bed reactor exposed to concentrated thermal radiation-Modeling and experimental validation*. Ind Eng Chem Res, 44(2005) 3852-61.
- [62] Zedtwitz P., Lipiński W., Steinfeld A. *Numerical and experimental study of gas-particle radiative heat exchange in a fluidized-bed reactor for steam-gasification of coal*. Chem Eng Sci, 62(2007) 599-07.
- [63] Z'Graggen A., Steinfeld A. *Heat and mass transfer analysis of a suspension of reacting particles subjected to concentrated solar radiation-Application to the steam-gasification of carbonaceous materials*. Int J Heat Mass Trans, 52(2009) 385-395.

- [64] Hirsch D., Steinfeld A. *Radiative transfer in a solar chemical reactor for the co-production of hydrogen and carbon by the thermal decomposition of methane*. Chem Eng Sci, 59(2004) 5771-78.
- [65] Abanades S., Flamant G. *Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor*. Solar Energy, 80(2006) 1321-32.
- [66] Abanades S., Flamant G. *Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking*. Int J Hydrogen Energy, 32(2007) 1508-15.
- [67] Lipiński W., Steinfeld A. *Heterogeneous thermochemical decomposition under direct radiation*. Int J Heat Mass Transfer, 47(2004) 1907-16.
- [68] Evans G., Houf W., Greif R., Crowe C. *Gas- particle flow within a high temperature solar cavity receiver including radiation heat transfer*. J Solar Energy Eng, 109(1987) 134-42.
- [69] Miller F., Koenigsdorff R. *Theoretical analysis of high- temperature small- particle solar receiver*. Solar Energy Materials, 24(1991) 210-21.
- [70] Abdelrahman M., Fumeaux P., Suter P. *Study of solid-gas-suspensions used for direct absorption of concentrated solar radiation*. Solar Energy, 22(1979) 45-48.
- [71] Wang Y., Yuen W. *Rapid heating of Gas/samll particle mixture*. J Solar Energy Eng, 109(1987) 143-49.
- [72] Shuai Y, Xia X-L, Tan H-P. *Radiation performance of dish solar concentrator/cavity receiver systems*. Solar Energy, 82 (2008) 13-21.
- [73] Modest F. **Radiative Heat Transfer**. 2nd Edition. Academic Press 2003, New York.
- [74] Siegel R, Howell J.R. **Thermal radiation heat transfer**. Third edition. Taylor & Francis, 1992.
- [75] Kalos M.H, Whitlock P.A. **Monte Carlo Methods. Volume I: Basics**. John Wiley & Sons, 1986.
- [76] Mahan R. **Radiation heat transfer: A Statistical approach**. John Wiley & sons, 2002.

- [77] Howell J. **Advances in Heat Transfer**, Academic Press, 1968, San Diego.
- [78] Haji-Sheikh A. **Handbook of Numerical Heat Transfer**. Wiley Interscience, 1988, New York.
- [79] Morris H. **Probabilidad y estadística**. Addison- Wesley Iberoamericana, segunda edición, 1988.
- [80] Press W., Flannery B., Teukolsky S., Vetterling W. **Numerical Recipes. The art of scientific computing (Fortran version)**. Cambridge University press, 1989, New York.
- [81] Howell J. *The Monte Carlo Method in Radiative Heat transfer*. Journal of Heat transfer, 120(1998) 547-560.
- [82] McCord J., Moroney R. **Introduction to probability theory**. The Macmillan Company, 1964, New York.
- [83] Sparrow E.M y Cess R. D. **Radiation heat transfer**. McGraw- Hill, 1978.
- [84] Sparrow E.M., Heinish R.P., Shamsundar N. *Apparent hemispherical emittance of baffled cylindrical cavities*. J.Heat Transfer, 96(1974).
- [85] Van de Hulst C. **Multiple light scattering. Tables, Formulas, and Applications**. Academic Press. 1980.
- [86] Kim M.Y., Baek S.W. *Modeling of radiative heat transfer in an axisymmetric cylindrical enclosure with participating medium*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 90(2005) 377-88.
- [87] Kim M.Y., Baek S.W. *Analysis of radiative heat transfer in a cylindrical enclosures using the finite volume method*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer 11(1997) 2:246-52.
- [88] Hsu P.-F., Tan Z.-M., Wu S.-H., Wu C.-Y. *Radiative heat transfer in finite cylindrical homogeneous and nonhomogeneous scattering media exposed to collimated radiation*. Numer. Heat Transfer A, 35(1999) 655-79.
- [89] Özisik N. **Radiative transfer and interactions with conduction and convection**. John Wiley & Sons, 1973.

- [90] Kerker M. **The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation**. Academic, New York, 1969.
- [91] Bohren C., Huffman D. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. John Wiley & Sons, 1983.
- [92] Arancibia-Bulnes C.A, Ruiz-Suárez J.C. 1998. *Spectral selectivity of cermets with large metallic inclusions*. Journal Of Applied Physics, 83(1998) 10:5421-26.
- [93] Hecht E. **Óptica**. Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000.
- [94] Özer N. *Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 68(2001) 391-400.
- [95] Wiktorczyk T., Oleś M. *Design, fabrication and optical characterization of cerium oxide-magnesium uoride double layer antireection coatings on monocrystalline silicon substrates*. Optical Materials, 29(2007) 1768-73.
- [96] Santa I., Sebastian M., Mohanan P., Alford N., Sarma K., Pullar C., Kamba S., Pashkin A., Samukhina P., Petzelt J. *Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-Infrared Frequency Range*. Journal of the American Ceramic Society, 87(2004) 7:1233-37.
- [97] Hulstrom R, Bird R, Riordan C. *Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions*. Solar Cells, 15(1985) 365-91.
- [98] Dehesa Carrasco U. *Modificación del diseño del DEFRAC para acoplar un reactor químico*. Tesis de maestría, 2007, UNAM.
- [99] Duffie J., Beckman W. **Solar engineering of thermal processes**. Second edition. John Wiley & Sons, 1991.
- [100] Rabl A. **Active solar collectors and their applications**. Oxford University Press, 1985.
- [101] Pettit R. *Characterization of the reflected beam profile of solar mirror materials*. Solar Energy, 19(1977) 733-41.
- [102] Steinfeld A, Schubnell M. *Optimum aperture size and operating temperature of solar cavity-receiver*. Solar Energy, 50(1993) 19-25.