

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAISO – CHILE



“SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DEL
PROCESO DE REDUCCIÓN Y OXIDACIÓN DE
WATER SPLITTING PARA LA OBTENCIÓN DE
HIDRÓGENO A PARTIR DE ÓXIDOS DE ZINC
COMO CATALIZADOR”

PABLO ROMEU GÓMEZ

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO TORRES
PROFESOR CORREFERENTE: PhD. FRANCISCO GRACIA CAROCA

AGOSTO 2021

Agradecimientos

Quiero agradecer al profesor Toledo por darme la oportunidad de tomar este trabajo y darme la oportunidad de trabajar a mi ritmo y libertad.

Agradecer al team hidrógeno verde, Paula Rojas, Nicolás Alegría y Sebastián García por la ayuda como equipo y los avances gracias a ellos.

Agradecer también a Juan Pablo Rojas por las infinitas reuniones para ayudarme y guiarme, aunque no siempre lo escuche.

Agradecer a mis amigos que he hecho a lo largo de la Universidad y que me han ayudado, a mis amigos del colegio por seguir presentes.

Por último, agradecer a mi familia que me ha ayudado, a veces sin que yo quisiera o me diese cuenta incluso.

Resumen ejecutivo

En el marco del proyecto FONDAP SERC-Chile donde se propone el diseño de un reactor de water splitting para la generación de hidrógeno verde, surge el presente trabajo a modo de desarrollar un modelo unidimensional computacional para la simulación del proceso de water splitting termoquímico con óxidos de zinc. Este trabajo sigue la línea del desarrollo, construcción y puesta en marcha de un reactor para la separación de la molécula de agua, de manera de generar un respaldo teórico para el funcionamiento de este reactor.

Para el desarrollo del programa computacional se considera como situación física a desarrollar la utilización de un reactor de medio poroso que mediante radiación solar concentrada recibe energía permitiendo así llevar a cabo las reacciones químicas de reducción y oxidación. El reactor a utilizar considera un medio poroso a base de óxidos de zinc (ZnO), en donde para la reducción se trabaja con óxidos de zinc y sus características físicas, y para la oxidación se trabaja con zinc (Zn) junto con vapor de agua para la generación del hidrógeno verde.

El modelo unidimensional contempla la utilización de distintas cinéticas de reacción para la reducción del ZnO, obtenidas en distintas investigaciones experimentales. En tanto para la oxidación se utilizó el modelo de núcleo sin reaccionar junto con distintas cinéticas de reacción que describen este proceso para calcular la variación de masa del Zn que permite calcular la cantidad de hidrógeno obtenido.

Luego de obtener este modelo que permite describir el proceso de reducción y oxidación del par ZnO-Zn, se compararon los resultados con otras investigaciones para lograr un mejor conocimiento de las diferencias que se generan con el modelo de medio poroso propuesto.

Finalmente se utilizó un modelo de redox para analizar la variación de ciertos parámetros claves para la operación del reactor de medio poroso. De esta forma se identificó que la temperatura es el parámetro más relevante para la reducción, en cambio para la oxidación el diámetro de las partículas utilizadas definirá de gran medida la producción de hidrógeno verde.

Palabras clave: Water-Splitting, Hidrógeno verde, ciclos termoquímicos, óxido de zinc, medios porosos, modelación computacional.

Abstract

In the context of the FONDAP SERC-Chile project, where a water-splitting reactor design is proposed in order to produce green hydrogen, this work comes up as a method to develop a one-dimensional computational model that simulates the process of thermochemical water splitting with the use of zinc oxides as a catalyst. The present work continues the previous research, development and construction of a water splitting reactor as a theoretical background for the reactor's eventual start up.

In order to design the computational code, the physical situation to be worked on is a porous media reactor that uses solar concentrated radiation as an energy source that enables the reduction and oxidation chemical reactions to occur. The reaction chamber is made up of a zinc oxide porous media, while the reduction reaction is ongoing, the chamber consists of zinc oxide (ZnO), on the other hand, the oxidation phase of the reaction utilizes zinc (Zn) as the base material, the oxidation step leads to the production of green hydrogen as it is exposed to water vapour.

The one-dimensional model contemplates two different reaction kinetics for the reduction of ZnO, obtained in different experimental investigations. As for the oxidation step, the unreacted shrinking core model was used along with multiple reaction kinetics that allows to describe this process, making it possible to calculate the change in mass of Zn, which leads to calculate the amount of green hydrogen produced.

After obtaining a model that enables the description of the reduction and oxidation process of the ZnO-Zn couple, the results were compared with other investigations in order to achieve a better understanding of the differences that surges with the proposed porous media.

At last, a redox model was utilized to analyze the variation of certain key parameters in the operational process of the porous media reactor. Thus, the most relevant parameter for the reduction process is the temperature in which it happens, on the other hand, the diameter of the zinc particles defines by a great margin the final green hydrogen yield of the process.

Key words: Water-Splitting, green hydrogen, thermochemical cycles, zinc oxide, porous media, computational modeling.

Glosario

Especies químicas

H_2O :	Agua
O_2 :	Oxígeno molecular
H_2 :	Hidrógeno molecular
Zn :	Zinc
ZnO :	Óxido de zinc
Ar :	Argón

Símbolos y letras griegas

m:	Masa	[g]
T:	Temperatura	[K]
R:	Constante universal de los gases	$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
E_a :	Energía de activación	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
k_0 :	Factor pre exponencial	$\left[\frac{1}{s}\right]$
A:	Área	$[m^2]$
e:	Porosidad	[-]
t:	Tiempo	[s]
$\dot{q}$:	Radiación	$\left[\frac{W}{m^2}\right]$
v:	Velocidad	$\left[\frac{m}{s}\right]$
r:	Tasa de reacción	$\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$
α :	Absortividad	[-]
ε :	Emisividad	[-]
σ :	Constante de Boltzmann	$\left[\frac{W}{m^2 K^4}\right]$
ΔH_{rxn} :	Entalpía de reacción	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
ΔG_{rxn}^0 :	Entalpía libre de Gibbs	$\left[\frac{J}{mol}\right]$
ρ :	Densidad	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

c_p :	Capacidad calorífica	$\left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$
y :	Fracción molar	$[-]$
k :	Cinética de reacción	$\left[\frac{g}{s} \right]$
M :	Masa molar	$\left[\frac{g}{mol} \right]$
SSA :	Área específica de reacción	$\left[\frac{m^2}{g} \right]$
r_c :	Radio de la interfaz reactante-ceniza	$[m]$
R :	Radio inicial	$[m]$
$\mathcal{D}_e$:	Difusividad efectiva	$\left[\frac{m^2}{s} \right]$
C :	Concentración de especie química	$\left[\frac{mol}{m^3} \right]$
N :	Número de moles	$[mol]$
S :	Superficie	$[m^2]$
u :	Velocidad del fluido	$\left[\frac{m}{s} \right]$
λ :	Conductividad térmica	$\left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$
a :	Coeficiente intersticial de intercambio de calor	$\left[\frac{W}{m^3 \cdot K} \right]$
$\dot{Q}_{ce}$:	Calor aportado por el concentrador solar	$\left[\frac{W}{m^3} \right]$
V :	Volumen	$[m^3]$
ν :	Viscosidad cinemática	$\left[\frac{m^2}{g} \right]$
d_p :	Diámetro de poro	$[m]$
μ :	Viscosidad dinámica	$[Pa \cdot s]$
X :	Grado de conversión de la reacción química	$[-]$
x :	Coordenada espacial	$[m]$
f :	Fracción molar de defectos	$[-]$
n_p :	Número de partículas por unidad de volumen	$\left[\frac{Partícula}{m^3} \right]$
X :	Fracción másica	$[-]$
PCI :	Poder calorífico inferior	$\left[\frac{J}{kg} \right]$

Superíndices

n:	Posición nodal en el tiempo
0:	Valor inicial u original

Subíndice

g:	Gas
s:	Sólido
S:	Etapla rápida
D:	Etapla lenta
i:	Posición nodal espacial
ef:	Efectivo
React:	Propiedad perteneciente al reactor
Especie química:	Propiedad de esa especie química
k:	Última posición nodal en el espacio
0:	Valor inicial u original

Los “.” utilizados en este informe son utilizados como decimales, mientras que las “,” son utilizadas como miles.

Tabla de contenido

Resumen ejecutivo	ii
Abstract	iii
Glosario	iv
Especies químicas	iv
Símbolos y letras griegas.....	iv
Superíndices	vi
Subíndice.....	vi
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Water-splitting solar para la generación de hidrógeno verde	2
1.1.1 Water-splitting fotocatalítico.....	3
1.1.2 Water-splitting fotoelectroquímico	5
1.1.3 Water-splitting termoquímico	6
1.2 Ciclos termoquímicos con óxidos de zinc: Cinéticas de reacción.....	9
1.2.1 Ley de Arrhenius	10
1.2.2 Cinética de reducción	10
1.2.3 Oxidación	17
1.3 Propuesta de título y objetivos específicos.....	24
Capítulo 2: Modelo matemático	25
2.1 Situación física	25
2.1.1 Reducción.....	25
2.1.2 Oxidación.....	27
2.2 Ecuaciones del modelo.....	28
2.2.1 Ecuación de conservación de masa	29
2.2.2 Ecuación de conservación de energía para el gas.....	29
2.2.3 Ecuación de conservación de energía para el sólido	29
a) Coeficiente intersticial de intercambio de calor “a”.....	30
b) Coeficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso λ_{ef}	31
2.2.4 Ecuaciones de redox y cambio de masa	31
c) Cinética de Arrhenius para reducción	32
d) Modelo de unreacted shrinking core model para oxidación.....	32
2.2.5 Condiciones de borde para reducción y oxidación.....	35
2.2.6 Consideraciones del modelo.....	36

a)	Modelo unidimensional.....	36
b)	Exceso de gas en el reactor	37
c)	Producción de O_2 y H_2 estequiométricas.....	37
d)	Condición de borde para la temperatura del sólido	37
2.3	Propiedades físicas del medio poroso y el gas	38
2.3.1	Propiedades del ZnO	38
2.3.2	Propiedades del Zn.....	39
2.3.3	Propiedades del Argón	39
2.3.4	Propiedades del vapor de agua	40
2.3.5	Propiedades de la mezcla de gases.....	40
Capítulo 3:	Resolución numérica del modelo matemático.....	42
3.1	Discretización de la ecuación de conservación de la energía para el gas.....	42
3.2	Discretización de la ecuación de conservación de la energía para el sólido	45
3.3	Discretización de las ecuaciones de cinética de reacción.....	46
3.4	Metodología para la obtención de resultados	47
Capítulo 4:	Determinación del tamaño de malla y comparación de resultados	48
4.1	Determinación del tamaño de malla temporal y espacial.....	48
4.1.1	Determinación de malla temporal	48
4.1.2	Determinación de malla espacial.....	51
4.2	Comparación del modelo y resultados de reducción.....	54
4.2	Comparación de resultados y modelo de núcleo sin reaccionar en la oxidación	57
Capítulo 5:	Verificación de mallas y resultados obtenidos	63
5.1	Estabilización de la temperatura en el tiempo.....	64
5.1.1	Reducción.....	64
5.1.2	Oxidación	68
5.2	Variación de la temperatura como condición de borde	71
5.2.1	Reducción.....	71
5.2.2	Oxidación	73
5.3	Variación del calor aportado por calentador eléctrico.....	78
5.4	Variación del diámetro de partícula	78
Capítulo 6:	Comparación de modelos	84
6.1	Situación física	84
6.2	Cinética de reacción	85

6.3 Comparación de resultados	86
Capítulo 7: Conclusiones	90
Referencias.....	93
Anexos.....	95
Anexo 1:	95
Anexo 2:	96
Anexo 3:	96
Anexo 4: Código de reducción.....	98
Anexo 5: Código de oxidación.....	106

Capítulo 1: Introducción

En los últimos años se ha hecho imperante el paso hacia nuevas maneras de generación de energía limpia, ante esto han surgido las energías renovables no convencionales, las que incluyen: Eólica, Solar, Mareomotriz, Undimotriz, etc.

Dentro de estas ramas surge el uso de hidrógeno como combustible para la generación de energía, la ventaja que tiene este es que se puede almacenar de manera segura y usarse en momentos de alta demanda energética cuando el costo de la electricidad es más alto (Ardo S. [1]). Además, el hidrógeno posee un poder calorífico de 120 MJ/kg, que en comparación a los combustibles fósiles varían entre los 52 y 29 MJ/kg; junto con esto la combustión con hidrógeno produce como emisiones solamente vapor de agua, en comparación con el combustible convencional que emite gases de efecto invernadero como el monóxido de carbono, dióxido de carbono, además de otros gases dañinos como los NOx. De esta forma el hidrógeno puede ser utilizado como un símil de lo que es actualmente el gas natural, y puede ser almacenado a presión como líquido o distribuirse en gaseoductos para poder entregar energía de manera limpia.

Pese a todas estas ventajas que presenta el uso de hidrógeno, si se busca disminuir la huella de carbono en la producción de hidrógeno, se debe cambiar la manera en que actualmente se está produciendo este en las industrias. Actualmente se produce hidrógeno en su mayoría como un insumo industrial en refinerías, procesos farmacéuticos y otros procesos relacionados en la industria química, por lo que la mayoría de la producción se consume en procesos relacionados con estos rubros (Guanyu Liu, Y.S. [2]). Junto con esto, el hidrógeno se genera principalmente mediante un proceso llamado reformado, en la cual se hace reaccionar un hidrocarburo con baja presencia de carbono como lo es el metano con vapor de agua en un medio de alta presión y temperatura, en presencia de un catalizador de níquel. Este proceso es altamente productivo en términos de volumen de hidrógeno producido, y a la vez es altamente contaminante, ya que por cada molécula de hidrógeno producido se generan varias veces más su equivalente en dióxido de carbono, gas altamente contaminante en la atmósfera.

Es a raíz de estos procesos contaminantes que existen otros métodos para la producción de hidrógeno de manera limpia sin la generación de gases contaminantes en el proceso.

1.1 Water-splitting solar para la generación de hidrógeno verde

En general estos procesos se centran en la separación de la molécula de agua (water splitting) mediante energía solar concentrada u otras técnicas que facilitan la separación de la molécula de agua. Esto es debido a que la termólisis de la molécula de agua ocurre a aproximadamente 2500 [°C], por lo que se requieren catalizadores o métodos para disminuir esta temperatura de separación de la molécula.

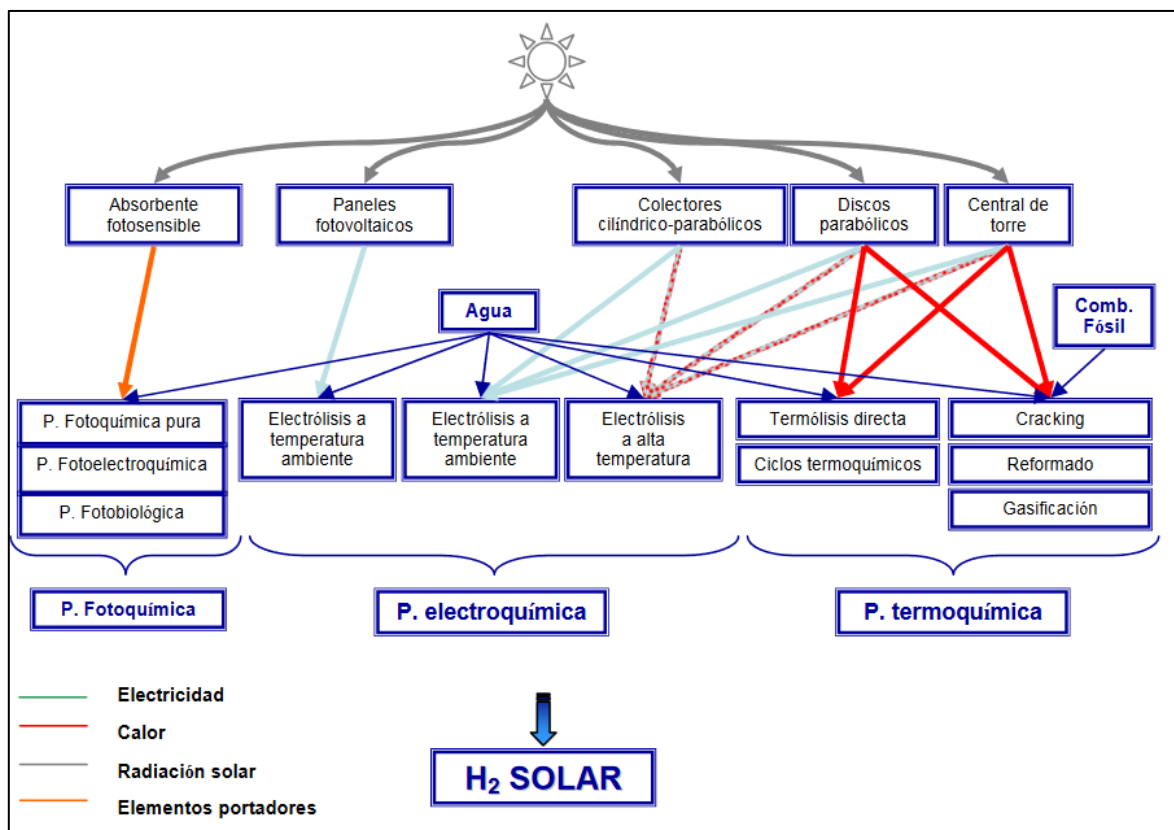


Figura 1.1: Diagrama de los distintos métodos de aprovechamiento de la energía solar para producir hidrógeno (M.J. Montes [3])

Como muestra la figura 1.1, la generación de hidrógeno solar se puede clasificar en 3 grandes categorías: Fotocatalítico, en el cual se utilizan uno o más catalizadores para poder reducir la energía necesaria para generar la termólisis del agua. En este proceso el factor más relevante es la utilización de un semiconductor que actúe como catalizador y tenga las mejores características posibles (Dengwei Jing, L.G. [4]); en general estos sistemas cuentan con bajas eficiencias debido a las dificultades que se encuentran con los distintos tipos de semiconductores con que se trabaja. El segundo tipo de sistemas para generar hidrógeno solar es el electroquímico, el cual se basa en la electrólisis del agua mediante el uso de

catalizadores o recolectores solares que aprovechen el espectro solar y la radiación incidente para generar la hidrólisis. Según como se disponga de estos elementos se clasifican las celdas electrolíticas; debido a la madurez de los colectores solares, estos presentan la mayor viabilidad debido a su fácil acceso comercial, pero en si estos sistemas fallan en que a medida que aumenta su escala, la eficiencia de estos sistemas se ve reducida drásticamente. Por último, los sistemas termoquímicos se basan en la termólisis del agua utilizando catalizadores. Por lo general estos catalizadores son óxidos de metales, los cuales presentan la ventaja de que son reutilizables en los ciclos de reducción y oxidación del agua, además de que los catalizadores disminuyen notablemente la temperatura necesaria para la generación de hidrógeno en un reactor. Junto con esto, en general los reactores utilizan de manera muy eficiente el volumen de este, generando sistemas compactos; la desventaja de estos sistemas es que a pesar de que los catalizadores sean reutilizables, tienen baja vida útil, en lo que respecta a la cantidad de ciclos redox que pueden ser utilizados.

A continuación, se explica de forma más detallada la manera en que funcionan estos sistemas, sus ventajas y desventajas, centrándose en los sistemas termoquímicos debido a que actualmente se está implementando este sistema en la Universidad y se espera poder generar hidrógeno con el actual diseño propuesto.

1.1.1 Water-splitting fotocatalítico

Esta forma de water-splitting se basa en el uso de fotocatalizadores que puedan reducir el salto de energía de los electrones entre las bandas de valencia. Para esto se debe usar un semiconductor con varias características específicas: La energía del salto del semiconductor debe ser igual a la diferencia de potencial entre los pares de redox H^+/H_2 y O_2/H_2O , lo que da un mínimo de 1,23 [eV] de energía que debe de tener un fotón para poder excitar un electrón de la capa de valencia del semiconductor y que sea captado por un agujero, que en este caso serían los átomos de H^+ . Este requerimiento energético hace que la búsqueda por semiconductores con excesos de vacancias sea más difícil, debido a que se han encontrado semiconductores con saltos de más de 1,23 [eV]. Este salto energético más grande genera que no se pueda usar gran parte de la radiación infrarroja y visible, la cual forma gran parte de la energía solar. Esto genera que los semiconductores deban ser capaces de captar una mayor parte del espectro visible e infrarrojo.

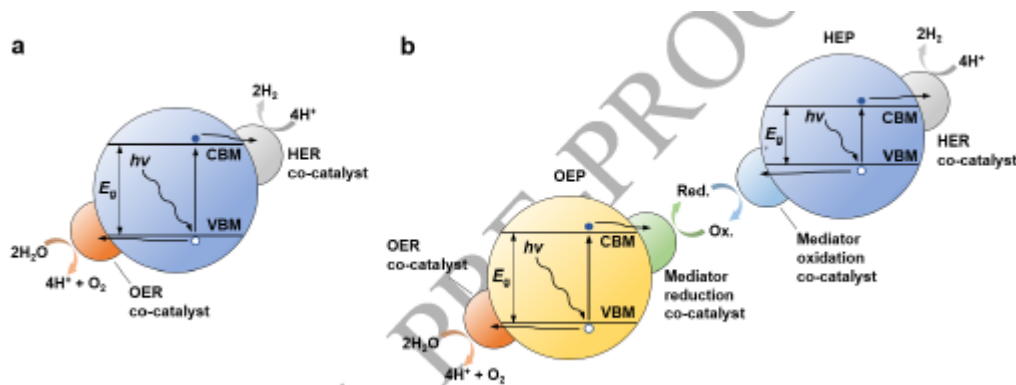


Figura 1.2: Esquema simplificado del mecanismo de la fotocatalisis. En (a) se muestra el proceso convencional con un semiconductor, y en (b) se muestra el esquema tipo Z de dos pasos con dos fotocatalizadores. (Guanyu Liu [2])

Dentro de los esfuerzos que se han hecho para poder evitar y reducir los problemas que se generan al buscar fotocatalizadores, es introducir un segundo semiconductor a este esquema. A este método se le conoce como “Z scheme” y deriva a partir de procesos similares que ocurren en la fotosíntesis biológica. De esta forma, existirán dos fotocatalizadores: un semiconductor que impulsa la reacción de movimiento de electrones desde la molécula de agua, generando oxígeno (Oxygen Evolution Reaction (OER)), moviendo así los fotoagujeros, y el segundo fotocatalizador captará los electrones generados por el Oxygen Evolution Photocatalyst (OEP) y los impulsa hacia la reacción del hidrógeno (HER). Al catalizador que capta los electrones del OEP, se le denomina Hydrogen Evolution Photocatalyst (HEP). Luego, para la captación de los electrones desde el OEP al HEP, se puede hacer de varias formas, una de esas puede ser por contacto entre los semiconductores, por un medio metálico que moverá los electrones o por un par de redox en el electrolito. Para que ocurran estas reacciones se requiere que el potencial del máximo de la banda de valencia del OEP sea más positivo que el potencial del OER, que el potencial mínimo de banda de conducción sea más negativo que el potencial HER, y que el mínimo de banda de conducción sea más negativo que el máximo de banda de valencia del HEP. De esta forma, se puede utilizar radiación que tenga una energía menor que 1,23 [eV].

La gran desventaja que tiene este tipo de reacciones es que se basa en la interacción de las moléculas, por lo para lograr que se generen las reacciones de OER y HER simultáneamente para poder generar hidrógeno, se deben cumplir varios requisitos, lo que complica su operación incluso a escala de laboratorio y genera en consecuencia bajas eficiencias, llegando a veces a tener eficiencias menores a 1%. Esto se debe a que en gran parte el proceso de

excitar un electrón y llevarlo a una banda de conducción es un proceso reversible, por lo que, si el semiconductor no está lo suficientemente dopado de agujeros, los electrones no podrán lograr completar la reacción HER, generando solamente oxígeno. Más aún para el caso del esquema tipo Z, al tener dos semiconductores, se hace más difícil aún lograr que se complete la reacción, teniendo eficiencias aún más bajas que el sistema convencional.

1.1.2 Water-splitting fotoelectroquímico

Este método se basa en usar celdas electrolíticas para poder separar la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Para esto se utiliza una celda electrolítica convencional, la diferencia yace en que el dispositivo que capta o reacciona los fotones varía, pudiendo ser la celda completamente integrada, parcialmente integrada o no integrada o modular.

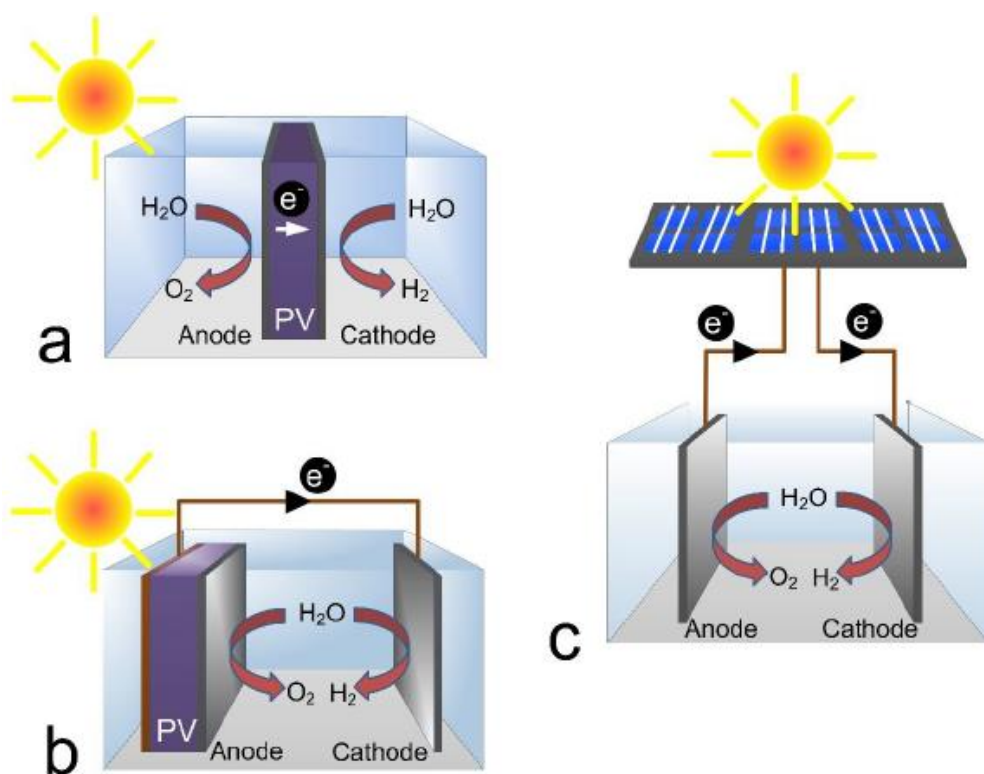


Figura 1.3: Esquema de los tres tipos de water-splitting fotoelectroquímicos. (a) representa un sistema completamente integrado con una membrana fotosensible; (b) muestra un sistema parcialmente integrado y (c) un sistema modular o no integrado. (Guanyu Liu, 2019)

Las celdas totalmente integradas son aquellas en que no se utilizan conexiones o cables en la celda, sino que existe una membrana semipermeable que permite el paso de los electrones desde el ánodo al cátodo, variando en estos casos los electrolitos que se utilizan o el medio que absorbe los fotones. Algunas desventajas de estos sistemas es que se deben proteger a

las celdas solares de los electrolitos, perdiendo eficiencia en el proceso, además que las burbujas generadas de H_2/O_2 generan pérdidas ópticas de luz debido a que estas burbujas absorben y esparcen la luz. Pero tiene a su favor que el integrar el sistema en un solo bloque disminuye los costos de fabricación al tener el conjunto fotovoltaico y electrolítico unido.

En el polo opuesto, se encuentra la celda modular o no integrada, que cuenta con un panel solar o unidad fotovoltaica que es la encargada de generar la diferencia de potencial y por lo tanto una corriente entre el cátodo y el ánodo. Este es uno de los sistemas que más ha avanzado debido al gran avance en los paneles fotovoltaicos, en el aumento de capacidad de captar energía, tanto como por su baja sistemática en el costo, junto con el desarrollo de catalizadores de materiales de alta abundancia que se acercan al rendimiento de catalizadores provenientes de metales nobles. En general los problemas que presentan estos sistemas es que no logran presentar estabilidad de las corrientes generadas en el tiempo, debido al desgaste de los componentes.

El caso parcialmente integrado hace uso de un foto-ánodo o fotocátodo, el cual es fotosensible y se conecta al otro terminal. Se han hecho experimentos con ambos foto ánodo y foto cátodo, pero registraron bajas eficiencias del sistema. La manera en que funcionan estos sistemas es usando un semiconductor tipo p para los fotocátodos, o semiconductor tipo n para los fotoánodos. Este terminal debe conectarse al otro electrodo para cerrar el circuito, respecto a la celda electrolítica. Usualmente tienen ventanas de cuarzo para permitir el paso de fotones y usan membranas que permiten el intercambio de aniones. El problema con estos tipos de sistemas es que tienden a decaer en rendimiento y descomponerse, además de que resulta bastante complicado el aumentar la escala de trabajo.

1.1.3 Water-splitting termoquímico

A diferencia de los otros dos sistemas, este método se basa en la termólisis indirecta del agua, asistida por catalizadores que permiten disminuir la temperatura del proceso de termólisis. Para llevar a cabo este proceso se utiliza un reactor que debe capturar energía solar concentrada para poder aumentar la temperatura de la cámara donde ocurrirá la reacción en sí.

Existen diversos métodos para generar hidrógeno a partir de energía solar concentrada. En la figura 1.4 se muestran 5 de estos métodos, pero en este trabajo se referirá solamente a los ciclos termoquímicos, debido a que es el enfoque que tomará este trabajo.

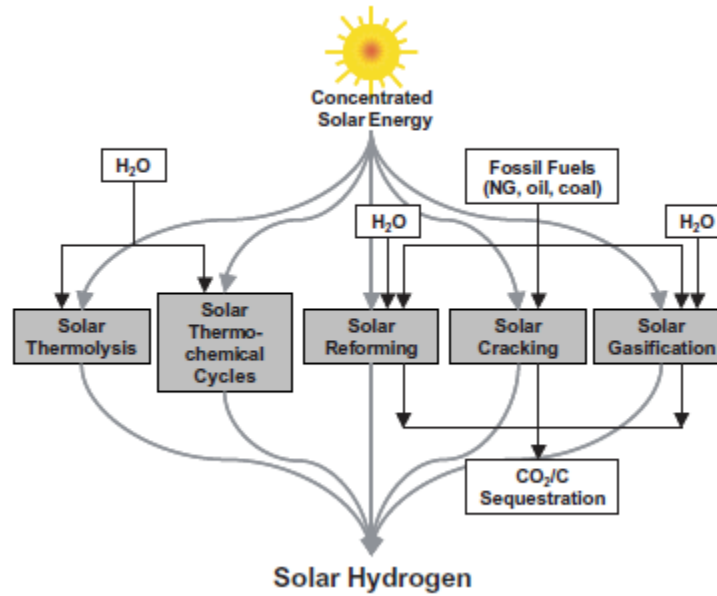


Figura 1.4: Métodos de generación de hidrógeno termoquímico. (Steinfeld, A [5])

Hace falta explicar de manera rápida el proceso de termólisis del agua para entender porque se buscan otros métodos más accesibles para obtener el hidrógeno. La termólisis es la reacción en la cual un compuesto se disocia en al menos otros dos compuestos cuando se le somete a un aumento de temperatura. En este caso específico, paso de disociación del agua es el siguiente:



Este paso de disociación de la molécula de agua alcanza un grado razonable de separación a los 2500 [K] a 1 [bar]. Esto conlleva dos problemas: Las altas temperaturas de trabajo genera que los materiales a utilizar no soporten los shocks térmicos, y segundo, se hace necesario separar el oxígeno e hidrógeno generado. Debido a que a las temperaturas a las cuales se generan, el proceso de termólisis es altamente reversible, por lo que el oxígeno y el hidrógeno se pueden recombinar, liberando altas cantidades de energía que pueden causar explosiones o grandes daños al sistema y al entorno.

Aunque existen formas de separación de los gases generados, los materiales no soportan las altas temperaturas del proceso; una solución presentada para este problema es enfriar rápidamente el reactor, o quenching. Este proceso ha probado ser efectivo, pero se generan grandes pérdidas de energía en el proceso, sin contar las pérdidas de radiación por las altas

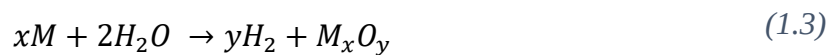
temperaturas (Steinfeld, A. [5]), lo que genera una merma en lo que se refiere a la eficiencia energética de la termólisis.

Para evitar alcanzar estas altas temperaturas, se utilizan los ciclos termoquímicos solares, donde el uso de distintos pasos de reducción y oxidación mediante catalizadores como lo son los distintos óxidos de metal ayuda a disminuir la temperatura del proceso, junto con agregar la ventaja de brindar una ciclicidad al proceso debido a que teóricamente los óxidos de metal no se desgastan a medida que se siguen utilizando en los ciclos de reducción y oxidación; estos ciclos consisten de dos o más pasos, pero generalmente es un primer paso de reducción a altas temperaturas y un segundo paso de oxidación a temperaturas un tanto más bajas. En general se busca que sean la menor cantidad de pasos requeridos para generar hidrógeno debido a que cada paso tiene sus requerimientos para poder ser realizado, sumado a que cada paso conlleva irreversibilidades, por lo que, a más pasos necesarios para la producción de hidrógeno, más energía se pierde en irreversibilidades del proceso. En general estos dos pasos son:

Primer paso (solar)



Segundo paso (no solar)



Al usar estos óxidos de metal las temperaturas de trabajo del reactor para obtener separación del primer paso pueden ser de 2200 hasta 1600 [K] o menores dependiendo del material a utilizar.

El primer paso es un proceso endotérmico a altas temperaturas, donde usando altas concentraciones solares se alcanza la temperatura de trabajo hasta que se alcance la disociación del oxígeno con el metal mediante un proceso de reducción; cabe destacar que el proceso del primer paso es un proceso altamente reversible a altas temperaturas, por lo que se hace necesario enfriar bruscamente los productos para evitar recombinaciones del oxígeno. El segundo paso consiste en disminuir la temperatura de trabajo del reactor, generalmente en rangos de entre 500 a 1000 [°C] dependiendo del material, para luego agregar vapor de agua, que al reaccionar con el metal reducido logra separar la molécula de agua, liberando

hidrógeno en un proceso que suele ser levementemente exotérmico, y oxidando el metal que anteriormente fue reducido, volviendo a generar un óxido de metal que puede ser reutilizado nuevamente para su reducción.

Respecto a los requerimientos de un reactor, más específicamente un reactor que utilice óxidos de zinc, tal como el que se está trabajando actualmente, debe ser capaz de sostener la temperatura de reacción, en un ambiente tal que no permita la recombinación del oxígeno con el metal reducido. Esto genera que sea necesario un paso de quenching para disminuir la temperatura y la probabilidad de recombinación. Para sostener la temperatura del reactor se requiere de un concentrador solar, el cual logre elevar rápidamente la temperatura del reactor para poder reducir rápidamente los óxidos de zinc utilizados. Idealmente, un reactor de este tipo puede llegar a tener una eficiencia del 20% para un caso de 100% de conversión de los reactantes en el primer paso (Steinfeld, Sanders & Palumbo [6]).

Respecto al diseño del reactor en sí, es normal ver diseños de reactores que consisten en cavidades aisladas con un pequeño orificio para la entrada de la radiación incidente, que además permite disminuir las pérdidas por radiación, y en la cual dentro del reactor se aloje el óxido de metal a utilizar. Respecto al material a utilizar, recientemente se ha surgido el uso de estructuras tipo HoneyComb, construidas de el óxido de metal a trabajar, ya que facilita la reacción y su geometría permite tener una superficie extensa para la reacción con el vapor de agua (Agrafiotis, C [7]). En general otros reactores siguen la misma geometría cilíndrica para aprovechar la radiación solar, es ocurrente también usar el mismo material a oxidar como recubrimiento del reactor para evitar los shocks térmicos y a la vez servir como superficie de reacción (Steinfeld, A. [5]).

1.2 Ciclos termoquímicos con óxidos de zinc: Cinéticas de reacción

En general existen varios materiales aptos para operar en ciclos termoquímicos en el área de water-splitting, variando desde los óxidos metálicos con ferritas, ceria y otros materiales, hasta perovskitas o los llamados “SLMA”. La diferencia entre estos materiales radica en la temperatura a la cual se reducen, su volatilidad, ciclicidad del material para los ciclos redox y cinética principalmente (Andrea Ambrosini [8]).

El material por utilizar en este trabajo es el par ZnO/Zn, uno de los principales motivos por los cuales se elige este material para trabajar es debido a que es un producto relativamente común con el cual se trabaja. Para describir de mejor manera las propiedades del par ZnO/Zn

como catalizador se separará entre el ciclo de reducción, que es donde se utiliza el ZnO, y la oxidación, donde se utiliza el Zn.

1.2.1 Ley de Arrhenius

En este trabajo se utilizan distintas cinéticas de reacción de los materiales. Estas cinéticas de reacción se modelan utilizando la Ley de Arrhenius, la cual para muchas reacciones elementales define una tasa de reacción que depende de la temperatura y un factor pre exponencial. Esta ley se define por (Levenspiel [9]):

$$\begin{aligned} r_i &= f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{composición}) \\ &= k \cdot f_2(\text{composición}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1.5)$$

El término k_0 es llamado el factor pre exponencial o de frecuencia, y E es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales, y T la temperatura del proceso. La Ley de Arrhenius se ajusta bastante bien a distintos experimentos en rangos de temperaturas amplios, y es considerada como una muy buena aproximación a la dependencia de la temperatura de la tasa de reacción.

1.2.2 Cinética de reducción

La reducción del óxido de zinc es un proceso a altas temperaturas en el cual el zinc y el oxígeno se disocian, ambos en forma gaseosa.



Distintos autores han modelado el proceso de reducción del óxido de zinc para poder presentar una cinética de reacción que represente de manera real esta reacción. En general estos trabajos presentan una cinética utilizando la ley de Arrhenius, especificando un rango de temperaturas en el cual se utiliza esta ley y con las condiciones experimentales que ellos utilizaron para poder alcanzar tales resultados.

a) Modelo de Schunk y Steinfeld

Es en este contexto que Schunk y Steinfeld presentan un modelo de reducción para el óxido de zinc expuesto a irradiación solar concentrada (L. Schunk [10]). Este modelo entrega una ecuación para la tasa de reacción del ZnO para temperaturas de 1800 a 2100 [K].

Este estudio realizó una serie de experimentos en los cuales se irradió una muestra de ZnO en forma de pellet, formado a base de polvos de óxidos de Zinc, donde se irradió la muestra de ZnO con altas concentraciones solares de manera de rápidamente poder elevar la temperatura de la muestra a los rangos de temperatura de 1800 a 2200 [K].

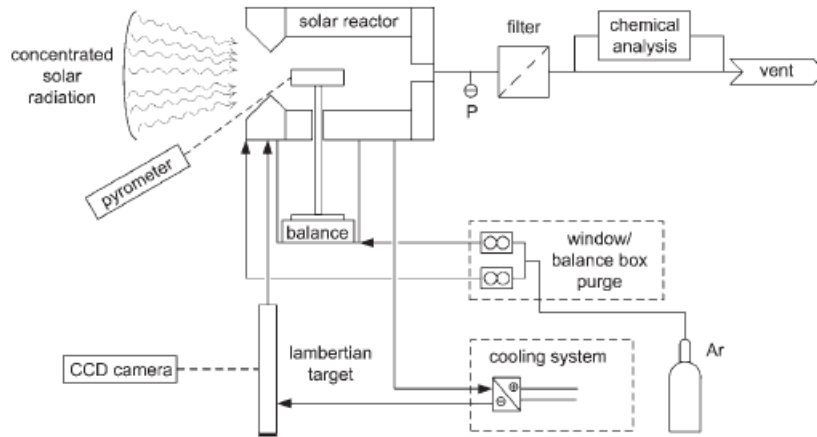


Figura 1.5: Arreglo experimental del termogravímetro solar en el horno solar

El arreglo experimental que utilizaron los autores se muestra en la figura 1.5. La gran ventaja de esta disposición utilizada es que, al emplear un termo gravímetro solar, el cual puede medir la variación de masa en el tiempo dentro del reactor a medida que se registra la temperatura y la reducción ocurre. La ventaja de esta disposición es que, al utilizar concentración solar concentrada, un gas de arrastre como lo es el Argón y un reactor solar que aísla la muestra de ZnO del exterior y evita pérdidas por radiación, se obtienen resultados muy similares a aquellos que se obtendrían con un reactor solar real.

La ley que entregan en el trabajo de Schunk y Steinfeld con respecto a una tasa de disociación es:

$$\frac{dm}{dt} = Ak_0 e^{-E/RT} \quad (1.7)$$

Para la ecuación 1.6 la variación de la masa está dada por la ley de Arrhenius multiplicado por A, que corresponde al área al cual impacta la radiación solar. Para esta ecuación el factor pre exponencial k_0 es de $14.03 \times 10^6 \pm 2.73 \times 10^6 \left[\frac{kg}{m^2s} \right]$, y la energía de activación en este caso es $E_a = 361 \pm 53 \left[\frac{kJ}{mol \cdot K} \right]$. Es importante destacar que el factor k_0 esta

fuertemente relacionado con las condiciones experimentales en las cuales ocurre el experimento.

b) Modelo de Möller y Palumbo: Cinética de descomposición del ZnO

Möller y Palumbo presentan un modelo bastante similar en lo que respecta al esquema experimental que utilizan, al igual que Schunk y Palumbo, mediante el uso de un reactor solar logran encontrar una tasa de variación de masa para una muestra tipo pellet de ZnO que es irradiada mediante un concentrador solar de 45 [kW] (S. Möller [11]). Aunque la ley de Arrhenius que ellos presentan es relevante, debido a que el rango de temperatura que presentan es un tanto más amplio que el trabajo anterior, siendo este desde los 1950 a los 2400 [K]; también presentan una base teórica más sólida y similar a la cual se va a utilizar en este trabajo, por lo que esta fuente puede servir de gran manera como modelo comparativo para los resultados que se obtengan.

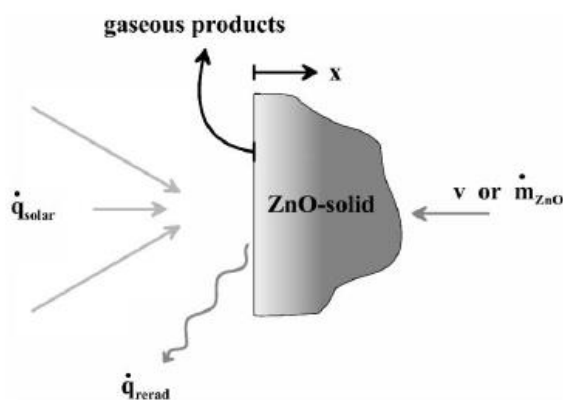


Figura 1.6: Modelo de reacción superficial para un trozo semi infinito de ZnO irradiado solarmente.

La base teórica que utilizan se basa en tratar al pellet de ZnO irradiado solarmente como un sistema unidimensional, con conducción térmica unidimensional, temperatura superficial uniforme y un estado estacionario para la tasa de descomposición del ZnO. La situación física que se plantea se ve en la figura 1.6. En esta se plantea que los gases productos no interactúan respecto a la transferencia de calor y masa, además de plantear que la reacción ocurre solo en la superficie, para apoyar este supuesto utilizaron muestras pequeñas de ZnO con densidades altas. Se considera que las propiedades termoquímicas del sólido son constantes y que a medida que el sólido se reduce, generando Zn en forma de gas y oxígeno, el sistema se mueve hacia la izquierda de manera de que la superficie irradiada siempre esté fija en $x=0$.

Se asume para los cálculos que la cinética de reacción obedece a la ley de Arrhenius con la forma de la ecuación 1.5. Para este caso se planteará la tasa de reacción como:

$$r = Ae^{-E/RT} \quad (1.8)$$

De esta manera, las ecuaciones que rigen el modelo planteado por los autores son las siguientes:

La conservación de masa con densidad constante requiere de:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (1.9)$$

Donde v es la velocidad de descomposición local del ZnO en sentido negativo en el eje de las abscisas, y ρ es la densidad del medio.

En este caso, la velocidad en $x=0$ es tal que el flujo másico del sólido es igual a la tasa de descomposición de este:

$$v = -\frac{r}{\rho} \quad (1.10)$$

La ecuación de energía unidimensional por unidad de volumen aplicada a un volumen de control fijo en el espacio es:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho v c \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.11)$$

El primer término de la ecuación 1.10 es la tasa a la cual la energía es almacenada en el sólido por unidad de volumen. El resto de los términos describen la energía térmica neta por conducción por unidad de volumen en un diferencial de volumen de control y el transporte convectivo de energía en el mismo volumen de control.

Las condiciones de borde para las ecuaciones 1.9 y 1.10 son:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha q_{solar} - \varepsilon \sigma T^4(x=0) - r \cdot \Delta H_{rxn} \quad (1.12)$$

$$T|_{x \rightarrow \infty} = 300 [K] \quad (1.13)$$

$$T = 300[K] \text{ en } t = 0 [s] \quad (1.14)$$

La ecuación 1.11 establece que el flujo de energía por conductividad térmica hacia el ZnO es la diferencia entre la energía solar absorbida, la energía irradiada hacia el ambiente en

forma de pérdidas y el flujo de energía que se pierde debido a la vaporización del ZnO en sus productos.

El resultado de los experimentos realizados en este trabajo resulta en una ley de Arrhenius con la siguiente forma:

$$\frac{dm}{dt} = 1.356 \cdot 10^6 \cdot e^{(-328,500/8,314 T)} \left[\frac{kg}{m^2 s} \right] \quad (1.15)$$

Aunque este trabajo presenta ecuaciones para modelar el comportamiento del ZnO en el proceso de reducción, este aspecto no es detallado a fondo, más bien se enfocan en obtener una expresión para la descomposición térmica del ZnO en el rango de temperaturas ya informado.

c) Modelo de Möller y Palumbo: Desarrollo de un reactor solar

Luego de encontrar una expresión para la descomposición del ZnO en altas temperaturas, los mismos autores desarrollan un modelo numérico para poder desarrollar un reactor solar para la disociación térmica del óxido de zinc. En este paper (S. Möller [12]) se enfocan bastante más en el aspecto teórico y las simulaciones de las ecuaciones que presentaron en el trabajo anterior, modificando un poco las expresiones y entregando valores experimentales a los parámetros físicos del problema.

Al estar enfocado en el diseño de un reactor solar, los autores utilizan la exergía como método para calcular la eficiencia del reactor. Esto señala la energía útil que produce el reactor versus la energía útil máxima que es la radiación solar incidente.

$$\eta = \frac{\dot{m}_{ZnO} \cdot |\Delta G_{rxn}^0|}{q_{solar}} \cdot 100\% \quad (1.16)$$

El flujo másico se calcula como:

$$\dot{m}_{ZnO} = \rho \cdot |v(x \rightarrow \infty)| \left[\frac{kg}{m^2 s} \right] \quad (1.17)$$

Las ecuaciones que presentan varían un poco respecto al trabajo anterior, la conservación de masa a densidad constante se presenta como:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial x} = -r \quad (1.18)$$

Donde v es la velocidad absoluta de descomposición del ZnO en el sentido negativo del eje X. R es la tasa de reacción química por unidad de tiempo por unidad de volumen sólido, con unidades de $[kg/m^3s]$. La tasa de reacción en este trabajo se presenta como:

$$r = \rho \cdot 7.6 \cdot 10^7 \cdot e^{(-319,000/8,314 T)} \left[\frac{kg}{m^3s} \right] \quad (1.19)$$

La ecuación unidimensional de energía en estado estacionario por unidad de volumen aplicada a un volumen de control fijo en el espacio es:

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho v c_p \frac{\partial T}{\partial x} + r \cdot \Delta H_{rxn} \quad (1.20)$$

Las condiciones de borde para las ecuaciones 1.16 y 1.18 son:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha \dot{q}_{solar} - \varepsilon \sigma T^4(x=0) \quad (1.21)$$

$$T|_{x \rightarrow \infty} = 300 [K] \quad (1.22)$$

$$v|_{x=0} = 0 [m/s] \quad (1.23)$$

Para la simulación de estas ecuaciones utilizaron los siguientes valores para las expresiones, vale destacar que consideraron constante todos los parámetros en las ecuaciones para simplificar los cálculos.

Tabla 1.1: Parámetros utilizados en el trabajo de Möller y Palumbo para desarrollar un reactor solar

Parámetro	Valor	Unidad
c_p	750	[J/kgK]
k	2.0 @ 2000 [K]	[W/mK]
ρ	4800	$[kg/m^3]$
ΔG_{rxn}^0	-3.94×10^6	[J/kg]
ΔH_{rxn}	5.65×10^6	[J/kg]
ε (Emisividad)	0.7	[-]
α (Absortividad)	0.7	[-]
σ	5.67×10^{-8}	$[W/m^2K^4]$
$\dot{q}_{solar}$	2000	$[kW/m^2]$

A partir de los valores mostrados en la tabla 1.1 y las ecuaciones 1.17-1.22 obtienen los siguientes resultados de las simulaciones:

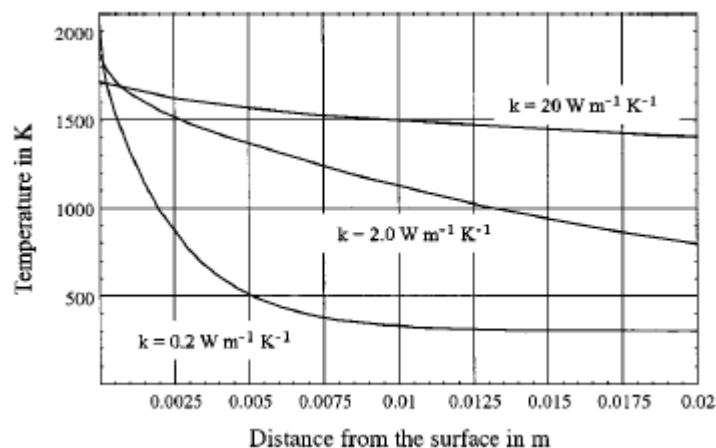


Figura 1.7: Perfil de temperatura calculado en una pared semi infinita de ZnO en descomposición térmica utilizando los valores de la tabla 1.1

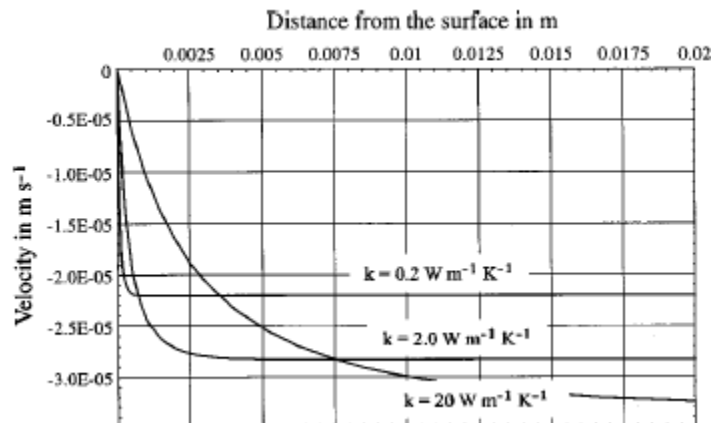


Figura 1.8: Perfil de velocidad calculado en descomposición térmica de una pared semi infinita de un sólido de ZnO. Los valores son negativos debido al sistema de coordenadas mostrado en la figura 1.6. Los valores utilizados se muestran en la tabla 1.1

Se puede notar en las figuras 1.7 y 1.8 que se muestran tres curvas, cada una indicando distintos valores para la conductividad térmica, utilizando $k=0.2$, 2.0 y 20 [W/mK]. Esto lo utilizan los autores como prueba de sensibilidad debido al poco conocimiento acerca de la conductividad térmica del ZnO a altas temperaturas. Aun así, los valores de eficiencia varían desde 21% a 31% en el mejor de los 3 casos.

Para poder dilucidar de mejor manera como afecta la variación de distintos parámetros a la resolución de las ecuaciones planteadas, los autores entregan una tabla variando 5 distintos parámetros. Esta tabla se adjunta en el Anexo 1.

1.2.3 Oxidación

La oxidación es la reacción en la cual el Zinc por medio de la hidrólisis con vapor de agua se transforma en óxido de zinc, generando como producto hidrógeno, siendo este el segundo paso del ciclo termoquímico.



Este paso se realiza a temperaturas más bajas, desde los 300 hasta los 800 [°C], pudiendo reaccionar tanto como sólido tanto como líquido, y en el caso de la reacción para el sólido es un proceso levemente exotérmico.

a) Modelo de Ernst y Steinfeld

El segundo paso del ciclo consistente en la oxidación del zinc es estudiado de manera de poder plantear un modelo que pueda describir al fenómeno y a la vez encontrar la cinética de reacción de la hidrólisis del zinc.

Con este objetivo en mente se realiza un estudio para encontrar la tasa de hidrólisis de partículas de Zinc submicrométrico (F. Ernst [13]), justamente para la obtención de H_2 solar. Ernst y Steinfeld logran modelar la cinética de la hidrólisis para rangos de temperatura de 330 a 360 [°C] y con fracciones molares de vapor de agua variando desde 0.1 a 0.5. En su trabajo describen como es ampliamente reconocido que la hidrólisis se separa en dos etapas y que puede ser descrita por un modelo de núcleo sin reaccionar que se encoje.

Aunque no profundizan mucho en este último modelo, mencionan que existe un primer paso que corresponde a una cinética rápida de reacción. Aunque esta cinética rápida suena prometedora se ve comprometida debido a que tiene una duración no mayor a un par de minutos en las pruebas de hasta 100 minutos que realizaron. Llegan a la conclusión de que la cinética de este paso se comporta como una ley de Arrhenius de medio orden de dependencia respecto a la concentración de vapor de agua “y”.

$$k_s = A_s y^{0.5} e^{-E_s/RT} \quad (1.25)$$

Para la ecuación 1.24 se tiene que $A_s = 2 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right]$, y $E_s = 42.8 \pm 7.4 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$. Que la concentración de vapor de agua tenga un orden de 0.5 implica que la reacción no está limitada por la formación de ZnO/Zn en la superficie, ni que la concentración de vapor de agua y su transferencia de masa sea el motivo. Más bien la reacción rápida puede estar limitada por la disociación de las partículas de agua en la superficie de ZnO/Zn antes que la reacción.

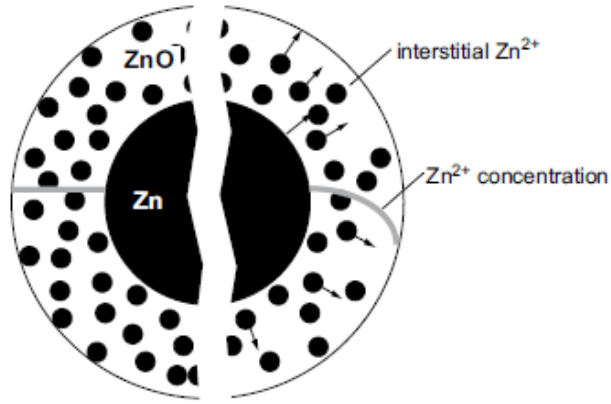


Figura 1.9: Modelo de core-shell que representa la situación física de una partícula de Zn reaccionando con vapor de agua. A medida que el Zn reacciona se genera una capa de ZnO que retarda la velocidad de la reacción.

El segundo paso corresponde a una cinética lenta y se torna mucho más relevante debido a que este paso está limitado por la difusión de Zn a través del ZnO que ya reaccionó.

$$k_D = A_D e^{-E_D/RT} \quad (1.26)$$

Se tiene que $A_D = 1.5 \times 10^{-13} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{s}} \right]$, y $E_D = 42.9 \pm 6.5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$. Se aprecia que la energía de activación para ambos pasos es casi igual, pero varía de gran manera el factor pre exponencial o de frecuencia, demostrando que este segundo paso es mucho más lento.

La figura 1.9 representa la situación física de una partícula de Zn en la hidrólisis, este fenómeno puede ser explicado con el modelo de núcleo sin reaccionar que se encoje. Aunque en el trabajo que ellos presentan no muestran las ecuaciones del modelo en sí, los autores presentan un set de ecuaciones para modelar el aumento de masa del proceso.

La ecuación para el primer régimen de aumento de masa es:

$$\Delta m_s = \frac{1}{2} M_{O_2} \cdot S \cdot k_s \cdot t + \Delta m_0 \quad (1.27)$$

Para el régimen tardío la ecuación que presentan es:

$$\Delta m_D = \left(\frac{1}{2} \frac{M_{O_2}^2}{M_{ZnO}} SSA^2 \cdot \rho_{ZnO} \cdot k_d (t - t_s) + \Delta m_s^2 \right)^{1/2} - \Delta m_0 \quad (1.28)$$

Los términos Δm_0 y t_s son términos que se obtienen a partir de experimentos, con estos términos se puede calcular la curva de masa en el tiempo para la hidrólisis.

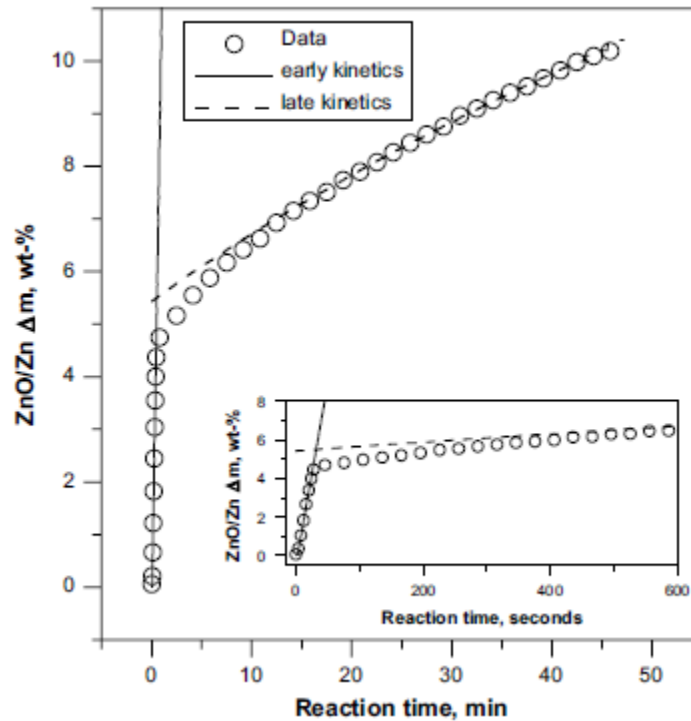


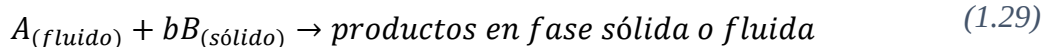
Figura 1.10: Curva real de aumento de masa en el tiempo versus el modelo presentado por Ernst y Steinfeld de dos pasos.

Como se ve en la figura 1.10 las ecuaciones 1.26 y 1.27 aproximan el fenómeno real con una recta y una ecuación parabólica, esto a pesar de que es una buena aproximación al fenómeno no entrega una curva continua y necesita de parámetros experimentales para ajustar las curvas a los datos experimentales.

b) Modelo de reducción de núcleo sin reaccionar

Aunque en el trabajo de Ernst y Steinfeld mencionan que la hidrólisis del Zinc puede ser modelado con el modelo de reducción de núcleo sin reaccionar, no se elabora más sobre este modelo, más bien se utiliza como una explicación acerca de lo que ocurre en los experimentos y no en la aplicación de un modelo matemático. Aun así, presentan dos cinéticas de reacción que reflejan el paso lento y paso rápido de la reacción

El modelo de reducción de núcleo sin reaccionar (USCM: Unreacted Shrinking Core Model en inglés) es un modelo que presenta la manera en que un gas o un líquido hace contacto con un sólido (Levenspiel [9]), reacciona con este y se transforma en producto. Esto puede ser representado como la siguiente reacción homogénea:



Los siguientes apartados son extractos del trabajo de título de Pablo Alberto Palacio Torres [14], donde explica el funcionamiento del modelo de reducción de núcleo sin reaccionar.

Como se mencionó, la cinética de las reacciones de reducción directa juega un rol importante en el modelo matemático de la zona de reducción del reactor. El modelo de reducción de tamaño de núcleo sin reaccionar (USCM – *unreacted shrinking core model* en sus siglas en inglés) es ampliamente usado para la modelación de la cinética de reacciones heterogéneas, como por ejemplo la reducción de hierro, según el cual la reacción ocurre primero en la superficie exterior de la partícula. La zona de reacción luego se mueve hacia el interior del sólido, dejando en el exterior el material completamente convertido e inerte, el cual es referido como “ceniza”. Por esto, en cualquier instante de tiempo, existe un núcleo sin reaccionar de material el cual disminuye su tamaño durante la reacción, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Este modelo se usa cuando la difusión dentro de la partícula de reactante es lenta.

El modelo de reducción del tamaño de núcleo puede aplicarse tanto a partículas que mantienen constante su tamaño y para aquellas que reducen su tamaño. En particular, en este trabajo se explicará el modelo para partículas esféricas que mantienen su tamaño, el cual es el enfoque que será tratado para modelar la reducción del mineral de hierro. La presentación del modelo es la misma que aparece en Levenspiel (1999).

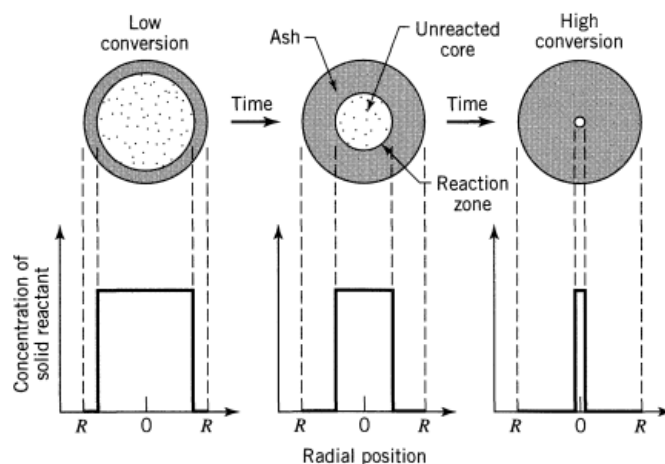


Figura 1.11: Modelo de reducción del tamaño de núcleo. La reacción procede en un frente angosto, el cual se mueve al interior de la partícula sólida. El reactante es completamente convertido a medida que el frente de reacción pasa.

El modelo de reducción de tamaño de núcleo para partículas esféricas que no cambian de tamaño fue propuesto en primera instancia por Yagi y Kunii (1955, 1961), quienes visualizaron que ocurrían cinco pasos en sucesión durante la reacción, como se puede ver en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

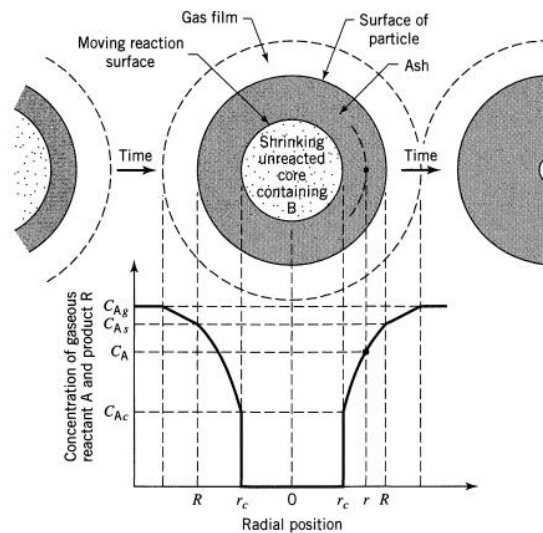


Figura 1.12: Representación de las concentraciones de reactantes y productos para la reacción $A_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{Producto Sólido}$ para una partícula que no cambia de tamaño.

- Paso 1: Difusión del reactante gaseoso A a través de la película gaseosa que rodea la partícula hacia la superficie del sólido.
- Paso 2: Penetración y difusión de A a través de la capa de ceniza hacia la superficie del núcleo sin reaccionar.
- Paso 3: Reacción de A con el sólido en la superficie de reacción.
- Paso 4: Difusión de los productos a través de la capa de ceniza hacia la superficie exterior del sólido.
- Paso 5: Difusión de los productos gaseosos desde la película de gas hacia el flujo de fluido principal.

En ciertas situaciones algunos de estos pasos no existen. Por ejemplo, si no se forman productos gaseosos, los pasos 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia a reaccionar. Además, las resistencias de los diferentes pasos usualmente varían de gran forma entre uno

y otro. En tales casos se puede considerar el paso con la mayor resistencia el que sea la etapa limitante.

Aunque Pablo Palacios procede a explicar el desarrollo de la teoría donde solo se considera una resistencia, haciendo esto para la difusión a través de la película gaseosa como etapa limitante, la difusión a través de la capa de ceniza como etapa limitante y la reacción química como etapa limitante, se mencionará solamente la combinación de estas tres etapas en manera de resistencia debido a que es el modelo a utilizar.

c) Combinación de resistencias

Cada uno de los casos mencionados anteriormente tiene expresiones de tiempo – conversión, las cuales asumen que una sola resistencia es la limitante a lo largo de la reacción de la partícula. Sin embargo, la resistencia relativa de las etapas de difusión en la película gaseosa, en la capa de ceniza y la etapa de reacción variará a medida que progresa la conversión de la partícula. Por ejemplo, para una partícula de tamaño constante la resistencia de la película gaseosa permanece constante, la resistencia de la reacción aumenta a medida que la superficie del núcleo sin reaccionar disminuye, mientras que resistencia de la capa de ceniza es inexistente al principio debido a que no existe ceniza, pero adquiere progresivamente mayor importancia a medida que se va formando la capa de ceniza. Entonces, en general, puede no ser razonable considerar una única etapa como la limitante de toda la reacción.

La consideración de la acción simultánea de todas estas resistencias es directa dado que actúan en serie y todas son lineales respecto a la concentración. Por ende, combinando las ecuaciones de cada etapa individual con sus potenciales individuales y eliminando concentraciones intermedias, se puede mostrar que el tiempo necesario para alcanzar cualquier etapa de conversión es la suma de los tiempos requeridos si cada resistencia actuara aislada:

$$t_{total} = t_{película} + t_{ceniza} + t_{reacción} \quad (1.30)$$

De forma similar, para la conversión completa:

$$\tau_{total} = \tau_{película} + \tau_{ceniza} + \tau_{reacción} \quad (1.31)$$

En un enfoque alternativo, las resistencias individuales pueden ser combinadas directamente para obtener en cualquier etapa de conversión:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R-r_c)}{r_c \mathcal{D}_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k''}} \quad (1.32)$$

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_A}{\rho_B \left(\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{r_c(R-r_c)}{R \mathcal{D}_e} + \frac{1}{k''} \right)} \quad (1.33)$$

Como se puede ver, la importancia relativa de las tres resistencias varía a medida que la conversión progresa, o mientras r_c disminuye.

Al considerar la progresión global desde una partícula de tamaño constante desde su estado inicial hasta lograr la conversión completa, se encuentra, para las condiciones medias, que la importancia relativa de estas tres resistencias está dada por:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = \overline{k''} C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R}{2\mathcal{D}_e} + \frac{3}{k''}} \quad (1.34)$$

d) Limitaciones del modelo de reducción de tamaño de núcleo

Los supuestos de este modelo pueden no coincidir con la realidad en forma precisa. Por ejemplo, la reacción puede ocurrir a lo largo de un frente difuso en vez de una interfaz angosta entre la ceniza y el sólido sin reaccionar, por ende, resultando en un comportamiento intermedio entre el modelo de reducción de tamaño de núcleo y el modelo de reacción continua.

Además, para reacciones rápidas la tasa de liberación de calor puede ser lo suficientemente alta para causar gradientes de temperatura significativos al interior de las partículas o entre partícula y fluido.

A pesar de estas complicaciones Wen [15] e Ishida [16], basados en el estudio de numerosos sistemas, concluyeron que el modelo de reducción de tamaño de núcleo es la mejor representación simple para la mayoría de los sistemas gas – sólido reactantes.

Sin embargo, hay dos grandes clases de excepciones a esta conclusión. La primera es cuando ocurre una reacción lenta del gas con un sólido muy poroso. Aquí la reacción puede ocurrir en cualquier lugar del sólido, por ende, el modelo de reacción continua se espera que se ajuste de mejor manera a la realidad.

La segunda excepción ocurre cuando el sólido es convertido mediante la acción de calor, y sin necesidad de estar en contacto con el gas.

1.3 Propuesta de título y objetivos específicos.

En el marco del proyecto FONDAP SERC se propone el diseño de un reactor de wáter splitting para la generación de hidrógeno verde utilizando energía solar concentrada. En este contexto, el objetivo general del presente trabajo es proponer un modelo de reducción y oxidación de un óxido de Zinc, y mediante una simulación computacional generar resultados del proceso termoquímico, que puedan aportar al desarrollo experimental propuesto en el proyecto. A continuación, se presenta el título del trabajo a desarrollar:

“Simulación computacional del proceso de reducción y oxidación de water splitting para la obtención de hidrógeno a partir de óxidos de Zinc como catalizador”

Los objetivos específicos son:

1. Reconocer el estado del arte de las tecnologías de wáter splitting.
2. Seleccionar un modelo de reducción y oxidación de wáter splitting que utilice óxidos de zinc, para su resolución en diferencias finitas.
3. Programar y simular computacionalmente el proceso termoquímico.
4. Obtener perfiles de temperatura para un reactor de water splitting de tipo honeycombs para la oxidación y la reducción.
5. Comparar la producción de hidrógeno generado con otras investigaciones.

Capítulo 2: Modelo matemático

2.1 Situación física

Antes de mostrar las ecuaciones que se utilizan en el modelo de reactor de water-splitting, primero hace falta explicar la situación física del reactor que se está simulando para poder contextualizar el trabajo que se simulará.

El primer paso a realizar es la reducción del óxido de zinc dentro del reactor. Este paso requiere de temperaturas por sobre los 1800 [K] por lo que se utilizan altas concentraciones solares para calentar el óxido metálico por una abertura a través del reactor. Debido a que este es un proceso altamente reversible, para evitar la reacción inversa del vapor de zinc y el oxígeno, se inyecta un gas inerte para realizar un barrido dentro del reactor y retirar estos gases de la zona de reacción. Una vez terminada la etapa de reducción comienza la etapa de oxidación del zinc, en esta etapa se deja de irradiar solarmente el reactor ya que ocurre a temperaturas en torno a los 600 [K], pero de igual manera se agrega una resistencia eléctrica en el manto externo del reactor para aportar el calor necesario para que la temperatura se mantenga a lo largo del proceso; junto con la inyección del gas de arrastre se le agrega vapor de agua al gas para que ocurra la oxidación del zinc generando hidrógeno en el proceso.

Para la modelación de este proceso se considerará un reactor unidimensional, lo que permite simplificar el proceso y ayuda a la modelación del wáter splitting. Se considerará que óxido de zinc y el zinc a utilizar como catalizadores son medios porosos. A pesar de que las reacciones de reducción y oxidación son procesos que se realizan en serie experimentalmente, en este trabajo se tomarán como procesos independientes para modelar de mejor manera cada uno, y se explicará cómo se modela cada uno de estos procesos. El sistema tiene dos aportes de calor, un aporte de calor por radiación solar concentrada incidente en el reactor y un aporte volumétrico que consiste en una resistencia que aporta calor por el exterior del reactor.

2.1.1 Reducción

La reducción consiste en el proceso endotérmico en el cual el óxido de zinc se reduce, formando como productos zinc gaseoso y oxígeno.



La situación física que ocurre se muestra en la figura 2.1. Se aprecia como para la reducción se utiliza radiación solar concentrada para calentar el óxido de zinc por un extremo del reactor, por el mismo extremo se inyecta el gas de arrastre que evacua los gases producto de la reacción que ocurre en el reactor.

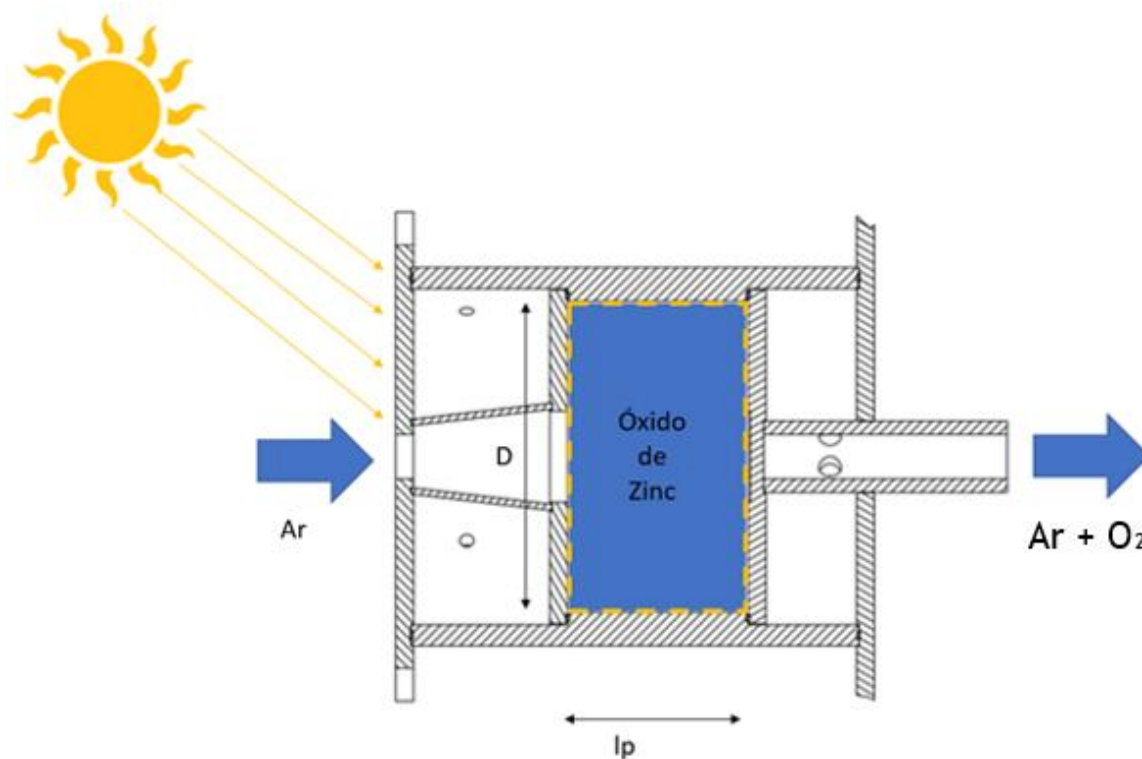


Figura 2.1: Representación gráfica de la situación física de la reducción dentro del reactor de water-splitting

El volumen de control que se toma para el reactor está encerrado en una línea punteada amarilla en la figura 2.1. Este está definido por el largo del reactor o del material poroso l_p , y por el diámetro del reactor cilíndrico D . La irradiación solar por el extremo izquierdo se representará en este sistema como una condición de borde de balance flujo de calor por radiación y conducción térmica. Esto genera una transferencia de calor en el sólido por conducción y hacia el gas por convección, de esta manera se generarán dos perfiles de temperatura, $T_s(x, t)$ y $T_g(x, t)$ para el sólido y el gas respectivamente. En la salida del reactor habrá zinc y oxígeno como productos, pero debido a sus bajas concentraciones no serán considerados en las ecuaciones.

2.1.2 Oxidación

La oxidación es el segundo paso del ciclo termoquímico del par ZnO/Zn, en el cual se genera el hidrógeno, el cual es el objetivo de este trabajo por lo cual cuantificar su nivel de producción se torna en un proceso bastante relevante.



La ecuación 2.2 muestra el segundo paso correspondiente a la hidrólisis, usando el zinc como catalizador. La situación física comparada con la reducción es la misma, se utiliza el mismo volumen de control debido a que el reactor es el mismo. Aunque se sigue irradiando solarmente el extremo izquierdo, la radiación solar utilizada es notablemente menor debido a las temperaturas de trabajo que rondan los 300 a 380 [°C] para poder trabajar con zinc sólido sin sinterizar, a mayores temperaturas el zinc se sinteriza cambiando sus propiedades físicas y a 420 [°C] aproximadamente este se funde, complicando el uso de este reactor; junto con el uso de radiación solar también se incorpora una resistencia eléctrica para sostener la reacción dentro del reactor. Es importante mencionar que el aporte externo de calor al sistema solo ocurre para la oxidación, que es el proceso que requiere menores temperaturas de reacción. Para la reducción a altas temperaturas no se utilizan aportes externos de energía debido a que para poder aportar energía de manera relevante al proceso se requerirían altas potencias, por lo que se prioriza el uso de energía solar concentrada.

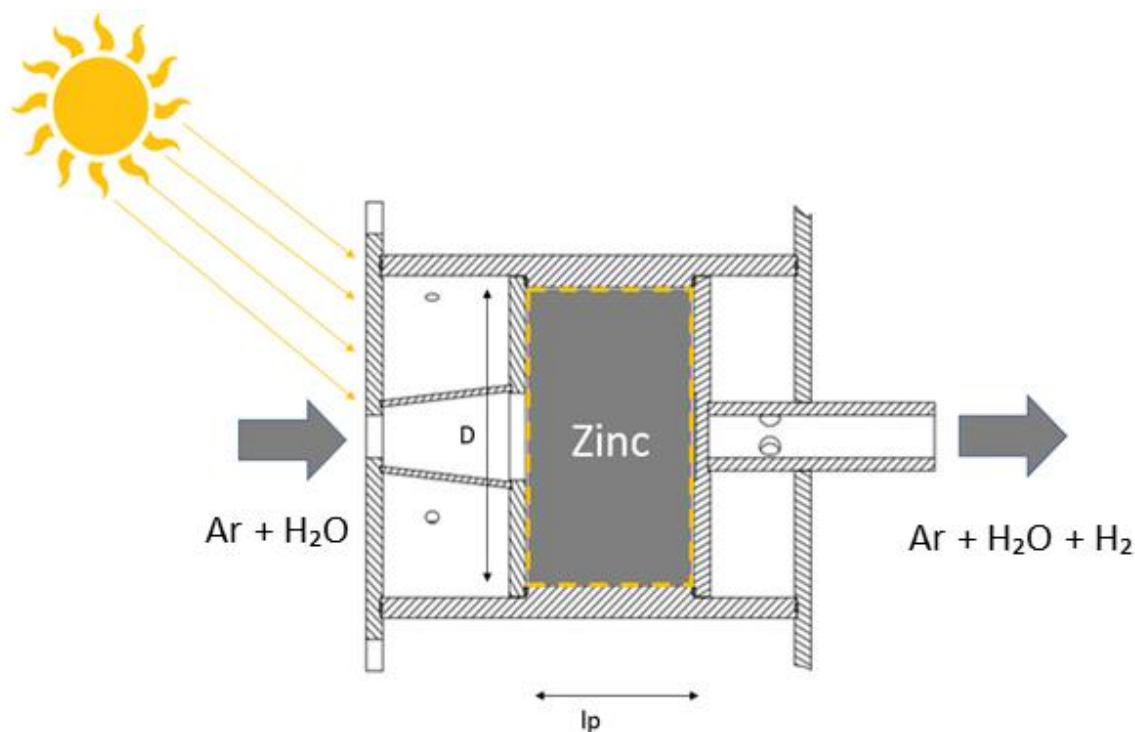


Figura 2.2: Representación gráfica de la situación física de la oxidación dentro del reactor de wáter splitting.

En este paso se inyecta vapor de agua en exceso junto con el gas de arrastre para poder generar la reacción 2.2. Este exceso de vapor de agua es para poder no tener limitantes en el oxidante, que es el vapor de agua, y por consiguiente producir la mayor cantidad de hidrógeno posible. A medida que el vapor de agua avanza en el reactor este se va enfriando, por lo que requiere de fuentes de calor externo para mantener la reacción. Lo mismo ocurre con el sólido, se impone una temperatura que no cambia en el extremo izquierdo y por consecuencia el resto del reactor va a tener temperaturas más bajas, generando el mayor grado de reacción en el primer nodo.

2.2 Ecuaciones del modelo

En este apartado se mencionarán las ecuaciones utilizadas en el modelo unidimensional que se utiliza para calcular las temperaturas del sólido y del gas en el reactor. Las ecuaciones surgen del balance de energía y masa utilizado en modelos de combustión en medios porosos (Toledo [17]) y se acopla un término que corresponde a la variación de energía causado por el cambio de entalpia por el cambio de masa, en este término se consideran las cinéticas mencionadas anteriormente.

En los siguientes apartados se utilizarán extractos del trabajo de título de Nicolás Alegría [18], en su trabajo de título Nicolás utiliza las mismas ecuaciones que emplea este modelo por lo que no existen mayores diferencias a excepción de las cinéticas utilizadas y las propiedades de los materiales.

2.2.1 Ecuación de conservación de masa

Esta ecuación expresa la conservación de masa del gas en el volumen de control:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g \cdot u_g) = 0 \quad (2.3)$$

Para la ecuación 2.3 ρ_g y u_g representan las expresiones de densidad y velocidad del gas.

2.2.2 Ecuación de conservación de energía para el gas

$$\varepsilon \cdot (\rho \cdot C_p)_g \cdot \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon \cdot \lambda_g \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - a(T_g - T_s) \quad (2.4)$$

Donde:

- $\varepsilon [-]$: Porosidad: Representa el porcentaje de volumen vacío dentro del medio poroso, eg: $\varepsilon = 0.30$ implica que un 30% del volumen del medio poroso no contiene material.
- $(\rho \cdot C_p)_g \left[\frac{J}{m^3K} \right]$ Densidad y calor específico del gas.
- $a \left[\frac{J}{m^3K} \right]$ Coeficiente intersticial de intercambio de calor. Se elaborará más acerca de este término en la conservación de energía para el sólido.
- T_g y T_s : Temperatura del gas y del sólido respectivamente.
- $\lambda_g \left[\frac{W}{mK} \right]$ Conductividad térmica del gas

2.2.3 Ecuación de conservación de energía para el sólido

Esta ecuación representa la conservación de la energía en la fase sólida, que corresponde tanto para el zinc como el óxido de zinc como medios porosos.

$$(1 - \varepsilon) \cdot (\rho \cdot C_p)_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{ef} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) + a(T_g - T_s) + \dot{Q}_{ce} \pm \frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h}{MM_{ZnO} \cdot V_{React}} \quad (2.5)$$

Donde:

- $\lambda_{ef} \left[\frac{W}{mK} \right]$ Coeficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso

- $\dot{Q}_{ce} \left[\frac{W}{m^3} \right]$ Flujo de calor entregado por el calentador eléctrico
- $\frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta h}{MM_{ZnO} \cdot V_{React}}$ Representa el aporte o pérdida de calor debido a la reacción química. Bulfin en su trabajo con ceria emplea un término similar $\frac{\partial \delta}{\partial t} \cdot \Delta H$ (B.Bulfin [19]) .

El último término de la ecuación 2.5 se agrega para considerar los efectos de la variación de masa debido a la reacción química, esto incluye a la reducción y a la oxidación. De esta manera el signo negativo corresponde a la reducción y positivo para la oxidación, siendo esto acorde con la naturaleza endotérmica y exotérmica de estos procesos. Este término surge a partir de la expresión que recomienda utilizar Bulfin[19] en su trabajo para acoplar el calor de la reacción en un solo término. En este caso se utilizan los mismos parámetros, ajustándolo a las condiciones del trabajo con zinc, en vez de utilizar la variación de vacancias en el tiempo se utiliza la variación de masa en el tiempo, junto con la entalpía de reacción y otros términos para conservar las unidades de W/m^3 .

a) Coeficiente intersticial de intercambio de calor “a”

De acuerdo con el trabajo de Toledo [17] la transferencia de calor entre las fases sólida y gaseosa se evalúa utilizando el coeficiente intersticial de intercambio de calor a , determinado por la siguiente ecuación:

$$a = a_{gs} \cdot h_{gs} \quad (2.6)$$

El parámetro a_{gs} es la superficie específica interna del medio poroso, mientras que h_{gs} corresponde al coeficiente convectivo interfásico. Estos parámetros se obtienen mediante las siguientes relaciones:

$$a_{gs} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (2.7)$$

$$h_{gs} = \frac{\lambda_g}{d_p} (2.0 + 1.1 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{0.6}) \quad (2.8)$$

Los términos Pr y Re corresponden a los números adimensionales de Prandtl y Reynolds respectivamente. El número de Prandtl es proporcional al cociente entre la difusión de momento y la difusividad térmica, mientras que el número de Reynolds corresponde a la

relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas de un fluido. Están dados por las siguientes ecuaciones:

$$Pr = \frac{v \cdot \rho_g \cdot C_{p_g}}{\lambda_g} \quad (2.9)$$

$$Re = \frac{\varepsilon \cdot u_g \cdot d_p}{v} \quad (2.10)$$

Donde u_g es la velocidad del gas, d_p la longitud característica de la partícula del medio poroso, v la viscosidad cinemática del gas y λ_g la conductividad del gas.

b) Coeficiente de conductividad térmica efectivo del medio poroso

$$\lambda_{ef}$$

De acuerdo con Toledo, se puede representar la conducción y radiación a través de un medio poroso en un solo término conductivo utilizando el denominado coeficiente de conductividad térmica efectivo. Este parámetro se calcula de la manera siguiente:

$$\lambda_{ef} = (1 - \varepsilon)\lambda_s + \frac{32 \cdot \sigma \cdot d_p \cdot \varepsilon \cdot T_s^3}{9 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2.11)$$

Como se puede dar cuenta, el segundo término de 2.11 es aquel que considera la radiación dentro del medio poroso, donde σ corresponde a la constante de Stephan-Boltzmann.

2.2.4 Ecuaciones de redox y cambio de masa

Se mencionaron anteriormente las distintas cinéticas tanto para la reducción como para la oxidación que serán utilizadas en el modelo. Estas ecuaciones para ser acopladas a la ecuación 2.5 deben ser utilizadas en términos de la variación temporal de la masa. De manera sencilla, la masa del reactor está dada por su volumen, densidad y porosidad; a medida que la reacción avanza la masa del reactor irá cambiando en el tiempo, esto queda representado como:

$$m_s(t) = \rho_s \cdot V_s \cdot (1 - \varepsilon_s) + \Delta m \quad (2.12)$$

El término de la variación temporal de la masa en el tiempo es negativo en el caso de la reducción y positivo para la oxidación, el subíndice s se refiere al sólido, sea este ZnO o Zn. La expresión de la derivada temporal de la masa usualmente se expresa como una ley de Arrhenius o se obtiene a partir de la estequiometría, que es un paso extra a partir de trabajar con las cinéticas de reacción.

Es importante notar que la masa del reactor es una medida de cuanto ha progresado la reacción y se utiliza para calcular la cantidad de gases productos generados. También es importante definir cuanto es la masa máxima a la que puede reducirse u oxidarse la masa inicial del reactor:

Para la reducción el límite mínimo de masa del reactor es:

$$m_{min} = m_{ZnO} \cdot \frac{MM_{Zn}}{MM_{ZnO}} = \rho_{ZnO} \cdot V_{react} \cdot (1 - \varepsilon_{ZnO}) \cdot \frac{65.38}{81.38} \quad (2.13)$$

En el caso de la oxidación el máximo de masa es:

$$m_{max} = m_{Zn} \cdot \frac{MM_{Zn}}{MM_{ZnO}} = \rho_{Zn} \cdot V_{react} \cdot (1 - \varepsilon_{Zn}) \cdot \frac{81.38}{65.38} \quad (2.14)$$

La variación de la masa del reactor depende de la cinética y de la velocidad a la cual se encuentre el reactor, por lo cual es importante definir la cinética que se utilizará.

c) Cinética de Arrhenius para reducción

Para la reducción se utilizarán las cinéticas entregadas por Möller y Palumbo [11], y por Schunk y Steinfeld [10] para cubrir rangos de temperatura desde los 1800 a los 2400 [K]. La expresión que utilizan es:

$$\frac{dm}{dt} = A k_0 e^{-E/RT} \quad (2.16)$$

Los parámetros k_0 y E que utilizan son:

Tabla 2.1: Valores usados para la cinética de reducción

Parámetro	Möller y Palumbo	Schunk y Steinfeld
$k_0 [kg/m^2s]$	328.5	351
$E [kJ/molK]$	1.4×10^6	14.01×10^6
Rango de temperatura	[2100, 2400]	[1800, 2100]

Teniendo los parámetros para la ley de Arrhenius se puede obtener la variación de masa a medida que la temperatura se va calculando.

d) Modelo de unreacted shrinking core model para oxidación

De manera resumida, se utiliza una variación de la ecuación 1.31 para obtener el grado de conversión. Antes de obtener la expresión se debe definir el grado de reacción de una partícula esférica:

$$X(t) = 1 - \frac{r_i(t)^3}{r_0^3} \quad (2.17)$$

El grado de reacción de una partícula se define como uno menos la cantidad de moles de reactante dado en un tiempo comparado con la cantidad de reactante inicial, por lo que a medida que la reacción progrese y el radio de la interfaz de la partícula disminuya, el grado de reacción aumentará. Teniendo esto en consideración se puede utilizar la ecuación 2.14 en la ecuación 1.31 para obtener la misma ecuación en terminos de solamente el grado de conversión (Melchiori [20]):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{3b}{C_B^0} \frac{C_A}{\left(\frac{r_0}{k_g} (1 - X(t))^{-2/3} + \frac{ar_0^2}{\mathcal{D}_e} \left((1 - X(t))^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) + \frac{ar_0}{k''} \right)} \quad (2.18)$$

La ecuación 2.15 permite calcular el grado de conversión de la partícula conociendo las concentraciones del Zn y del vapor de agua, junto con conocer la cinética de la difusión del vapor de agua en el reactor hacia la partícula de Zn, la cinética de difusión del Zn a través de la capa de ceniza de ZnO y por último la cinética de reacción.

En el capítulo anterior se presentaron 2 cinéticas, estas se pueden utilizar para la difusión del zinc a través del óxido de zinc y para la reacción química, pero deben ser ajustadas para tener unidades de [m/s] como lo requiere la ecuación 2.15. De esta manera estos parámetros quedan como:

$$k'' = 10000 \frac{A_s y^{0.5}}{C_{H_2O}} e^{-E_s/RT} \left[\frac{m}{s} \right] \quad (2.19)$$

$$\mathcal{D}_e = \frac{1}{10000} \left(5.3 \cdot 10^{-4} e^{-0.55e/kT_s} \right) \cdot \left(\frac{3.4 \cdot 10^{20}}{4.1 \cdot 10^{22}} e^{-0.65e/kT_s} \right) \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (2.20)$$

Debido a que no se tiene una expresión para la difusión del vapor de agua hacia la partícula de zinc, se toma como que $k_g = k''$ y de esta manera se puede utilizar la ecuación 2.15 a partir de las temperaturas del reactor. Esta consideración es mencionada y utilizada en el trabajo de título de Pablo Palacios [14].

Como nota al margen, la ecuación 2.17 surge en el trabajo Interstitial Zinc in Zinc Oxide (Thomas [21]) donde se desarrolla una expresión para la difusión de iones de zinc en el óxido

de zinc a partir de resultados experimentales. En este trabajo definen la difusión del zinc como:

$$k' = 2D_i f_i \quad (2.21)$$

Donde $2D_i$ es el coeficiente de difusión de defectos, y f_i es la fracción molar de defectos en la interfaz del óxido de metal. Cada uno de estos términos se define como por una ley de Arrhenius, estas se muestran en la ecuación 2.17, el término en el primer paréntesis corresponde a la expresión para $2D_i$ y los términos en el segundo paréntesis a f_i .

Debido a que no existe una tasa de cambio de masa en el tiempo explícita, se toma para el cambio de masa en el zinc el grado de conversión de la partícula, ya que para $X=0$ la masa será equivalente a $V_{Zn} \cdot \rho_{Zn}$, y para $X=1$, el punto en el cual todo el zinc se habrá convertido en ZnO, la masa será $V_{Zn} \cdot \rho_{Zn} \cdot (81.38/65.38)$, que es la relación de la masa molar de ZnO sobre la masa molar de Zn. De esta manera la masa del zinc y del óxido de zinc se puede definir en función del radio de la interfaz del núcleo sin reaccionar:

$$m_{ZnO} = \frac{4}{3} \pi \rho_{Zn} \frac{MM_{ZnO}}{MM_{Zn}} (r_0^3 - r_i(t)^3) \quad (2.22)$$

$$m_{Zn} = \frac{4}{3} \pi \rho_{Zn} r_i(t)^3 \quad (2.23)$$

A partir de las ecuaciones 2.18 y 2.19 se puede desprender la masa total del sólido en el tiempo y la masa de hidrógeno producido:

$$m_{H_2} = m_{ZnO} \frac{MM_{H_2}}{MM_{ZnO}} \quad (2.24)$$

$$m_{total}(t) = (m_{ZnO}(t) + m_{Zn}(t)) \cdot V_s \cdot n_p \left[\frac{partículas}{m^3} \right] \quad (2.25)$$

En este caso n_p es la cantidad de partículas de Zn por metro cúbico en el reactor, parámetro que depende mayormente del diámetro de éstas, a menor diámetro mayor será la cantidad de partículas en el reactor.

Debido a que a medida que la partícula de Zn reacciona aumenta la masa de ZnO presente en ésta, se deben recalcular los parámetros termoquímicos en función del radio de la interfaz de la partícula:

$$\rho_s = \frac{\rho_{Zn}r_c^3 + \rho_{ZnO}(R^3 - r_c^3)}{R^3} \quad (2.26)$$

$$C_{p,s} = \frac{C_{p,Zn}\rho_{Zn}r_c^3 + C_{p,ZnO}\rho_{ZnO}(R^3 - r_c^3)}{\rho_{Zn}r_c^3 + \rho_{ZnO}(R^3 - r_c^3)} \quad (2.27)$$

$$\lambda_s = \frac{\lambda_{Zn}\rho_{Zn}r_c^3 + \lambda_{ZnO}\rho_{ZnO}(R^3 - r_c^3)}{\rho_{Zn}r_c^3 + \rho_{ZnO}(R^3 - r_c^3)} \quad (2.28)$$

Las expresiones 2.23 a la 2.25 se obtienen ponderando las propiedades termoquímicas del ZnO y el Zn considerando el volumen que ocupa cada uno en un tiempo cualquiera, esto utilizando el radio de la interfaz de la partícula de zinc.

Las concentraciones para los reactantes se calcularon como la densidad de este dividido en su masa molar, tomando en cuenta su porosidad esto resulta como:

$$C_{Zn} = 1000 \cdot \rho_{Zn} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{MM_{Zn}} \left[\frac{mol}{m^3} \right] \quad (2.29)$$

$$C_{ZnO} = 1000 \cdot \rho_{ZnO} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{MM_{ZnO}} \left[\frac{mol}{m^3} \right] \quad (2.30)$$

Para el caso del vapor de agua su concentración se calcula como:

$$C_{H_2O} = 1000 \cdot y_{H_2O} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \quad (2.31)$$

2.2.5 Condiciones de borde para reducción y oxidación

Aunque se utilicen las mismas ecuaciones en la oxidación y reducción, a excepción para la masa del sólido, se requieren de distintas condiciones de borde para cada uno de manera de poder representar el problema de la manera más realista posible. Estos parámetros serán sensibilizados por lo que no se les otorgará un valor fijo, quedando definidos como una constante para mayor simpleza.

a) Reducción

Las condiciones iniciales para $t=0$ son:

- $m_{ZnO} = m_0$
- $T_s = T_g = T_{borde} = 300[K]$

Las condiciones de borde para $x=0$ son:

- $T_g = T_{Ar} = 300[K]$
- $u_g = u_{Ar} = 5 \left[\frac{m}{s} \right]$
- $-k(T_s) \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha \dot{q}_{solar} - \varepsilon \sigma T_s^4 (x = 0)$

Por último, cuando x tiende al infinito se tiene:

- $\frac{\partial T_g}{\partial x} = \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0$

Oxidación

Las condiciones iniciales para t=0 son:

- $m_{Zn} = m_0$
- $T_s = T_{s,0} = cte$
- $T_g = T_{g,0} = cte$

Las condiciones para x=0 son:

- $u_g = u_{gas} = 5 \left[\frac{m}{s} \right]$
- $T_s = T_{borde} = cte$
- $T_g = T_{borde} = cte$

Por último, cuando x tiende al infinito se tiene:

- $\frac{\partial T_g}{\partial x} = \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0$

2.2.6 Consideraciones del modelo

a) Modelo unidimensional

La principal consideración de este modelo es tomar todos los procesos como simplificaciones unidimensionales, esto simplifica de gran manera las ecuaciones a utilizar, específicamente para los procesos de transferencia de calor y masa. De igual manera este proceso unidimensional no considera las variaciones de presión, por lo que no se acoplan las ecuaciones de conservación de momentum; de igual manera no se considera intercambio de calor con el exterior, es decir, que es un proceso adiabático, para la oxidación solamente se considera que hay una fuente de calor del exterior que es el calor aportado por el calentador

eléctrico. Aunque el despreciar las ecuaciones de momentum es una consideración bastante fuerte sirve como un acercamiento a lo que es el proceso real y sirve para tomar nociones de los fenómenos que ocurren en este tipo de reactores que se están desarrollando.

b) Exceso de gas en el reactor

Como se menciona anteriormente el reactor requiere del uso de un gas de arrastre para remover los gases productos y evitar que estos reaccionen entre ellos. Debido a la baja producción de gases producto se considera que el hidrógeno y oxígeno generados en comparación al flujo másico del argón o vapor de agua son despreciables, de esta forma las fracciones másicas de estos productos son cercanas a cero. Esto permite no considerar el uso de la ecuación de conservación de especie química, por lo que la cantidad de gases producto se calcula en base a la estequiometría.

c) Producción de O_2 y H_2 estequiométricas.

Como se menciona en el apartado anterior la producción de oxígeno e hidrógeno son calculadas a partir de la estequiometría. El proceso de este cálculo inicia con el cálculo de la variación de masa a partir de la temperatura del reactor y la cinética que define esta variación de masa. Al tener la variación de masa del sólido se puede calcular la cantidad de gases producto mediante la estequiometría que define esa reacción. De esta manera la variación de masa del sólido determina cuanto gas producto se genera.

d) Condición de borde para la temperatura del sólido

Para generar el perfil de temperatura en el sólido, específicamente en la oxidación, se impone una temperatura específica en el borde, con esto se puede sensibilizar como afecta la temperatura en un extremo del reactor, recreando en cierta manera el calor que se entrega por condición en el borde. En la reducción se utiliza una condición de borde distinta, que realiza un balance de energía por radiación en el borde, de esta manera se puede obtener una temperatura a partir de imponer un valor para la radiación solar, generando un proceso un poco más cercano a la realidad; pero este balance de energía requiere de distintos parámetros como lo es la conductividad del sólido, su emisividad y absorptividad, por lo que últimamente no se utilizó este mismo método para la oxidación debido a que estos últimos dos valores no se encontraron de manera precisa en la literatura.

2.3 Propiedades físicas del medio poroso y el gas

Tanto para la reducción como para la oxidación se utilizan distintos materiales, lo que implica que sus propiedades termoquímicas serán distintas y sus expresiones para calcularlas con respecto a la temperatura también. En este apartado se mencionarán estas propiedades para el óxido de zinc y el zinc como medios porosos, además de los gases utilizados.

Antes de esto es importante mencionar las dimensiones del reactor, aunque sea un modelo unidimensional, el área que tenga este impactará en la cantidad de calor que reciba por radiación y para el cálculo de la masa total. Las medidas del reactor son $l_p=81.5$ [mm] con un diámetro de 8 [mm]. Al utilizar estas dimensiones se cumple con que el largo de eje axial a simular es más de 10 veces el tamaño del diámetro, por lo que tiene sentido utilizar un modelo unidimensional para modelar este proceso como tal.

2.3.1 Propiedades del ZnO

Para la reducción se utiliza el óxido de zinc como material, las propiedades utilizadas son:

- Densidad: $\rho = 5600 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$
- Porosidad: $\varepsilon = 0.70 [-]$ (Schunk & Steinfeld [10])
- Diámetro de partícula: $dp = 0.01$ [m]
- Calor específico: $C_p(T_s) = 112.31 \ln(T_s) - 158.76 \left[\frac{J}{kgK} \right]$ (Barin [22])
- Conductividad Térmica:
- $k(T_s) = \begin{cases} 35.454e^{-0.002*(T_s-273.15)} & T_s < 1273.15 \text{ [K]} \\ \frac{-4.7981+2}{2000-12+273.15} T_s + 9.6993 & 2000[K] > T_s > 1273.15 \text{ [K]} \\ 0.2 & T_s > 2000 \text{ [K]} \end{cases}$
- Entalpía de reacción: $\Delta H^0 = 459.8 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$

En el caso de la conductividad térmica del ZnO no existe un consenso acerca del comportamiento de este material a altas temperaturas, por lo que ciertos autores simplemente asumen un valor de $k=0.2$ [W/mK] para temperaturas sobre los 2000 [K] (Touloukian [23]). Por lo que la primera expresión para la conductividad térmica corresponde a un ajuste a partir de valores experimentales encontrados (Tayo Olorunyolemi [24]) la segunda expresión es una interpolación para el valor de conductividad a 1000 [°C] y $k=0.2$ [W/mK] a 2000 [K].

Para cualquier temperatura mayor a 2000 [K] se tomó el mismo valor de conductividad térmica.

2.3.2 Propiedades del Zn

Las propiedades del Zinc son:

- Densidad: $\rho = 7140 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$
- Porosidad: $\varepsilon = 0.30 [-]$
- Diámetro de partícula: $dp = 0.01 [m]$
- Calor específico: $C_p(T_s) = 346.16e^{0.0004T_s} \left[\frac{J}{kgK} \right]$ (Barin [22])
- Conductividad Térmica: $k(T_s) = 127.79e^{-0.0004T_s} \left[\frac{W}{mK} \right]$ (Touloukian [24])
- Entalpía de reacción: $\Delta H^0 = -108.64 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ (Ernst y Steinfeld [13])

Tanto el calor específico como la conductividad térmica son ajustes a datos experimentales extraídos a partir de distintos libros de propiedades termodinámicas de materiales [22][24]

2.3.3 Propiedades del Argón

Tanto para la oxidación como para la reducción se utiliza el Argón como gas de arrastre debido a que ambos trabajos de donde se obtuvieron los parámetros para la cinética utilizaron este gas. Sus propiedades son:

- Densidad: $\rho(T_g) = 1.603 \cdot \frac{300}{T_g} \left[\frac{kg}{m^3} \right]$
- Viscosidad dinámica: $\mu(T_g) = (0.0566T_g + 6.0645) \cdot 10^{-6} [Pa \cdot s]$
- Viscosidad cinemática: $\nu(T_g) = \frac{\mu(T_g)}{\rho(T_g)} \left[\frac{m^2}{s} \right]$
- Calor específico:

$$C_p(T_g) = \frac{1000}{39.948} (20.78600 + 2.825911 \cdot 10^{-7}T_g - 1.464191 \cdot 10^{-7}T_g^2 + 1.092131 \cdot 10^{-8}T_g^3 - 3.661371 \cdot 10^{-8}T_g^{-1}) \left[\frac{J}{kgK} \right]$$
 (Chase [25])
- Conductividad Térmica: $k(T_g) = \frac{1}{1000} (0.0442T_g + 4.7827) \left[\frac{W}{mK} \right]$

Los valores obtenidos para la conductividad térmica y la viscosidad dinámica fueron obtenidos a partir de ajustes de datos experimentales (B. Younglove [26])

2.3.4 Propiedades del vapor de agua

Las propiedades del vapor de agua son necesarias para calcularse en la mezcla de Argón con la que se utiliza en la oxidación. Para las propiedades del vapor de agua se considera que la mezcla de Argón con vapor de agua tiene la misma temperatura:

- Densidad: $\rho(T_g) = \frac{219.41}{T_g} \left[\frac{kg}{m^3} \right]$
- Viscosidad dinámica: $\mu(T_g) = 2 \cdot 10^{-8} (T_g^{1.1139}) [Pa \cdot s]$
- Viscosidad cinemática: $\nu(T_g) = \frac{\mu(T_g)}{\rho(T_g)} \left[\frac{m^2}{s} \right]$
- Calor específico:
$$C_p(T_g) = (7^{-18} \cdot T_g^6 - 3^{-14} \cdot T_g^5 + 5^{-11} \cdot T_g^4 - 5^{-8} \cdot T_g^3 + 3^{-5} \cdot T_g^2 - 0.0068 \cdot T_g + 2.5678) * 1000 \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$
- Conductividad Térmica: $k(T_g) = 9 \cdot 10^{-6} (T_g^{1.3394}) \left[\frac{W}{mK} \right]$

La viscosidad dinámica, conductividad térmica y la densidad del vapor de agua son resultado de ajustes de datos experimentales, el calor específico es una expresión encontrada en la literatura (Yunus Cengel [27]). Todos los valores del vapor de agua fueron extraídos de la misma fuente.

2.3.5 Propiedades de la mezcla de gases

Como en la oxidación se utiliza una mezcla de gases es necesario tomar en cuenta las propiedades térmicas de ambos el Argón como el vapor de agua para los cálculos con temperaturas de gas. Es por esto que se utilizan los siguientes cálculos para las expresiones mencionadas anteriormente:

- Densidad: $\rho = \sum_i y_i \rho_i$
- Calor específico: $C_p = \sum_i X_i C_{p_i}$
- Viscosidad cinemática: $\nu(T_g) = \frac{\mu(T_g)}{\rho(T_g)}$
- Conductividad Térmica: $k = \frac{y_1 k_1}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 k_2}{y_2 + y_1 \Phi_{21}}$
- Viscosidad dinámica: $\mu = \frac{y_1 \mu_1}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \mu_2}{y_2 + y_1 \Phi_{21}}$

Se tiene que:

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (2.32)$$

Y el correspondiente parámetro de subíndices intercambiados Φ_{ji} se puede encontrar con la fórmula simplificada:

$$\Phi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{M_i}{M_j} \Phi_{ij} \quad (2.33)$$

Las fuentes de las cuales se obtuvieron la conductividad térmica y la viscosidad dinámica son de la página web techo cruz fierro [28][29].

Capítulo 3: Resolución numérica del modelo matemático

En el capítulo anterior se mostraron todas las ecuaciones que se utilizan en el modelo matemático y que gobiernan los fenómenos que se trabajan. En este capítulo se resuelven las ecuaciones diferenciales parciales mediante métodos numéricos y se muestra la discretización y el método de solución TDMA utilizado para esto. Para esto se discretizará cada una de las ecuaciones diferenciales obtenidas para poder aplicar el método TDMA en estas.

Para la discretización de las ecuaciones se utilizan diferencias adelantadas en las derivadas temporales, diferencias atrasadas para las derivadas espaciales de primer orden, y diferencias centradas para las derivadas espaciales de segundo orden. De esta manera todos los parámetros son discretizados en el tiempo y en el espacio.

3.1 Discretización de la ecuación de conservación de la energía para el gas

La discretización de la ecuación 2.4 con esquema implícito y propiedades variables resulta como:

$$\begin{aligned}
 (1 - \varepsilon) \cdot (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n & \left(\frac{T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i}^n}{\Delta t} + u_{g,i}^n \frac{T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i-1}^{n+1}}{\Delta x} \right) \\
 & = \frac{1}{2\Delta x^2} [(\lambda_{g,i+1}^n + \lambda_{g,i}^n)(T_{g,i+1}^{n+1} - T_{g,i}^{n+1}) \\
 & \quad - (\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n)(T_{g,i}^{n+1} - T_{g,i-1}^{n+1})] + \frac{a_i^n}{\varepsilon} (T_{s,i}^n - T_{g,i}^{n+1})
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Habiendo discretizado la ecuación 2.4 es necesario ahora agrupar términos respecto a la temperatura:

$$\begin{aligned}
 T_{g,i-1}^{n+1} & \left[\frac{u_{g,i}^n}{\Delta x} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{2\Delta x^2} \right] \\
 & - T_{g,i}^{n+1} \left[\frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{u_{g,i}^n}{\Delta x} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2\Delta x^2} (\lambda_{g,i-1}^n + 2\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i+1}^n) + \frac{a_i^n}{\varepsilon} \right] + T_{g,i+1}^{n+1} \left[\frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i+1}^n}{2\Delta x^2} \right] \\
 & = -\frac{T_{g,i}^n}{\Delta t} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n + \frac{a_i^n}{\varepsilon} T_{s,i}^n
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Para simplificar un poco la ecuación se definen los siguientes términos:

$$A_i = \frac{u_{g,i}^n}{\Delta x} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n + \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i-1}^n}{2\Delta x^2} \quad (3.3)$$

$$B_i = \frac{\lambda_{g,i}^n + \lambda_{g,i+1}^n}{2\Delta x^2} \quad (3.4)$$

$$C_i = \frac{(\rho \cdot C_p)_{g,i}^n}{\Delta t} + \frac{a_i^n}{\varepsilon} + B_i + A_i \quad (3.5)$$

$$F_i = \frac{T_{g,i}^n}{\Delta t} (\rho \cdot C_p)_{g,i}^n + \frac{a_i^n}{\varepsilon} T_{s,i}^n \quad (3.6)$$

De esta manera se genera un sistema de ecuaciones lineales para las temperaturas de los gases en el tiempo $n+1$:

$$T_{g,i-1}^{n+1} \cdot A_i - T_{g,i}^{n+1} \cdot C_i + T_{g,i+1}^{n+1} \cdot B_i = -F_i \quad (3.7)$$

Para el sistema de la ecuación 3.7 se tiene que $i=2,3,\dots,k-1$; que corresponden a las posiciones nodales en un instante de tiempo dado. Para esta malla los nodos van desde $i=0,\dots,k$ esto es a raíz que los primeros dos y el último nodo están dados por las condiciones de borde del sistema. Con estas ecuaciones se puede resolver todos los nodos menos aquellos que deben ser impuestos por condiciones de borde.

Para resolver el sistema de ecuaciones 3.7, se aplica el algoritmo de matrices tri diagonales (TDMA: Tri Diagonal Matrix Algorithm). Este método establece como hipótesis de trabajo que existe una relación entre dos nodos vecinos cualesquiera de la malla en un determinado instante de tiempo, siendo esta presentada en la siguiente ecuación lineal:

$$T_{g,i-1}^{n+1} = \alpha_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + \beta_i \quad (3.8)$$

Reemplazando la ecuación 3.8 en la ecuación 3.7:

$$(\alpha_i \cdot T_{g,i}^{n+1} + \beta_i) \cdot A_i - T_{g,i}^{n+1} \cdot C_i + T_{g,i+1}^{n+1} \cdot B_i = -F_i \quad (3.9)$$

Nuevamente factorizando:

$$T_{g,i}^{n+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} T_{g,i+1}^{n+1} + \frac{F_i + A_i \cdot \beta_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (3.10)$$

Desde la hipótesis:

$$T_{g,i}^{n+1} = \alpha_{i+1} \cdot T_{g,i+1}^{n+1} + \beta_{i+1} \quad (3.11)$$

Reemplazando la ecuación 3.11 en la ecuación 3.10 se obtienen los siguientes términos:

$$\alpha_{i+1} = \frac{B_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (3.12)$$

$$\beta_{i+1} = \frac{F_i + A_i \cdot \beta_i}{C_i - A_i \cdot \alpha_i} \quad (3.13)$$

Si se toma la condición de borde para el primer nodo:

$$T_{g,1} = T_{borde} \quad (3.14)$$

En este caso T_{borde} corresponde a la condición de borde impuesta en el problema y que será una variable por sensibilizar para analizar sus efectos.

Siguiendo la hipótesis de la ecuación 3.11, y aplicando la condición de la ecuación 3.13:

$$T_{g,1} = T_{borde} = \alpha_2 \cdot T_{g,2} + \beta_2 \quad (3.15)$$

A partir de lo establecido en la ecuación 3.14 se obtienen los siguientes valores:

$$\alpha_2 = 0 \text{ y } \beta_2 = T_{borde} \quad (3.16)$$

Con las ecuaciones 3.12 y 3.13 se pueden obtener todos los α_i y β_i desde el segundo hasta el último nodo.

La condición de borde que se utiliza en el último nodo establece que la temperatura del gas o el parámetro que se estudie se ha desarrollado, por lo que no habrá variaciones posteriores a este, otra manera de expresar esto es que la temperatura en el penúltimo nodo es igual a la del último nodo, se tiene entonces:

$$\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0 \quad (3.17)$$

$$\frac{T_{g,k} - T_{g,k-1}}{\Delta x} = 0 \rightarrow T_{g,k} = T_{g,k-1} \quad (3.18)$$

Reemplazando la igualdad obtenida en la ecuación 3.18 en la hipótesis de la ecuación 3.11 se tiene:

$$T_{g,k}^{n+1} = \alpha_k \cdot T_{g,k}^{n+1} + \beta_k \rightarrow T_{g,k}^{n+1} = \frac{\beta_k}{1 - \alpha_k} \quad (3.19)$$

De la ecuación 3.19 se nota que $\alpha_k \neq 1$, y que se puede demostrar que revisando la forma de los coeficientes y las condiciones del método $C>A+B$, que $\alpha_k < 1$.

Con el desarrollo mostrado se pueden obtener todos los parámetros para α_i y β_i en un instante dado, barriendo desde $i=2$ hasta $i=k$. Al tener todos los valores de α_i y β_i calculados para un instante dado, se puede calcular $T_{g,i}$ barriendo la malla de manera descendiente desde $i=k$ hasta $i=2$, obteniendo de esta manera todas las temperaturas del gas para un instante dado.

Por último, se deben acoplar las ecuaciones de gases ideales y la conservación de masa discretizadas que permiten obtener expresiones para la velocidad del gas y la densidad de este.

$$\rho_{g,i}^{n+1} \cdot T_{g,i}^{n+1} = cte \rightarrow \rho_{g,i}^{n+1} = \frac{\rho_0 T_{g,0}}{T_{g,i}^{n+1}} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_{g,i}^{n+1} \cdot u_{g,i}^{n+1}) = 0 \rightarrow \rho_{g,i}^{n+1} \cdot u_{g,i}^{n+1} = \rho_0 \cdot u_{g,0} \rightarrow u_{g,i}^{n+1} = \frac{\rho_0 \cdot u_{g,0}}{\rho_{g,i}^{n+1}} \quad (3.21)$$

3.2 Discretización de la ecuación de conservación de la energía para el sólido

La discretización de la ecuación 2.5 procede de la misma manera en la cual fue realizada para la discretización de la ecuación 2.4. De esta manera la ecuación discretizada queda como:

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \cdot (\rho \cdot c_p)_s^n \cdot \frac{T_{s,i}^{n+1} - T_{s,i}^n}{\Delta t} \\ = \frac{1}{2\Delta x^2} [(\lambda_{ef,i+1}^n + \lambda_{ef,i}^n)(T_{s,i+1}^{n+1} - T_{s,i}^{n+1}) \\ - (\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n)(T_{s,i}^{n+1} - T_{s,i-1}^{n+1})] + a_i^n (T_{g,i}^n - T_{s,i}^{n+1}) + \dot{Q}_{ce} \\ \pm \frac{m_i^{n+1} - m_i^{n+1}}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta h}{MM_{ZnO} \cdot V_{React}} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Reordenando términos y factorizando para la temperatura del sólido en el instante n+1:

$$\begin{aligned}
& T_{s,i-1}^{n+1} \left[\frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{2\Delta x^2} \right] \\
& - T_{s,i}^{n+1} \left[\frac{(1-\varepsilon)(\rho \cdot C_p)_{s,i}^n}{\Delta t} + \frac{1}{2\Delta x^2} (\lambda_{ef,i-1}^n + 2\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i+1}^n) \right. \\
& \left. + a_i^n \right] + T_{s,i+1}^{n+1} \left[\frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i+1}^n}{2\Delta x^2} \right] \\
& = \left(-\frac{T_{s,i}^n}{\Delta t} (1-\varepsilon)(\rho \cdot C_p)_{s,i}^n + \frac{a_i^n}{\varepsilon} T_{s,i}^n + \dot{Q}_{ce} \pm \frac{m_i^{n+1} - m_i^{n+1}}{\Delta t} \right. \\
& \left. \cdot \frac{\Delta h}{MM_{ZnO} \cdot V_{React}} \right)
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Se agrupan términos para definir nuevos parámetros más simples:

$$A_i = \frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i-1}^n}{2\Delta x^2} \tag{3.24}$$

$$B_i = \frac{\lambda_{ef,i}^n + \lambda_{ef,i+1}^n}{2\Delta x^2} \tag{3.25}$$

$$C_i = \frac{(1-\varepsilon)(\rho \cdot C_p)_{s,i}^n}{\Delta t} + a_i^n + B_i + A_i \tag{3.26}$$

$$F_i = \frac{T_{s,i}^n}{\Delta t} (1-\varepsilon)(\rho \cdot C_p)_{s,i}^n + a_i^n \cdot T_{g,i}^n + \dot{Q}_{ce} \pm \frac{m_i^{n+1} - m_i^{n+1}}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta h}{MM_{ZnO} \cdot V_{React}} \tag{3.27}$$

Teniendo los términos agrupados se puede generar el sistema de ecuaciones lineales con el cual se trabaja:

$$T_{g,i-1}^{n+1} \cdot A_i - T_{g,i}^{n+1} \cdot C_i + T_{g,i+1}^{n+1} \cdot B_i = -F_i \tag{3.28}$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve de la misma manera que el sistema generado para la conservación de energía en la fase gaseosa, por lo que las condiciones de borde de las ecuaciones 3.16 y 3.19 seguirán cumpliéndose para este apartado, claramente considerando la condición de borde del sólido no es la misma que para el gas, pero de igual manera es una constante por lo que el concepto permanece.

3.3 Discretización de las ecuaciones de cinética de reacción

La discretización de las ecuaciones de la cinética de reacción es bastante directa. La ecuación discretizada para la ley de Arrhenius resulta como:

$$m_i^n = \Delta t \cdot A k_0 e^{-E/RT} + m_i^{n-1} \quad (3.29)$$

Para el caso de la oxidación con la variación del grado de conversión la discretización es similar:

$$X_i^n = \frac{3b}{C_B^0} \frac{C_A}{\left(\frac{r_0}{k_g} (1 - X(t))^{-2/3} + \frac{a r_0^2}{D_e} \left((1 - X(t))^{-1/3} - 1 \right) + \frac{a r_0}{k''} \right)} \cdot \Delta t + X_i^{n-1} \quad (3.30)$$

Ambas ecuaciones 3.27 y 3.28 utilizan diferencias atrasadas debido a que el cálculo de estos parámetros comienza en el nodo temporal n=1, ya que en el nodo n=0 no se considera que la reacción ocurra.

3.4 Metodología para la obtención de resultados

Como se comentó en los apartados anteriores el método TDMA es un algoritmo para resolver ecuaciones lineales como las que se presentan en la ecuación 3.7. De la misma manera en este trabajo existe una metodología para el cálculo de la variación de masa del sólido a partir de los perfiles de temperatura generados. Esta metodología funciona de la siguiente manera:

- 1.- Se define un perfil de temperatura inicial arbitrario en el tiempo n=0 con una condición de borde para la temperatura en x=0.
- 2.- Se calculan las propiedades termoquímicas del material y otros parámetros según el perfil de temperatura ya definido. En este paso se almacena la masa de cada nodo en el tiempo n actual.
- 3.- Aumenta el tiempo en n=n+dt y se calcula nuevamente la temperatura en cada nodo. Se almacena la masa de cada nodo en el tiempo n+1. A partir de la diferencia de la masa de masa entre los tiempos n y n+1 se calcula la cantidad de producto generado por estequiometría.
- 4.- El paso 2 se repite hasta que se cumpla la condición de tiempo impuesta en el programa.

Capítulo 4: Determinación del tamaño de malla y comparación de resultados

En esta sección se utilizará el modelo desarrollado en este trabajo y se comparará con otras fuentes a modo de referencia, para poder entender las posibles diferencias y similitudes existentes con modelos similares. Dentro de este contexto se discutirán dichas semejanzas y disimilitudes para poder entender estas diferencias y el por qué se generan.

Antes de presentar la comparación del modelo con mediciones experimentales, se buscará obtener un tamaño de malla que permita que los modelos converjan numéricamente, para esto mediante el software Jupyter se buscará obtener la cantidad de nodos temporales y espaciales más eficiente de manera de obtener resultados que converjan numéricamente con la menor cantidad de nodos posibles.

4.1 Determinación del tamaño de malla temporal y espacial

Se hace relevante el determinar un tamaño de malla temporal y espacial idóneo para los cálculos, debido a que un número de nodos excesivamente grande generará un cálculo preciso pero el costo computacional será excesivo, por el contrario, una cantidad pequeña de nodos no necesariamente será una representación exacta de las ecuaciones; por esto se hace relevante encontrar un tamaño de malla que permita dar precisión y utilizar la menor cantidad de recursos posibles.

4.1.1 Determinación de malla temporal

Para la selección de un tamaño de malla temporal óptimo se varió el tamaño de Δt mientras se deja fijo el valor de nx , cuando los resultados no muestren mayores diferencias se tomará el tamaño de nodo sea adecuado. El mismo proceso se realiza para encontrar la malla espacial, dejando fijo Δt y variando nx . Los tamaños de malla encontrados serán válidos tanto para la reducción como para la oxidación debido a que las ecuaciones diferenciales que se utilizan son las mismas.

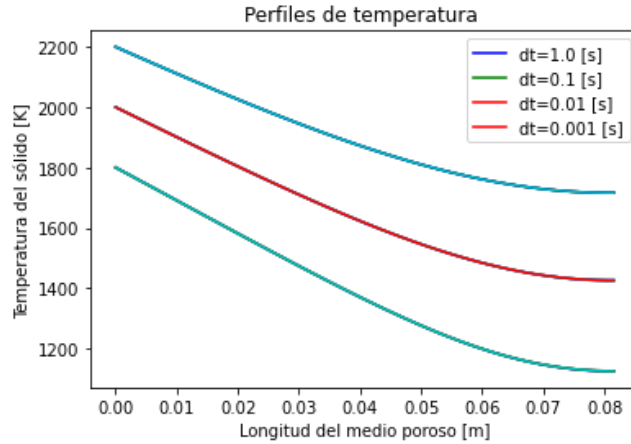


Figura 4.1: Perfiles de temperatura generado para el sólido con tres distintas condiciones de borde, $T_s=1800$, 2000 y 2200 [K], utilizando $n_x = 100$ nodos, y un tiempo de 600 [s]. La sensibilización del tiempo fue: $\Delta t = 1.0$ [s], $\Delta t = 0.1$ [s], $\Delta t = 0.01$ [s] y $\Delta t = 0.001$ [s].

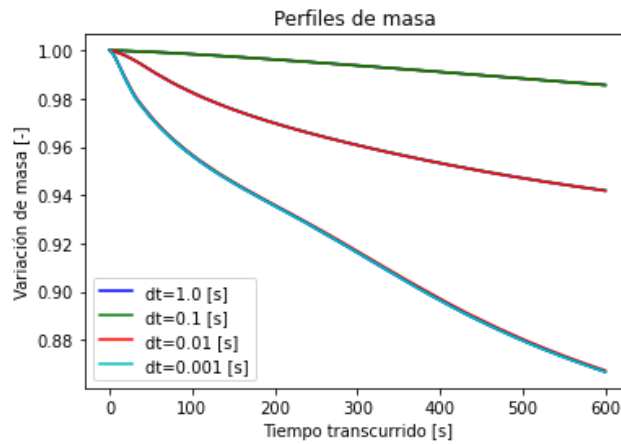


Figura 4.2: Perfil de variación de masa en el tiempo generado para el sólido, con tres distintas condiciones de borde, $T_s=1800$, 2000 y 2200 [K], utilizando $n_x = 100$ nodos, y un tiempo de 600 [s].

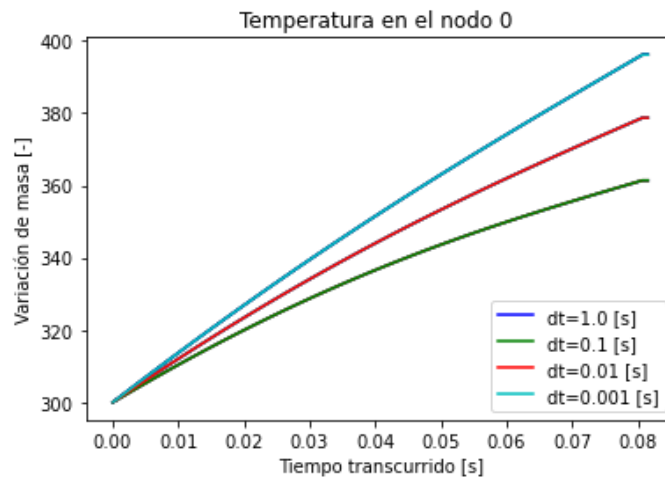


Figura 4.3: Perfiles de temperatura generado para el gas con tres distintas condiciones de borde, $T_s=1800$, 2000 y 2200 [K], utilizando $n_x = 100$ nodos, y un tiempo de 600 [s]. En este caso la condición de borde del gas es $T_s=300$ [K].

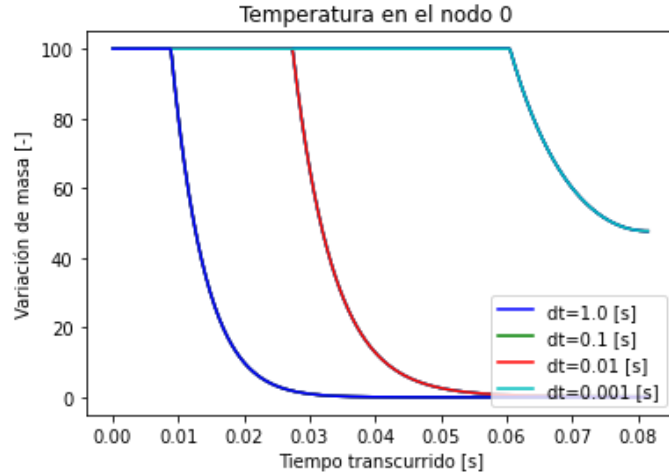


Figura 4.4: Grado de conversión a lo largo del reactor, generado respecto a la evolución del perfil de temperatura en el tiempo; parámetros utilizados: $n_x = 100$ nodos, y un tiempo de 600 [s].

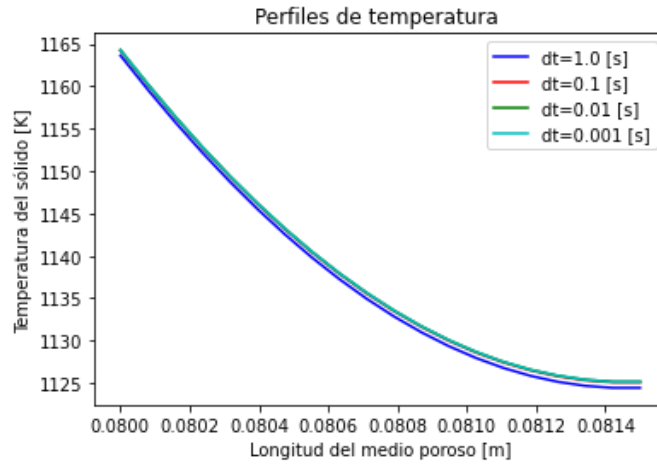


Figura 4.5: Acercamiento de la figura 4.1 para el perfil de temperatura del sólido con condición de borde $T_s=1800$ [K]. Se puede apreciar que cualquier Δt menor a 1.0 se comporta similar.

Como se ve en las figuras 4.1 a 4.4, la diferencia debido al tamaño de Δt no se logra apreciar a simple vista. A simple vista no se nota una amplia diferencia, por lo que en la figura 4.5 acerca la imagen, luego del acercamiento se aprecia un poco mejor la diferencia entre cada curva. Debido a que la diferencia entre los resultados generados por cada Δt utilizado son menores, y teniendo en cuenta el cálculo extra que requieren diferenciales más pequeños es que se toma $\Delta t = 0.01$ [s]. El tiempo utilizado para generar el perfil de temperatura es de 600 [s] debido a que en ese tiempo se logra desarrollar en gran medida el perfil de temperatura en el sólido.

Otra manera de medir la diferencia entre cada Δt utilizado es comparar la cantidad de oxígeno generado para cada perfil de temperatura. De esta manera se puede observar un indicador más global para la reacción completa.

Tabla 4.1: Producción de oxígeno de la reducción para distintas condiciones, en un tiempo de 600 [s]

Gramos de O_2	$T_{s,borde} = 1800 [K]$	$T_{s,borde} = 2000 [K]$	$T_{s,borde} = 2200 [K]$
$\Delta t = 1.000 [s]$	30.15	122.23	279.54
$\Delta t = 0.100 [s]$	30.24	122.52	280.65
$\Delta t = 0.010 [s]$	30.25	122.55	280.77
$\Delta t = 0.001 [s]$	30.25	122.55	280.78

Como se ve en la tabla 4.1, en la tercera fila se aprecia que existe una menor variación respecto a diferenciales temporales más grandes, por lo que se utiliza $dt=0.01 [s]$.

A forma de comentario, el gráfico de la figura 4.1 se realiza con una temperatura fija como condición de borde, a diferencia de la condición de borde de Möller y Palumbo [12] que usa radiación solar y propiedades del sólido para calcular la temperatura en el nodo 0. La razón detrás de esto es que se utilizó el compilador de Python, Numba el cual no tolera el uso de un solver para resolver la ecuación 1.20 por lo que se decidió fijar la temperatura en el nodo 0 para poder encontrar el tamaño de malla adecuado. Este infortunio solo ocurrió en el proceso de optimizar los tamaños de malla, el resto de los resultados consideran el uso de solvers para resolver las ecuaciones 1.21 y 2.17.

4.1.2 Determinación de malla espacial

Para la determinación del nx se realiza el mismo procedimiento anterior, dejando fijo $\Delta t = 0.01[s]$ y variando nx buscando tener una convergencia de los resultados. Se impusieron las mismas temperaturas de borde que se utilizaron en el apartado anterior.

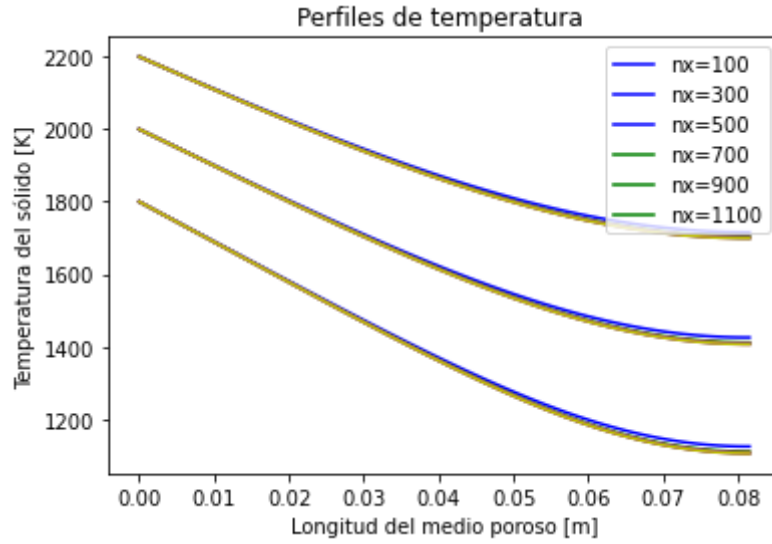


Figura 4.6: Perfiles de temperatura para el sólido, generado con las condiciones de borde $T_s=1800, 2000, 2200$ [K] para $\Delta t = 0.01$ [s] y un tiempo de 600 [s]. La sensibilización del tiempo fue: $nx = 100, nx = 300, nx = 500, nx = 700, nx = 900$ y $nx = 1100$

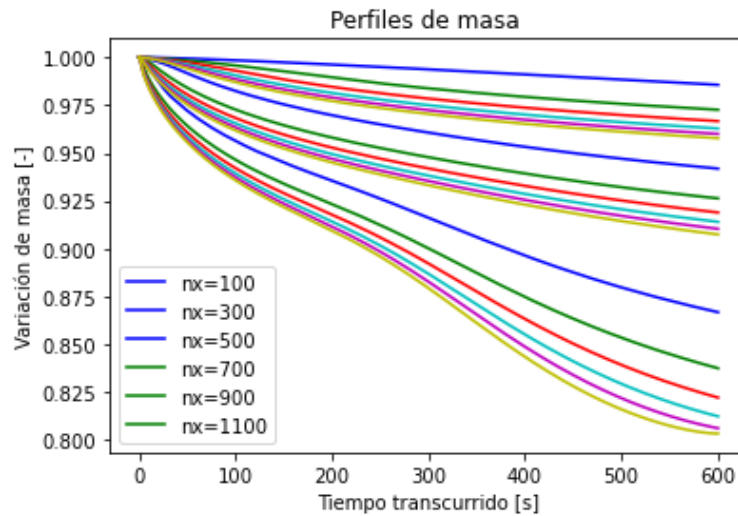


Figura 4.7: Perfiles de variación de masa para el sólido, generado con las condiciones de borde $T_s=1800, 2000, 2200$ [K] para $\Delta t = 0.01$ [s] y un tiempo de 600 [s].

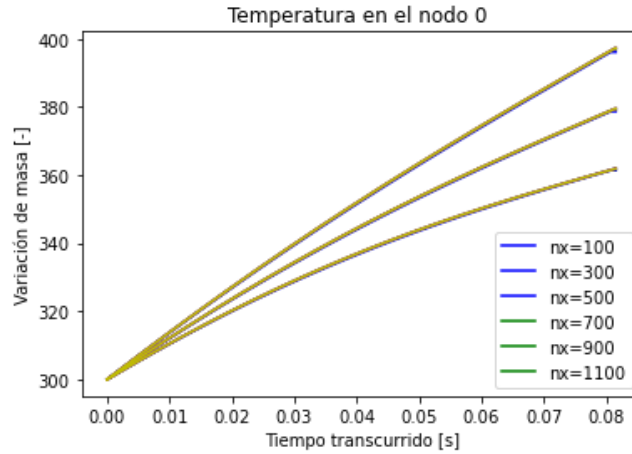


Figura 4.8: Perfiles de temperatura para el gas, generado con las condiciones de borde para el sólido $T_s=1800, 2000, 2200$ [K] para $\Delta t = 0.01$ [s] y un tiempo de 600 [s].

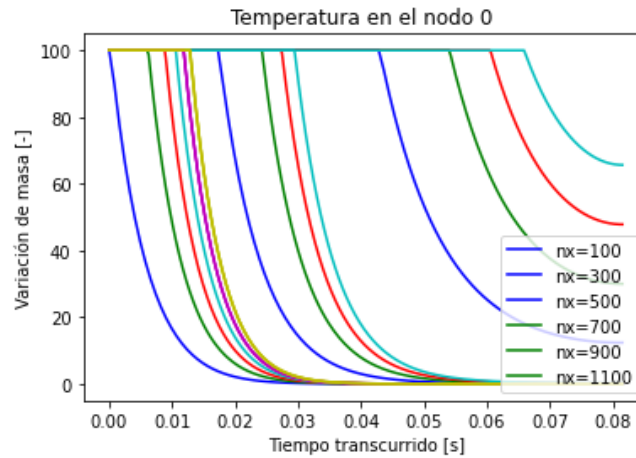


Figura 4.9: Grado de conversión a lo largo del reactor, generado respecto a la evolución del perfil de temperatura en el tiempo, parámetros utilizados $\Delta t = 0.01$ [s] y un tiempo de 600 [s].

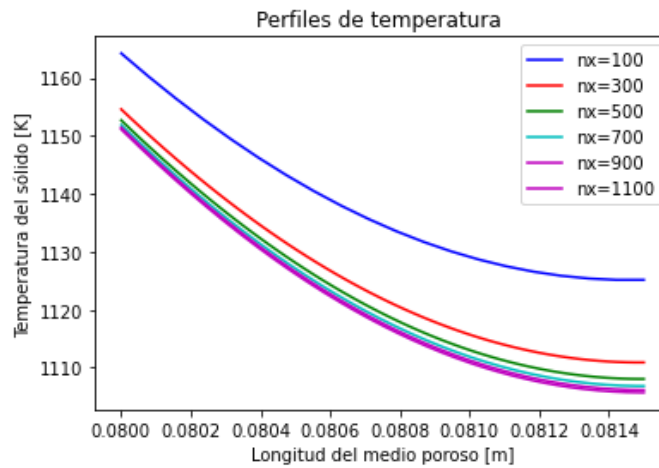


Figura 4.10: Acercamiento de la figura 4.1 para el perfil de temperatura del sólido con condición de borde $T_s=1800$ [K]. Se puede apreciar que cualquier Δt menor a 1.0 se comporta similar.

Las figuras 4.7 y 4.9 muestran un comportamiento que tiende a divergir a medida que aumenta la cantidad de nodos n_x ; a diferencia de las figuras 4.6 y 4.8 donde no se aprecia una divergencia de los resultados.

Al igual que para la determinación de Δt , se realiza un acercamiento a la figura 4.6 para elegir un n_x de mejor manera. En la figura 4.10 se aprecia que a medida que la cantidad de nodos espaciales aumenta las curvas tienden a juntarse, logrando una mayor estabilidad. Por esta razón se toma $n_x=500$ debido a que tiene diferencias pequeñas respecto a mallas más grandes y requiere menor tiempo de cálculo.

A diferencia de la variación de la malla temporal, en esta sección se notó una mayor sensibilidad en torno a la cantidad de nodos a utilizar, comparando las figuras 4.5 y 4.10 se aprecia la mayor separación de las curvas a medida que varía n_x , en cambio, una variación de Δt no fue tan significativo.

Luego de estas simulaciones se determinó que el tamaño de malla espacial será de $\Delta t = 0.01$ [s] y $n_x=500$ nodos. Estos resultados serán utilizados tanto para la oxidación y la reducción.

4.2 Comparación del modelo y resultados de reducción.

Möller y Steinfeld proponen un modelo unidimensional que representa el comportamiento de un sólido irradiado solarmente en un extremo [11][12], la ventaja de estos modelos es que presentan una condición de borde de la cual se puede calcular la temperatura del primer nodo bajo radiación. Esto representa una ventaja respecto al método de imponer una temperatura en el borde, debido a que se logra asociar una radiación incidente y distintos parámetros del sólido con una temperatura, lo cual puede servir a la hora de respaldar experimentos solares, lo que no se genera al imponer una temperatura en el borde.

Para intentar tener las mismas condiciones se igualaron los parámetros utilizados por Möller y Palumbo [12], así arrojando los siguientes resultados:

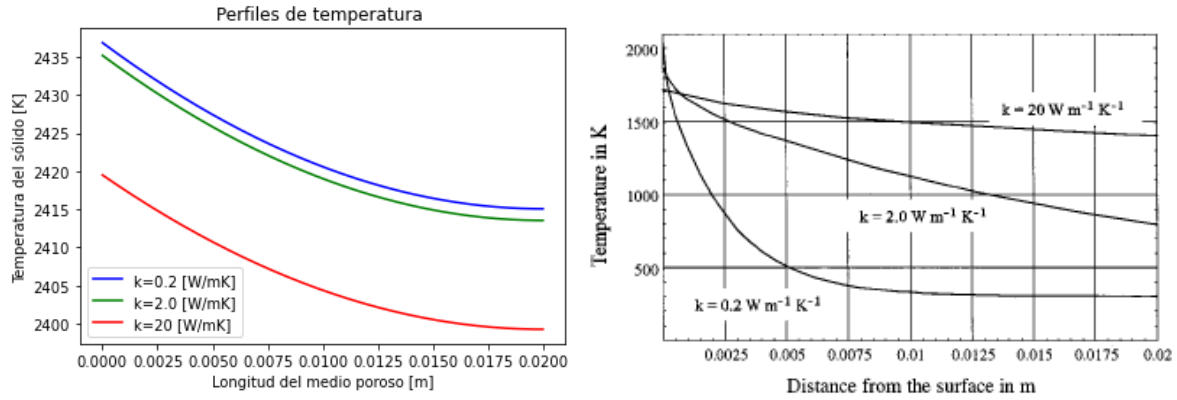


Figura 4.11: Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos para distintas conductividades térmicas. A la derecha se muestran los resultados computacionales de Möller y Palumbo [12].

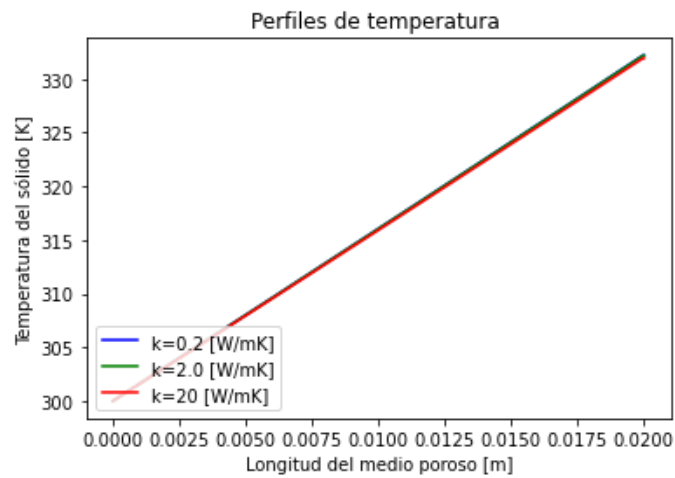


Figura 4.12: Perfiles de temperatura para el gas con distintas conductividades térmicas del ZnO.

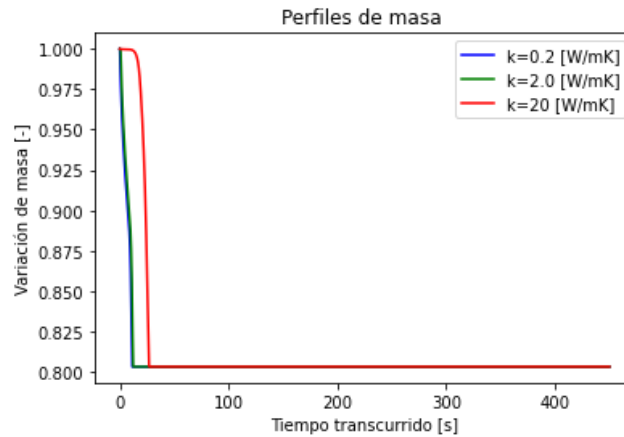


Figura 4.13: Variación de masa en el tiempo con distintas conductividades térmicas del ZnO.

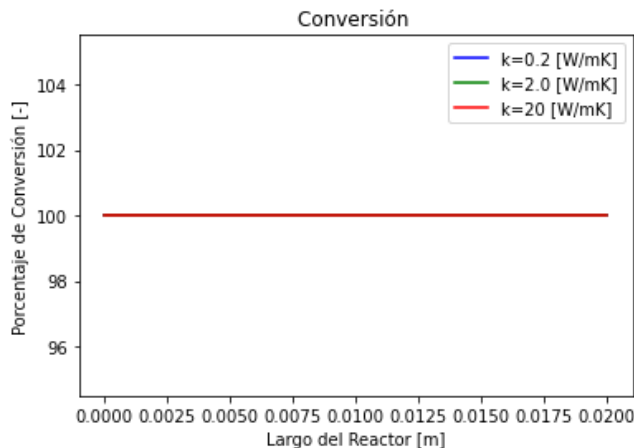


Figura 4.14: Grado de reacción alcanzado para el sólido con distintas conductividades térmicas del ZnO.

La figura 4.11 refleja las grandes diferencias entre los resultados de este trabajo con los de Möller y Palumbo [12]. Se logra apreciar en sus simulaciones como la conductividad térmica afecta notoriamente la pendiente de la curva de temperatura, siendo una pendiente casi constante para una conductividad térmica alta y una curva muy pronunciada para bajas conductividades térmicas, este comportamiento es lo que se esperaría a partir de los valores de conductividad.

No obstante, ambos modelos presentan diferencias un tanto considerables, Möller y Palumbo solo consideran al sólido en la reacción, no toman en cuenta la transferencia de masa o calor con gases, además de no considerar el término temporal en las ecuaciones diferenciales. Por otra parte, el modelo utilizado en este trabajo toma en consideración la interacción con la fase gaseosa junto con considerar el sólido como un medio poroso inerte, lo que cambia drásticamente sus propiedades físicas. Los medios porosos tienen la característica de intensificar los tres mecanismos de transferencia de calor, por lo que se espera que a partir de las ecuaciones que modelan a este se alcancen temperaturas más altas a lo largo del sólido con las mismas condiciones.

Siguiendo la idea planteada anteriormente, el modelo de Möller y Palumbo refleja que la conductividad es el parámetro más relevante para un pellet sólido, en cambio en un medio poroso intervienen otros fenómenos como la convección, radiación y conducción, los cuales se ven intensificados, además la porosidad del medio y su diámetro de poro afecta el comportamiento de este. En cierta forma se puede decir que el medio poroso no tiene una relevancia tan alta para la conducción como lo sería para el sólido, por lo que ante un mismo valor de radiación habrá resultados muy distintos.

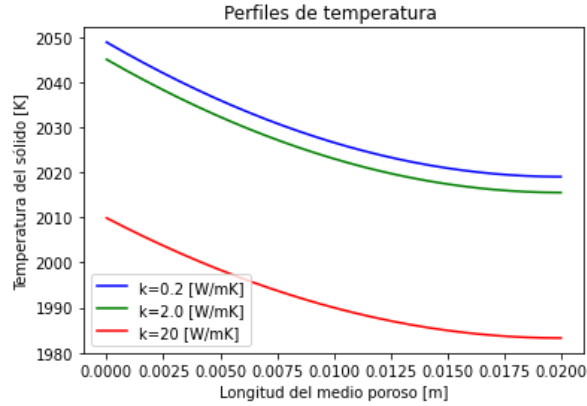


Figura 4.15: Perfiles de temperatura obtenidos para una radiación de $1000 \text{ [kW/m}^2\text{]}$.

En la figura 4.15 se muestra el perfil de temperatura obtenido con una radiación de $1000 \text{ [kW/m}^2\text{]}$, que corresponde a la mitad de lo que utiliza en ambas simulaciones de la figura 4.11. Con esta radiación se obtienen temperaturas en el borde similares a las de Möller y Palumbo, pero la pendiente de la curva sigue siendo distinta.

De esta manera la comparación entre ambos modelos no puede ser equivalente, pero de igual manera se debe tener en cuenta que las temperaturas que se obtienen son similares en la cercanía del extremo irradiado.

4.2 Comparación de resultados y modelo de núcleo sin reaccionar en la oxidación

Schunk y Steinfeld [10] presentan un modelo que permite calcular la variación de masa en un pellet de zinc en la hidrólisis de este último, con ciertos parámetros que se obtienen a partir de conceptos del modelo de cinética de núcleo sin reaccionar, este modelo utiliza una recta y una parábola ajustadas a curvas experimentales para obtener resultados similares. En este caso se compararán los resultados obtenidos con el modelo de núcleo sin reaccionar, utilizando la cinética rápida del proceso definida por ellos y otros parámetros obtenidos de distintos autores [20][21].

Se utilizará como condición de borde para la temperatura del sólido la temperatura de los experimentos realizados, $T=330 \text{ [}^\circ\text{C]}$ con una concentración de vapor de 0.4, con 100 minutos de simulación, y $T=350 \text{ [}^\circ\text{C]}$ con una concentración de vapor de 0.2 para un tiempo de 45 minutos. Se utilizará el mismo diámetro de partícula reportados por Schunk y Steinfeld de $8.2 \cdot 10^{-8} \text{ [m]}$, la mezcla de gases simulada es de argón y vapor de agua; las diferencias entre los modelos radican en la utilización de polvos de zinc contra un medio poroso de zinc, además de las cinéticas utilizadas.

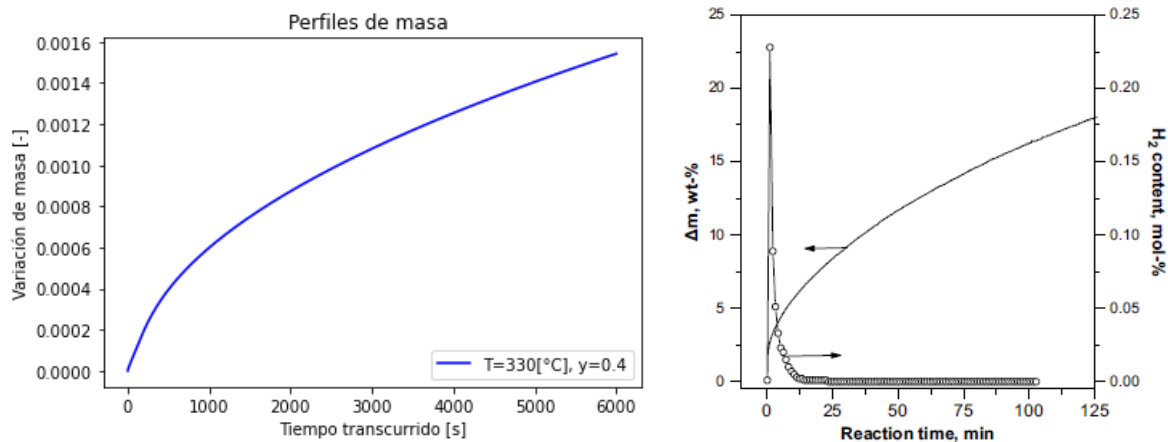


Figura 4.16: Curvas de variación de masa del sólido vs tiempo para la simulación realizada y para las mediciones experimentales. En la simulación se utiliza $T=330\text{ [}^{\circ}\text{C]}$ como condición de borde y para el experimento fue la temperatura del sólido.

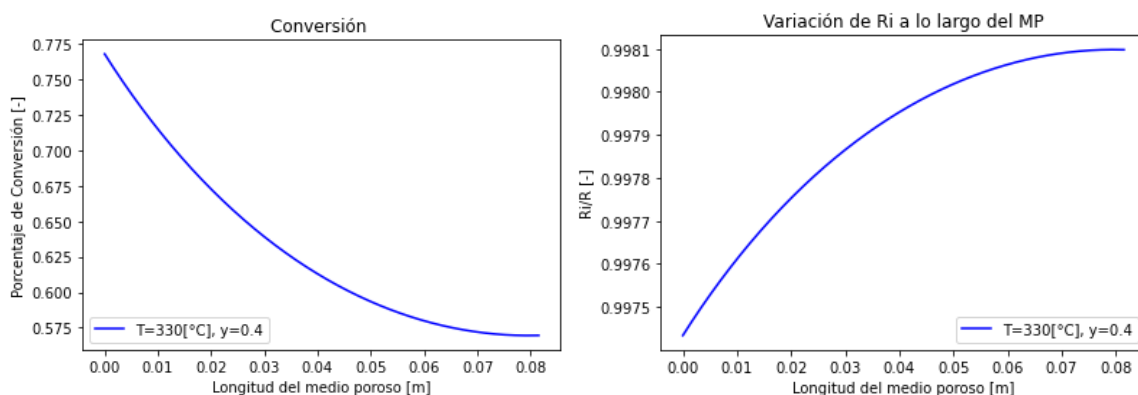


Figura 4.17: Curva de conversión de las partículas y variación del radio de la interfaz de una partícula de zinc a lo largo del reactor. Como se aprecia en ambas imágenes una mayor disminución del diámetro de partícula implica una mayor conversión.

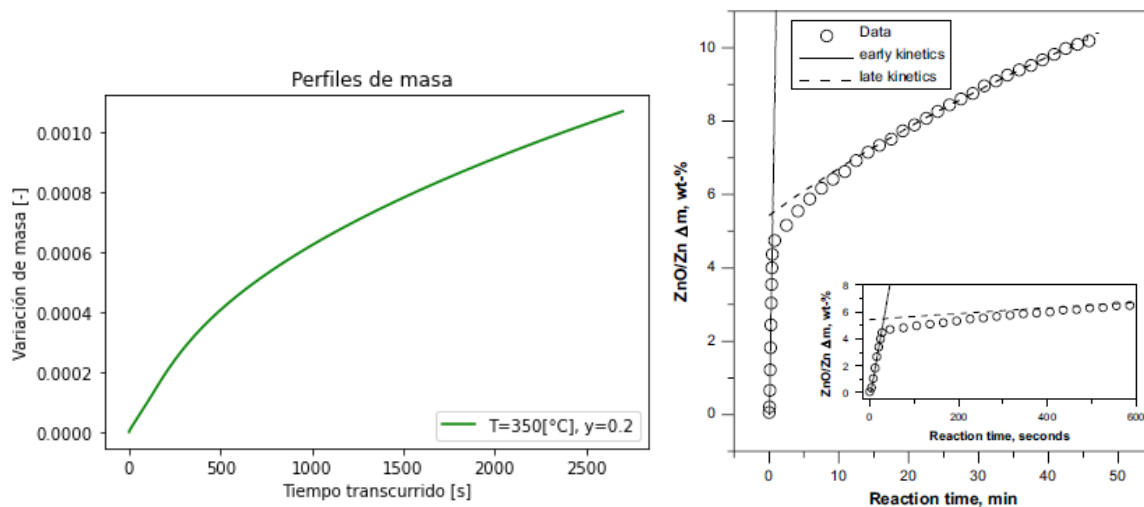


Figura 4.18: Curvas de variación de masa del sólido vs tiempo para la simulación realizada y para las mediciones experimentales. En la simulación se utiliza $T=350\text{ [}^{\circ}\text{C]}$ como condición de borde y para el experimento fue la temperatura del sólido.

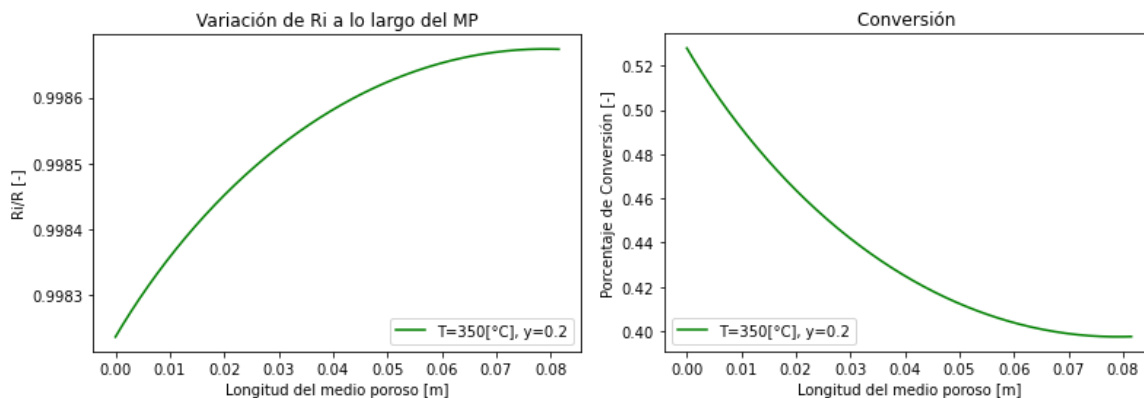


Figura 4.19: Curva de conversión de las partículas y variación del radio de la interfaz de una partícula de zinc a lo largo del reactor. Como se aprecia en ambas imágenes una mayor disminución del diámetro de partícula implica una mayor conversión.

De las figuras 4.16 y 4.18 se puede apreciar que el modelo de núcleo sin reaccionar logra generar una curva bastante similar a la experimental en cuanto a la forma de esta. Respecto a la magnitud de la variación de masa se registra una diferencia de dos órdenes de magnitud para ambas pruebas realizadas, en este sentido las simulaciones no logran representar la generación de hidrógeno ni la variación de masa correspondiente a los experimentos. Esto podría ser debido a que algunas de las cinéticas utilizadas no representan al fenómeno físico que está ocurriendo. De las tres cinéticas que utiliza el modelo, la cinética de difusión del zinc en el óxido de zinc obtenidas por Thomas [21] concuerdan bien con los valores entregados por Schunk y Steinfeld [10] en su trabajo, la cinética de la reacción química, o reacción rápida, es la obtenida por los mismos autores de los experimentos, finalmente la

cinética de difusión del vapor de agua hacia la superficie de la partícula del zinc se asume igual a la cinética de reacción rápida; esta última suposición no parece tan descabellada, Levenspiel menciona que para fenómenos en los cuales la difusividad del producto a través de la ceniza controla la reacción, es factible no considerar la cinética del gas hacia la partícula.

Tabla 4.2: Resultados de la simulación de la hidrólisis del zinc.

Condiciones: Radio de partícula: $8.2 \times 10^{-8} [m]$	T=330 [°C], y=0.4 [-]	T=350 [°C], y=0.2 [-]
Masa del reactor [g]	20.50	20.49
Masa de ZnO [g]	0.16	0.11
Hidrógeno producido [g]	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$3.97 \cdot 10^{-3}$
Conversión total del reactor [%]	0.63	0.43
Variación de masa [%]	0.14	0.09

En la tabla 4.2 se muestran los resultados generales del proceso de la oxidación del zinc simuladas, para ambos casos. El porcentaje de variación de masa es casi 100 veces menor que lo obtenido de manera experimental en ambos casos. En los anexos se incluye una tabla con más resultados experimentales obtenidos del mismo trabajo. En la gran mayoría de los resultados experimentales obtenidos se tiene que la cantidad de masa del ZnO supera el 50% (mediante TGA que es más preciso). En este caso las dos simulaciones dieron ambas menores al 1% en masa de ZnO.

Sabiendo que la ecuación 2.17 con la cual se obtienen los resultados de la variación del grado de conversión depende de gran manera del diámetro de la partícula, se disminuirá este parámetro para poder igualar la variación de masa experimental y saber con qué condiciones se tendrán los mismos resultados.

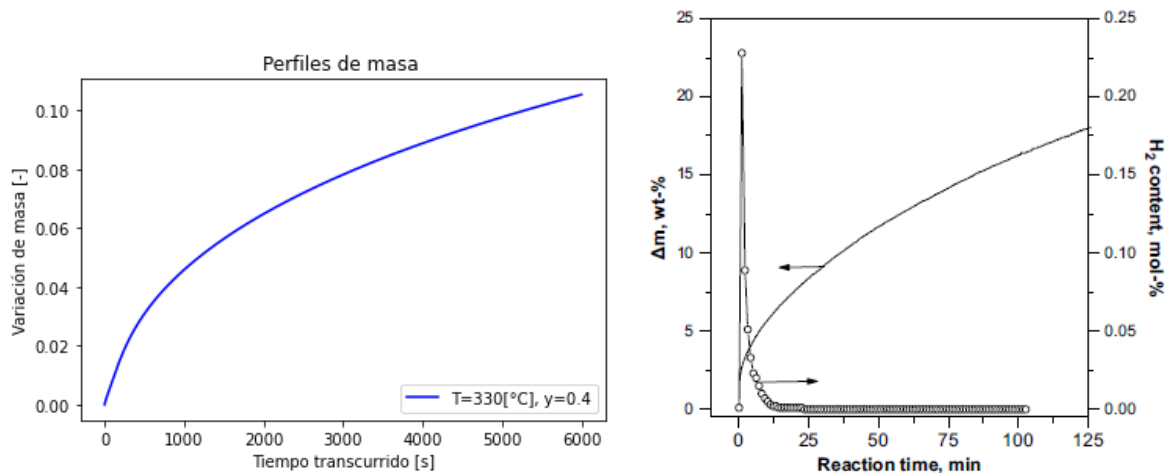


Figura 4.20: Curvas de variación de masa del sólido vs tiempo para la simulación realizada y para las mediciones experimentales. Para la simulación se utilizó un radio de partícula de 1[nm].

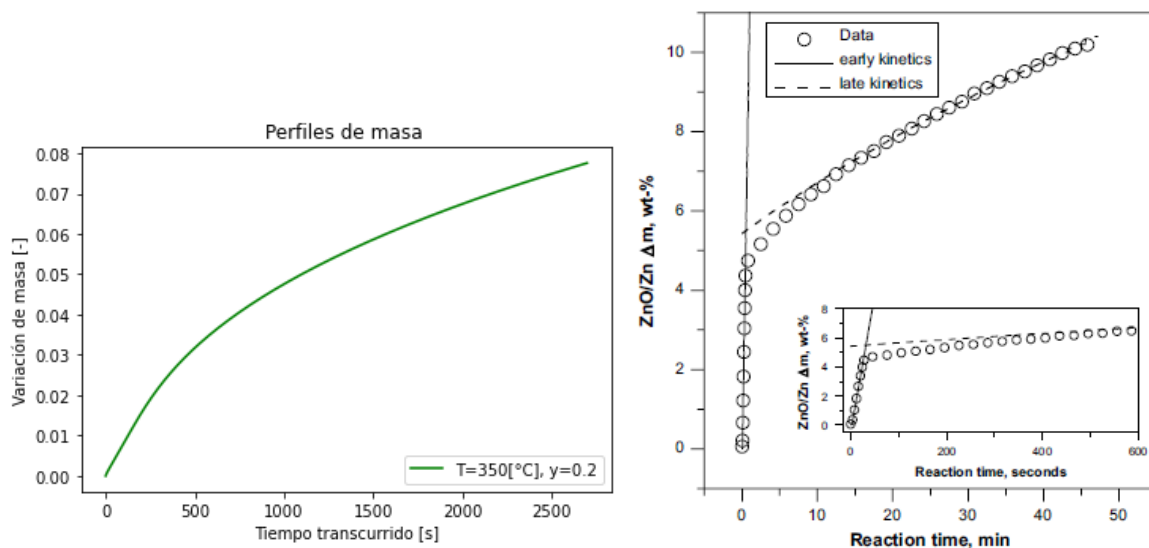


Figura 4.21: Curvas de variación de masa del sólido vs tiempo para la simulación realizada y para las mediciones experimentales. Para la simulación se utilizó un radio de partícula de 1[nm].

Como se puede notar de las figuras 4.20 y 4.21, las simulaciones usando un radio de partícula de 1 [nm], 82 veces menor al valor original, entrega resultados muy similares en términos de variación de masa al usar la misma temperatura y fracción molar del gas oxidante. Con este resultado se puede decir que la diferencia de variación de masa para ambos casos es bastante similar y ronda a los dos órdenes de magnitud.

Tabla 4.3: Resultado de la hidrólisis del zinc con un radio de partícula de 1 [nm].

Condiciones: Radio de partícula: 10^{-9} [m]	T=330 [°C], y=0.4 [-]	T=350 [°C], y=0.2 [-]
Masa final del reactor [g]	22.63	22.06
Masa de ZnO [g]	10.96	8.07
Hidrógeno producido [g]	0.27	0.20
Conversión total del reactor [%]	43.06	31.69
Variación de masa [%]	10.55	7.76

Como se pudo ver en las simulaciones, tanto como para la oxidación como para la reducción los resultados no se acercaron a los resultados experimentales incluso cuando se recrearon las condiciones físicas del experimento, en la reducción se vieron resultados contrarios a los mostrados por Möller y Palumbo, los perfiles de temperatura del sólido dieron temperaturas más altas para conductividades más bajas y viceversa, contradiciendo los resultados experimentales de estos autores; por otra parte en la oxidación se compararon las curvas de variación de masa las cuales tomaron formas bastante similares, con una reacción más rápida inicialmente para luego pasar a un régimen más lento y duradero, pero al igual que en la reducción se obtuvieron resultados numéricos disímiles, la variación de masa resulto ser 100 veces menor que las medidas por Schunk y Steinfeld, aun así se lograron resultados muy similares al utilizar un diámetro dos órdenes de magnitud más pequeño que aquel utilizado por estos autores.

Estas diferencias tan notorias para ambos procesos de la termólisis simulada podrían ser explicadas por la utilización de un modelo que incorpora características de un medio poroso. Estos materiales se caracterizan por intensificar los todos los mecanismos de transferencia de calor debido a la porosidad y el intercambio de calor con la fase gaseosa. Aunque se sabe que los MPI se comportan distinto a los polvos o los pellets utilizados en los trabajos citados, no se sabrá exactamente si el modelo presentado es cercano a la realidad o no hasta que se realicen experimentos con las condiciones planteadas en este trabajo.

Capítulo 5: Verificación de mallas y resultados obtenidos

En este capítulo se presentarán los resultados de las modelaciones y las distintas pruebas de sensibilidad que se puedan realizar según los parámetros, esto basados en posibles variabilidades que puedan ocurrir en ensayos experimentales, de tal manera que estos resultados sirvan como apoyo teórico o predicciones sobre el funcionamiento del reactor real que se ocupará.

Las pruebas a realizar serán enfocadas en la temperatura y como está afecta al rendimiento del reactor, es decir, el porcentaje de avance de reacción que se genera a lo largo del reactor y cuanto producto se puede generar al variar la temperatura. Junto con esto se buscará ver el comportamiento de la reacción a medida que se cambian parámetros operacionales como puede ser la fracción molar de vapor de agua utilizada en la mezcla de gases o el tiempo que se deja ocurrir la reacción. Estos parámetros se modificarán en torno a valores esperados que ocurran en la experimentación, ya que este trabajo apunta a servir como un apoyo teórico al trabajo experimental que se realiza en esta área de trabajo.

A modo de aclaración, en la reducción siempre se considerará que la absorptividad y emisividad del ZnO es 0.7, y permanecerá constante con la temperatura, a pesar de que este parámetro varíe considerablemente a temperaturas mayores de los 1000 [K]. Estos valores utilizados corresponden a aquellos medidos para temperaturas mayores a los 1500 [K].

Respecto a las masas del reactor para la reducción y oxidación, es lógico que ambas sean distintas debido a sus densidades y porosidades distintas. Ambos materiales usarán el mismo volumen de un cilindro de **8 [mm] de diámetro y 81.5 [mm] de largo**; para la reducción se trabaja con una densidad del ZnO de 5600 [kg/m³] y **una porosidad de 70%**, resultando en una masa inicial de 6.88 gramos aproximadamente y una masa de 5.53 gramos para la reducción completa en zinc, la máxima cantidad de oxígeno que se puede producir es de 1.35 gramos; para el zinc se trabaja con densidad de 7160 [kg/m³] y **porosidad de 30%**, resultando en una masa de 20.47 gramos y con un máximo de 25.49 gramos en caso de que el material se oxide un 100% en ZnO, en este caso la máxima cantidad de hidrógeno que se puede producir es de 0.62 gramos aproximadamente. Estas dimensiones se utilizan debido a que el largo corresponde a aquel que tiene el reactor diseñado en la Universidad, y el diámetro en este caso se utiliza para poder sostener la hipótesis de trabajar con un modelo unidimensional.

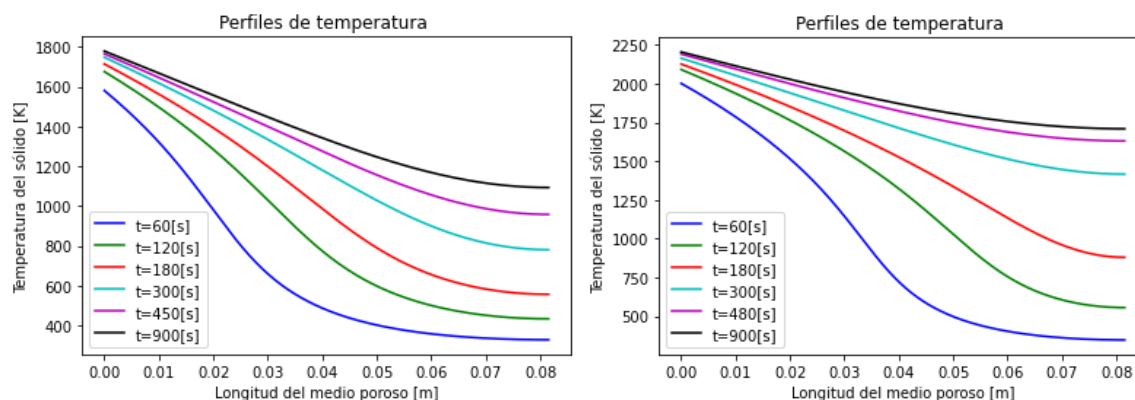
Es importante resaltar que, para las simulaciones de oxidación, se utilizan distintos diámetros de partícula de zinc, **variando desde los 1000 hasta los 1 [nm]**. Esto se realiza para analizar el impacto y el alcance que generen estos resultados y a manera de sensibilización de parámetros, ya que no es posible o derechamente es muy difícil obtener y trabajar con un material que tenga un diámetro de partícula de 1 [nm]. Estos valores finalmente se utilizan para ver cuanto hidrógeno verde se puede generar a partir de estas condiciones y en comparación a otros diámetros mayores. Finalmente se menciona que **se utilizaron diámetros de esferas en torno a valores de 1 [mm]** para poder cuantificar su producción de hidrógeno y verificar si es factible utilizar un medio poroso con esferas de dicho diámetro.

5.1 Estabilización de la temperatura en el tiempo

Una de las caracterizaciones importantes para el reactor es poder identificar el proceso transiente y estacionario del reactor para poder así tener una operación más eficiente. En este apartado se busca estudiar el comportamiento del perfil de temperatura para varias temperaturas en el borde del reactor, y encontrar el tiempo en el cual se estabiliza el perfil de temperatura obtenido en las simulaciones.

5.1.1 Reducción

En este caso la temperatura del reactor dependerá de la radiación solar que se utilice. De esta manera realizarán simulaciones con distintos valores de radiación solar en rangos de trabajo que sean esperados. En general se utilizan valores entre 2000 y 3000 [kW/m²] para lograr obtener temperaturas por sobre los 2000 [K] de manera rápida, por lo que se utilizarán valores de 1000, 2000 y 3000 [kW/m²] y se estudiará el comportamiento de la temperatura en el tiempo. Se incluye además una modelación con 1000 [kW/m²] para probar valores de concentración solar para concentradores solares pequeños.



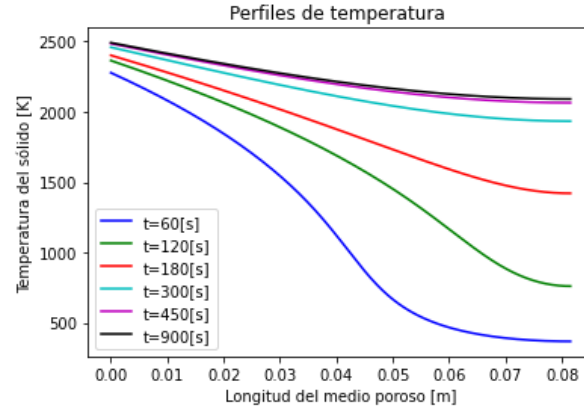


Figura 5.1: Variación de los perfiles de temperatura en el tiempo para el sólido, se utilizaron concentraciones de 1000, 2000 y 3000 [kW/m²] respectivamente.

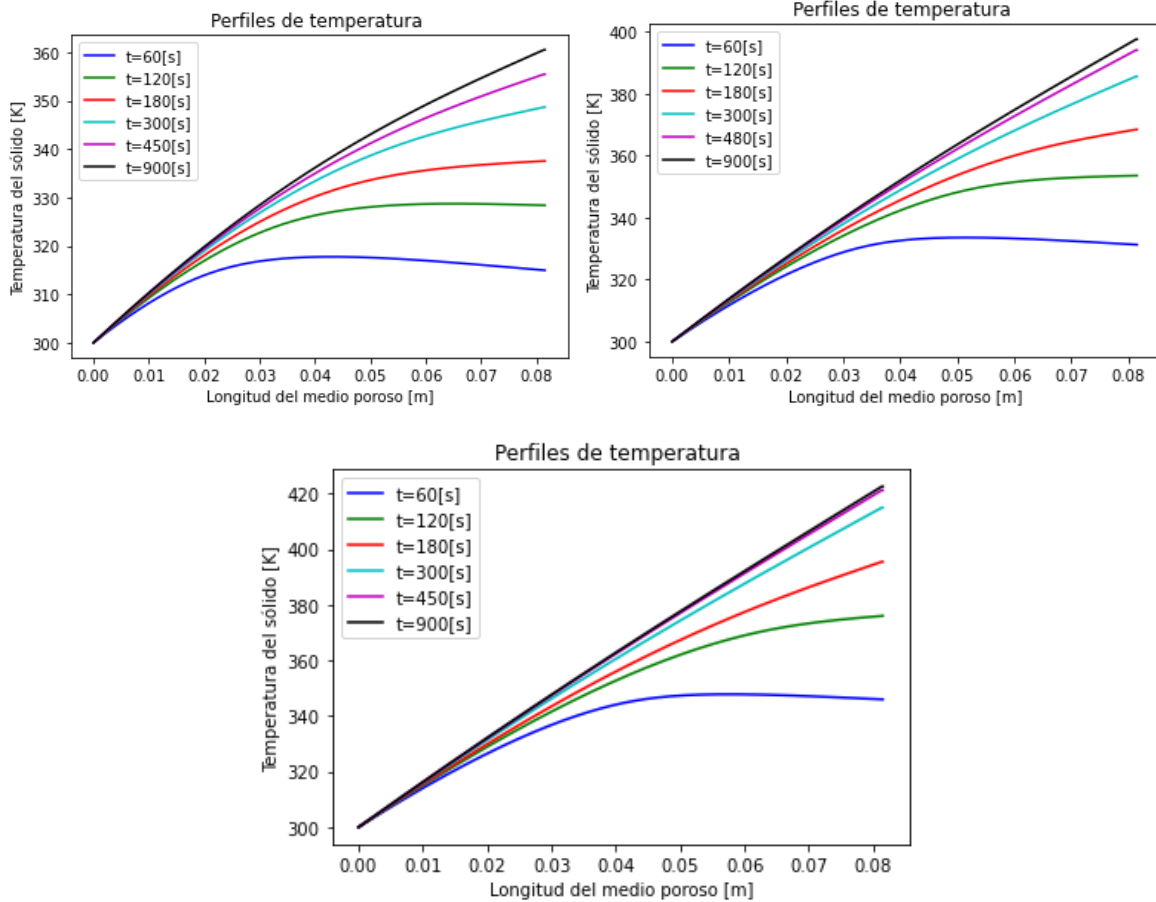


Figura 5.2: Variación de los perfiles de temperatura en el tiempo para el gas, se utilizaron concentraciones de 1000, 2000 y 3000 [kW/m²] respectivamente.

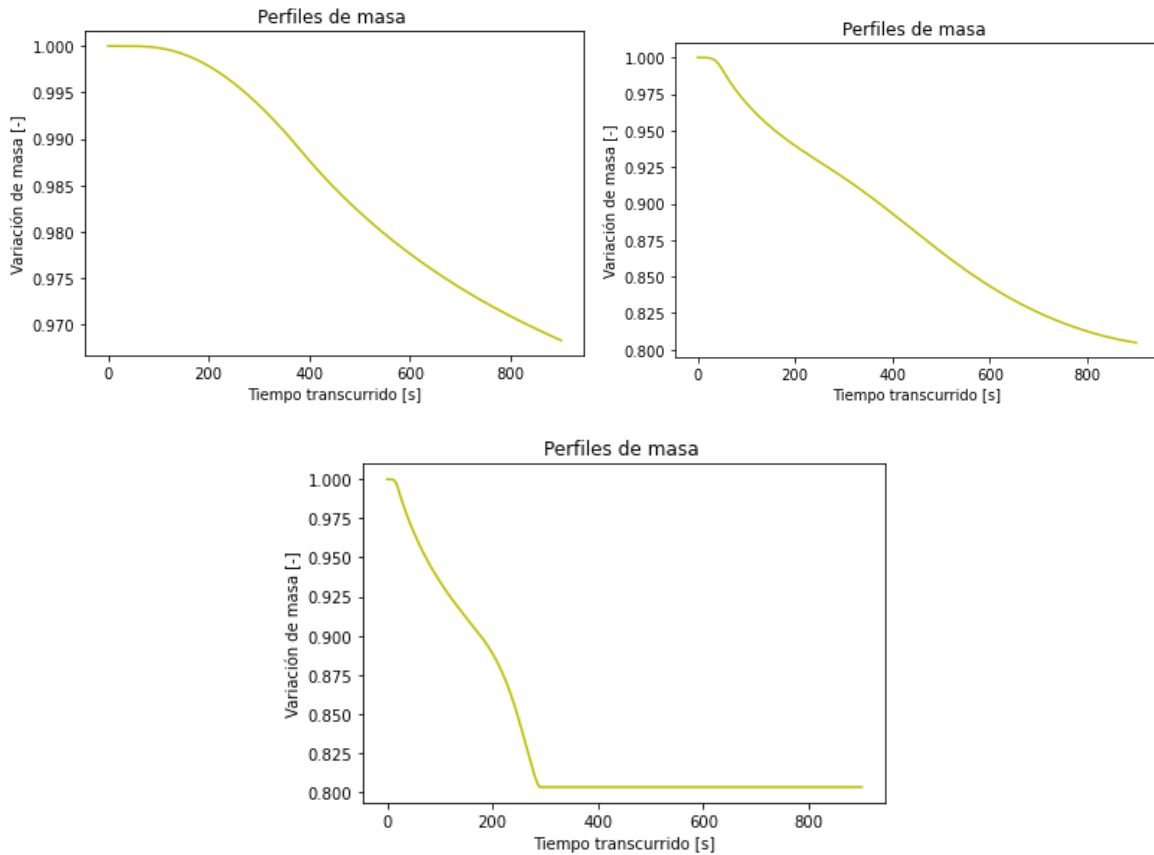
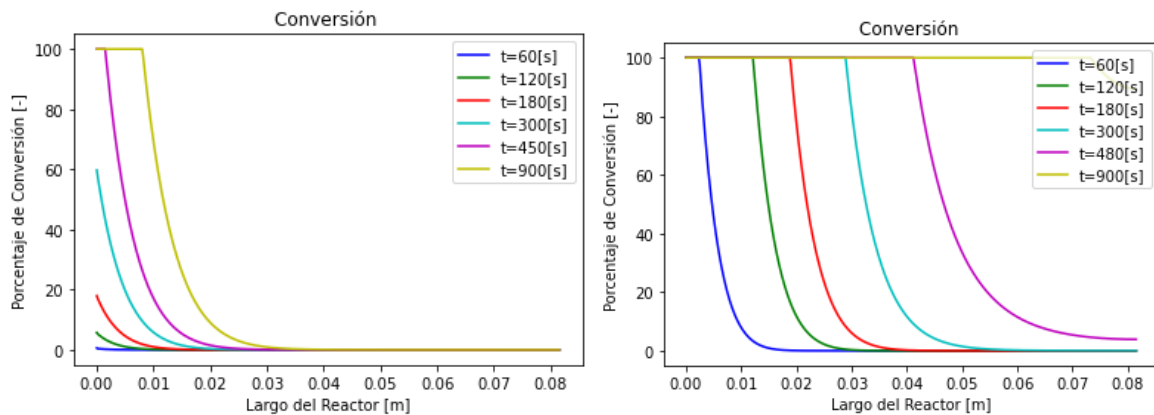


Figura 5.3: Variación de los perfiles de masa en el tiempo para el sólido con distintas concentraciones de radiación, se utilizaron concentraciones de 1000, 2000 y 3000 $[kW/m^2]$ respectivamente.



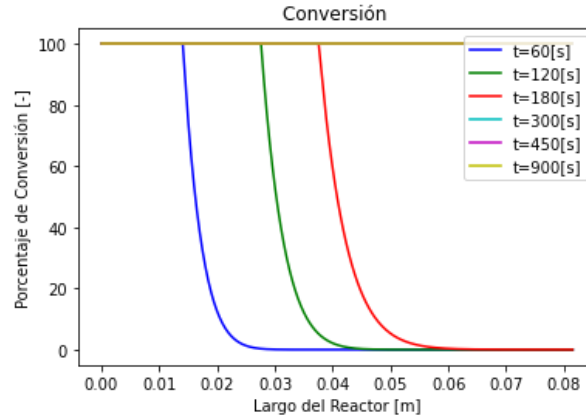


Figura 5.4: Variación de los perfiles de conversión de la reacción, se utilizaron concentraciones de 1000, 2000 y 3000 [kW/m²] respectivamente.

Tabla 5.1: Gramos de oxígeno producido para distintos tiempos variando la radiación.

Tiempo de reacción [s]	60	120	180	300	450	900
Gramos de oxígeno [g] 3000 [kW/m ²]	0.28	0.51	0.69	1.35	1.35	1.35
Gramos de oxígeno [g] 2000 [kW/m ²]	0.09	0.26	0.38	0.56	0.82	1.34
Gramos de oxígeno [g] 1000 [kW/m ²]	0.00	0.00	0.01	0.04	0.10	0.21

Los resultados obtenidos muestran que la concentración solar de 1000 [kW/m²] produce muy pocos gramos de oxígeno en los 3 primeros minutos, llegando a mayores producciones de oxígeno para tiempos superiores a 7 minutos; teniendo en consideración que con una concentración de oxígeno de 100 PPM se requieren 1470 [K] para tener una disociación termodinámicamente favorable en el sentido de los productos al utilizar atmósferas de Argón en el proceso de la reducción del ZnO, Schunk y Steinfeld [10]. Esto concuerda con los cálculos obtenidos, como se ve en la figura 5.2, menos de un tercio del reactor sobrepasa los 1400 [K] a simple vista, por lo que su producción de oxígeno y por ende su reducción no será de un alto grado.

El resto de las concentraciones solares utilizadas logran generar oxígeno mucho más rápidamente que el caso de 1000 [kW/m²]. Con 3000 [kW/m²] se aprecian temperaturas cercanas a los 2500 [K] en el principio del reactor, a estas temperaturas el óxido de zinc se derrite por lo que causa problemas experimentales; con 2000 [kW/m²] se alcanzan

temperaturas máximas cercanas a los 2250 [K], casualmente esta es la temperatura de fusión del ZnO, por lo que se trabaja al límite de la fusión del material del reactor. A pesar de esto ambas concentraciones solares obtienen algunos grados de generación de oxígeno por cómo se ve en la tabla 5.1. Con una concentración solar de 3000 [kW/m²] se logra reducir completamente un tercio material luego de 300 segundos, para los 2000 [kW/m²] esto se logra a los 900 segundos aproximadamente. Estos resultados demuestran que el trabajar con altas concentraciones solares permiten obtener altos grados de reducción rápidamente, lo cual es importante debido a que las altas concentraciones solares podrían causar problemas operacionales si se mantienen por tiempos largos, además que si se funde el ZnO podría verse perjudicado el rendimiento del reactor, además de la imposibilidad de operarlo de manera normal.

En la figura 5.4 se ve que para una concentración solar de 3000 [kW/m²], un tercio del reactor se reduce completamente, mientras que una pequeña porción reacciona parcialmente y un porcentaje un poco menor al 50% del reactor no logra reaccionar en ningún grado. Esto demuestra que reactores demasiado largos no son capaces de conducir el calor, probablemente debido a que las zonas de altas temperaturas tienen al ZnO como aislante, lo que termina siendo contraproducente, ya que aproximadamente un 50% del reactor no reaccionará.

5.1.2 Oxidación

Para el estudio de la oxidación en el tiempo y cómo se comporta el perfil de temperatura se fijará la temperatura de borde en 360 [°C], **con un radio de partícula de 1 [nm]** y fracción molar de vapor de agua de 0.5, esto se hace para encontrar diferencias notables en los resultados, ya que temperaturas altas, diámetros pequeños de partícula y mayor concentración de vapor de agua generan mejores resultados. Al contrario de la reducción, no se harán intentos de variar la temperatura de borde del sólido debido a que no existe un rango de trabajo tan amplio como en ese caso, por lo que las diferencias del perfil de temperatura no deberían cambiar tanto.

La temperatura inicial del sólido se fijó en 300 [K] y la temperatura del gas en 450 [K]. Esto se hace para recrear el sólido a temperatura ambiente con vapor de agua entrando en contacto a altas temperaturas.

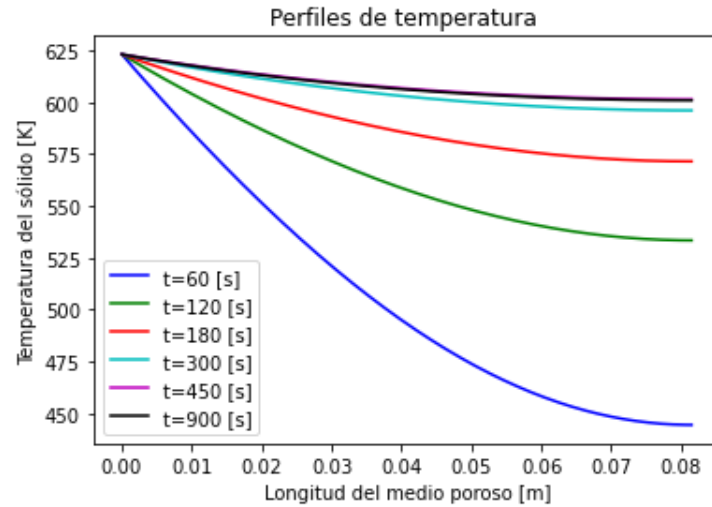


Figura 5.5: Variación del perfil de temperatura del sólido para distintos instantes de tiempo, la temperatura de borde del sólido es 360 [°C] y se utiliza fracción molar de oxidante de 0.5.

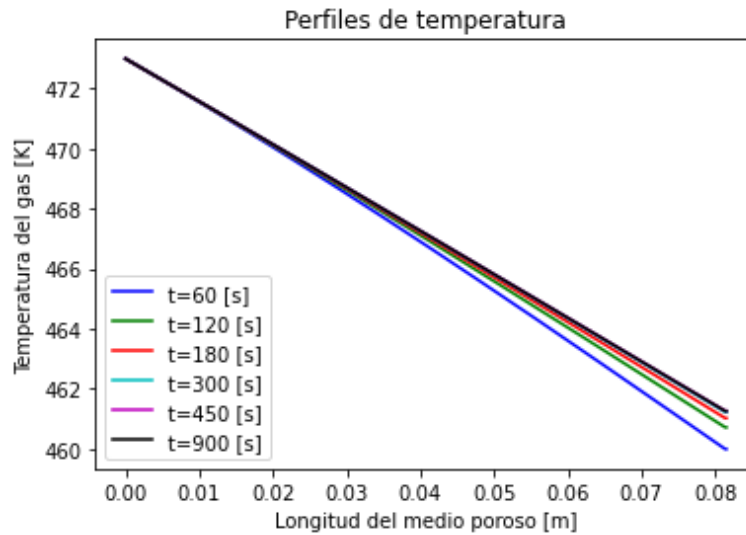


Figura 5.6: Variación del perfil de temperatura del gas para distintos instantes de tiempo, la temperatura de borde del sólido es 360 [°C] y se utiliza fracción molar de oxidante de 0.5.

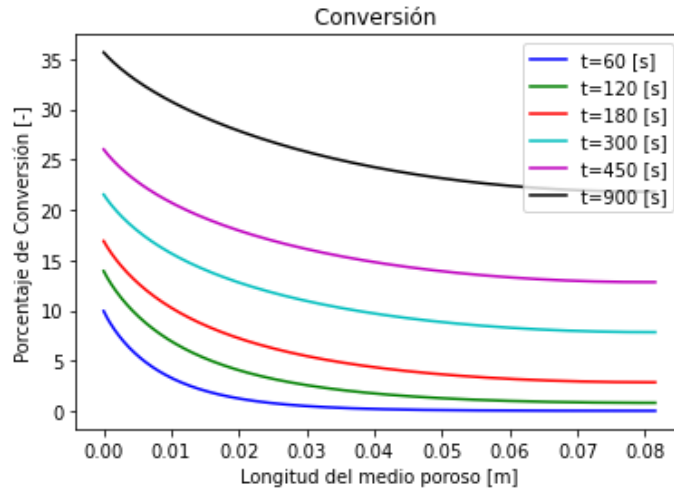


Figura 5.7: Grado de conversión de las partículas de zinc para distintos tiempos.

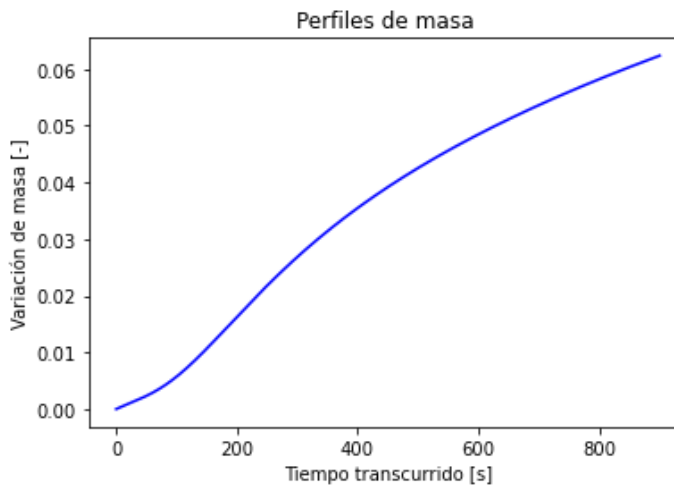


Figura 5.8: Variación relativa de la masa del reactor en el tiempo.

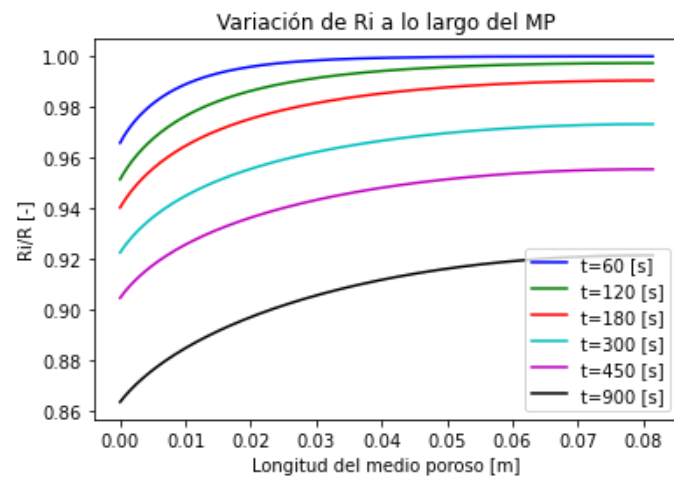


Figura 5.9: Grado de reducción del radio de la partícula a lo largo del medio poroso para distintos instantes de tiempo.

Los resultados reflejan que los cambios de temperatura ocurren bastante rápidos para el sólido, en la figura 5.5 se ve que toma aproximadamente 450 segundos para que el perfil de temperatura deje de variar notoriamente en el tiempo. Es de esperar este comportamiento debido a que se trabajan a temperaturas no muy elevadas y teniendo en cuenta que el zinc puede llegar a ser bastante conductivo térmicamente esto ayuda a su rápido desarrollo de la temperatura.

5.2 Variación de la temperatura como condición de borde

En general para las reacciones químicas la temperatura es un parámetro fundamental para poder acelerar las cinéticas de reacción. Por este motivo es que se sensibilizará la temperatura que se impone como condición de borde para ver cómo afectará al grado de avance de la reacción y la masa de productos generados en un tiempo fijo. Se buscará utilizar un tiempo que permita que el perfil de temperatura se desarrolle, y que a la vez trabaje en rangos de temperatura que son característicos del proceso.

5.2.1 Reducción

En este caso se intenta modelar de una manera más realista el proceso de la reducción, por lo que se evita imponer una temperatura en el borde del reactor y se propone un balance de energía para poder calcular en cada instante la temperatura debido a la radiación solar incidente. De esta manera se pasa de imponer una temperatura en el borde a imponer la radiación solar incidente como parámetro. Se varía la radiación solar concentrada desde los 500 a 3000 [kW/m²] usando 450 [s] para cada modelación, de esta manera los perfiles de temperatura pueden desarrollarse y no presentar mayores variaciones con el tiempo.

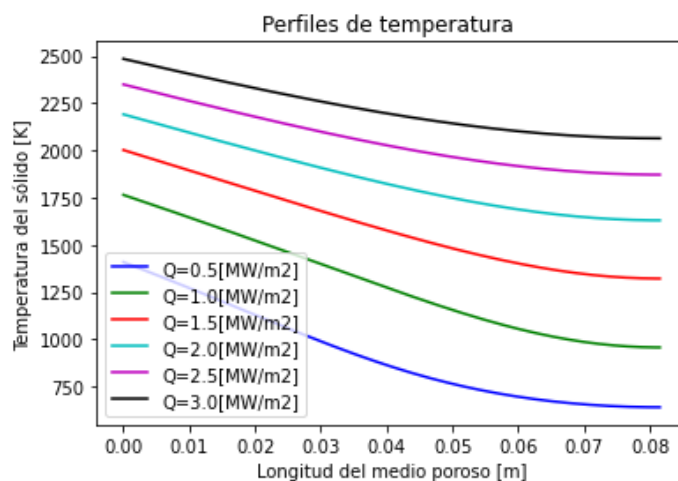


Figura 5.10: Perfiles de temperatura del sólido generados con distintas radiaciones.

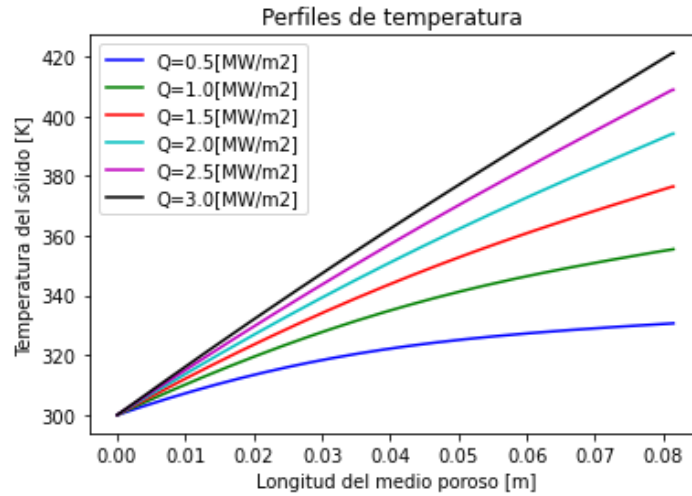


Figura 5.11: Perfiles de temperatura del gas generados con distintas radiaciones.

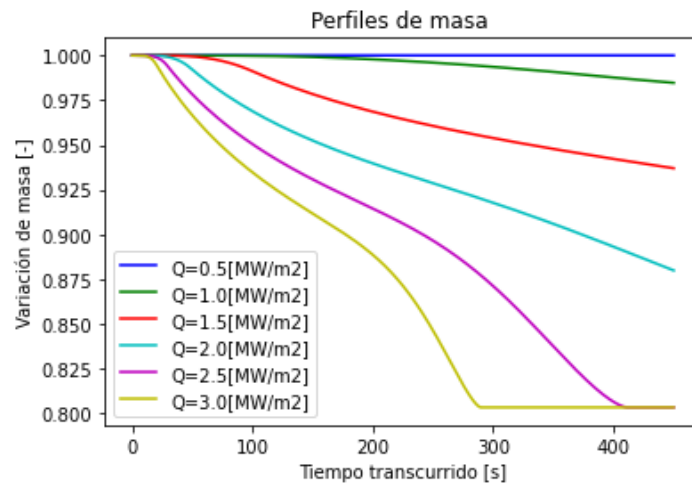


Figura 5.12: Variación de la masa del sólido en el tiempo frente a distintas radiaciones solares.

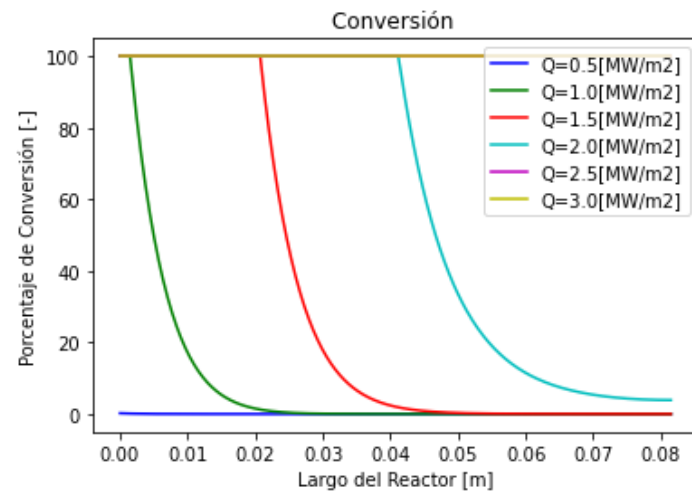


Figura 5.13: Perfiles de conversión de la reacción del sólido para distintas radiaciones.

Como se logra apreciar en las figuras se obtuvieron resultados que concuerdan con la información que entrega Romero y Steinfeld [30], con radiaciones solares en los rangos de 1 a 3 [MW/m²] se logran entregar temperaturas de trabajo desde los 1750 hasta los 2500 [K]. Es notable como el paso de los 500 a los 1000 [kW/m²] marca una gran diferencia en la generación de oxígeno, en el primero casi no se produce y en el segundo ya se generan cantidades considerables. De la misma manera se nota que es deseable la mayor radiación posible para alcanzar el grado de reducción completa del material, pero con radiaciones mayores a 2000 [kW/m²] se funde el ZnO por lo que podría marcar un rango de operación para el reactor.

Tabla 5.2: Masa de oxígeno producido para distintos valores de radiación aplicada.

Radiación [MW/m ²]	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Gramos de oxígeno [g]	0.00	0.10	0.43	0.82	1.35	1.35
Conversión [%]	0.00	7.78	32.05	61.09	100	100

5.2.2 Oxidación

En muchas reacciones la temperatura a la cual ocurre el fenómeno es uno de los parámetros más relevantes junto con la cantidad de reactante, en este caso la fracción molar de vapor de agua en el gas. Para poder estimar cuanto afecta en la producción de hidrógeno la temperatura y la fracción molar de vapor de agua se variarán estos parámetros en el rango de 330 a 360 [°C] y 0.1 a 0.5 respectivamente. Se utilizan estos rangos debido a que Schunk y Steinfeld los utilizan como límites para las cinéticas que ellos definen y se utilizan en este trabajo. También sucede que para el zinc estas son las temperaturas más altas a la cual ocurre la hidrólisis sin que el material se sinterice o se funda a los 420 [°C] aproximadamente. Estas simulaciones se realizaron en un tiempo de 2700 segundos y **para un diámetro de partícula de 164 [nm]** que es el valor que se utilizó en el trabajo de Schunk y Steinfeld [14].

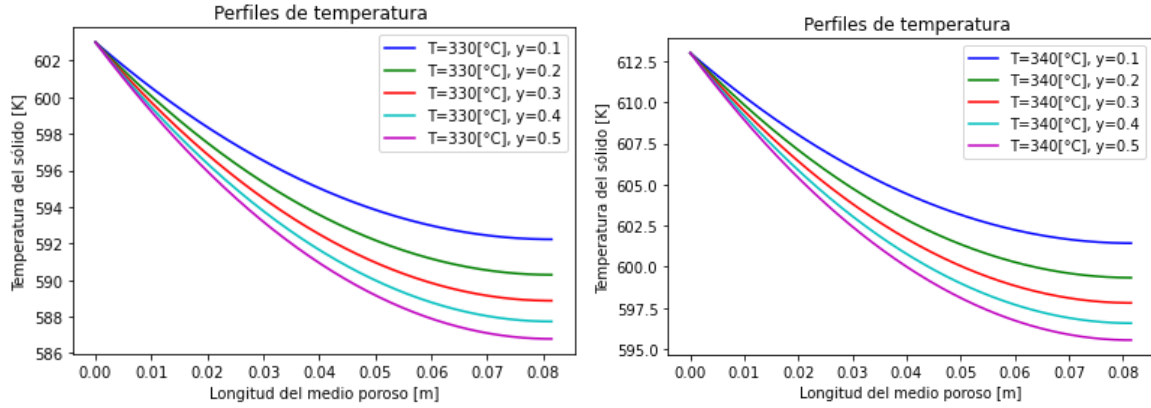


Figura 5.14: Perfiles de temperatura del sólido para distintas fracciones molares de vapor de agua y temperaturas de borde de 330 y 340 [°C].

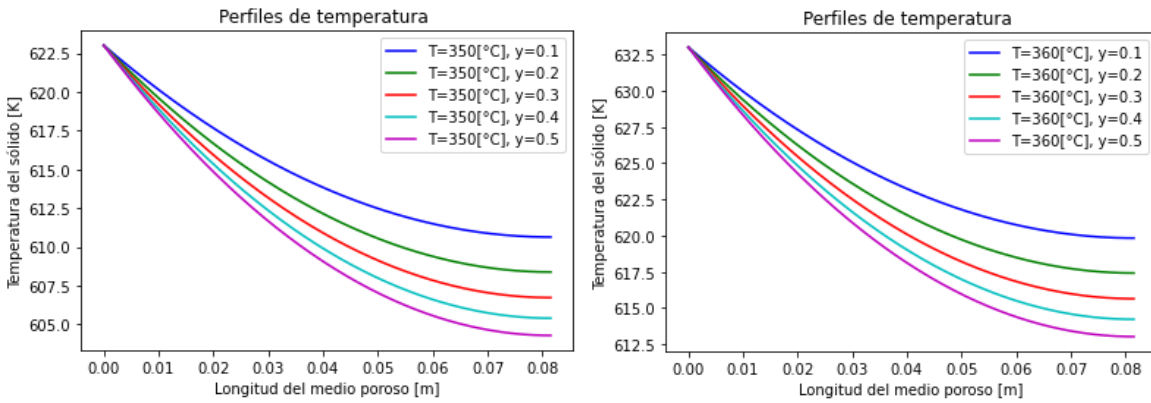


Figura 5.15: Perfiles de temperatura del sólido para distintas fracciones molares de vapor de agua y temperaturas de borde de 350 y 360 [°C].

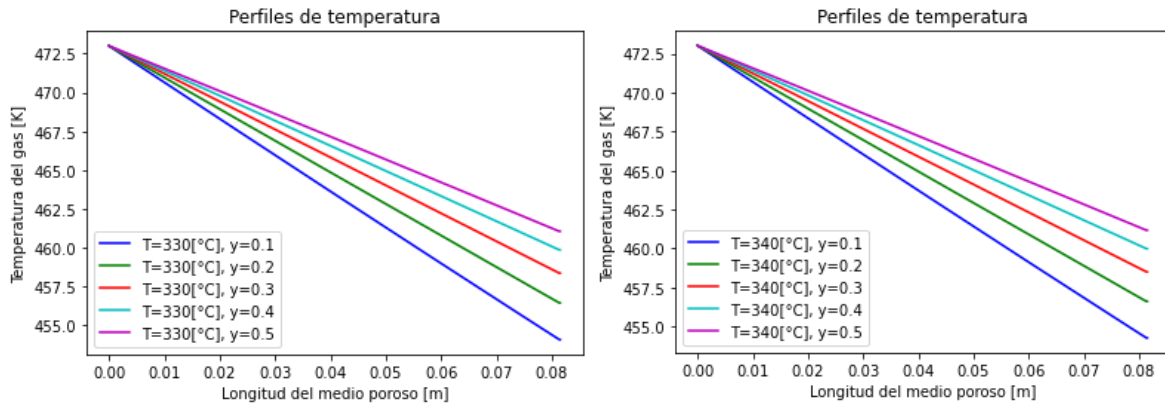


Figura 5.16: Perfiles de temperatura del gas para distintas fracciones molares de vapor de agua y temperaturas de borde de 330 y 340 [°C].

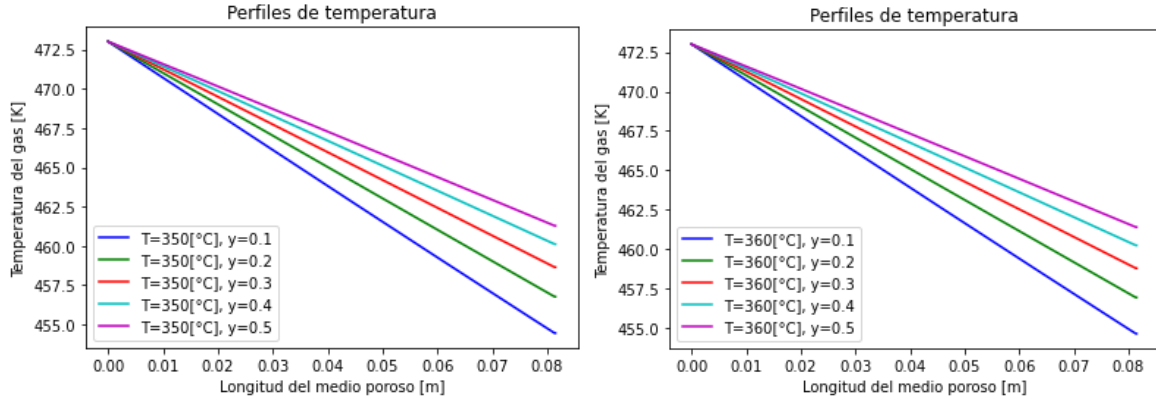


Figura 5.17: Perfiles de temperatura del gas para distintas fracciones molares de vapor de agua y temperaturas de borde de 350 y 360°C .

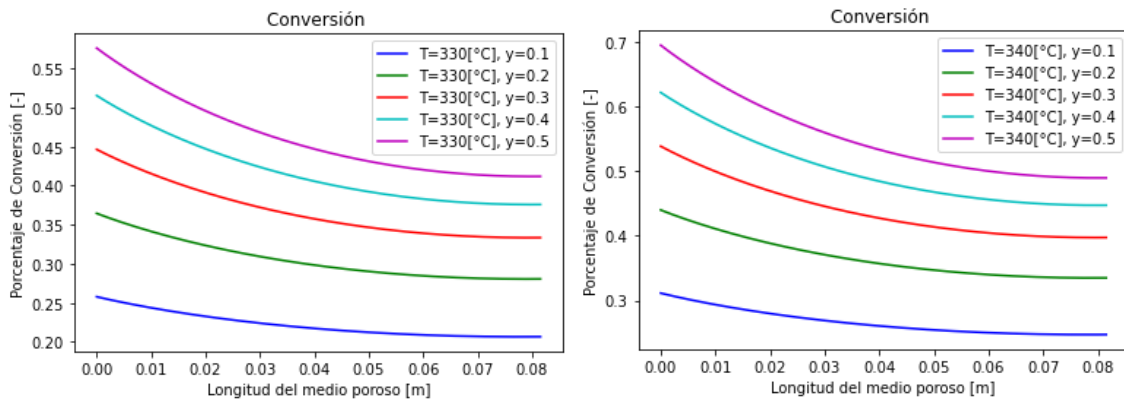


Figura 5.18: Grado de conversión de las partículas de zinc para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperaturas de borde de 330 y 340°C .

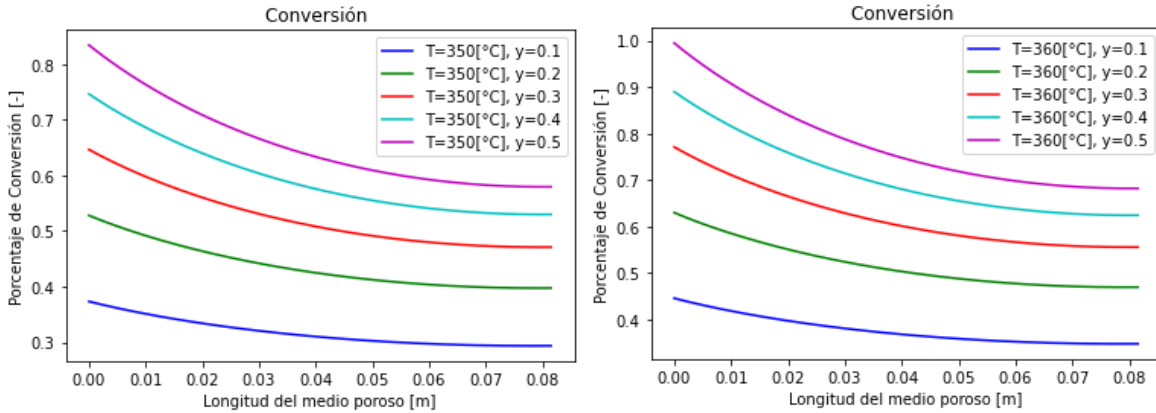


Figura 5.19: Grado de conversión de las partículas de zinc para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperaturas de borde de 350 y 360°C .

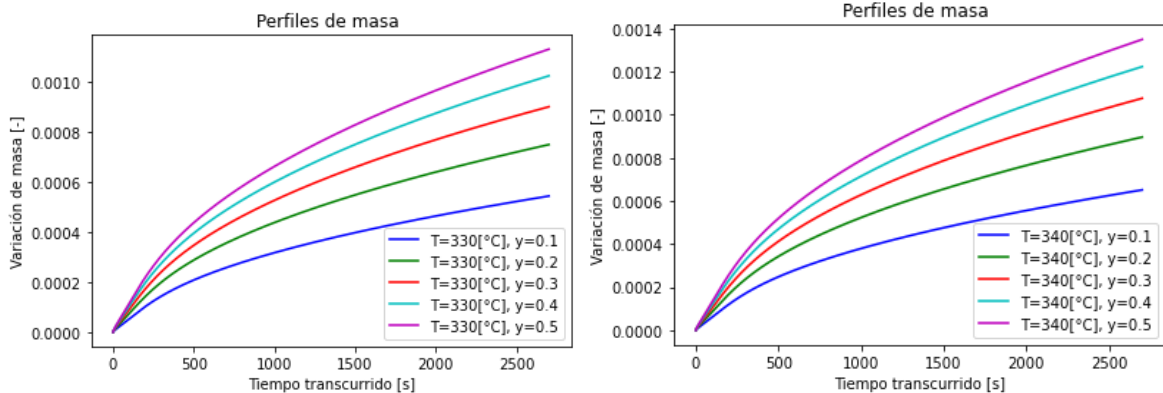


Figura 5.20: Variación de relativa de masa del sólido para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperatura de bordes de 330 y 340 [°C].

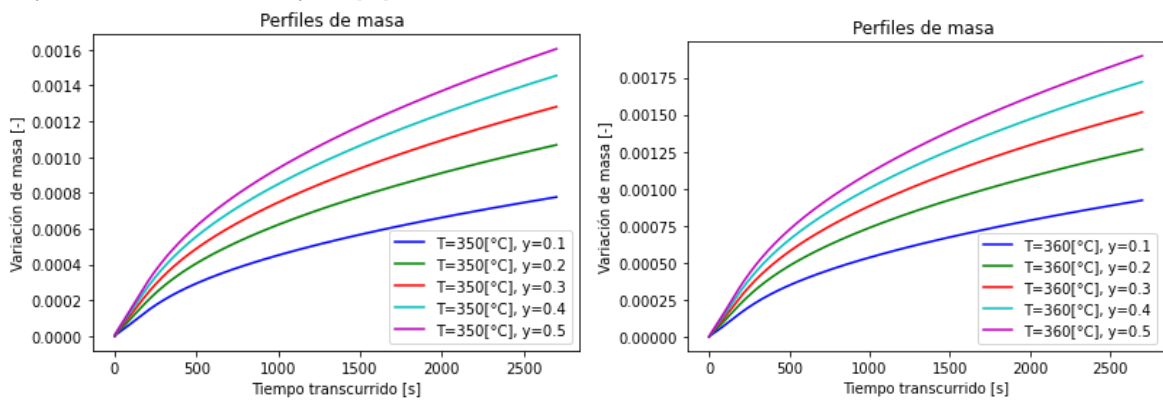


Figura 5.21: Variación de relativa de masa del sólido para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperaturas de borde de 350 y 360 [°C].

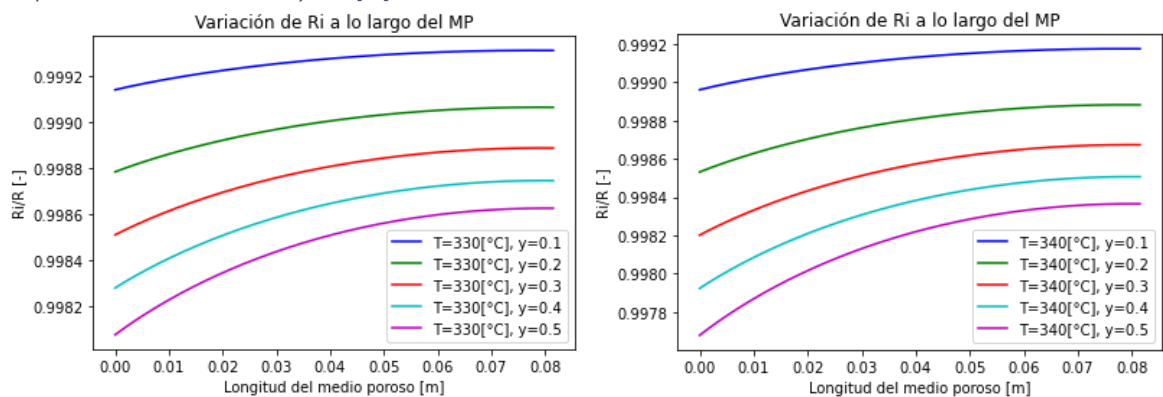


Figura 5.22: Variación de relativa del radio de partícula de Zn para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperaturas de borde de 330 y 340 [°C].

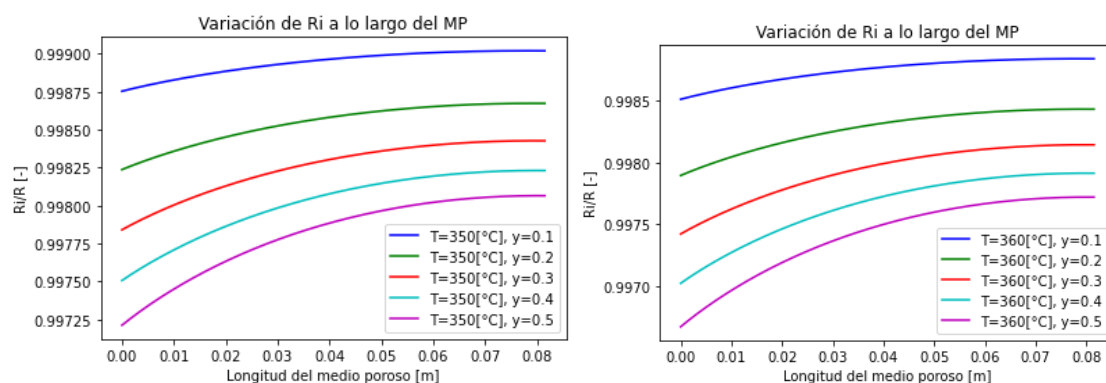


Figura 5.23: Variación de relativa del radio de partícula de Zn para distintas fracciones molares de vapor de agua, y temperaturas de borde de 350 y 360 [°C].

Los resultados obtenidos son bastante particulares. Para la temperatura del sólido ocurre que a medida que aumenta la fracción molar del vapor de agua la temperatura del sólido disminuye a lo largo del reactor a medida. Esto se podría explicar debido a que mayores fracciones molares de vapor de agua generan un mayor grado de reacción, junto con que la temperatura del gas tiende a ser más alta en el final del reactor; volviendo al punto anterior, una mayor temperatura del gas y un grado de reacción más alto genera más ZnO en el sólido, modificando levemente las propiedades del sólido, pudiendo esto generar estas diferencias de temperaturas que se dan quizás de manera anti intuitiva. El resto de los gráficos se comporta de manera esperada, a medida que aumenta el vapor de agua a una misma temperatura de borde aumenta, la variación de masa y el radio aumentan, y junto con esto el grado de conversión. Además, se aprecia en la tabla 5.3, que a medida que aumenta la temperatura como condición de borde la producción de hidrógeno aumenta para una misma fracción molar de vapor de agua, en la misma tabla se ve que para todas las temperaturas que al aumentar la fracción molar del vapor de agua desde 0.1 a 0.5 se aprecia un aumento levemente mayor al doble de masa de hidrógeno. En el Anexo 3 se adjuntan tablas con la masa final del reactor y masa de ZnO restantes al final de las simulaciones, junto con el grado final de conversión de la reacción.

Tabla 5.3: Gramos de hidrógeno producido variando la fracción molar de vapor de agua y la condición de borde de temperatura del sólido.

Producción de H ₂ [g]	T=330 [°C]	T=340 [°C]	T=350 [°C]	T=360 [°C]
y=0.1	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$
y=0.2	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$3.26 \cdot 10^{-3}$
y=0.3	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$3.30 \cdot 10^{-3}$	$3.91 \cdot 10^{-3}$
y=0.4	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$3.15 \cdot 10^{-3}$	$3.75 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$
y=0.5	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$	$4.89 \cdot 10^{-3}$

5.3 Variación del calor aportado por calentador eléctrico

Para poder cuantificar cuanto afecta el uso de un calentador eléctrico que aporte calor al reactor y a la producción de hidrógeno, se hará variar la cantidad de calor por unidad del volumen dentro del reactor. Para poder obtener los mejores resultados posibles se utilizaron parámetros que se sabe que aumentarán la producción de hidrógeno, se utilizará como condición de borde una temperatura de 360 [°C] para el sólido, **diámetro de partícula de 10 [nm]**, fracción molar de vapor de agua de 0.5 y un tiempo de 45 minutos; con estos valores fijos se aumentará el calor volumétrico aportado y se cuantificará cuanto hidrógeno se genera junto con el grado de conversión total del sólido.

En este apartado solo se referirá a la oxidación del zinc, debido a que las altas temperaturas del proceso de reducción requerirían demasiada energía para poder calentar el reactor, es por esto que se toma la radiación solar concentrada como única fuente de energía.

Tabla 5.4: Resultados obtenidos variando el calor volumétrico aportado al reactor.

Calor volumétrico [MW/m ³]	Potencia [kW]	Masa del reactor [g]	Masa de ZnO [g]	Masa de Hidrógeno [g]	Grado de conversión [%]
0	0	116.35	4.81	0.11	3.35
500.0	11.45	119.17	19.16	0.47	13.34
687.5	15.87	121.56	31.30	0.77	21.78
875.0	20.20	125.10	49.34	1.22	34.35
1067.5	24.64	130.01	74.31	1.84	51.73
1250	28.86	133.44	91.75	2.27	63.87

La tabla 5.4 muestra los resultados obtenidos al aumentar el calor volumétrico que se aporta al calentador. Los resultados se comportan de la manera esperada, a mayor calor volumétrico aportado mayor es el grado de conversión y la cantidad de hidrógeno generado.

5.4 Variación del diámetro de partícula

El diámetro de la partícula es uno de los parámetros más relevantes para el modelo USCM en donde la difusión del Zn en la capa de ceniza de ZnO es el paso limitante en la reacción. Este motivo genera que varios autores utilicen diámetros de zinc lo más pequeño posibles para poder generar la mayor cantidad de hidrógeno en esta etapa que es bastante lenta debido a la difusión del Zn por la ceniza. Para poder modelar la variación de este parámetro se tomó una temperatura de borde para el sólido de 360 [°C], fracción molar de vapor de agua de 0.5,

tiempo de la reacción de 45 minutos y sin aporte de calor volumétrico, esto a fin de generar la mayor cantidad de hidrógeno posible. Con estos parámetros fijos se varió el radio de la partícula desde 1 μm , 0.1 μm , 0.01 μm y 1 nm , esperando que a medida que disminuya el diámetro la producción de hidrógeno aumente considerablemente.

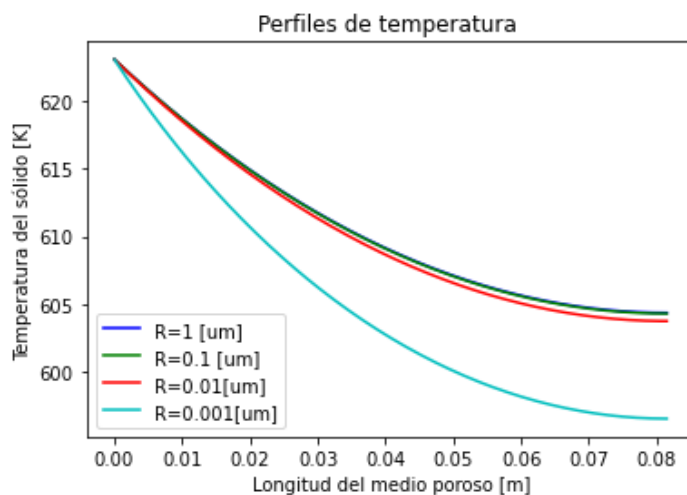


Figura 5.24: Perfiles de temperatura del sólido para distintos diámetros de la partícula de zinc.

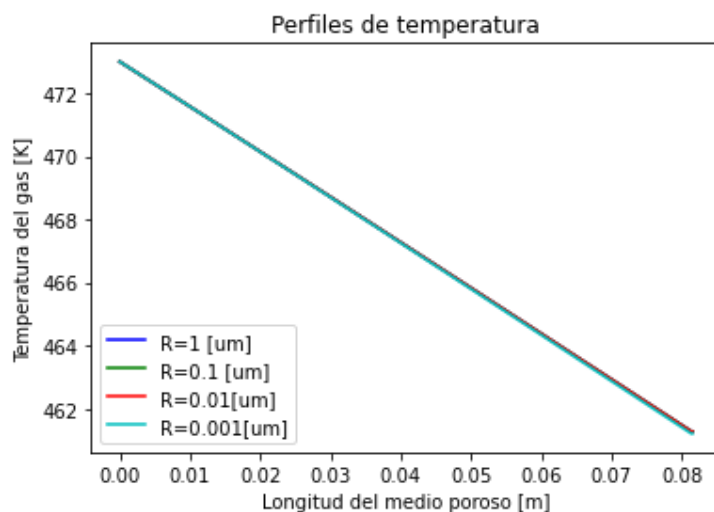


Figura 5.25: Perfiles de temperatura del gas para distintos diámetros de la partícula de zinc.

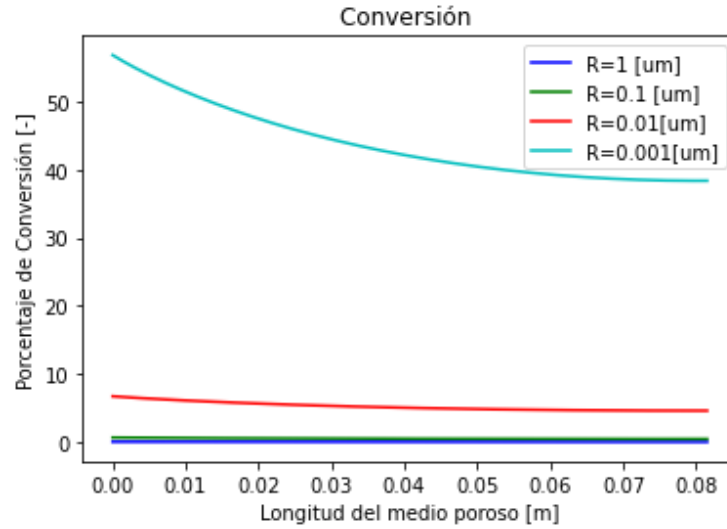


Figura 5.26: Grado de conversión de las partículas de zinc para distintos diámetros de la partícula de zinc.

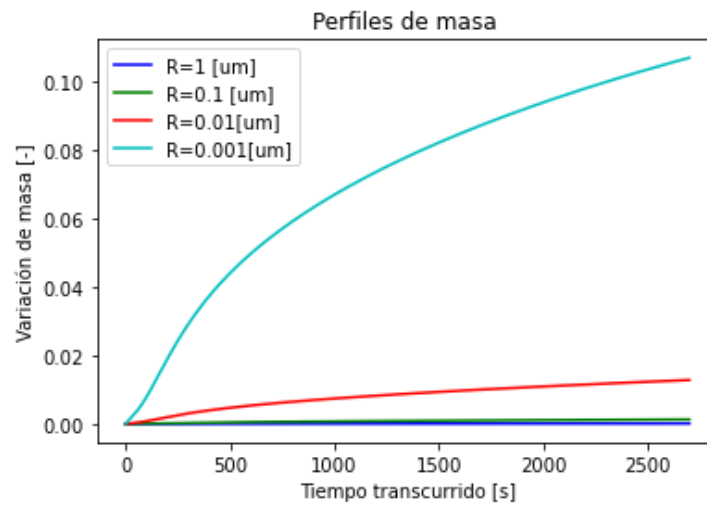


Figura 5.27: Variación de relativa de masa del sólido para distintos diámetros de la partícula de zinc.

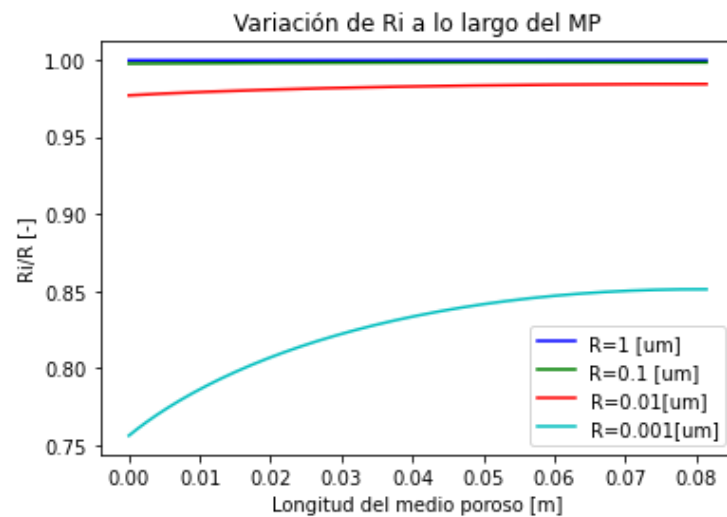


Figura 5.28: Variación de relativa del radio de partícula de Zn para distintos diámetros de partícula de zinc.

Los resultados obtenidos estuvieron acordes a lo que se esperaba, a medida que el radio de la partícula disminuye a una décima parte, la producción de hidrógeno y el grado de conversión tiende a aumentar 10 veces. Esto se ve para los radios de 1 a 0.01 [μm] donde se cumple casi al pie de la letra este aumento, para radios más pequeños, a medida que el grado de conversión es más alto, 43% para partículas de 1 [nm], las propiedades termofísicas del material cambian según las ecuaciones 2.25 a 2.27, generando temperaturas más bajas como se ve en la imagen 5.24 lo que termina generando leve disminución en la conversión final de la partícula. En cierta forma a medida que la partícula alcance grados de reacción más avanzados tenderá a reaccionar cada vez más lento.

Tabla 5.5: Masa final del reactor, masa generada de ZnO e hidrógeno, y conversión total del reactor para la variación del diámetro de partícula de zinc.

Radio de partícula:	1 [μm]	0.1 [μm]	0.01 [μm]	0.001 [μm]
Masa de reactor [g]	20.47	20.50	20.73	22.66
Masa de ZnO [g]	0.01	0.13	1.33	11.15
Hidrógeno producido [g]	$3.37 \cdot 10^{-4}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$3.31 \cdot 10^{-2}$	$2.76 \cdot 10^{-1}$
Conversión total del reactor [%]	0.05	0.53	5.24	43.75

Como se ve en la tabla 5.5, se requieren tamaños de partícula bastante pequeños para poder alcanzar grados de reacción apreciables, con un tamaño de partícula o polvo de 1 [μm] se logró un grado de reacción total del reactor de 0.05%, casi nulo considerando que es una simulación de 45 minutos. En base a esto se puede decir que con tamaños de 0.01 [μm] o menores se empiezan a ver grados de reducción apreciables.

En general se obtienen resultados bastante positivos al trabajar con zinc con un diámetro de partícula variando en el rango de 1000 a 1 [nm], generando mayores grados de reacción a medida que disminuye el diámetro de la partícula. Desde el punto de vista de la operación con medios porosos utilizar estos tamaños característicos resulta poco realista. Para medios porosos se podría trabajar con esferas con diámetros de hasta 0.5 [mm] pero no menores. Con el objetivo de poder visualizar los posibles resultados de trabajar con esferas de diámetros en el rango de los milímetros, se simularán tres casos con las mismas características anteriores, temperatura de 360 [°C], fracción molar de vapor de agua 0.5 y un tiempo de reacción de 45 minutos, con diámetros de partícula de 1.5, 1.0 y 0.5 [mm].

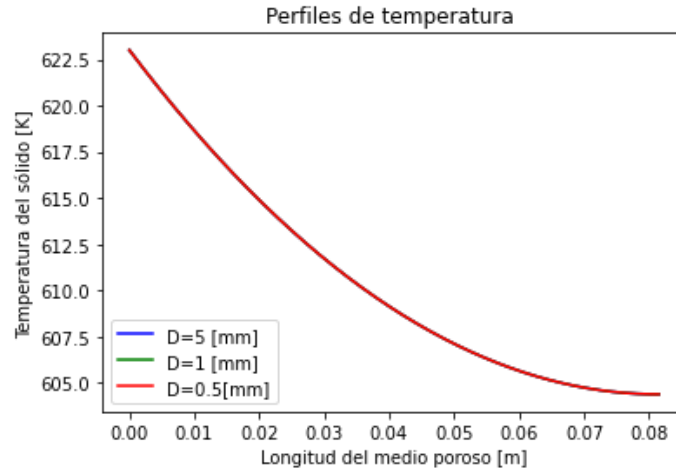


Figura 5.29: Perfiles de temperatura del sólido para distintos diámetros de la partícula de zinc.

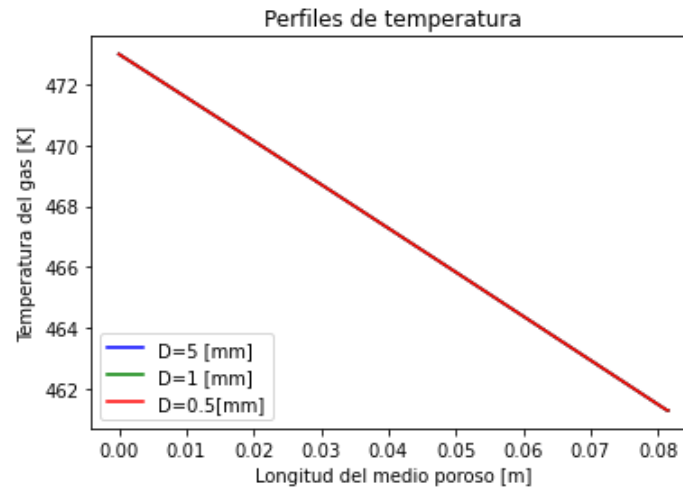


Figura 5.30: Perfiles de temperatura del gas para distintos diámetros de la partícula de zinc.

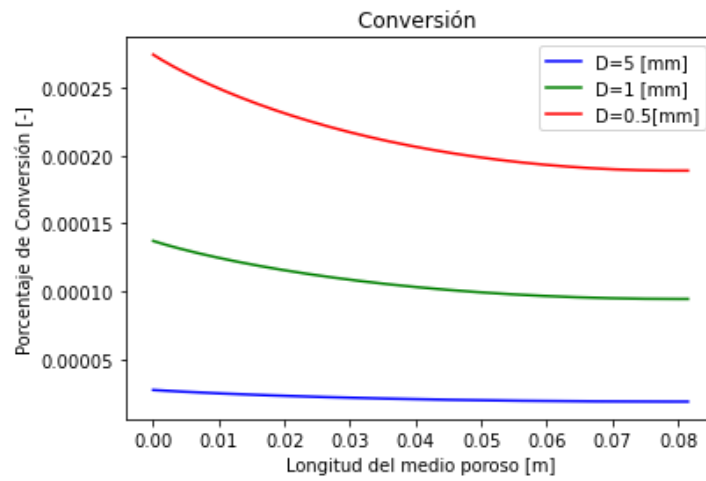


Figura 5.31: Grado de conversión de las partículas de zinc para distintos diámetros de la partícula de zinc.

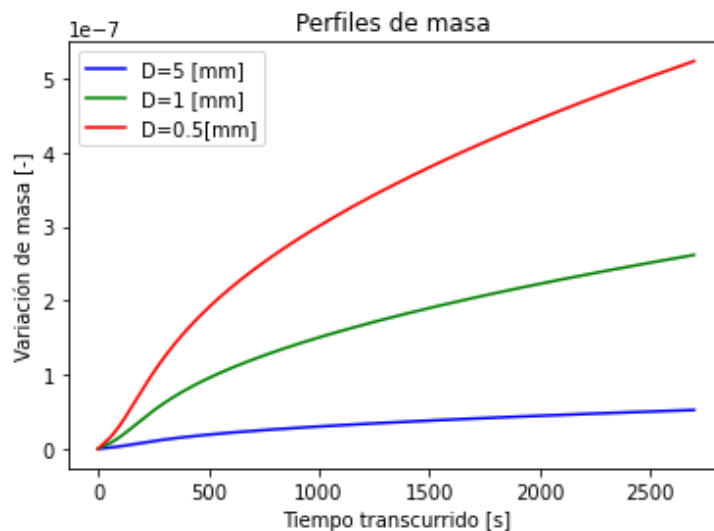


Figura 5.32: Variación de relativa de masa del sólido para distintos diámetros de la partícula de zinc.

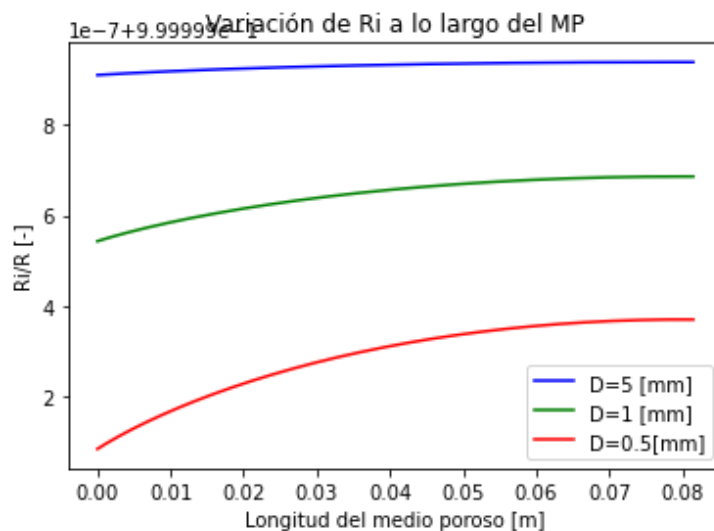


Figura 5.33: Variación de relativa del radio de partícula de Zn para distintos diámetros de partícula de zinc.

Como se ve en la figura 5.31 el grado de conversión para los distintos diámetros de esfera presentados generan un grado de conversión casi nulo. Aunque se considerará que existe una subestimación del grado de generación de hidrógeno aun así sigue estando muy lejos de obtener resultados positivos. Esto implica que la utilización de esferas de zinc como medio poroso para la obtención de hidrógeno verde no es posible. En caso de que se pudiese se requeriría de un material altamente poroso como las esponjas metálicas o honeycombs que permitan utilizar longitudes características del medio lo suficientemente pequeñas para poder generar altos grados de reacción del material.

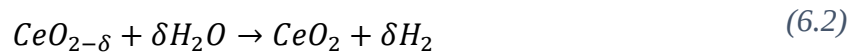
Capítulo 6: Comparación de modelos

En la sección anterior se comenta que utilizar un reactor de medios porosos con el par ZnO-Zn no resulta viable según los resultados obtenidos para esferas de zinc. Específicamente el paso de oxidación es la limitante en el proceso debido a que debe ser trabajado con partículas submicrométricas para obtener resultados apreciables, por lo que el uso de esferas de zinc del orden de 1 [mm] no podría ser utilizado por las nulas cantidades de hidrógeno que se generaría.

De cierta manera falta profundizar un poco más en los motivos por los cuales no es viable este reactor de ZnO-Zn, y como modelo de comparación resulta muy útil el trabajo realizado por Nicolas Alegría con óxidos de cerio, o ceria. Para profundizar más en ambos modelos se compararán las condiciones físicas simuladas, las cinéticas de reacción de los materiales y los resultados obtenidos de este modelo.

6.1 Situación física

Los ciclos redox de la ceria son los siguientes:



El proceso de los ciclos de reducción y oxidación del óxido de cerio, o ceria, son iguales a los del par ZnO-Zn, la gran diferencia es que la ceria no se reduce completamente, como se ve en la ecuación 6.1 se forman vacancias de oxígeno, por lo que la estructura del material puede mantenerse igual dentro de ciertos límites de variación de vacancias de oxígeno. En este caso se ve que las vacancias de oxígeno en la ceria es lo que define el proceso, tanto para la generación de oxígeno, donde se depletan estas; como para el hidrógeno, donde se recupera el oxígeno depletado anteriormente.

Respecto a las temperaturas de estos pasos, la reducción ocurre en rangos similares a la oxidación, entre 1800 a 2250 [K], en tanto la oxidación ocurre en temperaturas entre los 700 y 1100 [K], las altas temperaturas favorecen un mayor grado de reacción, pero se debe tener en cuenta que a mayores temperaturas el proceso inverso de reducción ocurre levemente, por lo que se tiende a realentizar la oxidación y pueden ocurrir problemas por mezcla de oxígeno e hidrógeno.

6.2 Cinética de reacción

De esta manera la cinética de reacción definirá una variación de vacancias en el tiempo:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = (\delta_{max} - \delta) \cdot f_{red}(\alpha) \cdot A_{red} \cdot e^{-\left(\frac{E_{red}}{R \cdot T_s}\right)} - \delta \cdot [Y_{ox}(t)]^\gamma \cdot f_{ox}(\alpha) \cdot A_{ox} \cdot e^{-\left(\frac{E_{ox}}{R \cdot T_s}\right)} \quad (6.3)$$

La ecuación 6.3 modela a la vez la reducción y la oxidación. Para el proceso de reducción se desprecia el término de oxidación y viceversa. Esta ecuación consiste de una ley de Arrhenius acoplada a otros términos relacionados con la fracción molar del oxidante, la tasa de avance de la oxidación, la máxima cantidad de vacancias antes de que la geometría del material cambie y los parámetros mismos de la ley de Arrhenius. Esta ecuación finalmente permite calcular la cantidad de vacancias de oxígeno en un instante dado, según la temperatura y el grado de avance de la reacción.

Más específicamente, las ecuaciones finales de reducción y oxidación son respectivamente:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = (\delta_{max} - \delta) \cdot \left(1 - \frac{\delta}{\delta_{max}}\right)^{n_{red}} \cdot A_{red} \cdot e^{-\left(\frac{E_{red}}{R \cdot T_s}\right)} \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = -\delta \cdot [Y_{ox}(t)]^\gamma \cdot \left(1 - \frac{\delta_{inicial} - \delta}{\delta_{inicial}}\right)^{n_{ox}} \cdot A_{ox} \cdot e^{-\left(\frac{E_{ox}}{R \cdot T_s}\right)} \quad (6.5)$$

Los valores utilizados para estos parámetros mencionados anteriormente son:

Tabla 6.1: Tabla de parámetros utilizados en la etapa de reducción.

δ_{max} [—]	A_{red} [1/s]	E_{red} [kJ/mol]	$Y_{ox}(t)$ [—]	n_{red} [—]
0.35	720000	232	0	1/3

Tabla 6.2: Tabla de parámetros utilizados en la etapa de oxidación.

A_{red} [1/s]	E_{red} [kJ/mol]	$Y_{ox}(t)$ [—]	γ	n_{ox} [—]
1	29	0.3	0.89	1

Es notable mencionar que las energías de activación de ambos procesos son menores a las de la reducción y la oxidación del ZnO y Zn. Junto con esto el factor de frecuencia de la reducción y la oxidación son mayores para la ceria en comparación con el par ZnO-Zn. Esto favorece de gran manera la cantidad de hidrógeno y oxígeno producido en el proceso. No obstante, esta comparación no es tan simple, ya que para la ceria a medida que la reacción

avanza, la velocidad de reacción tiende a disminuir debido al grado de vacancias de oxígeno disponibles.

6.3 Comparación de resultados

La forma más simple y efectiva quizás de comparar ambos materiales es mediante la cantidad de productos generados en términos de la máxima producción posible respecto a la masa inicial del sólido.

Es importante mencionar las dimensiones del reactor utilizado para la ceria, este consiste en poseer un largo de 100 [mm] y un diámetro aproximado de 9.6 [mm]. La porosidad de este reactor es de un 65%, muy similar al de la reducción del ZnO. Con esto se define que la máxima cantidad de moles de oxígeno es de 1.87 moles o 30 gramos, y para el hidrógeno son 3.73 moles o 7.53 gramos. Es interesante comentar que con volúmenes similares de reactor el óxido de ceria puede producir más oxígeno e hidrógeno que el par ZnO-Zn.

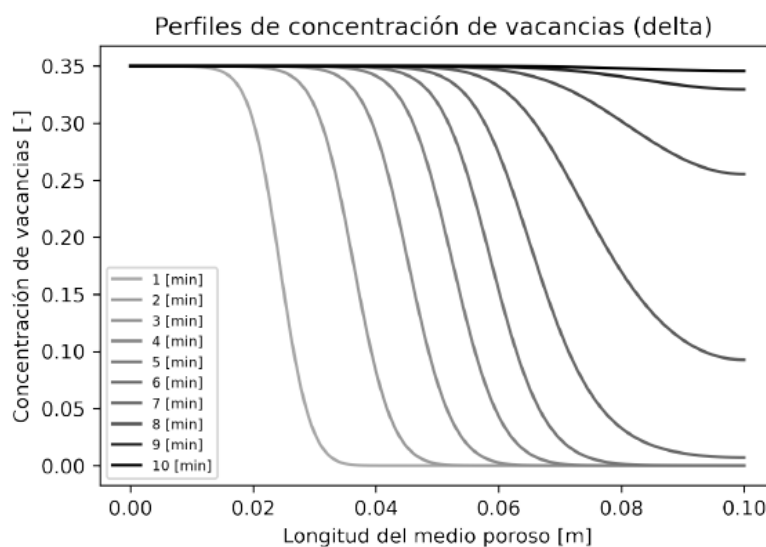


Figura 6.1: Distribución de vacancias de oxígeno para la reducción con temperatura de borde del sólido de 2200 [K]

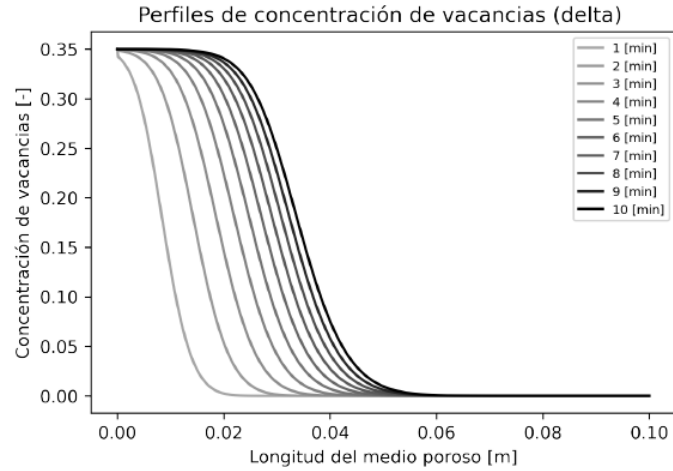


Figura 6.2: Distribución de vacancias de oxígeno para la reducción con temperatura de borde del sólido de 1800 [K]

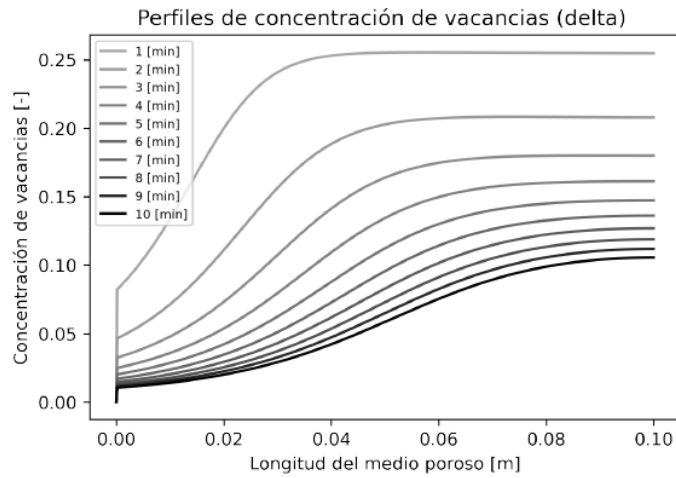


Figura 6.3: Distribución de vacancias de oxígeno para la oxidación con temperatura de borde del sólido de 1200 [K]

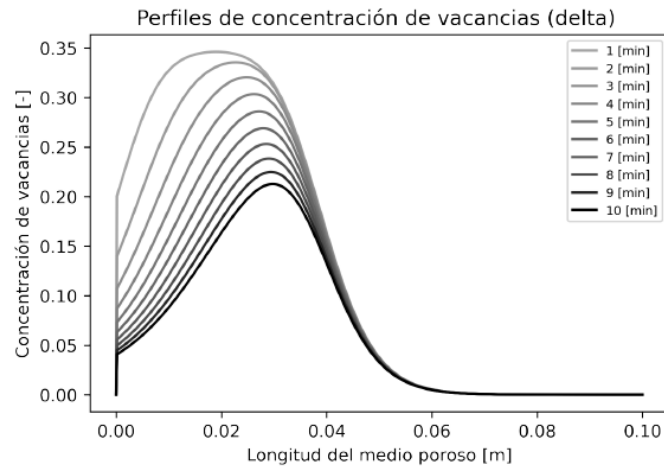


Figura 6.4: Distribución de vacancias de oxígeno para la oxidación con temperatura de borde del sólido de 800 [K]

Como se ve en las figuras 6.1 a 6.4, los casos más favorables de reducción con temperatura de borde de 2200 [K] consiguen una reducción completa del material, en los casos menos favorables con temperaturas de borde de 1800 [K] se consigue una reducción completa de aproximadamente un cuarto del reactor.

La oxidación es un poco distinta ya que utiliza el material reducido de la simulación anterior, por lo que una reducción completa permitirá una mayor producción de hidrógeno, y una reducción parcial del material llevará a una capacidad menor de producir hidrógeno. Los resultados obtenidos para la oxidación provenientes de la reducción completa del material llevan a una oxidación de aproximadamente un 20% de la capacidad del reactor, en cambio para la oxidación proveniente de la reducción incompleta, se obtiene una oxidación bastante menor pero aun así con resultados apreciables.

En general los resultados obtenidos por Nicolás Alegría [18], muestran que ambos procesos son dependientes mayoritariamente de la temperatura del sólido, siendo la oxidación el proceso más sensible a la temperatura en comparación a la reducción.

A modo de comparación entre ambos modelos, cada uno con un material distinto, la ceria da resultados bastante positivos, esto tiene sentido debido a que tiene una buena estabilidad térmica y cinéticas de reacción rápidas para la oxidación y reducción [31]. Este material logra reducirse en grados apreciables en altas y bajas temperaturas (2250 – 1800 [K]), y la oxidación igualmente brinda grados de reacción considerables para rangos de 700 a 1100 [K]. Comparado con el ZnO, ambos logran resultados similares en términos de avance de la reacción total, la gran diferencia se da en la oxidación, donde el zinc necesita de polvos submicrométricos para tener resultados considerables, en cambio la ceria obtuvo resultados tanto en polvos micrométricos [31] como en pellets de tamaños pequeños [19], cosa que el zinc no lo logra.

Comparando lado a lado los resultados obtenidos entre ambos trabajos se obtiene lo siguiente:

Tabla 6.3: Comparación de resultados finales entre ambos trabajos.

Casos utilizados	Resultados de otros trabajos		Resultados de este trabajo	
	Rendimiento de O_2 [%][18]	Rendimiento de H_2 [%][13]	Rendimiento de O_2 [%]	Rendimiento de H_2 [%]
Red + Ox +	99.75	80	100	0.77
Red + Ox -	99.75	62	100	0.31
Red - Ox +	34.31	87	7.78	0.49
Red - Ox -	34.31	49	0.00	0.22

En la tabla 6.3 se muestra una comparación entre resultados del trabajo de Nicolás Alegría [19] y Erns [13] con los resultados de este trabajo, donde entrega la cantidad de oxígeno e hidrógeno producido para 2 casos de reducción y 4 casos de oxidación. En su trabajo la reducción y la oxidación son procesos consecutivos, por lo que una buena reducción afecta a la oxidación que procede. Ya que este tipo de procedimiento no se realiza en este trabajo, se comparan los pasos por separado. Para la reducción se toman 4 casos con distintos valores de radiación solar utilizadas, con su producción de oxígeno; para la oxidación se toman valores para cada temperatura simulada y alternando entre la máxima cantidad de vapor de agua utilizada y la menor utilizada.

Comparando los resultados, para la reducción ambos mostraron grados de avance considerable, pero para la oxidación el óxido de ceria entrega rendimientos muy superiores a los del zinc. El peor rendimiento para el polvo de zinc es de un 49%, para el zinc es de 0.22%. Este rendimiento para el zinc es aún peor si se compara con esferas de 1 [mm], que son utilizadas en reactores de medios porosos, por lo que la aplicación de zinc para obtener hidrógeno verde en un reactor de medios porosos se torna muy difícil.

Capítulo 7: Conclusiones

Este trabajo comenzó con la investigación de las distintas tecnologías y métodos para la generación de hidrógeno verde mediante el uso de water-splitting. Al tener claro el sistema a utilizar la investigación se desplazó hacia la selección de un modelo de reducción que describiera de manera físicamente correcta lo que sucede en los reactores. Finalmente, la reducción se describió con un modelo de reducción que incorpora la ley de Arrhenius y condiciones de borde que permiten relacionar la radiación incidente con la temperatura en el reactor, el modelo seleccionado es incorporado en su trabajo original en un modelo unidimensional, por lo que incorporarlo al modelo unidimensional a utilizar no presentó complicaciones. En la oxidación se utilizó un modelo de núcleo sin reaccionar que utiliza cinéticas de distintos trabajos, cada uno relacionado con la oxidación del zinc en los rangos de temperaturas apropiados, este modelo logra incorporar la cinética de tres pasos distintos en la reacción de una partícula para calcular el grado de reacción del zinc.

Los modelos seleccionados anteriormente fueron simulados en el compilador de Python, Jupyter, mostrando los resultados del programa en los capítulos 4 y 5 de este trabajo. El programa utilizado resuelve el sistema de ecuaciones diferenciadas planteadas por Toledo que representan un balance de energía para un medio poroso inerte. Estas ecuaciones se resuelven por diferencias finitas y por el algoritmo de Thomas.

Los resultados del programa utilizado entregan el perfil de temperatura para la fase sólida y gaseosa en un medio poroso, junto con la variación de masa que presentó el sólido en el tiempo en el cual transcurre la reacción, lo que permite también calcular el grado de conversión de ésta. Esta variación de masa está dada por las cinéticas de reacción de la reducción y la oxidación, y permite calcular la cantidad de oxígeno o hidrógeno generado por la estequiometría de la reacción.

Con los resultados obtenidos en las distintas simulaciones en las que se variaron parámetros operacionales del reactor, para la reducción se determinó que la temperatura es fundamental para obtener altos grados de reacción, por ende, trabajar con altas concentraciones solares es fundamental en este paso. Para la oxidación se encontró que aunque la temperatura del proceso y la fracción molar de oxidante aumentan la producción final del proceso, un tiempo de reacción prolongado siempre será más relevante para la producción de hidrógeno verde, en tanto para las características físicas del medio poroso, el reactor debe utilizar partículas de

zinc del menor tamaño posible, ya que disminuir el diámetro de la partícula en una décima parte, aumenta la cantidad de hidrógeno producido en diez veces para las mismas condiciones. De estos mismos resultados se simuló tamaños de esferas de tamaños del orden de 1 [mm], resultando en producciones de hidrógeno verde nulas, por lo que se descarta que un reactor de medio poroso con esferas de zinc pueda ser un buen medio para generar hidrógeno verde. Aun así, esto debe ser respaldado por mediciones experimentales.

Con estos resultados obtenidos, se compararon los rendimientos de la reducción y la oxidación con el trabajo realizado por Nicolás Alegría, que desarrolla un trabajo similar, pero con óxidos de ceria. Los resultados obtenidos en ambos procesos de reducción son bastante positivos, ambos logran reducirse casi completamente a altas temperaturas. En cambio, para la oxidación, la ceria entrega resultados muy optimistas, con rendimientos desde el 82% al 19%, en cambio la hidrólisis del zinc entrega rendimientos de 0.22% hasta un 0.77%.

A pesar de los bajos rendimientos de hidrógeno que se obtuvieron, de igual manera existen métodos que podrían generar hidrógeno a partir de la hidrólisis del zinc. Un ejemplo es recubrir esferas de alúmina con zinc en pequeños espesores, lo que podría resultar en su oxidación de manera rápida, esto a la vez permitiría usar el mismo material para la posterior reducción del ZnO generado. Esta metodología queda como una propuesta a futuro para el desarrollo experimental del reactor diseñado en el marco del proyecto FONDEP SERC Chile. Habiendo cumplido los objetivos específicos planteados, también cabe mencionar las mejoras y tareas por realizar en trabajos futuros en esta línea de investigación. Este trabajo logra describir el proceso de la reducción y oxidación del par ZnO-Zn para la producción de hidrógeno verde a partir de energía solar, pero aún tiene aspectos por mejorar. Respecto al programa, falta seleccionar una metodología que permita calcular el calor entregado al sistema para calcular de mejor manera la eficiencia global de los ciclos de termólisis. Por otro lado, la parte experimental es relevante para la validación de estos resultados, este trabajo sirve como referencia y guía al momento de necesitar parámetros para la operación de un reactor solar, pero el programa en sí tiene discrepancias con los resultados experimentales de otras investigaciones, por lo que verificar estos resultados de manera experimental es un paso necesario para la validación final de resultados.

En conclusión, este trabajo logró describir el proceso de oxidación y reducción del par ZnO-Zn, entregando perfiles de temperatura y otros parámetros útiles que pueden ayudar a guiar

trabajos experimentales y servir como respaldo teórico. Aunque este trabajo sea una base teórica para el reactor solar existente en el LER, la experimentación respaldará finalmente estos resultados ya que ciertas partes del trabajo, como la producción de hidrógeno, se subestiman de gran manera en este modelo.

Referencias

- [1] Ardo, S., Fernandez Rivas, D., Modestino, M. A., Schulze Greiving, V., & Abdi, F. F. (2018). Pathways to electrochemical solar-hydrogen technologies. *Energy & Environmental Science*.
- [2] Guanyu Liu, Y. S. (2019). Research Advances towards Large-Scale Solar Hydrogen Production. *EnergyChem*, 6.
- [3] M. J. Montes, A. A.-V. (2011). *Producción de Hidrógeno a partir de energía solar*. Centro de análisis de desarrollo energético sostenible, FFII.
- [4] Dengwei Jing, L. G. (2009). Efficient solar hydrogen production by photocatalytic watersplitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [5] Steinfeld, A. (2004). Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Solar Energy*.
- [6] Steinfeld, A., Sanders, S., & Palumbo, R. (1998). Design aspects of solar thermochemical engineering - A case study: Two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system. *Solar Energy*.
- [7] Agrafiotis, C., Roeb, M., Konstandopoulos, A., Nalbandian, L., Zaspalis, V., Sattler, C., . . . Steele, A. (2005). Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors. *Solar Energy*.
- [8] Andrea Ambrosini, E. N. (2013). Oxide Materials for Thermochemical CO₂ and H₂O-Splitting Using Concentrated Solar Energy. *ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability Session 1-12-2: Solar Thermochemical Fuel Production*.
- [9] Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons.
- [10] L. Schunk, A. S. (2009). Kinetics of the Thermal Dissociation of ZnO Exposed to Concentrated Solar Irradiation Using a Solar-Driven Thermogravimeter in the 1800-2100 K Range. *AIChE Journal*.
- [11] S. Möller, R. P. (2001). *Solar thermal decomposition kinetics of ZnO in the temperature range 1950-2400 K*.
- [12] S. Möller, R. P. (2001). The development of a solar chemical reactor for the direct thermal dissociation of zinc oxide. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1.
- [13] Frank O. Ernst, A. S. (2008). Hydrolysis rate of submicron Zn particles for H₂ synthesis. *Hydrogen Energy*.
- [14] Pablo Alberto Palacios Torres. “Estudio teórico-experimental de la reducción de óxido de hierro mediante los gases productos de la oxidación parcial de metano en un medio poroso”. Trabajo para optar al Título de Ingeniero Civil Mecánico y el Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica, 2012.
- [15] Wen, C. Y., *Ind. Eng. Chem.*, 60 (9), 34(1968)
- [16] Ishida, M., and Wen, C. Y., *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1031 (1971).
- [17] Toledo, M. (2005). Estudio teórico-computacional de la combustión superadiabática en medios porosos inertes.
- [18] Nicolás Esteban Alegría Galetovic. “Modelación numérica de un reactor de wáter-splitting termoquímico de dos etapas basado en un ciclo reducción-oxidación de óxido de cerio”. Trabajo para optar al Título de Ingeniero Civil Mecánico, 2021.

- [19] B. Bulfin, A. L. (2013). Analytical model of CeO₂ oxidation and reduction. *The Journal of Physical Chemistry*
- [20] Melchiori, T. (2006). *Study of non catalytic gas-solid reactions: development of a single particle model.*
- [21] Thomas, D. (1957). Interstitial zinc in zinc oxide. *F. Phys. Chem Solids.*
- [22] Barin, I. (1995). *Thermochemical Data of Pure Substances.*
- [23] Y.S. Touloukian, R. P. (s.f.). Thermal Conductivity - Metallic Elements and Alloys.
- [24] Tayo Olorunyolemi, A. B. (2002). Thermal Conductivity of Zinc Oxide: From Green to Sintered State. *Journal of the American Ceramic Society.*
- [25] Chase, M. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*
- [26] B. Younglove, H. H. (1986). The viscosity and thermal conductivity coefficients of gaseous and liquid Argon. *Journal of Physics and Chemical Reference Data.*
- [27] Yunus A. Cengel, A. J. (2011). *Transferencia de Calor y Masa.* McGrawHill.
- [28] <http://tecno.cruzfierro.com/formularios/conductividad.pdf>. (s.f.)
- [29] <http://tecno.cruzfierro.com/formularios/viscosidad.pdf>. (s.f.).
- [30] Romero M, Steinfeld A. (2012). Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. *Energy & Environmental Science*
- [31] D. Arifin, A. W. Weimer. *Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H₂ and CO production by oxidation of reduced CeO₂.* Solar Energy, 160:178-185, Jan. 2018.

Anexos

Anexo A:

Resultados numéricos obtenidos por Möller y Palumbo al sensibilizar distintos parámetros físicos.

Tabla 7.1: Resultados del modelo numérico de Möller y Palumbo. Excepto en aquellas partes donde se explicita, $\rho = 5600 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$, $c_p = 500 \left[\frac{J}{kgK} \right]$, $\varepsilon = \alpha = 1$, $q_{solar} = 4000 \left[\frac{kW}{m^2} \right]$. Para temperaturas mayores a los 2248 [K] el ZnO se funde. El modelo presentado no refleja este cambio de fase.

		T(x=0) K	reaction depth mm	$\dot{m}_{ZnO}$ $kg\ m^{-2}\ s^{-1}$	η %
k	0,2	2283,5	0,3	0.3752	36.9
W m ⁻¹ K ⁻¹	2	2069,4	3	0.4581	45.1
	20	1877,4	15	0.5152	50.7
ρ for $k=0.2\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ kg m ⁻³	5600	2283.5	0.3	0.3752	36.9
	4000	2315.8	0.3	0.3600	35.4
	3000	2343.6	0.4	0.3330	32.8
ρ for $k=2.0\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ kg m ⁻³	5600	2069.4	3.0	0.4581	45.1
	4000	2099.5	3.0	0.4476	44.1
	3000	2125.6	3.0	0.4382	43.1
$\dot{q}_{solar}$ W m ⁻²	10E+06	2302.6	1.7	1.2802	50.4
	9E+06	2274.2	1.8	1.1418	50.0
	8E+06	2243.0	1.9	1.0041	49.4
	7E+06	2208.3	2.1	0.8663	48.7
	6E+06	2169.0	2.5	0.7291	47.9
	5E+06	2123.6	3.0	0.5930	46.7
	4E+06	2069.4	3.0	0.4581	45.1
	3E+06	2001.4	4.0	0.3250	42.7
	2E+06	1908.1	8.0	0.1954	38.5
	1E+06	1751.3	10	0.0738	29.0
	0.8E+06	1700.3	34	0.0518	25.5
	0.7E+06	1669.2	42	0.0413	23.2
	0.6E+06	1633.0	60	0.0314	20.6
	0.3E+06	1458.7	230	0.0070	9.2
	0.1E+06	1149.5	3500	0.0002	0.6
$\alpha=\varepsilon=1$		2069.4	3.0	0.4581	45.1
$\alpha=\varepsilon=0.7$		2007.2	2.2	0.3350	33.0
$\alpha=1; \varepsilon=0.7$		2088.1	1.8	0.5015	49.4
$\alpha=0.7; \varepsilon=1$		1985.3	3.3	0.2986	29.4

Anexo B:

Resultados experimentales al variar la temperatura, fracción molar de vapor de agua y el tiempo de reacción del zinc en el proceso de hidrólisis.

Tabla 7.2: Mediciones experimentales de los resultados obtenidos para distintos run-ups de oxidación. L. Schunk [14]

T, °C	y	Reaction time	ZnO content, wt-%		k'
		min	TGA	XRD	10 ⁻¹⁶ cm ² /s
330	0.1	30	49	57	6.63
	0.2	180	85	85	7.82
	0.3	30	55	58	8.12
	0.4	180	87	86	9.01
	0.5	30	52	58	9.69
340	0.1	30	43	55	7.03
	0.2	180	86	87	8.07
	0.3	30	55	63	8.41
	0.4	180	93	90	10.00
	0.5	30	69	75	10.35
350	0.1	30	56	61	8.47
	0.2	180	91	88	9.13
	0.3	30	62	63	11.21
	0.4	180	95	88	13.06
	0.5	30	69	66	12.86
360	0.3	90	80	84	11.78
	0.5	30	62	70	14.45

Anexo C:

Masa final del reactor, masa de ZnO generada y grado de conversión del reactor al variar la temperatura y la fracción molar de vapor de agua.

Tabla 7.3: Resultados de la variación de la temperatura y fracción de vapor de agua para la oxidación. Masa total del reactor.

Masa del reactor [g]	T=330 [°C]	T=340 [°C]	T=350 [°C]	T=360 [°C]
y=0.1	20.486	20.488	20.490	20.493
y=0.2	20.490	20.493	20.496	20.500
y=0.3	20.493	20.497	20.501	20.506
y=0.4	20.495	20.500	20.504	20.510
y=0.5	20.498	20.502	20.507	20.513

Tabla 7.4: Resultados de la variación de la temperatura y fracción de vapor de agua para la oxidación. Masa de ZnO generada.

Masa de ZnO [g]	T=330 [°C]	T=340 [°C]	T=350 [°C]	T=360 [°C]
y=0.1	0.056	0.064	0.080	0.095
y=0.2	0.077	0.093	0.111	0.131
y=0.3	0.093	0.112	0.133	0.157
y=0.4	0.106	0.127	0.151	0.179
y=0.5	0.117	0.140	0.167	0.197

Tabla 7.5: Resultados de la variación de la temperatura y fracción de vapor de agua para la oxidación. Grado de conversión total del reactor.

Grado de conversión [%]	T=330 [°C]	T=340 [°C]	T=350 [°C]	T=360 [°C]
y=0.1	0.22	0.26	0.31	0.37
y=0.2	0.30	0.36	0.43	0.51
y=0.3	0.36	0.43	0.52	0.61
y=0.4	0.41	0.49	0.59	0.70
y=0.5	0.46	0.55	0.65	0.77

Anexo D: Código de reducción

Ambos códigos, de reducción y oxidación se utilizan de la misma manera: se seleccionan las listas de parámetros a trabajar (dígase la temperatura de borde del sólido) y se definen el resto de parámetros con los cuales se simula (dígase tiempo, temperatura de borde del gas, densidad u otro parámetro a experimentar).

```
import time
start_time = time.time()

import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve

nxx=500          #Número de nodos espaciales
nx=int(nxx)
dt=0.01          #[s] tamaño del intervalo de tiempo
Tg_border=300.   #Temperatura del gas en x=0 en la reduccion.

#Propiedades constantes

u_in=5           #[m/s] velocidad inicial del gas
A = (140/1000)**(2)*np.pi*0.25
R = 8.3145*10**(-3)    #[kJ /mol K ] Constante universal de los gases
Ared1 = A*14.03*10**(9)    #1.356 [g/m2*s] Factor pre-exponencial de reducción de Möller T<2100
Ared2 = A*1.356*10**(9)    #1.356 [g/m2*s] Factor pre-exponencial de reducción de Möller T>2100
Ered1 = 361          #[kJ/mol] Energía de activación de reducción de Schunk y Steinfeld T<2100
Ered2 = 328.5        #[kJ/mol] Energía de activación de reducción de Möller, T>2100
deltah_red = 459.8    #[kJ/mol]
MM_ZnO = 81.38        #[g/mol]
rho_s = 5600          #[kg/m3]
lp = 0.0815           #[m] longitud del medio poroso
dx=lp/nx              #espaciamento
e=0.70                #[-] porosidad del medio poroso
dp=0.01               #[m] diámetro de partícula
sigma=5.67*10**(-8)    #[W/m2K4] Constante de Stefan-Boltzmann
Vreact = lp*A          #Volumen del reactor    np.pi*(0.1/2)**2
```

Emisividad = 0.7 #Emisividad del ZnO

Alfa = 0.7 #Absortividad del ZnO

#####

#RESOLUCION DE ECUACIONES

#las condiciones iniciales irian aqui afuera

Ts=np.zeros(nx)+300

#Ts[0]=Ts_border

Tg=np.zeros(nx)+300

#se crean los arreglos de A, B, C, F, alfa y beta vacías, los cuales se usan para aplicar TDMA.

A_s=np.zeros(nx)

B_s=np.zeros(nx)

C_s=np.zeros(nx)

F_s=np.zeros(nx)

alfa_s=np.zeros(nx)

beta_s=np.zeros(nx)

A_g=np.zeros(nx)

B_g=np.zeros(nx)

C_g=np.zeros(nx)

F_g=np.zeros(nx)

alfa_g=np.zeros(nx)

beta_g=np.zeros(nx)

lambda_s=np.zeros(nx)

Tiempo = [60, 120, 180, 300, 450, 900] #[100.0, 250.0, 500.0, 1000.0, 2000.0, 3000.0, 4000.0, 5000.0, 6000.0]#, 7500.0, 10000.0, 15000.0, 25000.0, 50000.0, 100000.0]

Qsolar=[2000000, 2000000, 2000000, 2000000, 2000000, 2000000]#[W/m2]Radiación solar incidente en x=0

#Parámetros relacionados con la masa

```

mpunto = np.zeros(len(Tiempo))
Masas = np.zeros(len(Tiempo))
mt = np.zeros((len(Tiempo), int(Tiempo[-1]/dt))) #Genera perfil de masa en el tiempo => m(t)
mt2 = np.zeros((len(Tiempo),int(Tiempo[-1]/dt))) #Genera perfil de variación de masa en el tiempo
(m(t)/m0)

suma = np.zeros(len(Tiempo))
Temperaturas = np.zeros((len(Tiempo),nx))
Temperaturas2 = np.zeros((len(Tiempo),nx))
Perfiles = np.zeros((len(Tiempo),nx))
vel = np.zeros((len(Tiempo), nx))
Eficiencia = np.zeros(len(Tiempo))
k1 = np.zeros((len(Tiempo),nx))
k_ef = np.zeros((len(Tiempo),nx))

for k in range(len(Tiempo)):

#####
#RESOLUCION DE ECUACIONES

#las condiciones iniciales irian aqui afuera

Ts=np.zeros(nx)+300
#Ts[0]=(Qsolar*Alfa/(Emisividad*sigma))**(1/4)#Ts_border[k]
Tg=np.zeros(nx)+300

#se crean los arreglos de A, B, C, F, alfa y beta vacías, los cuales se usan para aplicar TDMA.
A_s=np.zeros(nx)
B_s=np.zeros(nx)
C_s=np.zeros(nx)
F_s=np.zeros(nx)
alfa_s=np.zeros(nx)

```

```

beta_s=np.zeros(nx)

A_g=np.zeros(nx)
B_g=np.zeros(nx)
C_g=np.zeros(nx)
F_g=np.zeros(nx)
alfa_g=np.zeros(nx)
beta_g=np.zeros(nx)
lambda_s=np.zeros(nx)

mZnO_r = A*lp*rho_s*1000*(1-e)/nx
mZn_r = mZnO_r*(65.38/81.38)
print("masa del reactor:", round(mZnO_r*nx, 4), "gramos")

m_ZnO = np.zeros(nx)+mZnO_r #[g]
nt=0
t=0
mO2=0

while nt<Tiempo[k]: # m_ZnO[-1]>mZn_r:

    suma2 = 0

    #primero calculo todas las propiedades en función de la temperatura

    #sólido

    cp_s = 112.31*np.log(Ts)-158.76    #np.zeros(nx)+750    #[J/kgK] calor específico del sólido
    for i in range(nx):                #[W/mK] Coeficiente de transferencia de calor del sólido
        if Ts[i]<1273.15:
            lambda_s[i] = 35.454*np.exp(-0.002*(Ts[i]-273.15))
        else:
            lambda_s[i] = ((-4.7981+2)/(2000-1273.15))*Ts[i]+9.6993

```

```

    if lambda_s[i]<0.2:
        lambda_s[i] = 0.2

    lambda_ef= (1.-e)*lambda_s+ (32.*sigma*dp*e*T3)/(9.*(1.-e)) #[W/mK] Coeficiente de
    transferencia de calor efectivo

    #gas (argón)
    rho_ar=1.603*300/Tg #[kg/m3]
    cp_ar=(20.78600+Tg*2.825911*10-7-Tg2*1.464191*10-7+Tg3*1.092131*10-8-
    Tg-1*3.661371*10-8)*1000/39.948 #[J/kgK]
    lambda_ar=(0.0442*Tg + 4.7827)/1000                    #[W/mK]
    mu_ar = (0.0566*Tg+6.0645)*10-6                    #22.9*10-6 #[Pa*s] viscosidad dinámica
    del argón
    nu_ar = mu_ar/rho_ar                                #viscosidad cinemática del argón
    u_ar = 1.603*u_in/rho_ar

    #parámetros para a_ar
    ags_ar=6./(1.-e)                                #superficie específica interna del medio poroso
    Pr_ar=(mu_ar*rho_ar*cp_ar)/lambda_ar                #Número de Prandtl
    Re_ar=(e*u_ar*dp)/mu_ar                            #Número de Reynolds
    hgs_ar=(lambda_ar/dp)*(2.0+1.1*Pr_ar1/3*Re_ar0.6)    #Coeficiente convectivo interfásico
    a_ar = ags_ar*hgs_ar                                #Coeficiente intersticial de intercambio de calor

    #Ecuación de masa
    m_n=m_ZnO.copy()    #m_n sería m anterior (mn), m sería el valor actual m(n+1)

    for i in range (nx):
        if ((m_ZnO[i]>=mZn_r) and (nt!=0)):
            if Ts[i]<2100:
                Ered = Ered1
                Ared = Ared1
            else:
                Ered = Ered2
                Ared = Ared2
            m_ZnO[i]=-dt*Ared*np.exp(-Ered/(R*Ts[i]))+m_n[i]

```

```

if m_ZnO[i]<mZn_r:
    m_ZnO[i] = mZn_r

nt+=dt
t+=1

#Resolución de la ecuación
for i in range (nx):
    if i==0:
        #solido
        if Ts[i+1]==Ts[i]:
            beta_s[i+1] = (Qsolar[k]*Alfa/(Emisividad*sigma))**(1/4)#Ts_border[k]

        else:
            Q = Qsolar[k]
            a = Alfa
            em = Emisividad
            s = sigma
            d = dx
            T1 = Ts[i+1]
            cond = lambda_ef[i]

            func = lambda tau : a*Q+(cond/d)*(T1-tau)-em*s*(tau**4)

            tau_initial_guess = T1
            tau_solution = fsolve(func, tau_initial_guess)

            beta_s[i+1] = tau_solution

        #gas
        beta_g[i+1] = Tg_border

    elif i<(nx-1):

```

```

#solido
A_s[i]=(lambda_ef[i-1]+lambda_ef[i])/(2*dx**2)
B_s[i]=(lambda_ef[i]+lambda_ef[i+1])/(2*dx**2)
C_s[i]=(1-e)*(cp_s[i]*rho_s)/dt + a_ar[i] + A_s[i]+B_s[i]
F_s[i]=Ts[i]*(1-e)*(cp_s[i]*rho_s)/dt + a_ar[i]*Tg[i]-1000*((m_ZnO[i]-
m_n[i])/dt)*deltah_red/(MM_ZnO*Vreact)

alfa_s[i+1]=B_s[i]/(C_s[i]-A_s[i]*alfa_s[i])
beta_s[i+1]=(F_s[i]+beta_s[i]*A_s[i])/(C_s[i]-A_s[i]*alfa_s[i])

#gas
A_g[i]=(lambda_ar[i-1]+lambda_ar[i])/(2*dx**2)+u_ar[i]*cp_ar[i]*rho_ar[i]/dx
B_g[i]=(lambda_ar[i]+lambda_ar[i+1])/(2*dx**2)
C_g[i]=(cp_ar[i]*rho_ar[i])/dt + a_ar[i]/e + A_g[i]+B_g[i]
F_g[i]=Tg[i]*(cp_ar[i]*rho_ar[i])/dt + a_ar[i]*Ts[i]

alfa_g[i+1]=B_g[i]/(C_g[i]-A_g[i]*alfa_g[i])
beta_g[i+1]=(F_g[i]+beta_g[i]*A_g[i])/(C_g[i]-A_g[i]*alfa_g[i])

else:

#solido
Ts[i]=beta_s[i]/(1-alfa_s[i])

#gas
Tg[i]=beta_g[i]/(1-alfa_g[i])

for j in reversed(range(nx)):
    if j!=0:
        #solido
        Ts[j-1]=alfa_s[j]*Ts[j]+beta_s[j]
        if Ts[j-1]<300:
            Ts[j-1]=300
        #gas
        Tg[j-1]=alfa_g[j]*Tg[j]+beta_g[j]

```

```

    if j==0:
        break

for i in range(nx):    #para cada dt se registra la masa para generar la curva de m(t)
    suma2 += m_ZnO[i]
    mt[k,t-2] = suma2
    mt2[k,t-2] = suma2/(mZnO_r*nx)

tiempo=nt/60

for i in range(nx):
    suma[k] += m_ZnO[i]
    Temperaturas[k,i] = Ts[i]
    Temperaturas2[k,i] = Tg[i]
    Perfiles[k,i] = 100*(mZnO_r-m_ZnO[i])*81.38/(16*mZnO_r)
    if i==0:
        vel[k,i] = 0
    else:
        vel[k,i] = -dx*Ared*np.exp(-Ered/(R*Ts[i]))+vel[k,i-1]

mO2 = -(suma[k] - mZnO_r*nx)
Masas[k] = mO2
Eficiencia[k] = 100*-3940000*rho_s*vel[k,-1]/Qsolar[k]
mpunto[k] = -rho_s*vel[k,-1]

print ("gramos de oxígeno: ", round(mO2, 3), "|", "O2 yield: ",
round(100*81.38*Masas[k]/(mZnO_r*nx*16), 5),"%")

print ("moles de oxígeno: ", round(mO2/(16*2), 3))

print("--- %s seconds ---" % (time.time() - start_time))

print(Masas)

```

Anexo E: Código de oxidación

```
import time
start_time = time.time()
import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve

#Ingreso nodos
nxx = 500
nx = int(nxx)
dt = 0.01                #[s] tamaño del intervalo de tiempo

Ts_bordeo=623.           #Temperatura del solido en x=0 en la oxidación.
Tg_bordeo=473.           #Temperatura del gas en x=0 en la oxidación.

Tso=np.zeros(nx)+400
Tso[0]=Ts_bordeo
Tgo=np.zeros(nx)+400
Tg[0]=Tg_bordeo

#Propiedades constantes

u_in = 5                 #[m/s]
SSA = 5.11               #[m^2/g]
Rg = 8.3145*10**(-3)     #[kJ /mol K ] Constante universal de los gases
As = 2*10**(-5)          #[mol/cm2*s] Factor pre-exponencial de reacción rápida
Ad = 1.5*10**(-13)       #[mol/cm*s] Factor pre-exponencial de reacción lenta
Es = 42.8                 # +-7.4 [kJ/mol] Energía de activación de reacción rápida
Ed = 42.9                 # +-6.5 [kJ/mol] Energía de activación de reacción lenta
deltah_ox = -108.64      #[kJ/mol]
rho_zn = 7140             #[kg/m3] densidad del Zn
rho_zno = 5606            #[kg/m3] densidad del ZnO

lp = 0.0815              #[m] longitud del medio poroso
Dr = 0.140               #Diametro del Reactor [m]
A_ox = (Dr)**(2)*np.pi*0.25    #[m^2] Area transversal reactor
dx = lp/nx               #espaciamento
e = 0.30                 #[-] porosidad del medio poroso
#Qce_ox = float(input('Calentador: ')) #[W/m3] Flujo de calor aportado
sigma = 5.67*10**(-8)      #[W/m2K4] Constante de Stefan-Boltzmann
Vreact = lp*A_ox          #volumen del reactor

C_zn_o = (1-e)*1000*rho_zn/65.38    #[mol/m3] concentracion molar del Zn
C_zno_o = (1-e)*1000*rho_zno/81.38  #[mol/m3] concentracion molar del ZnO

#####
#RESOLUCION DE ECUACIONES

#las condiciones iniciales irian aqui afuera

Tiempo = int(2700)
R = [10**-8, 10**-8, 10**-8, 10**-8, 10**-8, 10**-8] #Radio interior de la pared del cilindro que reacciona
y = 0.5
Qce_ox = [0, 500000000.0, 687500000.0, 875000000.0, 1067500000.0, 1250000000.0]

ri = np.zeros((len(R),nx))        #variable a guardar como radio de interfase entre ZnO y Zn
```

```

Rr = np.zeros((len(R),nx))          #ri/R -> grado de conversión
Masas = np.zeros(len(R))            #Masa en cada nodo, va relacionado con la lista x
suma = np.zeros(len(R))
suma2 = np.zeros(len(R))
C_h2o = np.zeros((len(R),nx))      #Concentración de H2O en cada nodo
Temperaturas = np.zeros((len(R),nx)) #Temperatura del sólido en cada nodo
Temperaturas2 = np.zeros((len(R),nx)) #Temperatura del gas en cada nodo
Perfiles = np.zeros((len(R),nx))    #grado de conversion calculado de otra forma
xx = np.zeros((len(R),nx))          #grado de conversión final en cada nodo
conv = np.zeros(len(R))             #grado de conversión final del reactor
mt2 = np.zeros((len(R),int(Tiempo/dt))) #curva de masa total en el tiempo
mt3 = np.zeros((len(R),int(Tiempo/dt))) #curva de m(t)/m0 en el tiempo
Ef = np.zeros(len(R))              #eficiencia de cada simulacion
m_Zn2 = np.zeros((len(R),nx))      #[g] masa de zinc en cada nodo
m_ZnO2 = np.zeros((len(R),nx))     #[g] masa de ZnO en cada nodo
m_total2 = np.zeros((len(R),nx))   #[g] masa de total en cada nodo

for k in range(len(R)):

    #####
    #RESOLUCION DE ECUACIONES

    #las condiciones iniciales irian aqui afuera

    Tso=np.zeros(nx)+400
    Tso[0]=Ts_bordeo
    Tgo=np.zeros(nx)+400
    Tso[0]=Tg_bordeo

    #parametros constantes

    n =(3/4)*(1-e)*(lp*(Dr/2)**2)*(R[k]**-3)  #número de partículas por m3 de reactor
    t=0                                         #contador de tiempo
    nt=0                                       #contador de pasos de tiempo
    dp = 0.01                                 #[m]diámetro característico del medio poroso
    mH2=0

    #Parámetros relacionados con la masa
    mZn = (n/nx)*(4/3)*np.pi*rho_zn*R[k]**3   #masa inicial en cada nodo
    mZnO = (n/nx)*(4/3)*np.pi*rho_zn*(81.38/65.38)*R[k]**3 #cantidad máxima de masa por nodo

    #se crean los arreglos de A, B, C, F, alfa y beta vacías, los cuales se usan para aplicar TDMA.
    A_so=np.zeros(nx)
    B_so=np.zeros(nx)
    C_so=np.zeros(nx)
    F_so=np.zeros(nx)
    alfa_so=np.zeros(nx)
    beta_so=np.zeros(nx)

    A_go=np.zeros(nx)
    B_go=np.zeros(nx)
    C_go=np.zeros(nx)
    F_go=np.zeros(nx)
    alfa_go=np.zeros(nx)
    beta_go=np.zeros(nx)

```

```

m_Zn = np.zeros(nx)+(mZn)          #[g] masa de zinc en cada nodo
m_ZnO = np.zeros(nx)               #[g] masa de ZnO en cada nodo
m_total = np.zeros(nx)+m_Zn+m_ZnO  #suma de masa de ZnO y Zn en cada nodo
ri2 = np.zeros(nx)+R[k]            #radio de la interfaz en cada nodo
x = np.zeros(nx)                   #grado de conversión en cada nodo

print ("m0 =", round(mZn*nx,5)*1000, "[g]", "m max =", round(mZnO*nx,5)*1000, "[g]", "H2 max =",
round(mZn*nx*1000*(2.00794/65.38),5), "[g]")

while (t<Tiempo):

    suma3 = 0

    #primero calculo todas las propiedades en función de la temperatura

    #Propiedades Zn
    cp_zn = 346.16*np.exp(0.0004*Tso)    #[J/kgK] calor específico del Zn
    lambda_zn = 127.79*np.exp(-4*Tso/10000) #[W/mK] Coeficiente de transferencia de calor del Zn

    #Propiedades ZnO
    cp_zno = 112.31*np.log(Tso)-158.76    #[J/kgK] calor específico del Zn
    lambda_zno = 35.454*np.exp(-0.002*(Tso-273.15)) #[W/mK] Coeficiente de transferencia de calor del
Zn

    #propiedades de la particula
    lambda_so = (lambda_zn*rho_zn*ri2**3.+lambda_zno*rho_zno*(R[k]**3-
ri2**3.))/(rho_zn*ri2**3.+rho_zno*(R[k]**3-ri2**3.))
    cp_so = (cp_zn*rho_zn*ri2**3.+cp_zno*rho_zno*(R[k]**3-
ri2**3.))/(rho_zn*ri2**3.+rho_zno*(R[k]**3-ri2**3.))
    rho_so = (rho_zn*ri2**3+rho_zno*(R[k]**3-ri2**3))/R[k]**3
    lambda_ef_o = (1.-e)*lambda_so + (32.*sigma*dp*e*Tso**3.)/(9.*(1.-e)) #[W/mK] Coeficiente de
transferencia de calor efectivo

    #gas (argón)
    rho_ar_o = 1.603*300/Tgo            #[kg/m3]
    cp_ar_o = (20.78600+Tgo*2.825911*10**(-7)-Tgo**2*1.464191*10**(-7)+Tgo**3*1.092131*10**(-
8)-Tgo**(-1)*3.661371*10**(-8))*1000/39.948 #[J/kgK]
    lambda_ar_o = (0.0442*Tgo + 4.7827)/1000 #[W/mK]
    mu_ar_o = (0.0566*Tgo+6.0645)*10**(-6) #22.9*10**(-6) #[Pa*s] viscosidad dinámica del argón
    nu_ar_o = mu_ar_o/rho_ar_o          #viscosidad cinemática del argon

    #gas (Vapor de Agua)
    rho_agua = 219.41/Tgo              #[kg/m3]
    cp_agua = (7**(-18)*(Tgo**6)-3*10**(-14)*(Tgo**5)+5*10**(-11)*(Tgo**4)-5*10**(-
8)*(Tgo**3)+3*10**(-5)*(Tgo**2)-0.0068*Tgo+2.5678)*1000
    lambda_agua = 9*10**(-6)*(Tgo**1.3394) #[W/Km]
    mu_agua = 2*10**(-8)*(Tgo**1.1139)    #[Pa*s]
    nu_agua = mu_agua/rho_agua            #viscosidad cinemática

    #parametros de la mezcla
    rho = y*rho_agua+(1-y)*rho_ar_o      #para densidad se usa fracción molar
    rho_o = y*(219.41/300)+(1-y)*1.603
    Mm = y*18.015+(1-y)*39.948
    X = y*(18.015/Mm)
    Cp = X*cp_agua+(1-X)*cp_ar_o

```

```

phi_mu = (8**-1/2)*((1+(18.015/39.948))**(-
0.5))*(1+((mu_agua/mu_ar_o)**(0.5))*((18.015/39.948)**(1/4)))**2
phi_mu2 = (mu_ar_o/mu_agua)*(39.948/18.015)*phi_mu
mu = (y*mu_agua/(y+(1-y)*phi_mu))+((1-y)*mu_ar_o/((1-y)+y*phi_mu2))

phi_lambda = (8**-1/2)*((1+(18.015/39.948))**(-
0.5))*(1+((mu_agua/mu_ar_o)**(0.5))*((18.015/39.948)**(1/4)))**2
phi_lambda2 = (lambda_ar_o/lambda_agua)*(39.948/18.015)*phi_lambda
lambda_m = (y*lambda_agua/(y+(1-y)*phi_lambda))+((1-y)*lambda_ar_o/((1-y)+y*phi_lambda2))

u_ar_o = rho_o*u_in/rho      #1.603*u_in/rho
nu = mu/rho

#parámetros para a_ar
ags_ar_o = 6./(1.-e)          #superficie específica interna del medio poroso
Pr_ar_o = (mu*rho*Cp)/lambda_m #Número de Prandtl
Re_ar_o = (e*u_ar_o*dp)/mu     #Número de Reynolds
hgs_ar_o = (lambda_m/dp)*(2.0+1.1*Pr_ar_o**(1/3)*Re_ar_o**0.6) #Coeficiente convectivo
interfásico
a_ar_o = ags_ar_o*hgs_ar_o     #Coeficiente intersticial de intercambio de calor

#Ecuación de masa
m_no = m_total.copy()         #m_n sería m anterior (m^n), m sería el valor actual m^(n+1)
C_h2o = y*1000*(rho_agua/18.015) #[mol/m3]Concentracion de H2O = Conc nodo anterior
+/- Delta rho(T)-Consumo por H2
x_no = x.copy()
r_no = ri2.copy()
fi = 3.4*(10**20)*np.exp(-0.65/(8.617*10**-5*Tso))
Di = 5.3*(10**-4)*np.exp(-0.55/(8.617*10**-5*Tso))
D_zn = (Di*fi/(4.1*10**22))/10000 #[m2/s]
kprima = 10**-5 #[m/s]
hb = 10000*y**0.5*As*np.exp(-42.8/(Tso*Rg))/C_h2o #[m/s]

for i in range(nx):
    if (nt!=0 and (m_total[i]<=mZnO)):
        cao = C_zn_o
        rho_zn2 = rho_zn
        c_h2o = C_h2o[i]
        r_i = ri2[i]
        r_a = r_no[i]
        ro = R[k]
        k1 = hb[i]
        k2 = hb[i]
        dif = D_zn[i]
        d = dt
        x1 = x_no[i]
        tiempo = t

        func = lambda tau : ((tau-x1)/d)-(3*c_h2o/(cao))*(1/((ro/k1)*((1-tau)**(-2/3))+((ro**2/dif)*((1-
tau)**(-1/2)-1))+((ro/k2))))

        tau_initial_guess = x1 #r_a
        tau_solution = fsolve(func, tau_initial_guess)
        x[i]=tau_solution

    else:

```

```

m_total[i]=mZnO

ri2 = R[k]*(1-x)**(1/3)      #calculo del radio de interfaz para cada punto, se hace para cada
iteración
m_total = (n/nx)*(4/3)*np.pi*rho_zn*(ri2**3+(81.38/65.38)*((R[k]**3)-(ri2**3)))
m_Zn = (n/nx)*(4/3)*np.pi*rho_zn*ri2**3      #masa de zn en cada nodo
m_ZnO = (n/nx)*(4/3)*np.pi*rho_zn*(81.38/65.38)*((R[k]**3)-(ri2**3)) #masa de zn en cada nodo

#Resolución de la ecuación
for i in range (nx):

    if i==0:
        #solido
        beta_so[i+1]= Ts_bordeo #Tso[-1]

        #gas
        beta_go[i+1]= Tg_bordeo #Tgo[0]

    elif i<(nx-1):
        #solido
        A_so[i]=(lambda_ef_o[i-1]+lambda_ef_o[i])/(2*dx**2)
        B_so[i]=(lambda_ef_o[i]+lambda_ef_o[i+1])/(2*dx**2)
        C_so[i]=(1-e)*(cp_so[i]*rho_so[i])/dt + a_ar_o[i] + A_so[i]+B_so[i]
        F_so[i]=Tso[i]*(1-e)*(cp_so[i]*rho_so[i])/dt +
a_ar_o[i]*Tgo[i]+(Qce_ox[k]/nx)+1000*((m_total[i]-m_no[i])/dt)*deltah_ox/(65.38*Vreact)

        alfa_so[i+1]=B_so[i]/(C_so[i]-A_so[i]*alfa_so[i])
        beta_so[i+1]=(F_so[i]+beta_so[i]*A_so[i])/(C_so[i]-A_so[i]*alfa_so[i])

        #gas
        A_go[i]=(lambda_m[i-1]+lambda_m[i])/(2*dx**2)+u_ar_o[i]*Cp[i]*rho[i]/dx
        B_go[i]=(lambda_m[i]+lambda_m[i+1])/(2*dx**2)
        C_go[i]=(Cp[i]*rho[i])/dt + a_ar_o[i]/e + A_go[i]+B_go[i]
        F_go[i]=Tgo[i]*(Cp[i]*rho[i])/dt + a_ar_o[i]*Tso[i]

        alfa_go[i+1]=B_go[i]/(C_go[i]-A_go[i]*alfa_go[i])
        beta_go[i+1]=(F_go[i]+beta_go[i]*A_go[i])/(C_go[i]-A_go[i]*alfa_go[i])

    else:
        #solido
        Tso[i]=beta_so[i]/(1-alfa_so[i])

        #gas
        Tgo[i]=beta_go[i]/(1-alfa_go[i])

for j in reversed(range(nx)):
    if j!=0:
        #solido
        Tso[j-1]=alfa_so[j]*Tso[j]+beta_so[j]

        #gas
        Tgo[j-1]=alfa_go[j]*Tgo[j]+beta_go[j]

    if j==0:

```

```

        break

    for i in range(nx):
        suma3 += m_total[i]          #para cada dt se registra la masa para generar la curva de m(t)
        mt2[k,nt-1] = suma3          #curva de m(t) para cada parametro k
        mt3[k,nt-1] = (suma3-mZn*nx)/(mZn*nx) #curva de m(t)/m0 para cada parametro k

    t+=dt
    nt+= 1
    tiempo=nt/60

    for i in range(nx):
        suma[k] += m_total[i]
        suma2[k] += m_ZnO[i]
        Temperaturas[k,i] = Tso[i]
        Temperaturas2[k,i] = Tgo[i]
        Perfiles[k,i] = 100*(m_total[i]-mZn)*65.38/(mZn*16)
        xx[k,i] = 100*x[i]
        ri[k,i] = ri2[i]
        Rr[k,i] = ri[k,i]/R[k]
        m_Zn2[k,i] = m_Zn[i]
        m_ZnO2[k,i] = m_ZnO[i]
        m_total2[k,i] = m_total[i]
    mH2 = suma2[k]*(1.00794*2/81.38)

    #print("Qce_ox: ", round(Qce_ox[k]/1000000, 2), "[MW/m3]", "|", "Potencia: ", round(Qce_ox[k]*Vreact,
2), "[W]")
    Masas[k] = mH2
    conv[k] = 100*(suma[k]-mZn*nx)/(mZnO*nx-mZn*nx)
    Ef[k] = 100*Masas[k]*120000/(Qce_ox[k]*Tiempo*Vreact)

    print ("gramos de hidrógeno: ", round(1000*mH2, 5), "|", "H2 yield: ",
round(100*65.38*Masas[k]/(mZn*nx*1.00794*2), 5),"%")
    print ("moles de hidrógeno: ", round(1000*mH2/(1.00794*2), 5))
    print ("Eficiencia", k+1, ":", round(Ef[k], 5))

    print("--- %s seconds ---" % (time.time() - start_time))

print(conv)
print(1000*Masas)
print(1000*suma)
print(Ef)

```