



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MINIMIZACIÓN DE GENERACIÓN DE  
ENTROPÍA EN UNA PLANTA  
PRODUCTORA DE HIDRÓGENO CON  
ENERGÍA SOLAR**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA  
EN ENERGÍA**

PRESENTA:

**FEDERICO GUTIÉRREZ CORIA**

DIRECCIÓN DE TESIS:

**DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE  
UNAM**



**01/2011**

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Jaime G. Cervantes de Gortari

Secretario: Dr. Federico Méndez Lavielle

Vocal: Dr. Hernando Romero Paredes Rubio

1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Francisco J. Solorio Ordaz

2<sup>do</sup>. Suplente: Dra. Idalia Flores De La Mota

Facultad de Ingeniería.

Tutor de la Tesis:

---

Dr. Federico Méndez Lavielle

## **Agradecimientos...**

**A mis papás por su apoyo, paciencia y entusiasmo.**

**A mi hermano por ser una persona que me inspira y apoya sin dudar.**

**Al doctor Federico Méndez Lavielle, por su enorme paciencia, apoyo y guía durante mi formación desde mi etapa de estudiante de licenciatura, muchas gracias tocayo.**

**A mis profesores del posgrado y el personal del departamento de termofluidos, quienes han tenido una fuerte y muy positiva influencia durante etapa de estudiante de posgrado.**

**También todos mis amigos de la Facultad de Ingeniería, así como también a todos mis amigos de otras Facultades de la UNAM, quienes me han aportado diversas enseñanzas, opiniones y perspectivas que me han ayudado en mi formación tanto profesional como personal, muchas gracias.**



# Índice general

<b>1. Introducción y Antecedentes</b>	<b>8</b>
1.1. Generación de entropía . . . . .	19
1.2. Técnicas computacionales de optimización evolutivas . . . . .	21
<b>2. Modelo Teórico y Análisis</b>	<b>25</b>
2.1. Balance de energía . . . . .	27
2.2. Conservación de especies: Metano . . . . .	36
2.3. Generación de entropía . . . . .	39
2.4. Análisis adimensional . . . . .	45
2.4.1. Adimensionalización del balance de energía . . . . .	45
2.4.2. Conservación de metano en forma adimensional . . . . .	48
2.4.3. Generación de entropía adimensional . . . . .	50
2.5. Análisis de orden de magnitud . . . . .	54
2.5.1. Dimensiones y propiedades . . . . .	55
2.6. Análisis de orden de magnitud del modelo del reactor . . . . .	57
2.7. Perfiles de Temperatura y Conversión . . . . .	61
<b>3. Optimización del reactor solar</b>	<b>68</b>
3.1. Función objetivo . . . . .	68
3.1.1. Métodos de minimización de entropía . . . . .	69
3.2. Aplicación de AG a la Función Objetivo: Minimización de la Generación de Entropía . . . . .	75
3.3. Optimización de $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ y $\beta_w$ de manera simultánea . . . . .	77

3.4. Detalle de la solución óptima . . . . .	80
3.4.1. Resultado utilizando las variables físicas: Flujo de metano . . . . .	82
3.5. Reducción de entropía, segundo análisis . . . . .	89
<b>4. Conclusiones</b>	<b>93</b>
<b>A. Producción de hidrógeno empleando ZnO y SnO<sub>2</sub></b>	<b>97</b>
<b>B. Costos de la destrucción de exergía</b>	<b>108</b>
B.1. Costos de la destrucción de exergía para el segundo análisis . . . . .	112
<b>C. Coeficiente convectivo</b>	<b>115</b>

# Nomenclatura

$A$	Área transversal del reactor [ $m^2$ ]
$a_c$	Área de una partícula de carbono [ $m^2$ ]
$\dot{C}$	Costo económico [\$]
$\hat{C}$	Concentración [ $mol/m^3$ ]
$C_p$	Calor específico [ $J/molK$ ]
$c$	Costo económico por unidad de exergía [ $\$/J$ ]
$\mathfrak{D}$	Número de Damköhler
$d$	Diámetro del reactor [ $m$ ]
$E$	Energía [ $J$ ]
$E_a$	Energía de activación [ $J$ ]
$F$	Flujo molar [ $mol/seg$ ]
$F^0$	Flujo molar a la entrada del reactor [ $mol/seg$ ]
$G$	Energía libre de Gibbs [ $J$ ]
$H$	Entalpía molar [ $J/mol$ ]
$h_w$	Coefficiente convectivo entre la pared y el flujo [ $W/m^2K$ ]
$h_f^0$	Entalpía de formación [ $J/mol$ ]
$K$	Conductividad térmica [ $W/mK$ ]
$K_0$	Factor pre-exponencial (frecuencia) [ $seg^{-1}$ ]
$L$	Longitud del reactor [ $m$ ]
$M_w$	Peso molecular [ $Kg/mol$ ]
$N$	Número de moles [ $mol$ ]
$n$	Fracción molar
$P$	Presión [ $Pa$ ]
$\dot{Q}$	Rapidez de transferencia de calor [ $W$ ]
$R$	Constante universal de los gases [ $J/molK$ ]
$r$	Rapidez de reacción [ $mol/m^3seg$ ]

$S$	Entropía [ $J/K$ ]
$S^0$	Entropía absoluta [ $J/K$ ]
$S_g$	Entropía generada [ $J/K$ ]
$t$	Tiempo [ $seg$ ]
$T$	Temperatura [ $K$ ]
$T_0$	Temperatura en la entrada del reactor [ $K$ ]
$T_f$	Temperatura de película [ $K$ ]
$T_w$	Temperatura de la pared interna del reactor [ $K$ ]
$U_i$	Energía interna por unidad molar de la especie $i$ [ $J/mol$ ]
$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$V_i$	Volumen por unidad molar de la especie $i$ [ $m^3/mol$ ]
$V_c$	Volumen de la partícula de carbono [ $m^3$ ]
$v_g$	Velocidad del gas [ $m/seg$ ]
$W_{lost}$	Trabajo perdido [ $J$ ]
$Z$	Costos de inversión [ $\$$ ]
$X$	Conversión [ $-$ ]
$z$	Posición axial en el reactor [ $m$ ]

### Letras Griegas

$\varepsilon_c$	Coefficiente de emisividad [ $-$ ]
$\epsilon$	Exergía [ $J$ ]
$\epsilon_D$	Exergía destruida [ $J$ ]
$\mu$	Viscosidad dinámica [ $Kg/mseg$ ]
$\sigma$	Constante de Boltzmann [ $W/m^2K^4$ ]
$\nu$	Coefficiente virial
$\rho$	Densidad [ $Kg/m^3$ ]



## Subíndices

$c$	Carbono
$g$	Gas
$H_2$	Hidrógeno
$M$	Metano
$w$	Pared

# Resumen

El principal objetivo del presente estudio es determinar teóricamente la mínima generación de entropía en un reactor solar empleado para producir hidrógeno y carbono a partir de la disociación térmica del metano.

La decarbonización del gas natural (básicamente metano) empleando energía solar concentrada representa una novedosa técnica para producir un combustible limpio como lo es el hidrógeno a partir de un combustible fósil; evitando así emisiones de  $\text{CO}_2$ , en especial cuando el carbono generado es capturado.

Para llevar a cabo el análisis teórico del proceso anterior, se requiere determinar las ecuaciones de gobierno del fenómeno; las cuales serán derivadas a partir de los principios de conservación, además de aplicar un análisis de generación de entropía en el reactor. Este último análisis permite reconocer las fuentes de irreversibilidad en el sistema.

Una vez definidas las ecuaciones de balance del reactor, dichas expresiones fueron adimensionalizadas con el objetivo de reducir el número de parámetros necesarios para representar el sistema. Complementariamente, un análisis de orden de magnitud aplicado a dichas expresiones permite identificar que fenómenos físicos y químicos tienen una mayor importancia en la descomposición del metano; lo anterior permite simplificar sustancialmente las expresiones de balance del reactor.

Como método de minimización se emplea la técnica heurística de algoritmos genéticos debido a que ya ha sido utilizada previamente como método de minimización de entropía, Arikoglu [1], Jian [2]. Esta técnica se caracteriza por permitir optimizar problemas difíciles de resolver por métodos convencionales. Por medio de algoritmos genéticos se optimizaron hasta cinco parámetros adimensionales de manera simultánea. El conjunto de parámetros adimensionales óptimos permitieron generar criterios de diseño, tal que las soluciones propuestas generen una mínima entropía.

Como complemento al estudio desarrollado también se revisan brevemente los costos económicos de la exergía destruída derivada de la entropía producida en el interior del reactor, producto

del proceso de separación del metano. Este estudio resalta que al reducir la exergía destruida en el reactor se reducen los costos económicos asociados durante toda la vida útil del reactor.

# Capítulo 1

## Introducción y Antecedentes

El uso intensivo de combustibles fósiles ha traído fenómenos adversos como son la contaminación y el calentamiento global. Por ello existe un creciente interés por desarrollar nuevos métodos para producir combustibles cada vez más limpios.

El emplear la energía radiante del sol resulta una clara respuesta, debido a que es una fuente de energía capaz de satisfacer la demanda mundial de energía evadiendo así la producción de gases de invernadero. Por tanto, el reto ingenieril es convertir la energía solar en algo capaz de ser usado en los lugares y tiempos que se requiere. En este sentido, la ventaja de convertir la radiación solar en combustibles químicos o transportadores de energía, es que se convierte en un elemento tangible, capaz de ser almacenado y transportado. Lo anterior es importante debido a que rara vez la demanda de energía está sincronizada con el lugar geográfico en el que se produce. La cantidad de irradiación depende de la latitud, de las condiciones geográficas, meteorológicas, y topográficas, ver Fig. 1-1.

Los sistemas de concentración solar se presentan en cuatro configuraciones principales: concentradores parabólicos, de torre central, de disco y doble concentración. La capacidad de concentración de estos equipos se describe en términos del número de "*soles*". El número de soles es la cantidad de energía solar sobre una área específica u objetivo, normalizada respecto a  $1 \text{ KW/m}^2$ , Steinfeld [4]; este valor se considera como la irradiación solar directa máxima que se alcanza en regiones con gran irradiación solar, Kodama [3]. Las capacidades típicas de concentración van de los 100 a los 1000 soles para los concentradores parabólicos, fresnel y de torre.

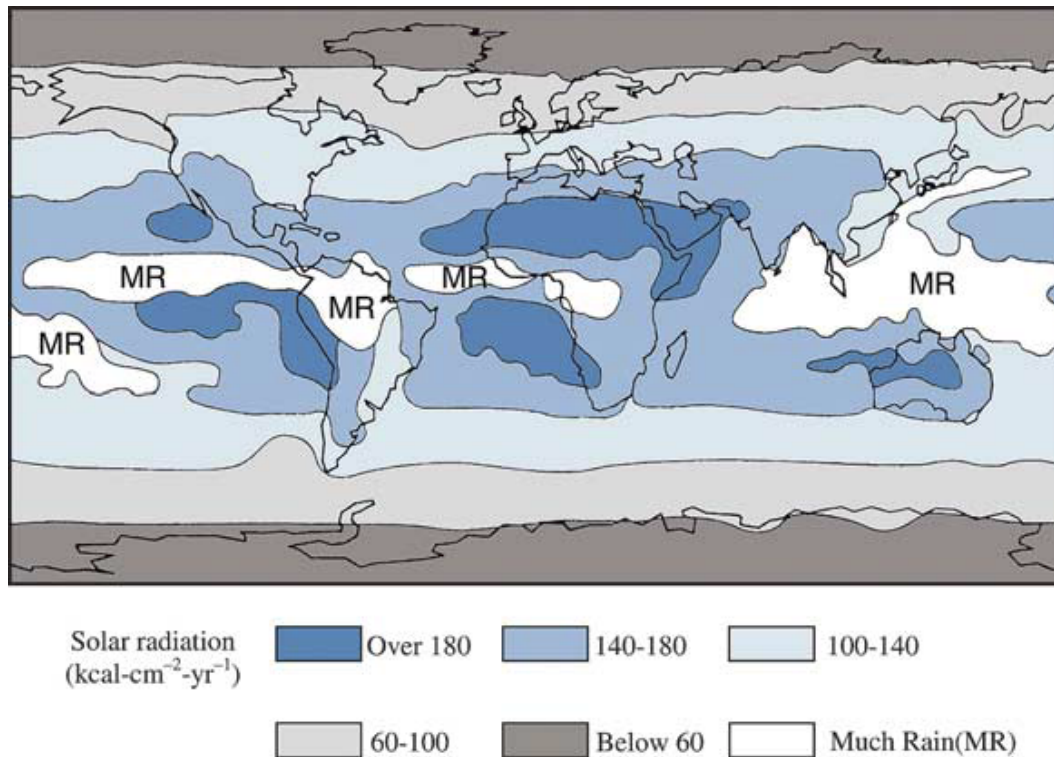


Figura 1-1: Distribución global de la intensidad de la radiación solar, tomado de T. Kodama, [3].

Los concentradores parabólicos compuestos, los de tipo disco y doble contracción pueden alcanzar los 10000 soles, [3], [4]; ver Fig. 1-2.

Básicamente existen tres métodos para producir hidrógeno a partir de energía solar: electroquímica, fotoquímica y termoquímica. Esta última ruta se basa en el uso de energía solar concentrada como fuente de energía de alta temperatura capaz de realizar una reacción endotérmica, Kodama [3], Muradov [5].

Existen cinco principales rutas termoquímicas solares para producir hidrógeno, estas son: termólisis solar, ciclos termoquímicos, reformación, cracking (descomposición) y gasificación; donde los últimos tres son conocidos también como métodos de decarbonización de combustibles fósiles. Todas estas rutas involucran reacciones endotérmicas que hacen uso de energía solar concentrada como fuente de energía de alta temperatura, ver Fig. 1-3.

La *termólisis solar del agua* consiste en la disociación de la misma en una reacción de un solo

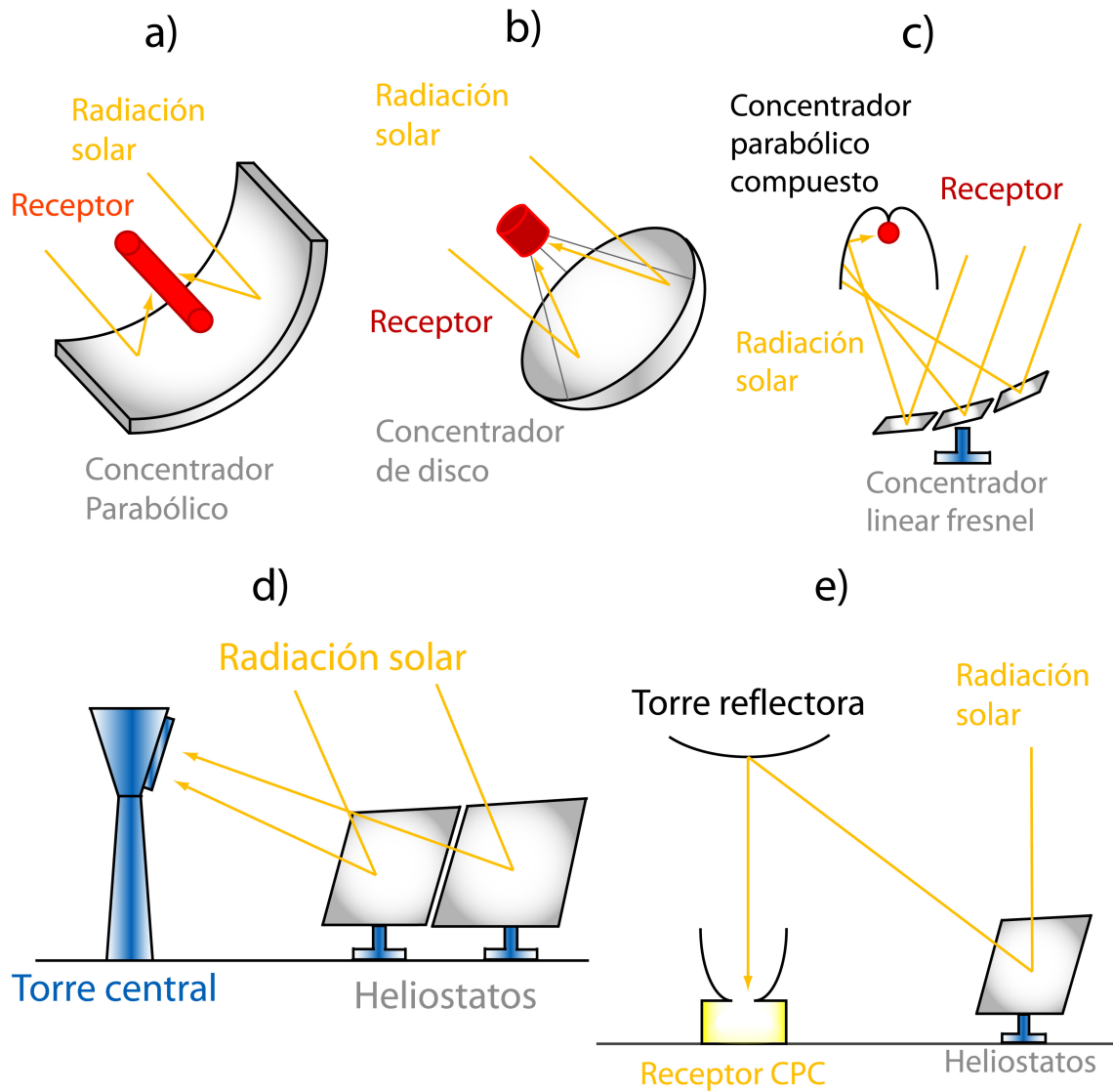


Figura 1-2: Principales conceptos de los sistemas de alta concentración solar, (a) Parabólicos, (b) Torre central, (c) Fresnel, (d) Disco y (e) Doble concentración, adaptado de T. Kodama [3].

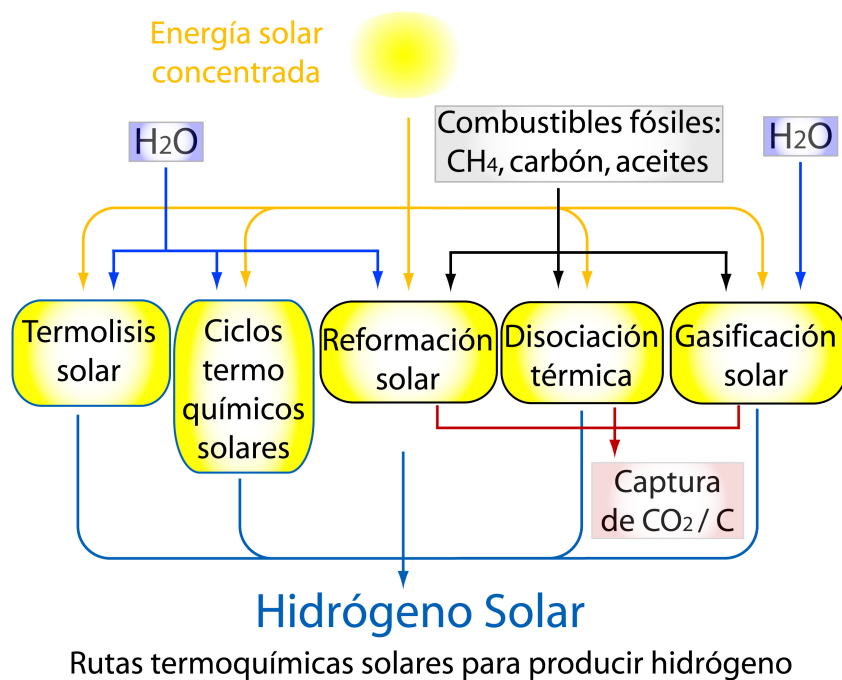


Figura 1-3: Rutas termoquímicas empleadas para producir hidrógeno a partir de energía solar concentrada.

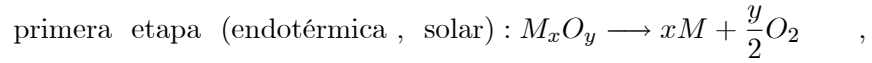
paso. Aunque conceptualmente el proceso es simple, la reacción requiere de una fuente de energía que sea capaz de calentar al reactivo (agua) alrededor de los 2500K, orden de temperatura al cual tiene lugar el proceso. Además de una técnica efectiva para separar el hidrógeno y el oxígeno con el fin de evitar una mezcla explosiva.

Los *ciclos termoquímicos* emplean la descomposición del agua para producir hidrógeno y oxígeno. Utilizan una serie de reacciones exotérmicas y endotérmicas; estas últimas pueden ser desarrolladas empleando energía solar. Los ciclos consisten comúnmente de dos o tres etapas y se basan en la oxidación - reducción de óxidos metálicos; sin embargo, también se pueden emplear otros reactivos como por ejemplo  $\text{CrCl}_2\text{-HCl}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

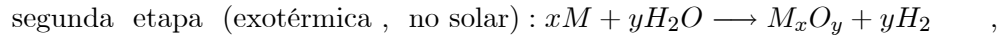
Las temperaturas a las que se desarrollan estos ciclos dependen del tipo de ciclo (reactivos) y de la etapa (endotérmica o exotérmica). Las reacciones endotérmicas demandan de las mayores temperaturas del ciclo, que usualmente se encuentran entre los 900 y los 2200°C.

Genéricamente el proceso puede ser descrito por medio de las siguientes reacciones, para el

caso de un ciclo de dos etapas que emplea la oxidación - reducción de un óxido metálico:

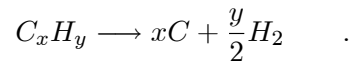


y



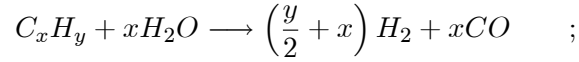
donde  $M_x$  es el metal y  $M_xO_y$  es el correspondiente óxido del metal. La primera etapa es una reacción de disociación endotérmica del óxido del metal, promovida con energía solar. La segunda es una reacción exotérmica, no solar, que consiste en la hidrólisis de un metal para formar hidrógeno y el correspondiente óxido de metal. Entre los óxidos de metal empleados se encuentran,  $Fe_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $ZnO$  y  $SnO_2$ . En especial para los dos últimos, Abanades y Chambon [6], [7], han desarrollado estudios con la finalidad de estudiar la cinética de la reacción de la reducción del metal (primer paso del ciclo). En este sentido se presenta el apéndice A, a partir de información obtenida experimentalmente, los principales parámetros de la cinética de la reacción como son la energía de activación y el factor de frecuencia.

El *crackeo o disociación térmica con energía solar* se refiere a la descomposición de gas natural, aceites, y otros hidrocarburos, procesos que pueden ser presentados de manera simplificada por la reacción:

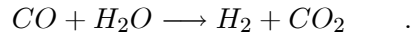


La *decarbonización de combustibles fósiles* es una tecnología emergente que tiene la finalidad de reducir las emisiones de  $CO_2$  en la atmósfera. En este sentido se presenta la descomposición térmica de hidrocarburos como una estrategia viable; la descomposición térmica o pirólisis del metano (gas natural) en un solo paso; elimina las emisiones de  $CO_2$  y su posterior captura y almacenamiento que otros procesos requieren como por ejemplo la reformación de vapor de agua con metano o la gasificación de combustibles. Además el proceso genera carbono puro como co-producto secundario, Muradov [8], Ferruelo, [9]. La *reformación de combustibles fósiles*, así como la gasificación de carbono y otros combustibles sólidos basados en carbono pueden ser representados de manera somera por la reacción:

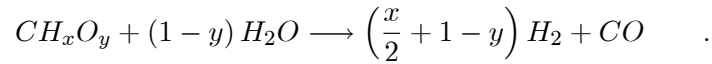




sin embargo, otros compuestos también pueden ser formados dependiendo de la cinética de la reacción y de la presencia de impurezas del combustible. El monóxido de carbono resultante puede ser empleado posteriormente para aumentar la producción de hidrógeno, por medio de una reacción catalítica con agua:



Este tipo de procesos son practicados a nivel industrial donde la energía requerida es proporcionada quemando el combustible, lo que resulta en la contaminación de los productos. El *proceso de gasificación de carbón*, coque u otros combustibles sólidos basados en carbono, pueden ser representados por la reacción simplificada,



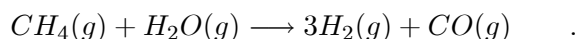
Steinberg [10], comparó las diferentes rutas de decarbonización, desde el punto de vista de la captura de carbono, y llegó a la conclusión de que los procesos más favorables (separación, manejo, transporte) son aquellos donde el carbono se produce en forma sólida, en vez de gas como en el CO ó CO<sub>2</sub>.

Steinfeld y colaboradores [11], estudiaron tres procesos híbridos endotérmicos en los que se emplean combustibles fósiles como fuente de hidrógeno y energía solar concentrada como fuente de energía de alta temperatura, los procesos considerados en sus estudio son, la descomposición térmica, la reformación de vapor con metano y la gasificación de carbón. Además realizan un análisis de segunda ley de la termodinámica con la finalidad de establecer la máxima eficiencia exergética.

Los procesos mencionados se realizan de manera endotérmica a temperaturas entre los 800 y los 1500K. Algunos de estos procesos se realizan a nivel industrial donde la fuente de energía requerida para calentar a los reactantes es obtenida de la quema de ellos mismos. Su estudio muestra que la reformación metano con vapor de agua empleando energía solar tiene una eficiencia exergética máxima del 46 % y la producción de CO<sub>2</sub> con 0.3 Kg/KWh, mientras

que la eficiencia exergética de la descomposición térmica del metano es del 32 %, pero con cero emisiones de CO<sub>2</sub>.

Por lo anterior, la descomposición térmica del metano para producir hidrógeno y carbono empleando energía solar concentrada como fuente de energía ofrece una ruta razonable para producir hidrógeno de manera limpia. Conjuntamente este proceso evita la emisión de gases invernadero en contraste con métodos más tradicionales como es la reformación de metano con vapor de agua (Steam Methane Reforming), proceso endotérmico que si bien permite la generación de hidrógeno también genera monóxido de carbono; producto de la recombinación del metano y vapor de agua a altas temperaturas, esto es,



La descomposición térmica del metano es un medio de almacenamiento de la energía solar, mediante la producción de un vector energético como lo es el hidrógeno. Simultáneamente, el proceso también produce carbono; ambos productos tienen un razonable valor comercial e industrial. La disociación térmica del metano es un proceso de transición en camino a desarrollar una economía basada en hidrógeno, producido de manera sustentable, Abanades et al. [12].

El corazón del proceso termo-químico anterior es el reactor, debido a que dentro de él tiene lugar la reacción química. El reactor debe soportar temperaturas de operación, que pueden encontrarse típicamente entre los 1000 – 2000K, Kodama [3]. Una innovación en el desarrollo del reactor solar permite reducir el campo de heliostatos requerido que puede representar hasta un 40 % del costo de inversión del proyecto total, Palumbo y colaboradores [13]. Por lo anterior, un adecuado diseño del reactor puede representar ahorros en los costos termodinámicos y económicos durante toda la vida útil del mismo. Entre los costos económicos se pueden mencionar los costos de inversión así como de operación del proyecto.

Los reactores químicos solares empleados en sistemas de alta concentración solar, normalmente se caracterizan por tener una configuración en forma de una cavidad; con el objetivo de formar un espacio bien aislado con solo una pequeña apertura por donde entra la radiación solar concentrada.

Aperturas pequeñas permiten reducir las pérdidas por radiación difusa; sin embargo, reactores con aperturas pequeñas sólo son capaces de interceptar una fracción reducida de la

energía que reciben del concentrador. Consecuentemente, el tamaño de la apertura óptima es un compromiso entre maximizar la radiación captada y reducir las pérdidas de energía.

Existen diferentes configuraciones de reactores solares; entre los principales tipos se encuentran los de irradiación directa e indirecta. En el estudio conducido por Abanades y Rodat [14] entre otros presentan un reactor solar de mediana escala (10KW) basado en el concepto de calentamiento indirecto. El reactor solar está compuesto por una cavidad cubica (20cm por lado) que absorbe la radiación solar concentrada a través de una ventana de cuarzo de 9cm de diámetro de apertura. Los gases reactivos fluyen por cuatro tubos de grafito verticales. Experimentalmente obtuvieron conversiones de metano de hasta 98 % y una producción de hidrógeno de hasta el 90 % para una temperatura de 1770K y tiempos de residencia del orden de 32ms, fue el acetileno el subproducto más importante y el cual representó hasta el 5 % de la fracción molar. Complementariamente, las simulaciones numéricas del experimento mostraron que cuando el gas tiene una temperatura mayor a la de las paredes de grafito se presentan depósitos de carbono en las paredes de los tubos. Posteriormente, Rodat y Abanades [15] evalúan un proceso preliminar para desarrollar una planta termoquímica solar de 55MW, que tendría la capacidad de producir 1.7t/h de hidrógeno y 5t/h de carbono, con un costo de producción de hidrógeno competitivo comparado con el método convencional de reformación de metano con vapor de agua. Si el carbono es vendido al precio actual de mercado, el costo de inversión de la planta termoquímica solar sería de 16M\$.

Finalmente, Abanades y colaboradores [16], diseñaron y operaron un reactor de 50KW, compuesto de siete zonas tubulares reactivas. La influencia de la temperatura (1608-1928K) y el tiempo de residencia (37-71ms) son claves en el proceso de disociación del metano. Por cada 900 g/h de metano inyectado, el reactor produjo 200 g/h de H<sub>2</sub> y 330 g/h de carbono y 340 g/h de acetileno con una eficiencia térmica del 15 %, el acetileno fue el producto secundario más importante y su producción disminuye al aumentar el tiempo de residencia del metano. Reportan una energía de activación dentro del intervalo de 172 y 205 KJ/mol y un factor de frecuencia de entre 1.42 x10<sup>8</sup> seg<sup>-1</sup> y 1.47 x10<sup>8</sup> seg<sup>-1</sup>. Desarrollan un modelo bidimensional de la cavidad del reactor en la que explican que la reacción consume alrededor de 4.3 KW, mientras que 6 KW fueron considerados como perdidas de energía en el interior de la cavidad. La simulación del reactor también muestra que 66 % de la energía de entrada se pierde en

el frente del reactor, el cual cuenta con un sistema de enfriamiento con agua, que genera un gradiente de temperatura de 300 a 1800K. Con la finalidad de reducir estas pérdidas proponen una nueva configuración del frente del reactor de tal forma que el reactor alcanza una eficiencia de absorción de la radiación del 77 %, comparado con la que tendría un cuerpo negro ideal; sin embargo, esta configuración requeriría de una sistema de concentración solar de capaz de lograr  $4.14 \text{ MW}/\text{m}^2$ .

Kogan y Kogan [17], realizaron pruebas de la descomposición térmica de metano en un reactor de baja capacidad, sus pruebas fueron realizadas a presión atmosférica y temperaturas del orden de los 1300K. Alcanzaron una conversión del 28 %. la mayoría del carbono formado durante la reacción se depositó en la paredes del reactor formando un depósito sólido, causando la oclusión de este, lo que terminaba con la prueba. También observaron que la reacción endotérmica se inicia en las paredes irradiadas de su reactor, ya que cerca de ellas se forma una capa límite térmica dentro de la cual tiene lugar la reacción, generando así los depósitos de carbono. Posteriormente los mismos autores [18], analizaron el efecto que tiene un flujo tipo tornado con la finalidad de evitar la formación de depósitos de carbono en las paredes del reactor. Así como los efectos desfavorables que se pueden presentar cuando dicho tornado se perturba. Desarrollaron un dispositivo que les permitió alimentar al reactor con partículas de carbono del orden de micro-metros con la finalidad de mejorar la absorción de la radiación; formando dentro de la cámara reactiva una fina nube de partículas, Kogan et al. [19]. Finalmente Kogan y colaboradores [20], desarrollaron una simulación del flujo tipo tornado en el interior del reactor con la finalidad de lograr un mejor entendimiento del mismo y explicar la formación de los depósitos de carbono en las paredes del reactor.

Hirsch y Steinfeld [21] propusieron un reactor de tipo directo. Su reactor está constituido principalmente por una cavidad, la cual permite la entrada de la radiación solar a través de una ventana de cuarzo. El metano y partículas de carbono entran tangencialmente al reactor, de tal forma que la mezcla reactiva lo recorre de manera helicoidal. En sus experimentos, la mayor conversión alcanzada de metano fue de 67 % y la temperatura más alta lograda en el reactor fue de 1600K. Ellos resaltaron la influencia de las pequeñas partículas de carbono en la conversión del metano a hidrógeno y carbono. Además estos autores desarrollaron dos modelos para explicar la descomposición del metano en el interior del reactor; en el primero propusieron

un modelo de flujo mezclado, mientras que en el segundo consideraron flujo de tipo tapón. Estos modelos les permitieron explicar la cinética química de la reacción. Ellos obtuvieron las siguientes energías de activación: 162 y 147  $KJ/mol$  y los siguientes factores de frecuencia:  $7,54 \times 10^6$  y  $1,07 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ , para el modelo de flujo mezclado y tipo tapón, respectivamente.

Steinfeld y colaboradores [22], probaron un reactor solar de 5  $KW$  empleando un horno solar con temperaturas del orden de 1000 a 1600K, [23]. El reactor recibe un flujo continuo de metano y partículas de carbono del orden de micro metros, los cuales son expuestos directamente a radiación solar concentrada de hasta 1720 soles. La presencia de las partículas de carbono mostró un efecto positivo para mejorar la transferencia de calor por radiación y con ello en la cinética de la reacción. Reportan una conversión máxima de metano de 98.8 % y una producción de hidrógeno del 99.1 %. La máxima eficiencia térmica alcanzada fue del 16.1 %, con un valor promedio de 9.1 %. Un incremento en el flujo del gas inerte tiene un efecto positivo en la eficiencia energética para convertir la energía solar en química.

Dahl, Weimer y colaboradores [24] desarrollaron experimentos preliminares con la finalidad de evaluar el potencial comercial del proceso de separación de metano para producir hidrógeno y carbono como productos de valor comercial, además de la escalabilidad del proceso para ser implementado a nivel industrial. Además, identificaron al reactor solar como el elemento clave de toda la planta, conclusión que también fue mencionada previamente por Palumbo y Steinfeld entre otros [13]. Por ello cualquier mejora en el diseño del reactor influye directamente en la competitividad de toda la planta.

Posteriormente, Dahl y Weimer entre otros [25] desarrollaron un modelo unidimensional, no isotérmico (entre otras características) con la finalidad de describir la descomposición térmica del metano. Las constantes cinéticas empleadas en su modelo fueron una energía de activación de 208  $KJ/mol$  y un factor de frecuencia de  $6 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$ , con un orden de reacción de 4.4. Finalmente, adimensionalizaron su modelo [26] y aplicaron un análisis de sensibilidad con el objetivo de identificar ciertas estrategias que les permitieran incrementar las conversiones alcanzadas; por ejemplo, que la temperatura de la pared del reactor debe ser lo más alta posible y como la rapidez con la que se agregan partículas de carbono no es tan crítica, como lo es el hecho de que el flujo de partículas debe ser mantenido.

Por otro lado, Abanades y Flamant [27] proponen un reactor de tipo indirecto, sin cata-

lizador. Una boquilla de grafito (objetivo) absorbe la energía solar concentrada y esta transfiere la energía capturada a la mezcla reactiva (metano, hidrógeno y partículas de carbono). Ellos reportan conversiones que se encuentran típicamente en el intervalo de 30-90 %. Posteriormente, desarrollaron diferentes modelos teóricos y los compararon con sus resultados experimentales [27]; desarrollaron lo anterior, con la finalidad de obtener una descripción de los perfiles de conversión y temperatura en el interior del reactor. Ellos emplearon las siguientes constantes cinéticas:  $K_0 = 2 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$  y  $E_a = 147 \text{ KJ/mol}$  [28].

A partir de la información obtenida de manera experimental y de los modelos desarrollados, Abanades y Flamant reportan que la geometría de la boquilla, la rapidez de admisión de los gases y la temperatura tienen una fuerte influencia en la conversión del metano. Ellos descartaron la influencia de productos secundarios de la reacción como acetileno, etileno o etano debido a que representan menos del 10 % de la mezcla resultante [29]. Posteriormente, estos autores y otros colaboradores como son S. Rodat y J. Coulié analizaron la cinética de la reacción y la secuencia de disociación del metano [30]. Ellos lograron desarrollar una expresión general de la reacción para explicar la disociación, el factor de frecuencia reportado es  $K_0 = 6,6 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$  y una energía de activación de  $E_a = 370 \text{ KJ/mol}$ . Conjuntamente, desarrollaron un estudio experimental y reportan que la máxima conversión de metano alcanzada es 98 % y un porcentaje de efectividad para producir hidrógeno del 90 % para una temperatura de pared en la cavidad de  $1770\text{K}$  y un tiempo de residencia de  $32\text{ms}$  [12].

Ozalp y Shilapuram [31], presentan un estudio en el que muestran los efectos que tienen la temperatura, presión, la presencia de un gas inerte y la adición de partículas de carbono en la conversión de metano. El estudio termodinámico muestra que la producción de hidrógeno disminuye con el incremento de la presión. La presencia del gas inerte favorece la conversión de metano. Reportan que las mayores conversiones se obtienen cuando el metano entra al reactor junto con un flujo de partículas de carbono; esto significa que para lograr las mismas conversiones bajo las mismas condiciones de operación, se requieren de mayores tiempos de residencia, en el caso de que no se empleen partículas de carbono.

## 1.1. Generación de entropía

La radiación solar es un fenómeno transitorio; por esta razón, los reactores solares deben transferir de manera rápida y efectiva la energía que reciben por irradiación hacia los reactivos. Entre los principales parámetros de diseño del reactor se encuentran el diámetro, la longitud, la temperatura de la pared, las condiciones de entrada de los reactantes, entre otros. Por lo tanto, un correcto diseño del reactor puede ayudar a reducir los costos termodinámicos y económicos del mismo, Palumbo [13], Bejan [32], [33].

Por esta razón, se emplea como técnica de optimización el método de minimización de generación de entropía. Por medio de esta técnica es posible identificar y reducir la influencia de los fenómenos físicos o químicos que no aprovechan del todo la energía proporcionada al reactor, desde un punto de vista termodinámico. Ofreciendo así ventanas de oportunidad para generar criterios de diseño, tales que permitan un adecuado uso de la energía útil entregada al sistema, Palumbo [13], Bejan et al. [33].

Adicionalmente, cuando la minimización de generación de entropía se complementa con un estudio económico; es decir, cuando se aplica un análisis termoeconómico al reactor, es posible identificar el costo económico minimizado que representa la generación de entropía en el mismo, Bejan et al. [33]. Reduciendo así los costos económicos de la energía no aprovechada, los cuales tienen un impacto durante toda la vida útil del equipo. Por lo anterior, se emplea el concepto de exergía destruida ya que es una técnica apropiada para asociar costos económicos a las irreversibilidades generadas por el proceso de descomposición de metano en el interior del reactor solar; el estudio de los costos económicos que pueden representar los efectos disipativos son analizados con más detalle en el apéndice B.

Por otro lado, Johannessen y Kjelstrup [34], [35], han trabajado previamente en la minimización de la generación de entropía en reactores químicos. En su estudio, ellos aplicaron el principio de equipartición de fuerzas, y aplicaron parte de la teoría de control como herramienta de minimización; sin embargo, dentro de las consideraciones hechas en su modelo, se encuentra la hipótesis de que las fuerzas y flujos que describen cada uno de los efectos irreversibles dentro del reactor tienen un comportamiento uniforme, lo cual no necesariamente se cumple cabalmente para el caso de los reactores solares revisados anteriormente, debido a que en ellos la mayor parte de la reacción tiene lugar en una delgada región del reactor, en vez de presentar

una distribución uniforme. Por lo que la aplicación de dicha técnica no es la mejor opción.

La eficiencia exergética es un importante criterio para juzgar el potencial industrial de un proceso solar. Entre mayor sea la eficiencia exergética, menor será el área necesaria para coleccionar energía solar para producir una cantidad definida de hidrógeno, y consecuentemente menor serán los costos requeridos por el sistema de concentración solar, el cual usualmente corresponde a la mitad del total de los costos de inversión de la planta encargada de realizar el proceso químico solar. Por tanto, una alta eficiencia exergética implica una favorable competitividad económica.

El método de minimización de generación de entropía es una técnica razonable para reducir las deficiencias termodinámicas de un sistema. Este método representa una herramienta para optimizar desde el punto de vista termodinámico un sistema real; el cual debe sus imperfecciones a sus irreversibilidades. Este método toma en cuenta las restricciones tanto en tiempo como en tamaño que tienen los sistemas reales, Bejan et al.[33]. El diseño aplicando el concepto de mínima generación de entropía puede determinar las condiciones óptimas de diseño como es el diámetro, longitud o bien la temperatura de pared de un reactor termo-químico solar; debido a que este trata directamente con las irreversibilidades del reactor.

El análisis de generación de entropía está basado en la aplicación de los principios de conservación (masa y energía) así como de la aplicación de la segunda ley de la termodinámica; este contabiliza la pérdida de trabajo disponible o exergía destruida por medio del teorema de Gouy-Stodola, [32], [33],

$$\dot{W}_{lost} = \dot{\epsilon}_D = T_d \dot{S}_{gen} \quad ; \quad (1.1)$$

aquí  $T_d$  representa la temperatura del estado de referencia o temperatura de estado muerto. El trabajo perdido  $\dot{W}_{lost}$ , o la exergía destruida  $\dot{\epsilon}_D$ , dependen de la naturaleza del proceso y contabilizan las irreversibilidades inherentes al sistema. El máximo trabajo disponible puede ser alcanzado cuando la generación de entropía es cero, Bejan y colaboradores [32], [33]. El costo económico mínimo debido a las irreversibilidades puede ser estimado, cuando el análisis de mínima generación de entropía es acoplado a un análisis termo-económico [33].



## 1.2. Técnicas computacionales de optimización evolutivas

Los métodos de optimización empleando principios basados en el proceso natural de la evolución, han atraído recientemente una gran atención para resolver problemas complejos de optimizar; debido a que son más robustos que los métodos tradicionales basados en principios lógicos formales o en programación matemática, para resolver muchos problemas prácticos, en los que se incluyen condiciones reales de operación. Esto significa que las técnicas evolutivas pueden resolver problemas complejos de optimización de una mejor manera que las técnicas tradicionales, Sarker [36].

El modelo matemático de un reactor solar es un conjunto de expresiones matemáticas que describen la esencia de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en su interior. Si existe un parámetro  $\alpha$ , el cual puede adquirir diversos valores, tales que estos influyen en el desempeño del reactor, entonces a dicho parámetro se le puede llamar variable de decisión. La función objetivo es una función que define el grado de beneficio que la variable de decisión tiene en el problema de optimización. Además, si los valores que puede adquirir la variable de decisión son restringidos, entonces existirán ecuaciones o desigualdades llamadas restricciones que definirán dichas limitaciones. Finalmente, el objetivo de un problema de optimización, de manera simplificada, consiste en elegir el o los valores de la variable de decisión que logran los mejores valores que se desean de la función objetivo, sujetos a los criterios de las ecuaciones de restricción.

Entre los métodos tradicionales de optimización se encuentran los modelos de *programación lineal*, los cuales tratan problemas donde la función objetivo así como las restricciones son funciones lineales. Cuando existe más de una función objetivo, por ejemplo cuando se requiere maximizar el beneficio de un proceso, minimizando su costo de manera simultánea se tiene un problema de múltiples objetivos, que puede ser tratado por medio de la *programación por metas* (Goal programming); convencionalmente estas técnicas emplean variables de decisión continuas; es decir, que pueden adquirir cualquier valor. Sin embargo, existen problemas donde las soluciones son números enteros o discretos; por ejemplo, número de personas, equipos, o máquinas, en este caso se requiere de un modelo de *programación entera*.

Cuando la función objetivo o alguna de las restricciones es no lineal corresponde a un *modelo de programación no lineal*. No existe un algoritmo que sea capaz de resolver todos los problemas

de este tipo. Este tipo de problemas son clasificados de acuerdo al tipo de función objetivo y de las restricciones. Por ejemplo, los modelos de programación no lineal con o sin restricciones lineales, trata con problemas donde las restricciones (si existen) son lineales, y el objetivo es simplemente maximizar o minimizar la función objetivo.

Un problema no lineal sin restricciones puede ser resuelto empleando la *técnica de la búsqueda por medio del gradiente*; el cual busca el máximo o mínimo de una función observando los cambios en el gradiente de la función objetivo. Las iteraciones terminan cuando los cambios en el gradiente son muy pequeños, cercanos a cero. Una desventaja de este tipo de técnicas es que si la función tiene una gran cantidad de máximos o mínimos, la búsqueda puede terminar en un máximo o mínimo local. Es importante notar que al tratar con el gradiente de la función objetivo se exige de manera implícita que la función sea continua y derivable y que la región de búsqueda se encuentre cerca del óptimo global, Floudas [37].

Para resolver problemas no lineales con restricciones, es necesario primero saber si existe una solución óptima, que se puede saber al aplicar las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker, Sarker [36], Floudas [37]. Estas condiciones dan una idea de si la región de búsqueda es cóncava (para el caso de máximos) o convexa (mínimo).

Es importante notar que dichas condiciones requieren que la función objetivo cumpla con un determinado comportamiento, esto es que la función sea cóncava o convexa dentro de la región de interés o búsqueda, condición que no es impuesta de manera natural por el problema analizado.

En este sentido, dentro del contexto de minimización de entropía en reactores, implicaría crear consideraciones al modelo del reactor de tal forma que se modifica la descripción del mismo pero no por razones físicas o químicas, sino por razones de optimización; como lo proponen Johannessen [34] y Kjelstrup [35], al aplicar el teorema de equipartición de fuerzas. Este teorema propone que los efectos que producen la entropía dentro de los reactores analizados tengan un comportamiento uniforme; mientras que la literatura especializada en reactores solares empleados en la producción de hidrógeno y carbono a partir de la descomposición térmica del metano (revisados anteriormente), coincide en que la reacción ocurre de manera súbita una vez que el gas ha alcanzado las condiciones de separación.

Lo anterior hace necesario recurrir a una técnica de optimización capaz de resolver un

problema altamente no lineal como lo es la generación de entropía en el reactor solar, la cual dicho sea de paso tiene que cumplir con los principios de conservación de energía y de especies, sin que esta modifique la descripción de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el interior del mismo.

Por lo tanto se recurre a las técnicas computacionales evolutivas que emplean ideas inspiradas en la evolución y adaptación natural. Este tipo de técnicas son capaces de optimizar problemas del "*mundo real*" donde los modelos comúnmente son altamente no lineales y contienen datos no muy precisos o difusos. Los fundamentos de estos métodos toman sus ideas o están inspiradas en la evolución molecular, genética de poblaciones, inmunología, etc. Sin embargo, el objetivo de estas técnicas no es modelar de manera precisa los sistemas evolutivos de donde toman su inspiración, sino desarrollar sistemas computacionales eficientes y capaces de resolver problemas prácticos y complejos del mundo real.

Dentro de este contexto, se encuentran los algoritmos genéticos que fue una de las primeras técnicas desarrolladas como un algoritmo de búsqueda adaptativa, Sarker [36], aunque actualmente ha sido implementada principalmente como un algoritmo de búsqueda global ya sea para problemas numéricos como de optimización combinatoria; por ello son probablemente la técnica evolutiva más conocida. Las técnicas evolutivas se caracterizan de otros algoritmos de búsqueda porque comunican e intercambian información entre los individuos (posibles soluciones) de una población (conjunto de soluciones).

Los algoritmos genéticos se distinguen de otras técnicas evolutivas en términos de la representación de los individuos y de los operadores de búsqueda, ya que hacen énfasis en la codificación en forma de cromosomas de las posibles soluciones y la aplicación de los operadores genéticos a dichos cromosomas.

Goldberg [38], presenta la forma más sencilla o canónica de un algoritmo genético, la cual emplea una representación binaria de las posibles soluciones (individuos), reproducción en un solo punto y mutación de cambio de bit (salto). La representación binaria significa que los individuos son representados por medio de un número o cadena binaria, donde los bits tienen valores de 0 ó 1. La reproducción de un punto se realiza de la siguiente manera: dadas dos cadenas binarias de  $(x$  y  $y)$  de longitud  $n$  (padres), se genera de manera aleatoria un punto de cruce  $r$ , entre el bit 1 y  $n - 1$  de la cadena binaria. Entonces el producto (hijo) contiene los

primeros bits de  $x$ , de 1 hasta  $r$ , la segunda parte de la cadena del hijo está conformada por la información proveniente del padre  $y$  desde el punto  $r$  hasta el final de la cadena. Mutación se aplica de manera aleatoria en los bits de las cadenas de los productos; esto es, cambia el valor de un bit de un cero a un uno o viceversa, [39].

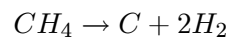
Finalmente el interés del presente trabajo está orientado a mostrar como la minimización de generación de entropía puede ayudar a reducir los costos termodinámicos y económicos debidos a las irreversibilidades presentes en el reactor; empleando como técnica de minimización un método de optimización evolutiva como lo es Algoritmos Genéticos (AG). Lo que hace necesario describir el comportamiento físico y químico del reactor por medio de los principios de conservación de energía, especies, y por supuesto de un análisis de generación de entropía. El modelo resultante puede ser adimensionalizado, de tal forma que al aplicarle un análisis de orden de magnitud se pueden identificar los efectos físicos y químicos de mayor relevancia, lo que permite simplificar de manera sustancial el problema a resolver, por razones físicas y no de optimización. En este caso, los parámetros adimensionales del modelo del reactor, se convierten en las variables de decisión del problema de optimización debido a que contienen la características físicas y geométricas, así como las condiciones de operación del mismo.

## Capítulo 2

# Modelo Teórico y Análisis

En este capítulo se definirán las características básicas del reactor solar. Para ello, se propone un diseño de reactor que efectivamente transfiera la energía solar capturada por las paredes internas a los reactantes que en este caso es el metano y teniendo como productos de la reacción endotérmica al hidrógeno y al carbono.

Los principales parámetros que controlan la transferencia de energía del reactor al reactante son la geometría, las condiciones de alimentación del metano, el tipo de reacción y la inclusión en algunos casos de un flujo de partículas de carbono, como agentes catalíticos. En general, el proceso de disociación del metano a hidrógeno y carbono, es descrito por medio de la siguiente reacción endotérmica,



$$(+75,6KJ \text{ a } 298K)$$

En esta reacción se considera por simplicidad que el proceso se lleva a cabo en un solo paso; sin embargo, el proceso puede realizarse en pasos múltiples [30], [40], [41]. Se consideró una reacción de un sólo paso, debido a que la presencia de productos secundarios como acetileno ( $C_2H_2$ ), etileno ( $C_2H_4$ ) o etano ( $C_2H_6$ ) suele ser pequeña, Abanades et al. [12]. Se considera un reactor tubular unidimensional, el cual recibe una mezcla continua de metano y partículas de carbono. De esta manera y una vez iniciada la reacción en el interior del reactor se encuentra

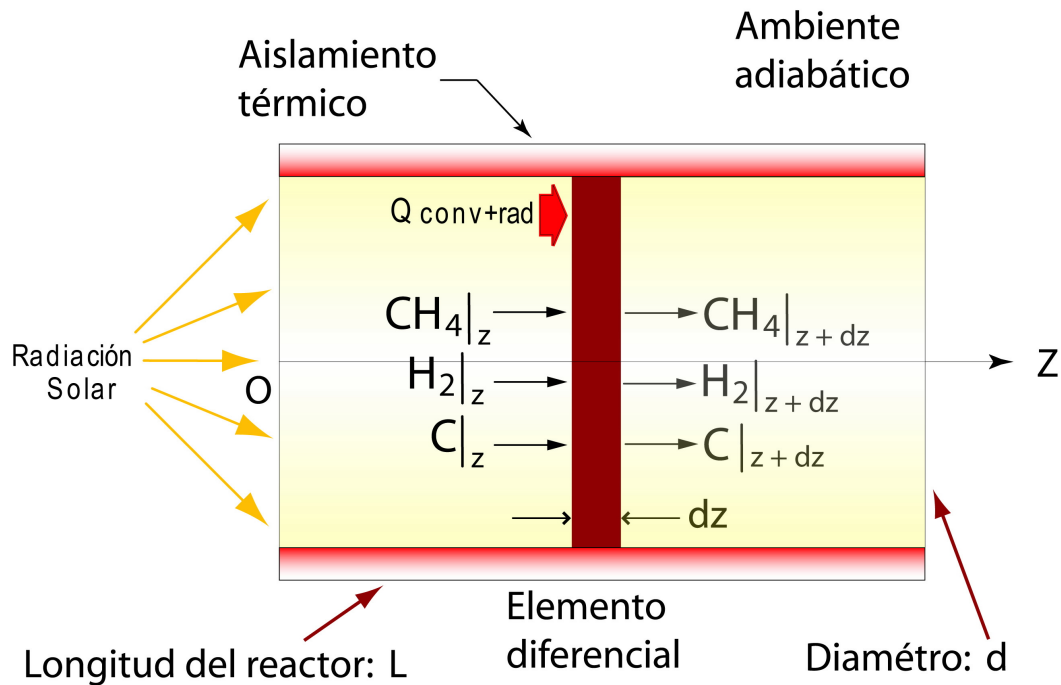


Figura 2-1: Esquema del reactor.

una mezcla de metano, hidrógeno y partículas de carbono, producto de la disociación y del flujo mencionado, como se aprecia en la Fig. 2-1. También se supone que la diferencia de temperaturas entre las partículas de carbono (sólidas) y la fase gaseosa (metano e hidrógeno) es muy pequeña, de tal forma que ambas fases se encuentran prácticamente a la misma temperatura, Dahl et al. [25], Abanades y Flamant [27]. Además no se considera la presencia de catalizadores en las paredes del reactor, de tal modo que la reacción ocurre de manera homogénea.

Adicionalmente se considera por simplicidad un perfil de velocidad uniforme (flujo tipo tapón) a lo largo del reactor y la energía capturada por las paredes internas del reactor se manifiesta por medio de una temperatura uniforme o constante [27]. Se considera que variaciones en la presión dentro del reactor son muy pequeñas tal que se pueden despreciar y se considera que es adiabático con los alrededores.

En la Fig. 2-1 se incluye un volumen de control que muestra los flujos molares de entrada y salida, que consisten principalmente en metano, hidrógeno y carbono. Evidentemente para llevar

a cabo la reacción endotérmica, se considera que los principales mecanismos de transferencia de calor de la pared interna a la mezcla son mediante convección forzada y radiación térmica. El flujo de partículas de carbono mencionado anteriormente, se agrega para mejorar la transferencia de calor por radiación, debido a que el metano es prácticamente transparente a la radiación, Dahl et al. [25]. La ley de desplazamiento de Wien específica que existen longitudes de onda a las cuales un cuerpo alcanza una máxima absorbitividad y emisividad, es decir, se acerca al comportamiento de un cuerpo negro, además existe una relación inversa entre dichas longitudes de onda y las temperaturas correspondientes, Incropera y DeWitt [42], esto es,

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{2897,8 [\mu\text{mK}]}{T} \quad ,$$

las longitudes de onda de máxima emisividad  $\lambda_{\text{máx}}$ , para el metano son 2.37, 3.31 y 7.65 $\mu\text{m}$ , que corresponden a las temperaturas de 1223, 875 y 379K, respectivamente. Como las temperaturas de operación del reactor se encuentran típicamente entre los 1000 y 1800K, entonces la longitud de onda infrarroja mejor absorbida por el metano es la correspondiente a 2.37 $\mu\text{m}$  a los 1223K, mientras que el resto de la radiación (distintas longitudes de onda) no es absorbida con la misma eficiencia.

## 2.1. Balance de energía

Con la finalidad de conocer el perfil de temperaturas y la descomposición del metano en el interior del reactor es necesario realizar un balance de energía y especies. Como primer paso, se presenta un análisis empleando la primera ley de la termodinámica en el reactor. En el volumen de control mostrado en la Fig. 2-1, se puede observar que los flujos de entrada son metano, hidrógeno y carbono, mientras que las entradas de energía en forma de calor son por convección y radiación. Escribiendo el principio de conservación de la energía del volumen de control mostrado en la Fig. 2-1 se tiene que,

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{de energía} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Energía por el flujo} \\ \text{molar de entrada} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Transferencia de calor} \\ \text{por convección} \end{array} \right\} \quad (2.1)$$

$$+ \left\{ \begin{array}{c} \text{Transferencia de calor} \\ \text{por radiación} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Energía por el flujo} \\ \text{molar de salida} \end{array} \right\}$$

De la ecuación anterior se puede apreciar que en el sistema se transporta energía por convección, radiación y por la mezcla que fluye dentro de él. Considerando que todas las especies se mueven a una misma velocidad promedio, entonces la energía de entrada debido al flujo es:

$$\begin{array}{l} \text{Energía por el flujo} \\ \text{molar de entrada} \end{array} : E_{F_{ent}} = F_M H_M + F_{H_2} H_{H_2} + F_c H_c \quad , \quad (2.2)$$

$F_M$ ,  $F_{H_2}$ ,  $F_C$  representan el flujo molar de metano, hidrógeno y carbono, respectivamente. Además  $H_M$ ,  $H_{H_2}$ ,  $H_C$  son las entalpías molares del metano, hidrógeno y carbono. También, la transferencia de calor que entra al reactor debida a la convección forzada entre la pared y la mezcla se define como:

$$\begin{array}{l} \text{Transferencia de calor} \\ \text{por convección} \end{array} : \dot{Q}_{convección} = h_w \pi d (T_w - T) \delta z \quad , \quad (2.3)$$

donde  $d$  es el diámetro del reactor,  $T$  es la temperatura de la mezcla que circula dentro de él y  $T_w$  es la temperatura de la pared del reactor, que se considera una función conocida de la posición  $z$  y del tiempo  $t$ . Finalmente  $h_w$  representa el coeficiente convectivo entre la pared y la mezcla reactiva y se define de la siguiente manera, Dahl et al. [25],

$$h_w = 0,034 \left( \frac{K_g(T_f)}{d} \right) \left[ \frac{F_g M_{wg} d}{A \mu_g(T_f)} \right]^{0,8} \left( \frac{T}{T_f} \right)^{0,8} \left[ \frac{Cp_g(T_f) \mu_g(T_f)}{K_g(T_f) M_{wg}} \right]^{0,4} \left( \frac{L}{d} \right)^{0,1} \quad , \quad (2.4)$$

donde el coeficiente convectivo fue desarrollado considerando una mezcla de hidrógeno y metano, Roberts et al. [43]. En la expresión anterior (2.4)  $K_g(T_f)$  representa la conductividad térmica de la mezcla gaseosa como función de la temperatura de película,  $F_g$  es el flujo que circula por el reactor,  $M_{wg}$  es el peso molecular del flujo,  $A$  es el área transversal del reactor,



$Cp_g(T_f)$  es la capacidad térmica específica,  $\mu_g(T_f)$  es la viscosidad dinámica y  $L$  es la longitud del reactor. Es importante notar que varias de estas propiedades están evaluadas a la temperatura de película ( $T_f$ ), que se calcula mediante la relación,

$$T_f = \frac{T_w + T}{2} \quad , \quad (2.5)$$

donde las propiedades mencionadas en el párrafo anterior son evaluadas solamente para la fase gaseosa de la mezcla; es decir, hidrógeno y metano. El flujo de la fase gaseosa se consideró como un medio semi-transparente a la radiación debido a su baja capacidad para absorberla. Además se asumió que las superficies opacas que intervienen en el mecanismo de la transferencia de calor por radiación son la pared interna de grafito del reactor y las pequeñas partículas de carbono presentes en la mezcla. Se modeló la rapidez de transferencia de calor absorbida por las partículas a partir de la solución presentada comúnmente en la literatura, para el caso de la radiación absorbida por un cuerpo pequeño (una partícula de carbono) dentro de una cavidad (pared interna del reactor) lo que para este estudio corresponde a la siguiente expresión [42],

$$\dot{Q}_{partícula} = \varepsilon_c \sigma a_c (T_w^4 - T^4) \quad , \quad (2.6)$$

teniendo presente que en el interior del reactor no sólo circula sólo una partícula sino un flujo, se tiene entonces que el término de la transferencia de calor por radiación de la pared interna hacia la mezcla reactiva del balance de energía, ec (2.1), se describe por medio de la siguiente expresión,

$$\begin{array}{l} \text{Transferencia de calor} \\ \text{por radiación} \end{array} : \dot{Q}_{radiación} = \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \delta z \quad , \quad (2.7)$$

en la expresión anterior,  $\varepsilon_c$  es el coeficiente de emisividad radiativa,  $\sigma$  es la constante de Stefan Boltzmann,  $M_{wc}$  es el peso atómico del carbono,  $a_c$  es el área promedio de una partícula de carbono,  $v_g$  es la velocidad de la fase gaseosa,  $V_c$  es el volumen promedio de una partícula y  $\rho_c$  es la densidad del carbono; mientras que el factor  $\frac{F_c M_{wc} \delta z}{v_g V_c \rho_c}$  presente en la expresión anterior, ec. (2.7) representa el número de partículas en el interior del reactor. Como primera aproximación se considera que las partículas de carbono y la fase gaseosa de la mezcla se encuentran a la misma

temperatura [25], [27]. Debido a que no se consideran pérdidas de energía con los alrededores, la única salida de energía en el reactor es la debida al flujo y se evalúa como:

$$\begin{aligned}
 \text{Energía por el flujo} & & : & E_{F_{sal}} = \left( F_M + \frac{\partial F_M}{\partial z} \delta z \right) \left( H_M + \frac{\partial H_M}{\partial z} \delta z \right) \\
 \text{molar de salida} & & & + \left( F_{H_2} + \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} \delta z \right) \left( H_{H_2} + \frac{\partial H_{H_2}}{\partial z} \delta z \right) \\
 & & & + \left( F_c + \frac{\partial F_c}{\partial z} \delta z \right) \left( H_c + \frac{\partial H_c}{\partial z} \delta z \right)
 \end{aligned} \quad (2.8)$$

conjuntamente, el término temporal se evalúa de la siguiente forma, Bird y otros [44], Fogler, [45]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 E_{sis} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 N_i U_i \quad , \quad (2.9)$$

donde  $E_{sis}$  es la energía total del sistema,  $N_i$  es el número de moles de la especie  $i$ , y  $U_i$  es la energía interna por unidad molar para la especie  $i$ . En este caso las especies presentes en el reactor son metano, hidrógeno y el carbono. Expresando la energía interna  $U_i$  en términos de la entalpía molar  $H_i$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 E_{sis} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 N_i (H_i - PV_i) \quad , \quad (2.10)$$

y aplicando la derivada temporal del lado derecho de la expresión, se tiene que,

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 E_{sis} = \sum N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} + \sum H_i \frac{\partial N_i}{\partial t} - P \frac{\partial (\sum V_i N_i)}{\partial t} - \sum V_i N_i \frac{\partial P}{\partial t} \quad , \quad (2.11)$$

donde para hacer más compacta la expresión anterior se utiliza el hecho de que  $\sum_{i=1}^3 = \Sigma$ , además  $V_i$  es el volumen por unidad molar de la especie  $i$ . Recordando que se considero que las variaciones en la presión son muy pequeñas resulta que  $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ . Expresando el número de moles del componente  $N_i$  en términos de la concentración  $\hat{C}_i$ , como  $N_i = \hat{C}_i A \delta z$ , [45], se tiene que la expresión anterior se puede reescribir como,

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 E_{sis} = A \Sigma \hat{C}_i \frac{\partial H_i}{\partial t} \delta z + A \Sigma H_i \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} \delta z - P A \frac{\partial (\Sigma V_i \hat{C}_i)}{\partial t} \delta z \quad . \quad (2.12)$$

Teniendo presente que el resultado de la sumatoria del último término es constante ( $\Sigma V_i \hat{C}_i = 1$ ), debido a que la suma total del volumen por mol de cada especie multiplicado por su respectiva concentración es la unidad dentro de un volumen, ya sea diferencial o total, por tanto se tiene que  $\frac{\partial (\Sigma V_i \hat{C}_i)}{\partial t} = 0$ , Fogler [45] y por lo tanto:

$$\begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{de energía} \end{array} : \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^3 E_{sis} = A \Sigma \hat{C}_i \frac{\partial H_i}{\partial t} \delta z + A \Sigma H_i \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} \delta z \quad . \quad (2.13)$$

Finalmente, sustituyendo las expresiones 2.2, 2.3, 2.7, 2.8, 2.13 en el balance de energía, ec. (2.1), se tiene que,

$$\begin{aligned} & A \Sigma \hat{C}_i \frac{\partial H_i}{\partial t} \delta z + A \Sigma H_i \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} \delta z & (2.14) \\ = & F_M H_M + F_{H_2} H_{H_2} + F_c H_c \\ & - \left( F_M + \frac{\partial F_M}{\partial z} \delta z \right) \left( H_M + \frac{\partial H_M}{\partial z} \delta z \right) \\ & - \left( F_{H_2} + \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} \delta z \right) \left( H_{H_2} + \frac{\partial H_{H_2}}{\partial z} \delta z \right) \\ & - \left( F_c + \frac{\partial F_c}{\partial z} \delta z \right) \left( H_c + \frac{\partial H_c}{\partial z} \delta z \right) \\ & + h_w \pi d (T_w - T) \delta z + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \delta z \quad , \end{aligned}$$

dividiendo entre  $\delta z$  y aplicando  $\delta z \rightarrow 0$ , se tiene que,

$$\begin{aligned} & A \Sigma C_i \frac{\partial}{\partial t} H_i + A \Sigma H_i \frac{\partial}{\partial t} C_i & (2.15) \\ = & -F_M \frac{\partial H_M}{\partial z} - H_M \frac{\partial F_M}{\partial z} - F_{H_2} \frac{\partial H_{H_2}}{\partial z} \\ & - H_{H_2} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} - F_c \frac{\partial H_c}{\partial z} - H_c \frac{\partial F_c}{\partial z} \\ & + h_w \pi d (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \quad . \end{aligned}$$

Tomando en cuenta que los primeros seis términos del lado derecho pueden ser representados por las sumatorias  $\sum_{i=1}^3 F_i \frac{\partial H_i}{\partial z}$  y  $\sum_{i=1}^3 H_i \frac{\partial F_i}{\partial z}$  se tiene, entonces que la ec. (2.15) se puede reescribir como,

$$\begin{aligned}
& A\Sigma C_i \frac{\partial}{\partial t} H_i + A\Sigma H_i \frac{\partial}{\partial t} C_i \\
= & -\sum_{i=1}^3 F_i \frac{\partial H_i}{\partial z} - \sum_{i=1}^3 H_i \frac{\partial F_i}{\partial z} \\
& + h_w \pi d (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.16}$$

y expresando los cambios de entalpía en el tiempo por medio de la siguiente expresión  $\frac{\partial H_i}{\partial t} = C p_i \frac{\partial T}{\partial t}$ , considerando que las capacidades caloríficas de las diferentes especies en el interior del reactor son constantes. De manera similar para los cambios de entalpía con la posición se tiene que  $\frac{\partial H_i}{\partial z} = C p_i \frac{\partial T}{\partial z}$ ; por lo tanto, el balance de energía, ec. (2.16) se puede escribir de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
& A\Sigma C p_i C_i \frac{\partial T}{\partial t} + A\Sigma H_i \frac{\partial}{\partial t} C_i \\
= & -\Sigma F_i C p_i \frac{\partial T}{\partial z} - \Sigma H_i \frac{\partial F_i}{\partial z} + h_w \pi d (T_w - T) \\
& + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

relacionando la concentración  $\hat{C}_i$  con el flujo molar  $F_i$  a través del flujo volumétrico, se tiene entonces que  $\hat{C}_i = \frac{F_i}{v_g A}$ , Fogler [45], empleando esta expresión en el balance de energía, ec. (2.17), y haciendo explícitos los términos dentro de las sumatorias:

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{1}{v_g} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) (C_{pM} F_M + C_{pH_2} F_{H_2} + C_{pc} F_c) \\
& + \frac{1}{v_g} \left( H_M \frac{\partial F_M}{\partial t} + H_{H_2} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial t} + H_c \frac{\partial F_c}{\partial t} \right) \\
= & - \left( H_M \frac{\partial F_M}{\partial z} + H_{H_2} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} + H_c \frac{\partial F_c}{\partial z} \right) \\
& + h_w \pi d (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \quad .
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Recordando que la descomposición de metano se realiza en un sólo paso por medio de la reacción general,



entonces los coeficientes estequiométricos de la reacción se pueden escribir como,

$$\nu_M = 1, \quad \nu_{H_2} = 2, \quad \nu_c = 1 \quad ; \tag{2.20}$$

y las fracciones molares de la siguiente manera,

$$\text{Reactivo} : n_M = 1, \quad \text{Productos} : n_{H_2} = 2/3, \quad n_c = 1/3 \quad . \tag{2.21}$$

Por otro lado, se define la fracción de conversión de metano  $X$ , a hidrógeno y carbono como,

$$X = \frac{F_M^0 - F_M}{F_M^0} \quad , \tag{2.22}$$

donde  $F_M^0$  es el flujo de metano que se suministra a la entrada del reactor y  $F_M$  es el flujo de metano en el interior del reactor. A partir de esta relación se pueden obtener las siguientes expresiones, Dahl et al. [25]:

$$\frac{\partial F_M}{\partial t} = -F_M^0 \frac{\partial X}{\partial t} \quad , \tag{2.23}$$

$$\frac{\partial F_M}{\partial z} = -F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} \quad . \tag{2.24}$$

Además de acuerdo a la reacción, por cada mol de metano suministrado se obtienen 2 moles de hidrógeno, es decir:

$$F_{H_2} = 2F_M^0 X, \quad (2.25)$$

y con ello entonces,

$$\frac{\partial F_{H_2}}{\partial t} = 2F_M^0 \frac{\partial X}{\partial t} \quad , \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} = 2F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} \quad ; \quad (2.27)$$

y por cada mol de metano suministrado se obtiene un mol de carbono, como producto de la reacción; sin embargo, también se tiene presente un flujo de partículas de carbono  $F_c^0$ , suministrado para mejorar la transferencia de calor por radiación, con ello el flujo de carbono total  $F_c$  en el interior del reactor es,

$$F_c = F_M^0 X + F_c^0 \quad , \quad (2.28)$$

entonces,

$$\frac{\partial F_c}{\partial t} = F_M^0 \frac{\partial X}{\partial t} \quad , \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial F_c}{\partial z} = F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} \quad . \quad (2.30)$$

Sustituyendo las ecs. (2.22)-(2.30) en (2.18), se tiene que,

$$\begin{aligned} & F_M^0 \left( \frac{1}{v_g} \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial z} \right) (-H_M + 2H_{H_2} + H_c) \\ & + F_M^0 \left( \frac{1}{v_g} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) \left( C_{pM} (1 - X) + 2C_{pH_2} X + C_{pc} \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) \right) \\ = & h_w \pi d (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} \left( 1 + \frac{F_M^0}{F_c^0} X \right) (T_w^4 - T^4) \quad . \end{aligned} \quad (2.31)$$

Las entalpías presentes en el balance de energía pueden ser evaluadas mediante las entalpías de formación de cada especie (dada una temperatura de referencia) más el cambio de temperatura desde la temperatura de formación  $T_0$  hasta la temperatura de la mezcla  $T$ , Fogler [45], Wark [46]:

$$H_i = h_{fi}^0 + \Delta h_i \quad , \quad (2.32)$$

donde  $h_{fi}^0$  representa la entalpía de formación de la especie, la cual para sustancias elementales como el hidrógeno y el carbono es cero. La diferencia de entalpías  $\Delta h_i$  en la expresión anterior representa el cambio de entalpía sensible entre las temperaturas  $T$  y  $T_0$ , esto es,

$$\Delta h_i = h_i(T) - h_i(T_0) \quad , \quad (2.33)$$

evaluando el cambio en la entalpía sensible de la especie  $i$  empleando el calor específico respectivo se tiene entonces,

$$\Delta h_i = Cp_i (T - T_0) \quad , \quad (2.34)$$

y combinando las ecs. (2.32, 2.34) con el balance de energía dado por la ec. (2.31) conduce a que:

$$\begin{aligned} & \frac{F_M^0}{v_g} \frac{\partial T}{\partial t} \left( Cp_M (1 - X) + 2Cp_{H_2} X + Cp_c \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) \right) \\ & + \frac{F_M^0}{v_g} \frac{\partial X}{\partial t} (-h_{fi}^0 - Cp_M (T - T_0) + Cp_{H_2} (T - T_0) + Cp_c (T - T_0)) \\ = & -F_M^0 \frac{\partial T}{\partial z} \left( Cp_M (1 - X) + 2Cp_{H_2} X + Cp_c \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) \right) \\ & - F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} (-h_{fi}^0 - Cp_M (T - T_0) + Cp_{H_2} (T - T_0) + Cp_c (T - T_0)) \\ & + h_w \pi d (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 M_{wc} a_c}{v_g V_c \rho_c} \left( 1 + \frac{F_M^0}{F_c^0} X \right) (T_w^4 - T^4) \quad , \end{aligned} \quad (2.35)$$

esta expresión representa el balance de energía en el interior del reactor. La ecuación anterior está sujeta a las condiciones iniciales y de frontera siguientes,

$$\begin{aligned}
\text{En } t = 0, \quad \forall z : X &= 0 \quad , \\
\text{En } t = 0, \quad \forall z : T &= T_0 \quad , \\
\text{En } z = 0, \quad \forall t > 0 : X &= 0 \quad , \\
\text{En } z = 0, \quad \forall t > 0 : T &= T_{\text{entrada}} \quad .
\end{aligned}$$

## 2.2. Conservación de especies: Metano

El principio de conservación de especies se aplica sólo a los elementos reactivos en el interior del reactor debido a que la generación de los productos está sujeta a la presencia del reactivo, que en este caso corresponde únicamente al metano, ec. (2.19), Bird y otros [44], Fogler [45]. Complementando lo anterior, la velocidad de producción de hidrógeno y de carbono se puede conocer a partir de la velocidad con que se consume el metano; por medio de los coeficientes estequiométricos de la reacción, ec. (2.20). Entonces, aplicando el principio de conservación de especies al elemento diferencial indicado en la Fig. 2-1, se obtiene la siguiente expresión,

$$\frac{\partial N_M}{\partial t} = F_M - \left( F_M + \frac{\partial F_M}{\partial z} \delta z \right) - r_M A \delta z \quad . \quad (2.36)$$

además, el número de moles de metano  $N_M$ , dentro del volumen de control se puede expresar en términos de la concentración de metano  $\hat{C}_M$ , por medio de la siguiente relación,

$$N_M = \hat{C}_M A \delta z \quad , \quad (2.37)$$

sustituyendo el número de moles en términos de la concentración en la ec. (2.36), y simplificando se obtiene:

$$A \frac{\partial \hat{C}_M}{\partial t} \delta z = - \frac{\partial F_M}{\partial z} \delta z - r_M A \delta z \quad . \quad (2.38)$$

Dividiendo el balance anterior entre la longitud del elemento diferencial  $\delta z$ , y relacionando la concentración de metano  $\hat{C}_M$ , con el flujo molar de este  $F_M$ , por medio del flujo volumétrico  $v_g A$ , de la siguiente manera  $\hat{C}_M = \frac{F_M}{v_g A}$ , Fogler [45], el balance de especies se puede reescribir como,



$$\frac{1}{v_g} \frac{\partial F_M}{\partial t} = -\frac{\partial F_M}{\partial z} - r_M A \quad , \quad (2.39)$$

donde en la expresión anterior se consideró que todas las especies se mueven a una velocidad promedio  $v_g$ . Aplicando las ecuaciones (2.22-2.24) en la conservación de especies, ec. (2.39) se obtiene que,

$$-\frac{F_M^0}{v_g} \frac{\partial X}{\partial t} = F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} - r_M A \quad . \quad (2.40)$$

Es importante mencionar que el proceso de descomposición de metano en hidrógeno y carbono ocurre en dos etapas, al tener lugar sobre una partícula carbono. En primer lugar, el metano es absorbido en la superficie del carbono, y en segundo lugar ocurre la separación del metano en carbono e hidrógeno. Modelando el proceso anterior de manera simplificada por medio de una relación de tipo Langmuir, se tiene que la rapidez de reacción  $r_M$ , se puede definir como lo muestran Hirsch y Steinfeld [21], Dahl y otros [25], Abanades y Flamant [27], de la siguiente manera:

$$r_M = K \hat{C}_M^a \quad , \quad (2.41)$$

en la expresión anterior la rapidez de reacción es una función de la constante cinética  $K$ , del orden de la reacción, dado por  $a$ , y de la concentración de metano  $\hat{C}_M$ ; expresando esta última en términos del flujo de metano como se ha hecho previamente resulta que,

$$r_M = K \left( \frac{F_M}{v_g A} \right)^a \quad . \quad (2.42)$$

La dependencia en la temperatura de la constante cinética  $K$ , puede ser descrita por medio de la ley de Arrhenius, lo que resulta en la siguiente expresión, Hirsch [21], Dahl et al. [25], Abanades [27],

$$K = K_0 \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \quad ; \quad (2.43)$$

donde  $K_0$  es el factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación, es importante mencionar que ambos parámetros son claves para describir la cinética de la reacción; por último  $R$  es

la constante universal de los gases. Sustituyendo la constante cinética definida en (2.43) en la rapidez de reacción, ec. (2.42) y expresando el flujo molar de metano en función de la conversión  $X$ , ver ec. (2.22), se tiene que,

$$r_M = K_0 \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) (1 - X)^a \quad . \quad (2.44)$$

Por último, reemplazando la rapidez de reacción ec. (2.44) en el balance de moles de metano ec. (2.40), resulta que,

$$-\frac{F_M^0}{v_g} \frac{\partial X}{\partial t} = F_M^0 \frac{\partial X}{\partial z} - AK_0 \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a (1 - X)^a \quad , \quad (2.45)$$

multiplicando la expresión anterior por  $-\frac{v_g}{F_M^0}$  y simplificando, se tiene finalmente que,

$$\frac{\partial X}{\partial t} + v_g \frac{\partial X}{\partial z} = K_0 \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^{a-1} \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) (1 - X)^a \quad . \quad (2.46)$$

### Conservación de hidrógeno

Para el caso de la conservación del hidrógeno se obtiene un balance similar al presentado para el metano, que se puede escribir como:

$$\frac{\partial N_{H_2}}{\partial t} = F_{H_2} - \left( F_{H_2} + \frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} \delta z \right) + r_{H_2} A \delta z \quad , \quad (2.47)$$

una vez más expresando el número de moles hidrógeno en función del flujo  $N_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{v_g} \delta z$  y empleando las velocidades de reacción relativas para escribir la rapidez del hidrógeno en términos de la velocidad del metano  $r_{H_2} = -2r_M$ , se obtiene que,

$$\frac{1}{v_g} \frac{\partial F_{H_2}}{\partial t} \delta z = -\frac{\partial F_{H_2}}{\partial z} \delta z - 2Ar_M \delta z \quad . \quad (2.48)$$

Reconociendo además que los cambios en el flujo de hidrógeno pueden ser escritos como función de la conversión  $X$ , resulta:

$$\frac{\partial X}{\partial t} + v_g \frac{\partial X}{\partial z} = -\frac{v_g A}{F_M^0} r_M \quad , \quad (2.49)$$

### 2.3. Generación de entropía

Dentro del reactor solar tienen lugar tres efectos disipativos de gran importancia como son las transferencias de calor por convección entre la pared y el flujo, la radiación entre la pared y las partículas de carbono, y por último la reacción química. Otros efectos secundarios como la disipación debida a la viscosidad o la difusión de masa fueron descartados. Las irreversibilidades asociadas a la difusión de masa fueron descartadas debido a que se consideraron que todas las especies se mueven a la misma velocidad promedio  $v_g$ . Conjuntamente, los efectos viscosos también fueron descartados. Consideramos que el perfil de velocidades y la presión son uniformes en el interior del reactor. Consecuentemente, un análisis de generación de entropía aplicado al reactor conduce a la siguiente expresión, Bird et al. [44], Belfiore, [47]:

$$T\dot{S}_g''' = \dot{\mathbf{q}} \cdot \bar{\nabla}(\ln T) - \sum_{i=1}^3 G_i r_i \quad , \quad (2.50)$$

donde  $\dot{S}_g'''$  representa la producción de entropía por unidad de volumen en el interior del reactor solar.  $\dot{\mathbf{q}}$  representa la transferencia de calor por unidad de área que se presenta en el reactor y en general es un vector [44], [47]. Además,  $\bar{\nabla}(\ln T)$  representa el gradiente de temperaturas de la mezcla en el interior del reactor, que en este caso se consideró que la temperatura sólo cambia a lo largo del reactor (dirección  $z$ ).  $G_i$  es la energía libre de Gibbs de la mezcla. Por último,  $r_i$  es la rapidez de reacción de la especie  $i$ . En este estudio se presenta la transferencia de calor por convección entre la cara interna del reactor y la pared; además el flujo de calor debida a la radiación entre dicha cara y las partículas de carbono en la mezcla, se pueden escribir como:

$$\dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{q}}_{conv} + \dot{\mathbf{q}}_{rad} \quad . \quad (2.51)$$

Entonces y de acuerdo al análisis desarrollado con la primera ley, las transferencias de calor por convección y radiación son:

$$\dot{Q}_{conv} = \pi dh_w (T_w - T) \delta z \quad (2.52)$$

y

$$\dot{Q}_{rad} = \frac{\varepsilon_c \sigma F_c a_c M_{wc}}{v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \delta z \quad . \quad (2.53)$$

Teniendo en cuenta que la superficie sobre la que se desarrollan estos dos efectos corresponde a la cara interna del reactor entonces los flujos de calor que entran al reactor son:

$$\dot{q}_{conv} = h_w (T_w - T) \quad (2.54)$$

y

$$\dot{q}_{rad} = \frac{\varepsilon_c \sigma F_c a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \quad . \quad (2.55)$$

Considerando ahora que tanto la temperatura como la conversión, sólo varían con la longitud del reactor, entonces el gradiente de temperatura sólo depende de la coordenada  $z$ , y se puede escribir como:

$$\nabla(\ln T) = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad . \quad (2.56)$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores (2.54) - (2.56) en la ecuación para la generación de entropía, ec. (2.50) se tiene que,

$$\dot{S}_g''' = \left( h_w (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \right) \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 G_i r_i \quad ; \quad (2.57)$$

y definiendo la generación de entropía por unidad de longitud como:

$$\dot{S}_g' = \int_A \dot{S}_g''' dA \quad , \quad (2.58)$$

donde el área de integración es la sección transversal del reactor y sobre la cual las propiedades se consideran uniformes; entonces la ec. (2.58) con ayuda de la ec. (2.57) se puede escribir como,

$$\dot{S}_g' = \left( h_w (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \right) \frac{A}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{A}{T} \sum_{i=1}^3 G_i r_i \quad . \quad (2.59)$$

El último término del lado derecho es la generación de entropía (ec. 2.59) debida a la reacción química que ocurre en el interior del reactor, que depende de la energía libre de Gibbs y de la rapidez de reacción de cada una de las especies, que en este caso son el metano, el hidrógeno y el carbono, esto es,

$$\sum_{i=1}^3 G_i r_i = G_M r_M + G_{H_2} r_{H_2} + G_c r_c \quad . \quad (2.60)$$

La rapidez de reacción de cada una de las componentes está relacionada entre sí por medio del principio de reacciones relativas, el cual establece la rapidez de reacción y el coeficiente virial de cada uno de los productos puede conocerse a partir de la velocidad con que se consume el reactivo (rapidez de reacción) así como de la cantidad del mismo (coeficiente virial) esto es, Fogler, [45]:

$$-\frac{r_{\text{reactivo } i}}{\nu_{\text{reactivo } i}} = \frac{r_{\text{producto } i}}{\nu_{\text{producto } i}} \quad , \quad (2.61)$$

donde  $\nu$  representa el coeficiente virial. Entonces para la mezcla reactiva, se tiene que,

$$-\frac{r_M}{\nu_M} = \frac{r_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{r_c}{\nu_c} \quad , \quad (2.62)$$

y a partir de esta relación se pueden conocer las rapidezces de reacción del hidrógeno y del carbono en función de la rapidez del metano. Recordando que la reacción ocurre en un solo paso según la ec. (2.19) entonces los coeficientes viriales son:  $\nu_M = 1$ ,  $\nu_{H_2} = 2$  y  $\nu_c = 1$ , Fogler [45]. Consecuentemente, la rapidez de reacción de los productos en términos de la rapidez de consumo de metano resultan en,

$$r_{H_2} = -2r_M \quad (2.63)$$

$$r_c = -r_M \quad (2.64)$$

de esta manera y sustituyendo los coeficientes anteriores en el término de generación de entropía debida a la reacción, ec. (2.60) se tiene entonces que,

$$\sum_{i=1}^3 G_i r_i = [G_M - 2G_{H_2} - G_c] r_M \quad . \quad (2.65)$$

Sin embargo, se debe recordar que en este caso el metano se está consumiendo para generar hidrógeno y carbono, en vez de producirse; entonces la velocidad de reacción debe estar multiplicada por  $-1$ , ec. (2.50). Por lo tanto, la generación de entropía debida a la reacción resulta:

$$\sum_{i=1}^3 G_i r_i = - [G_M - 2G_{H_2} - G_c] r_M \quad . \quad (2.66)$$

La energía libre de Gibbs  $G_i$ , puede ser expresada en términos de la entalpía y la entropía por medio de la siguiente expresión:

$$G_i = H_i - T S_i \quad , \quad (2.67)$$

reemplazando la expresión anterior en el término de generación debida a la reacción química ec. (2.65) se tiene que,

$$\sum_{i=1}^3 G_i r_i = - [(H_M - 2H_{H_2} - H_c) - T (S_M - 2S_{H_2} - S_c)] r_M \quad . \quad (2.68)$$

Por lo tanto, al sustituir esta última ecuación, ec. (2.68) en la generación de entropía ec. (2.59), resulta:

$$\begin{aligned} \dot{S}'_g = & \left[ h_w (T_w - T) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} (T_w^4 - T^4) \right] \frac{A}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \\ & + \frac{A}{T} [(H_M - 2H_{H_2} - H_c) - T (S_M - 2S_{H_2} - S_c)] r_M \quad . \end{aligned} \quad (2.69)$$

El factor entre paréntesis dependiente de las entalpías de las especies, dentro del segundo término del lado derecho puede ser escrito como función de la temperatura. Lo anterior puede hacerse al escribir la entalpía de cada una de las especies presentes en el interior del reactor como función de la entalpía de formación y del cambio en la entalpía sensible; que depende de la temperatura de la mezcla y de la temperatura de referencia a la cual ocurre la formación de

la especie. Proceso similar al expuesto en la derivación de la energía en el interior del reactor, ver ecs. (2.32) - (2.34) además de la ec. (2.76), esto es,

$$H_M - 2H_{H_2} - H_c = h_{fM}^0 - B_1(T - T_0) \quad . \quad (2.70)$$

Por otro lado, escribiendo la entropía de las especies presentes en el interior del reactor como función de la temperatura y de la presión se tiene que, Wark [46]:

$$S_i = S_i^0 + Cp_i \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left( n_i \frac{P_2}{P_1} \right) \quad , \quad (2.71)$$

donde  $S_i^0$  representa la entropía absoluta de la especie  $i$  evaluada a una temperatura y presión de referencia.  $n_i$  es la fracción molar de la especie  $i$  y se define como:

$$n_{ir} = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i |_{\text{reactivos}}} \quad (2.72)$$

y

$$n_{ip} = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i |_{\text{productos}}} \quad , \quad (2.73)$$

$n_{ir}$  indica la fracción molar de los reactivos, que en este caso corresponde sólo al metano, por lo tanto su valor es uno, esto es  $n_M = 1$ . Además,  $n_{ip}$  es la fracción molar de los productos donde el número total de moles de los productos es 3, dos aportados por el hidrógeno y uno por el carbono, entonces la fracción molar del hidrógeno es  $n_{H_2} = 2/3$  mientras que para el carbono  $n_C = 1/3$ . Por otro lado,  $P_2$  es la presión total de la mezcla a la salida del reactor y  $P_1$  es la presión a la entrada, debido a que se considero que la diferencia de presiones es pequeña se tiene entonces que,

$$\frac{P_2}{P_1} \approx 1 \quad , \quad (2.74)$$

entonces el tercer factor del lado derecho de la ec. (2.71) depende principalmente de la fracción molar de la especie. Por tanto, las entropías de las especies dentro del reactor pueden ser escritas como una función de la temperatura de la siguiente manera,

$$S_M - 2S_{H_2} - S_c = S_M^0 - 2S_{H_2}^0 - S_c^0 + R \ln(n_c n_{H_2}^2) - B_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad , \quad (2.75)$$

en la expresión anterior,  $B_1$  se define como,

$$B_1 = Cp_c - Cp_M + 2Cp_{H_2} \quad . \quad (2.76)$$

Finalmente, la rapidez de reacción del metano puede ser escrita como una función de la temperatura y de la conversión, tal como se presentó en el análisis de conservación de especies. Por lo tanto, la generación de entropía en el reactor puede ser escrita como una función de la conversión así como de la temperatura sustituyendo las ecs. (2.28), (2.44), (2.70), (2.75), en la generación de entropía, ec. (2.69), lo anterior conduce a la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \dot{S}'_g = & (T_w - T) \frac{h_w A}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} \left(1 + \frac{F_M^0}{F_c^0} X\right) \frac{(T_w^4 - T^4) A}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \\ & + \frac{AK_0}{T} \left(\frac{F_M^0}{v_g A}\right)^a \left[ \begin{array}{l} (h_{fM}^0 - B_1(T - T_0)) \\ -T \left(A_3 - B_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \end{array} \right] \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - X)^a \quad . \end{aligned} \quad (2.77)$$

La ecuación anterior (2.77) representa la generación de entropía en el interior del reactor. El primer factor del lado derecho representa contribuciones a la generación debida a las transferencias de calor por convección y radiación. El segundo término representa la generación debida a la reacción química. El nuevo parámetro introducido en la expresión anterior  $A_3$ , se define como:

$$A_3 = S_M^0 - 2S_{H_2}^0 - S_C^0 + R \ln(n_C n_{H_2}^2) \quad . \quad (2.78)$$

La generación de entropía en el interior del reactor , ec. (2.77), está sujeta a las siguientes condiciones inicial y de frontera:

$$\text{En } t = 0, \quad \forall z : S_g = 0 \quad \text{y} \quad \text{en } z = 0, \quad \forall t > 0 : S_g = 0 \quad .$$



## 2.4. Análisis adimensional

Con la finalidad de reducir el número de parámetros necesarios para modelar el comportamiento de la mezcla reactiva en el interior del reactor se propone adimensionalizar las ecuaciones de gobierno del mismo. Por lo anterior se definen las siguientes variables adimensionales.

$$\tau = \frac{t}{t_0} \quad , \quad \zeta = \frac{z}{L} \quad , \quad \theta = \frac{T}{T_w} \quad , \quad (2.79)$$

donde  $\tau$  representa el tiempo escrito en forma adimensional, mientras que  $t_0$  es un tiempo de referencia el cual será definido más adelante.  $\zeta$  representa la posición de la mezcla en el interior del reactor y  $\theta$  es la temperatura adimensional.

### 2.4.1. Adimensionalización del balance de energía

Sustituyendo las variables adimensionales en el balance de energía, ec. (2.35), se obtiene la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} & \frac{F_M^0 T_w}{v_g t_0} \left[ (1-X)C_{pM} + 2XC_{pH_2} + C_{pc} \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \\ & + \frac{F_M^0}{v_g t_0} \left( -h_{fM}^0 - C_{pM}(T_w \theta - T_0) + C_{pH_2}(T_w \theta - T_0) + C_{pc}(T_w \theta - T_0) \right) \frac{\partial X}{\partial \tau} \\ = & - \frac{F_M^0 T_w}{L} \left[ (1-X)C_{pM} + 2XC_{pH_2} + C_{pc} \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) \right] \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \\ & - \frac{F_M^0}{L} \left( -h_{fM}^0 - C_{pM}(T_w \theta - T_0) + C_{pH_2}(T_w \theta - T_0) + C_{pc}(T_w \theta - T_0) \right) \frac{\partial X}{\partial \zeta} \\ & + h_w T_w \pi d (1 - \theta) + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 M_{wc} a_c T_w^4}{v_g V_c \rho_c} \left( 1 + \frac{F_M^0}{F_c^0} X \right) [1 - \theta^4] \quad . \end{aligned} \quad (2.80)$$

El factor que acompaña al primer término del lado izquierdo, puede reescribirse de manera compacta como,

$$(1-X)C_{pM} + 2XC_{pH_2} + C_{pc} \left( \frac{F_c^0}{F_M^0} + X \right) = A_1 [1 + \beta_1 X] \quad , \quad (2.81)$$

donde  $A_1$ , y  $\beta_1$  se definen mediante las relaciones,

$$A_1 = Cp_M + Cp_c \frac{F_c^0}{F_M^0} \quad , \quad (2.82)$$

$$\beta_1 = \frac{B_1}{A_1} \quad , \quad (2.83)$$

El factor que involucra las entalpías de formación de las especies (segundo término del lado izquierdo y derecho) en la ec. (2.80), puede ser reescrito como una función de las variables adimensionales, ec. (2.79), de la siguiente manera,

$$-h_{fM}^0 - Cp_M (T_w \theta - T_0) + Cp_{H_2} (T_w \theta - T_0) + Cp_c (T_w \theta - T_0) = A_2 (\beta_2 \theta - 1) \quad (2.84)$$

donde los coeficientes  $A_2$  y  $\beta_2$  presentes en la expresión anterior se definen mediante las siguientes relaciones,

$$A_2 = h_{Mf}^0 + B_1 T_0 \quad , \quad (2.85)$$

y

$$\beta_2 = \frac{B_1 T_w}{h_{Mf}^0 + B_1 T_0} \quad . \quad (2.86)$$

Empleando los factores (2.81) y (2.84) en la ec. (2.80), se obtiene:

$$\begin{aligned} & \frac{F_M^0 T_w A_1}{L} \left( \frac{L}{v_g t_0} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \right) (1 + \beta_1 X) \\ = & \frac{F_M^0 A_2}{L} \left( \frac{L}{v_g t_0} \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} \right) (1 - \beta_2 \theta) + \pi d h_w T_w (1 - \theta) \\ & + \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 M_{wc} a_c T_w^4}{v_g V_c \rho_c} (1 + \alpha_0 X) [1 - \theta^4] \quad , \end{aligned} \quad (2.87)$$

donde el parámetro adimensional  $\alpha_0$  se define como,

$$\alpha_0 = \frac{F_M^0}{F_c^0} \quad . \quad (2.88)$$

Este parámetro representa la relación entre el flujo de metano a la entrada  $F_M^0$ , respecto al flujo de partículas de carbono agregado,  $F_c^0$ . Multiplicando el balance de energía por el factor  $\frac{L}{F_M^0 A_2}$  y reordenando, resulta la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \alpha_1 (1 + \beta_1 X) \left( \alpha_4 \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \right) \\ = & (1 - \beta_2 \theta) \left( \alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} \right) \\ & + \alpha_2 (1 - \theta) + \alpha_3 (1 + \alpha_0 X) [1 - \theta^4] \end{aligned} \quad (2.89)$$

esta expresión es el balance de energía escrita en forma adimensional. Los nuevos parámetros adimensionales introducidos son definidos más adelante. El término del lado izquierdo representa el cambio de energía debido a los cambios de temperatura en la mezcla. El primer término del lado derecho es el cambio de energía debido a la reacción del metano. El segundo del mismo lado es el cambio de energía debido a la transferencia de calor por convección entre la pared interna del reactor y la fase gaseosa de la mezcla, el último término es el cambio de energía debido a la transferencia de calor por radiación entre la pared interna del reactor y las partículas de carbono presentes en la mezcla; tanto las agregadas así como las generadas por la reacción. Los parámetros adimensionales presentes en la expresión anterior se definen de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{T_w A_1}{A_2} \quad , \\ \alpha_2 &= \frac{\pi d h_w T_w L}{F_M^0 A_2} \quad , \\ \alpha_3 &= \frac{\varepsilon_c \sigma L M_{wc} a_c T_w^4}{v_g V_c \rho_c A_2 \alpha_0} \quad , \\ \alpha_4 &= \frac{L}{v_g t_0} \quad . \end{aligned} \quad (2.90)$$

como se puede observar en el balance de energía escrito en forma adimensional, ec. 2.89, el término debido a la reacción es de orden unidad (primer término del lado derecho); esto es un indicativo de que los otros cambios de energía fueron comparados con el cambio de energía asociado a la reacción. Por lo tanto, el parámetro  $\alpha_1$  compara los cambios de energía asociados

la temperatura de la mezcla a los cambios de energía asociados a la reacción.  $\alpha_2$  compara los cambios de energía debidos a la transferencia de calor por convección a la energía de la reacción, mientras que  $\alpha_3$  compara los cambios de energía por radiación a los cambios por la reacción, finalmente  $\alpha_4$  relaciona el tiempo de residencia al tiempo de referencia. Es importante mencionar que en la definición de  $\alpha_2$  se considero un valor representativo del coeficiente convectivo  $h_w$  que refleje las condiciones típicas que se pueden presentar en el reactor durante la descomposición del metano, lo cual se explica con mayor detalle en el apéndice C. Además las condiciones iniciales y de frontera que tiene que satisfacer el balance de energía escritas en forma adimensional son:

$$\begin{aligned} \text{En } \tau = 0, \quad \forall \zeta : X = 0 \quad , \quad \text{en } \tau = 0, \quad \forall \zeta : \theta = \theta_0 \quad . \\ \text{En } \zeta = 0, \quad \forall \tau > 0 : X = 0 \quad , \quad \text{en } \zeta = 0, \quad \forall \tau > 0 : \theta = \theta_0 \quad . \end{aligned}$$

### 2.4.2. Conservación de metano en forma adimensional

Con la finalidad de presentar el balance de moles de metano de una forma más compacta, es decir con la menor cantidad de parámetros pero sin perder información física, se propone utilizar las variables adimensionales definidas anteriormente ec. (2.79), de tal forma que el balance de metano escrito en forma adimensional es:

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = \epsilon_1 \exp\left(\frac{-\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.91)$$

donde se tienen los nuevos parámetros adimensionales  $\epsilon_w$  y  $\epsilon_1$ .  $\epsilon_w$  representa la energía de activación adimensional, por otro lado  $\epsilon_1$  compara el tiempo de residencia al tiempo de la reacción. Estos parámetros son definidos de la siguiente manera,

$$\epsilon_w = \frac{E_a}{RT_w} \quad (2.92)$$

y

$$\epsilon_1 = \frac{LK_0}{v_g} \left(\frac{F_M^0}{v_g A}\right)^{a-1} \quad (2.93)$$

además el balance de metano en el reactor se puede reescribir como:

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = \mathfrak{D} \exp\left(\frac{\epsilon_w(\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad . \quad (2.94)$$

Esta ecuación representa la el balance de moles de metano escrito en forma adimensional; donde el parámetro  $\mathfrak{D}$  es:

$$\mathfrak{D} = \epsilon_1 \exp(-\epsilon_w) \quad , \quad (2.95)$$

y representa el número de Damköhler de la reacción. Este número adimensional compara la escala de tiempo debida al tiempo de residencia a la escala del tiempo requerido por la reacción, Williams [48]. Cuando el valor de dicho parámetro es mucho mayor a la unidad se asegura que tiene lugar la conversión de metano. El balance de metano escrito en forma adimensional, ec. (2.94), está sujeto a las siguientes condiciones inicial y de frontera,

$$\text{En } \tau = 0, \quad \forall \zeta : X = 0 \quad \text{y} \quad \text{en } \zeta = 0, \quad \forall \tau > 0 : X = 0 \quad .$$

Por otro lado, si no hay reacción química el estado del metano permanece inerte ó *congelado* y la ecuación resultante es una ecuación hiperbólica,

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = 0 \quad , \quad (2.96)$$

que al resolverse por medio del método de las líneas características, la solución es:

$$X = \tau - \frac{1}{\alpha_4} \zeta \quad , \quad (2.97)$$

y al aplicar las condiciones inicial  $\tau = 0$ , y de frontera en  $\zeta = 0$ , produce que,

$$X = 0 \quad , \quad (2.98)$$

lo que indica que al no haber rapidez de reacción no se produce la conversión de metano a hidrógeno y carbono.

### Conservación de hidrógeno adimensional

Utilizando las variables adimensionales definidas en la ec. (2.79), así como los parámetros definidos en las ecs. (2.92) y (2.93) en la ecuación de conservación de moles de hidrógeno ec. (2.49) y simplificando se llega a la siguiente expresión:

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = -\epsilon_1 \exp\left(\frac{-\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.99)$$

la cual puede ser reescrita en términos del número de Danköehler, ver ec. (2.95), de la siguiente manera,

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = -\mathfrak{D} \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.100)$$

### Conservación de carbono adimensional

Aplicando un análisis similar al presentado para expresar la conservación de hidrógeno en forma adimensional, al balance de moles de carbono se tiene que,

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = -\epsilon_1 \exp(-\epsilon_w) \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.101)$$

el cual también puede ser escrito como función del Danköehler, ec. (2.95), como,

$$\alpha_4 \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{\partial X}{\partial \zeta} = -\mathfrak{D} \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.102)$$

#### 2.4.3. Generación de entropía adimensional

Los dos primeros términos del lado derecho de la generación de entropía, ec. (2.77) representan la generación debida a las transferencias de calor que tienen lugar en el interior del reactor. El primer mecanismo es la convección entre la pared interna del reactor y la mezcla gaseosa que corre dentro de él, primer término del lado derecho. El segundo mecanismo es la transferencia de calor por radiación entre las pared interna del reactor y las partículas de carbono, segundo término. Utilizando la definición de la temperatura  $\theta$  y posición adimensional  $\zeta$ , expuestas anteriormente, ec. (2.79) y con ayuda de un valor representativo del coeficiente convectivo, ec.

(C.20); se propone ahora expresar la generación de entropía debida a la transferencia de calor por convección en términos de las variables adimensionales, con lo cual se obtiene,

$$\frac{Ah_w(T_w - T)}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{Ah_w(1 - \theta)}{L\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \quad . \quad (2.103)$$

El segundo término del lado derecho de la ec. (2.77) representa la generación de entropía debida a la transferencia de calor por radiación entre la pared interna del reactor y las partículas de carbono que lleva la mezcla reactiva. Empleando las variables adimensionales, ec. (2.79), así como la definición de  $\alpha_0$ , ec. (2.88), y expresando el flujo de carbono en términos de la conversión ec. (2.28), para escribir la producción de entropía debida a la transferencia de calor por radiación entre la pared del reactor y las partículas de carbono (tanto las agregadas, así como las generadas por la reacción) resulta que dicha generación se puede escribir de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} & \frac{\varepsilon_c \sigma F_c^0 a_c M_{wc}}{\pi d v_g V_c \rho_c} \left( 1 + \frac{F_M^0}{F_c^0} X \right) (T_w^4 - T^4) \frac{A}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \\ &= \frac{\varepsilon_c \sigma A M_{wc} a_c F_c^0 T_w^3}{\pi d L v_g V_c \rho_c} (1 + \alpha_0 X) \frac{(1 - \theta^4)}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \quad , \end{aligned} \quad (2.104)$$

aplicando las variables adimensionales, ec. (2.79), a la generación de entropía debida a la reacción, tercer término del lado derecho de la ec. (2.77), se obtiene que,

$$\begin{aligned} & \frac{AK_0}{T} \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \left[ \begin{array}{l} (h_{fM}^0 - B_1(T - T_0)) \\ -T(A_3 - B_1 \ln(\frac{T}{T_0})) \end{array} \right] \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - X)^a \\ &= \frac{AK_0}{T_w \theta} \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \left[ \begin{array}{l} (h_{fM}^0 + B_1 T_0(1 + \beta_w \theta)) \\ -T_w \theta (A_3 - B_1 \ln(\beta_w \theta)) \end{array} \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad . \end{aligned} \quad (2.105)$$

En la expresión anterior ec. (2.105)  $\beta_w$  es un parámetro adimensional y se define como:

$$\beta_w = \frac{T_w}{T_0} \quad . \quad (2.106)$$

Reordenando entonces el factor asociado a la entalpía de formación del metano presente en la ec. (2.105), se obtiene que:

$$\begin{aligned} & h_{fM}^0 - B_1 T_0 (1 + \beta_w \theta) - T_w \theta (A_3 - B_1 \ln(\beta_w \theta)) \\ = & h_{fM}^0 - B_1 T_0 - B_1 T_0 \beta_w \theta - T_w A_3 \theta + B_1 T_w \theta \ln(\beta_w) + B_1 T_w \theta \ln(\theta) \end{aligned} \quad (2.107)$$

y sustituyendo en la generación de entropía debida a la reacción, ec. (2.105), resulta la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} & \frac{AK_0}{T_w \theta} \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \left[ \begin{array}{c} (h_{fM}^0 + B_1 T_0 (1 - \beta_w \theta)) \\ -T_w \theta (A_3 - B_1 \ln(\beta_w \theta)) \end{array} \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \\ = & K_0 \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \left[ A_4 + \frac{A (h_{fM}^0 - B_1 T_0)}{T_w \theta} + AB_1 \ln(\theta) \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \end{aligned} \quad (2.108)$$

en la expresión anterior  $A_4$  se define como,

$$A_4 = AB_1 \ln \beta_w - \frac{AA_2 \beta_2}{T_w} - AA_3 \quad , \quad (2.109)$$

factorizando respecto a  $A_4$  y reordenando, se obtiene que,

$$\begin{aligned} & \frac{AK_0}{T_w \theta} \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \left[ \begin{array}{c} (h_{fM}^0 + B_1 T_0 (1 - \beta_w \theta)) \\ -T_w \theta (A_3 - B_1 \ln(\beta_w \theta)) \end{array} \right] \exp\left(-\frac{\epsilon_w}{\theta}\right) (1 - X)^a \\ = & A_4 K_0 \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \exp(-\epsilon_w) \left[ 1 + \frac{\gamma_a}{\theta} + \gamma_b \ln \theta \right] \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad ; \end{aligned} \quad (2.110)$$

donde los nuevos parámetros adimensionales definidos en la expresión anterior resultan ser:

$$\gamma_a = \frac{AA_2}{A_4 T_w} \quad , \quad (2.111)$$

y



$$\gamma_b = \frac{AB_1}{A_4} \quad . \quad (2.112)$$

Por otro lado, definiendo la rapidez de producción de entropía adimensional  $\dot{\Phi}$  como:

$$\dot{\Phi} = \frac{\dot{S}_g}{\dot{S}_0} \quad , \quad (2.113)$$

donde  $\dot{S}_0$  es una generación de entropía de referencia, que se define más adelante. De esta manera, la producción de entropía por unidad de longitud escrita en variables adimensionales sería,

$$\dot{S}'_g = \frac{\dot{S}_0}{L} \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial \zeta} \quad . \quad (2.114)$$

Empleando ahora las ecuaciones (2.103), (2.104), (2.110), (2.114) en la generación de entropía por unidad de longitud, ec. (2.69) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{\Phi}}{\partial \zeta} = & \gamma_1 \frac{1 - \theta}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} + \gamma_2 (1 + \alpha_0 X) \frac{1 - \theta^4}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} \\ & + \left[ 1 + \frac{\gamma_a}{\theta} + \gamma_b \ln \theta \right] \exp \left( \frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta} \right) (1 - X)^a \quad . \end{aligned} \quad (2.115)$$

La expresión anterior (2.115) representa la generación de entropía escrita en forma adimensional. El primer término del lado derecho representa la contribución de entropía debida a la transferencia de calor por convección entre la pared del reactor y la fase gaseosa de la mezcla. El segundo término representa la transferencia de calor por radiación entre la pared interna del reactor y las partículas de carbono presentes en la mezcla reactiva, tanto las agregadas así como las generadas por la reacción. El último término representa la generación de entropía debida la reacción química.

En la derivación de dicha ecuación (2.115), se definió la generación de entropía de referencia como:

$$\dot{S}_o = LA_4 K_0 \left( \frac{F_M^0}{v_g A} \right)^a \exp(-\epsilon_w) \quad ; \quad (2.116)$$

la generación de entropía de referencia corresponde a la producción de entropía debida a la reacción, porque de la reacción química depende la generación de hidrógeno y carbono. De tal suerte que la generación de entropía debida a la reacción es de orden unidad; tercer término de la ec. (2.115). Complementariamente, los nuevos parámetros adimensionales introducidos en la misma expresión se definen como:

$$\gamma_1 = \frac{Ah_w}{\dot{S}_0} \quad , \quad (2.117)$$

y

$$\gamma_2 = \frac{\varepsilon_c \sigma M_{wc} a_c A F_c^0 T_w^3}{\pi d v_g V_c \rho_c \dot{S}_0} \quad . \quad (2.118)$$

Es importante notar que el orden de magnitud de las transferencias de calor están dados por  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ; para la convección por  $\gamma_1$  y la radiación por  $\gamma_2$ . Estos parámetros adimensionales ( $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ) comparan las contribuciones de entropía por convección y radiación a la producción de entropía debida a la reacción, respectivamente.

de tal forma, que la generación de entropía escrita en forma adimensional se encuentra sujeta a las siguientes condiciones inicial y de frontera,

$$\text{En } \tau = 0, \quad \forall \zeta : \Phi = 0 \quad \text{y} \quad \text{en } \zeta = 0, \quad \forall \tau > 0 : \Phi = 0 \quad .$$

## 2.5. Análisis de orden de magnitud

Con el objetivo de estimar el orden de magnitud de los distintos parámetros adimensionales definidos hasta el momento es importante estimar el valor de los parámetros físicos de los cuales dependen. Por ello, como primer paso se propone estimar el valor de estos últimos tomando como referencia información reportada en la literatura especializada. Posteriormente, se aplica propiamente el análisis de orden de magnitud a las ecuaciones de gobierno del reactor, con la finalidad de identificar los fenómenos físicos y químicos de mayor relevancia.

### 2.5.1. Dimensiones y propiedades

Para evaluar los distintos parámetros empleados es importante tener una noción de las condiciones de trabajo del reactor, como por ejemplo la velocidad de la mezcla o las temperaturas de operación; para ello se tomarán en cuenta principalmente los datos reportados por Dahl y otros [25] y Abanades y Flamant [27], y Hirsch y Steinfeld [21], debido a que estudian reactores solares desde un enfoque similar al presentado en este estudio.

#### Condiciones de operación

En esta sección se da una descripción de las dimensiones consideradas para el análisis del reactor así como de los flujos. Las dimensiones recabadas para evaluar las características del reactor así como sus condiciones de operación, se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Dimensiones y condiciones de operación del reactor solar.

Parámetro	Magnitud	Unidades
$d$	0,01	$m$
$L$	0,1	$m$
$F_M^0$	0,00148684	$mol/s$
$F_c^0$	0,00263158	$mol/s$
$v_g$	0,461631	$m/s$

El flujo de metano y partículas de carbono fueron adaptados para un reactor con las dimensiones escritas en la Tabla I con ayuda del número de Reynolds  $Re = \frac{dM_w F_M^0}{A\mu_M}$ , a partir de los datos reportados por Dahl y otros [25], de la siguiente manera,

$$F_M^0 = 0,2 * \frac{F_M^0 d}{A} \Big|_{Dahl} * \frac{A}{d} \Big|_{Tabla I} , \quad (2.119)$$

y

$$F_c^0 = 0,2 * \frac{F_c^0 d}{A} \Big|_{Dahl} * \frac{A}{d} \Big|_{Tabla I} , \quad (2.120)$$

donde la longitud del reactor utilizado por Dahl y colaboradores tiene una longitud de 91 cm y un diámetro de 7.9 cm. Los flujos de metano así como de carbono fueron reducidos a un

20% con la finalidad de asegurar la conversión de metano a hidrógeno y carbono en el interior del reactor. El flujo de metano así como el flujo de partículas de carbono reportados por Dahl y colaboradores son los siguientes:

$$F_M^0|_{Dahl} = 0,0565; \quad F_C^0|_{Dahl} = 0,1 \quad [mol/seg].$$

el flujo de metano representa el valor medio del intervalo reportado originalmente por los autores que va de 0.019 a 0.094 *mol/seg*.

### Propiedades termodinámicas

Para estimar los valores de propiedades como el calor específico, la conductividad, o el número de Prandtl, es necesario conocer las temperaturas en las que ocurre la disociación del metano. Dahl y otros [24] mencionan que termodinámicamente el metano se vuelve inestable desde los 600K, y se requieren temperaturas alrededor de los 1500K para lograr conversiones casi completas. Hirsch y Steinfeld [21] presentan la composición de equilibrio del metano, hidrógeno y carbono, como función de la temperatura, estimado mediante un paquete comercial. La mayor parte de la descomposición ocurre entre los 500 y los 1500K. Rodat et al. [12], reportan temperaturas entre 1500 y 2300K. Si bien estos estudios presentan distintas temperaturas de descomposición del metano, estos datos permiten pensar en que una temperatura media a la que se puede encontrar la mezcla cuando se presenta la reacción es alrededor de los 1000K.

Abanades [27] y Flamant [29], para complementar su información experimental, desarrollaron estudios numéricos bidimensionales que les permitiera conocer los campos de temperatura y conversión que ocurren en el interior del reactor. En dichos estudios se puede apreciar que una temperatura media a la que se puede encontrar la mezcla reactiva es alrededor de los 1000K. Abanades [27] hace hincapié en que la mayor parte de la conversión ocurre en las regiones del reactor, donde las temperaturas del flujo y de la pared son muy similares.

Considerando una temperatura característica de película de 1000K, entonces los valores de las distintas propiedades termodinámicas evaluadas a dicha temperatura son mostradas en la Tabla II cuyos datos fueron estimados apartir de la información reportada por Stull [49]; además la entalpía de formación del metano así como las entropías de referencia fueron obtenidos de

los datos reportados por Wark [46] y Cengel [50].

Tabla II. Propiedades termodinámicas evaluadas a 1000K.

Parámetro	Magnitud	Unidades	Parámetro	Magnitud	Unidades
$Cp_M$	71,831760	$\frac{KJ}{KmolK}$	$M_{wM}$	0,016	$\frac{Kg}{mol}$
$Cp_{H_2}$	30,218734	$\frac{KJ}{KmolK}$	$M_{wH_2}$	0,002	$\frac{Kg}{mol}$
$Cp_c$	21,553714	$\frac{KJ}{KmolK}$	$M_{wc}$	0,012	$\frac{Kg}{mol}$
$K_M$	0,1675857	$\frac{W}{mK}$	$h_{fM}^0$	74850	$\frac{KJ}{Kmol}$
$K_{H_2}$	0,4279438	$\frac{W}{mK}$	$S_M^0$	186,2351	$\frac{KJ}{KmolK}$
$\mu_M$	$2,7639 \times 10^{-5}$	$\frac{Kg}{mseg}$	$S_{H_2}^0$	130,6367	$\frac{KJ}{KmolK}$
$\mu_{H_2}$	$2,0592 \times 10^{-5}$	$\frac{Kg}{mseg}$	$S_c^0$	5,6888	$\frac{KJ}{KmolK}$
$Pr_M$	0,7424366	—	$T_0$	298	$K$
$Pr_{H_2}$	0,7278934	—	$\rho_c$	2270	$\frac{Kg}{m^3}$

## Reacción y Radiación

Los parámetros utilizados para describir la cinética de la reacción de descomposición de metano a hidrógeno y carbono, fueron tomados del estudio desarrollado por Abanades et al. [29]. Mientras que los parámetros empleados en la transferencia de calor por radiación fueron tomados del trabajo elaborado por Dahl y colaboradores, [25]. Estos datos son mostrados en la Tabla III,

Tabla III. Datos empleados en la reacción y la radiación

Parámetro	Magnitud	Unidades	Parámetro	Magnitud	Unidades
$a$	1	—	$\varepsilon_c$	1	
$E_a$	250	$\frac{KJ}{mol}$	$\sigma$	$5,67 \times 10^{-8}$	$\frac{W}{m^2K^4}$
$K_0$	$8 \times 10^{10}$	$seg^{-1}$	$a_c$	$3,1 \times 10^{-8}$	$m^2$
$R$	8,314	$\frac{J}{molK}$	$V_c$	$5,2 \times 10^{-13}$	$m^3$

## 2.6. Análisis de orden de magnitud del modelo del reactor

En esta sección se identificará el orden de magnitud de los distintos parámetros adimensionales con el objetivo de identificar los efectos físicos y químicos de mayor relevancia en la generación de entropía en el reactor solar.

En virtud del proceso de adimensionalización sobre las ecuaciones de gobierno y la generación de entropía, ecs. (2.89), (2.94) y (2.115), a continuación se analizará el orden de magnitud de los distintos términos que intervienen en las ecuaciones; lo anterior, con la finalidad de identificar los fenómenos físicos de mayor relevancia que ocurren en el interior del reactor. El procedimiento anterior tiene la ventaja de retener los términos más dominantes de las ecuaciones de gobierno.

De esta manera se puede analizar, como primer paso el orden de magnitud de los distintos términos que intervienen en el balance de energía adimensional dado por la ec. (2.89).

Es importante recordar que en dicha ecuación, el término del lado izquierdo representa el cambio total de la temperatura en el reactor, mientras que el primer término del lado derecho representa la conversión total de metano dentro del reactor, los siguientes dos términos representan la transferencia de calor por convección y por radiación respectivamente.

Teniendo presente que la disociación del metano tiene lugar debido al incremento de temperatura y que de los dos mecanismos de transferencia de calor el principal es la radiación debido a que el diseño del reactor depende fuertemente del receptor de la energía solar el cual debe tener la capacidad de absorber y emitir de manera eficiente la irradiación solar que recibe, Hirsch y Steinfeld [21]. Por lo tanto, la conversión del metano depende fuertemente de la capacidad del reactor de emitir la radiación solar que recibe la mezcla reactiva formada por el metano, hidrógeno y partículas de carbono. Entonces la conversión de metano tiene lugar cuando la transferencia de calor por radiación tiene la misma magnitud que la energía requerida por la reacción química. Lo anterior se traduce desde el punto de vista del balance de energía del reactor, ec. (2.89), en que el orden de magnitud de la conversión de metano a hidrógeno y carbono, primer término del lado derecho, debe ser igual a la magnitud de la transferencia de calor por radiación, último término del mismo lado. Entonces al comparar los ordenes de magnitud de ambos términos, se puede obtener un valor representativo de la magnitud de la temperatura en la pared del reactor, lo que resulta en,

$$T_w \sim \left( \frac{v_g V_c \rho_c A_2 \alpha_0}{\varepsilon_c \sigma M_{wc} a_c L} \right)^{1/4} = 1836 \text{ [K]} \quad (2.121)$$

La temperatura de la pared es la fuente de energía del flujo reactivo, por lo tanto es la máxima temperatura que puede lograr la mezcla. Empleando los valores de los parámetros físicos presentados en la sección anterior, junto con el valor característico de la temperatura de

pared, ec. (2.121), se puede calcular el orden de magnitud de los parámetros adimensionales empleados en el balance de energía y que a continuación se presentan:

$$\alpha_0 = 0,5650 \quad , \quad \alpha_1 = 2,593081 \quad , \quad \alpha_2 = 1,848874 \quad , \quad \alpha_3 = 1,0$$

$$\alpha_4 = 3,01731 \times 10^{-5} \quad , \quad \beta_1 = 0,092375 \quad , \quad \beta_2 = 0,239536$$

En estos parámetros, se puede observar que el valor de  $\alpha_0$  es ligeramente menor a la unidad, lo que indica que el flujo molar de partículas de carbono agregadas es casi dos veces el flujo de metano introducido al reactor. La magnitud de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  indica que la energía asociada a los cambios de temperatura de la mezcla y la energía asociada a la convección son mayores a la energía requerida por la reacción, respectivamente. La magnitud de  $\alpha_3$  es la unidad indicando que la energía asociada a la reacción está ligada directamente a la energía entregada al reactor por radiación, por la pared interna del reactor.

Se puede notar que  $\beta_1$  es un factor que regula la importancia de la conversión en los cambios totales de temperatura, mientras que  $\beta_2$  regula la influencia de la temperatura en la conversión, ver ec. (2.89). Ambos valores son relativamente cercanos a cero lo que podría permitir, en una primera aproximación, despreciar al menos uno de los términos de las ecuaciones gobernantes, sin una pérdida importante de información física; simplificando así los factores que convierten las variaciones de las variables en términos cruzados, esto es,

$$(1 + \beta_1 X) \approx 1 \quad , \quad (2.122)$$

y

$$(1 - \beta_2 \theta) \approx 1 \quad . \quad (2.123)$$

En contraste, es de mayor relevancia el hecho de que el valor de  $\alpha_4$  sea muy pequeño comparado con la unidad. Esto indica que los cambios con respecto al tiempo de la temperatura y de la conversión son muy pequeños comparados con los cambios con respecto a la posición; lo que permite hacer la consideración de que el reactor se comporta de manera cuasi-estacionaria. En el problema se pueden identificar tres escalas de tiempo: la primera está en relación al tiempo de referencia del reactor, que es el tiempo de operación en el que se puede considerar que la temperatura de la pared puede permanecer a una temperatura uniforme, que puede ser

del orden de una hora. La segunda escala de tiempo corresponde al tiempo de residencia el cual está determinado por la velocidad de la mezcla y de la longitud del reactor, los valores son del orden de segundos. Por último, se encuentra la escala que corresponde al tiempo requerido por la reacción, que depende del factor de frecuencia de la reacción  $K_0$ , cuyos valores típicos se encuentran en el orden de  $10^{-8} - 10^{-11} \text{ seg}^{-1}$ . El hecho de que el valor de  $\alpha_4$  sea tan pequeño obedece a que se compara la escala de tiempo dada por el tiempo de residencia de la mezcla en el interior del reactor a la escala de tiempo dada por el tiempo de operación. Por lo tanto, se pueden eliminar los cambios con respecto al tiempo de la temperatura y la conversión y con ello el balance de energía adimensional se puede simplificar a la siguiente expresión,

$$\begin{aligned} \alpha_1 (1 + \beta_1 X) \frac{d\theta}{d\zeta} &= (1 - \beta_2 \theta) \frac{dX}{d\zeta} \\ + \alpha_2 (1 - \theta) + \alpha_3 (1 + \alpha_0 X) [1 - \theta^4] & \quad . \end{aligned} \quad (2.124)$$

Esta última ecuación cuasi-estacionaria representa entonces el balance de energía escrito en forma adimensional. La ec. (2.124) indica que los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el interior del reactor pueden ser descritos con suficientemente exactitud sólo con las variaciones con respecto a la posición  $\zeta$ , de las variables del sistema (conversión  $X$  y temperatura  $\theta$ ) descartando así las variaciones con respecto al tiempo.

Por otro lado, los valores representativos de los parámetros adimensionales que intervienen en el balance de conservación de metano escrito de forma adimensional, ec. (2.101) son:

$$\epsilon_w = 16,376283 \quad ; \quad \epsilon_1 = 1,732986 \times 10^{10}$$

estos valores por si mismos no permiten lograr una simplificación en el balance de masa; sin embargo, del análisis del balance de energía se identifica nuevamente a  $\alpha_4$ . Lo anterior permite desprestigiar también en esta expresión, los cambios respecto al tiempo conduciendo a la siguiente ecuación,

$$\frac{dX}{d\zeta} = \mathbb{D} \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad ; \quad (2.125)$$



Por último, para el caso de la generación de entropía ec. (2.115), a continuación se presentan los valores representativos de los parámetros adimensionales que aparecen en dicha expresión. Estos valores fueron calculados a partir de la información proporcionada en la sección dedicada a los parámetros físicos. Con ello, se tiene entonces,

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= 1,395833 \times 10^{-5} \quad , \quad \gamma_2 = 7,549639 \times 10^{-6} \quad , \quad \dot{S}_o = 208,8219 \text{ W/K} \quad , \\ \gamma_b &= 0,096833 \quad , \quad \gamma_a = 0,404252 \quad .\end{aligned}$$

Se puede observar que el orden de magnitud de la entropía de referencia es  $\dot{S}_o = 208,8219 \text{ W/K}$ .

En una primera mirada a los parámetros adimensionales presentes en la generación de entropía resalta el hecho de que las contribuciones a la generación debidas a la convección  $\gamma_1$ , y la radiación  $\gamma_2$ , son muy pequeñas, comparadas con la contribución debida a la reacción que por cierto es de orden unidad, ver ec. (2.115). La conclusión anterior fue previamente observada por De Groot y Mazur [51], quienes indican que las reacciones químicas son una importante fuente de irreversibilidad incluso sobre otros efectos claramente disipativos como son los mecanismos de transferencia de calor. Por lo tanto, en una primera aproximación las contribuciones a la generación de entropía debidas a las transferencias de calor por convección y radiación, de orden  $\sim 10^{-5}$ , pueden ser despreciadas comparadas con la irreversibilidad que representa la reacción química, de orden unidad, de esta manera la ec. (2.115) se transforma en:

$$\frac{d\dot{\Phi}}{d\zeta} = \left[ 1 + \frac{\gamma_a}{\theta} + \gamma_b \ln \theta \right] \exp \left( \frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta} \right) (1 - X)^a \quad . \quad (2.126)$$

La expresión anterior representa la generación de entropía simplificada en el reactor escrita en términos de las variables y parámetros adimensionales.

## 2.7. Perfiles de Temperatura y Conversión

En esta sección se presenta una simulación numérica de las ecuaciones de gobierno con la finalidad de observar el comportamiento de las principales variables del reactor solar como son la temperatura, la conversión y la generación de entropía.

Por lo anterior, se propone resolver el sistema de ecuaciones adimensionales simplificado que modelan el sistema, ecs. (2.124), (2.125) y (2.126). A continuación se presenta el modelo cuasi-estacionario del reactor a manera de resumen, junto con las condiciones de frontera requeridas.

*Balance de energía*

$$\begin{aligned} \alpha_1 (1 + \beta_1 X) \frac{d\theta}{d\zeta} &= (1 - \beta_2 \theta) \frac{dX}{d\zeta} \\ + \alpha_2 (1 - \theta) + \alpha_3 (1 + \alpha_0 X) [1 - \theta^4] & . \end{aligned} \quad (2.127)$$

con las siguientes condiciones de frontera,

$$\text{En } \zeta = 0, \forall \tau > 0 : X = 0 \quad , \quad (2.128)$$

$$\text{En } \zeta = 0, \forall \tau > 0 : \theta = \theta_0 \quad . \quad (2.129)$$

*Conservación de especies: Metano*

$$\frac{dX}{d\zeta} = \mathfrak{D} \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.130)$$

donde la condición de frontera para la conversión  $X$  es,

$$\text{En } \zeta = 0, \forall \tau > 0 : X = 0 \quad , \quad (2.131)$$

*Generación de entropía*

$$\frac{d\dot{\Phi}}{d\zeta} = \left[1 + \frac{\gamma_a}{\theta} + \gamma_b \ln \theta\right] \exp\left(\frac{\epsilon_w (\theta - 1)}{\theta}\right) (1 - X)^a \quad , \quad (2.132)$$

la condición de frontera en la generación de entropía es:

$$\text{En } \zeta = 0, \forall \tau > 0 : \dot{\Phi} = 0, \quad .$$

resolviendo el sistema anterior de ecuaciones (2.127)-(2.132) con ayuda de la técnica numéri-

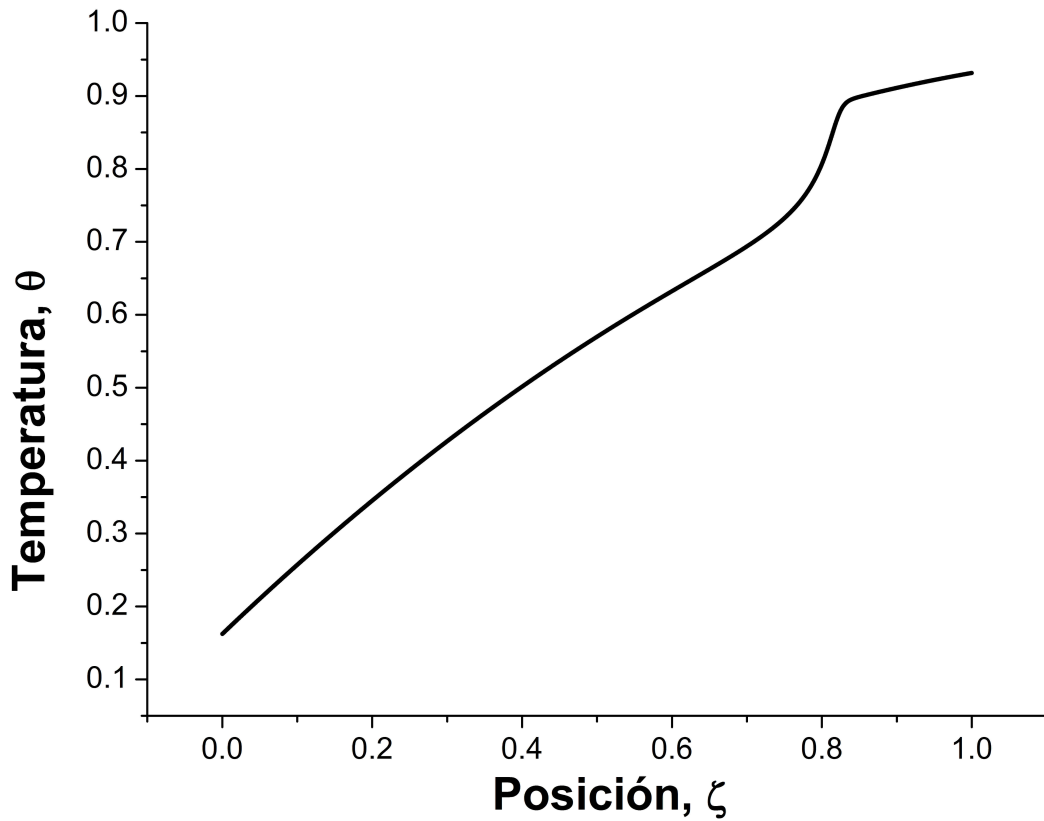


Figura 2-2: Temperatura  $\theta$  – posición  $\zeta$ , adimensionales.

ca Runge-Kutta de cuarto orden. La solución del sistema presentado da como resultado el perfil de temperatura, conversión y generación de entropía como función de la posición, empleando para ello los valores de los parámetros adimensionales presentados en la sección de análisis de orden de magnitud.

### ***Temperatura adimensional***

La Fig. 2-2 muestra el comportamiento de la temperatura adimensional a lo largo del reactor. La curva muestra como la temperatura se incrementa como consecuencia de los mecanismos de transferencia de calor (convección y radiación). El pequeño salto en la parte final de la curva es el resultado de los fuertes cambios producidos por la reacción endotérmica.

Este comportamiento creciente de la temperatura como función de la posición concuerda

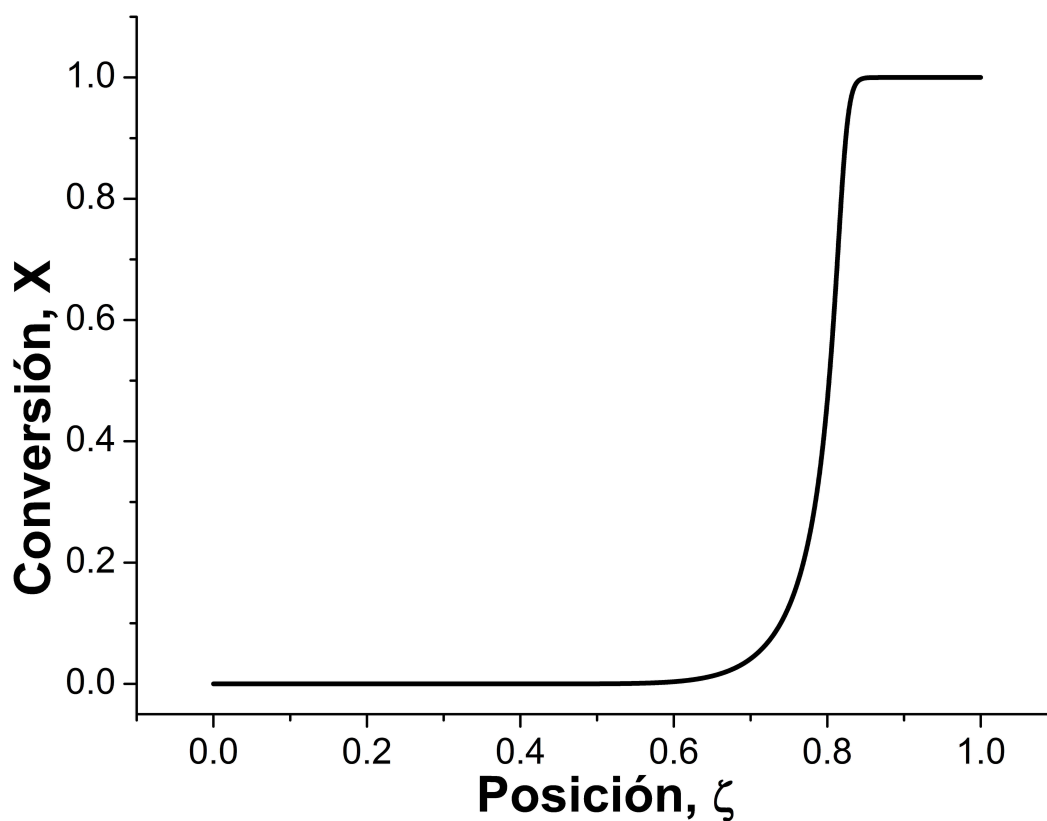


Figura 2-3: Conversión  $X$  - posición adimensional  $\zeta$ .

bien con lo expuesto previamente por Dahl y colaboradores [25], quienes explican que la mayor parte del calentamiento (de 300 a 1000K, aproximadamente) de la mezcla reactiva ocurre en los primeros diez centímetros de su reactor que tiene una longitud total de 91 cm. En este caso el reactor propuesto tiene una longitud total de 10 cm, en el que tanto partículas de carbono como la fase gaseosa de la mezcla se encuentran a la misma temperatura, lo que conduce a temperaturas de salida ligeramente superiores a lo reportado por Dahl y otros, dentro de la longitud considerada para el presente análisis.

### *Conversión*

En la Fig. 2-3 resalta el hecho de que la reacción tiene lugar en una pequeña fracción del reactor cercana al final de éste. Esto indica que el metano se descompone en hidrógeno y

carbono hasta que se encuentra en las condiciones adecuadas para que suceda la reacción, entre estas condiciones está indudablemente la temperatura. Una vez alcanzadas las condiciones de reacción, la mayor parte sucede de manera súbita en el intervalo comprendido en  $0,7 < \zeta < 0,9$ .

Previo a esta región reactiva se observa que el gas es prácticamente inerte, lo que permite pensar en que el metano no reacciona hasta que no alcanza una temperatura lo suficientemente alta como para iniciar la disociación del metano; especialmente cuando se observa en la Fig. 2-2 que el salto en la temperatura tiene lugar en la misma zona en la que ocurre la reacción. Una vez que el gas tiene las condiciones de reacción; esta consume prácticamente todo el metano, alcanzando así la máxima conversión posible a hidrógeno y carbono esto es,  $X = 1$ .

Este resultado tiene un comportamiento similar al expuesto en estudios previos como los desarrollados por Dahl y colaboradores [25] ó Abanades y Flamant [27]; en este último trabajo los autores análizan la conversión de metano para una temperatura de pared de 1644K para distintas velocidades de flujo de metano. La Fig. 2-3, tiene un comportamiento muy similar a la condición de menor flujo del estudio desarrollado por Dahl:  $F_M = 0,019 \text{ mol/s}$ . Lo que indica que la temperatura de pared,  $T_w = 1836K$ , considerada en el análisis de orden de magnitud está ligeramente elevada para la cantidad de metano de entrada empleada:  $F_M \approx 0,0015 \text{ mol/s}$ , ver Tabla I, lo que da como resultado que todo el gas introducido sea consumido por la reacción, a diferencia de la conversión final alcanzada por el estudio mencionado la cual fue de  $X \sim 0,95$ .

Sin embargo, no hay que olvidar que la longitud del reactor considerado por Dahl y Weimer entre otros [25], es prácticamente un orden de magnitud superior al considerado en este estudio; lo que se traduce en un incremento significativo del área disponible para transferir energía; teniendo un impacto directo en la cantidad de metano que puede ser procesado por un reactor y otro.

### *Conversión – temperatura*

En la Fig. 2-4 se observa claramente como la temperatura juega un papel determinante en la disociación del metano en hidrógeno y carbono. La curva ilustra como el metano no reacciona hasta que alcanza una temperatura lo suficientemente alta como para iniciar la reacción. La reacción tiene lugar prácticamente en el intervalo  $0,6 \lesssim \theta \lesssim 0,9$ ; este rango de temperaturas adimensionales corresponde a temperaturas del orden de  $1101 \lesssim T \lesssim 1652 \text{ K}$ , ver ec. (2.79), con

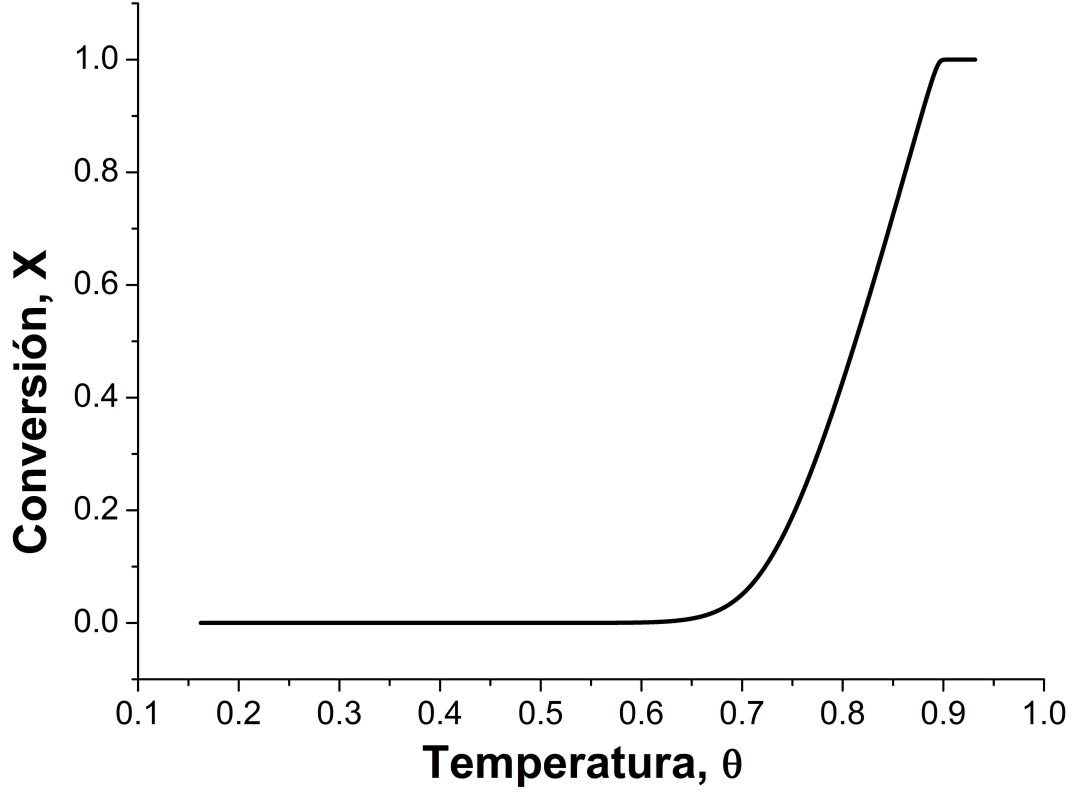


Figura 2-4: Conversión  $X$  - temperatura  $\theta$ , adimensionales.

$T_w = 1836K$ . El orden de magnitud de estas temperaturas coincide bien con las temperaturas de reacción reportadas por la literatura especializada [21], [25], [27].

El comportamiento de la conversión como función de la temperatura coincide muy bien con lo expuesto en el estudio desarrollado por Hirsch y Steinfeld [21], quienes también contemplan el empleo de un flujo de partículas de carbono para mejorar la transferencia de calor hacia la mezcla reactiva.

### *Generación de entropía*

La Fig. 2-5 muestra el comportamiento de la generación de entropía a lo largo del reactor. Como se puede observar la generación responde directamente a la disociación del metano Fig. 2-3. Como se mencionó en la sección anterior, este es un resultado esperado debido a que la

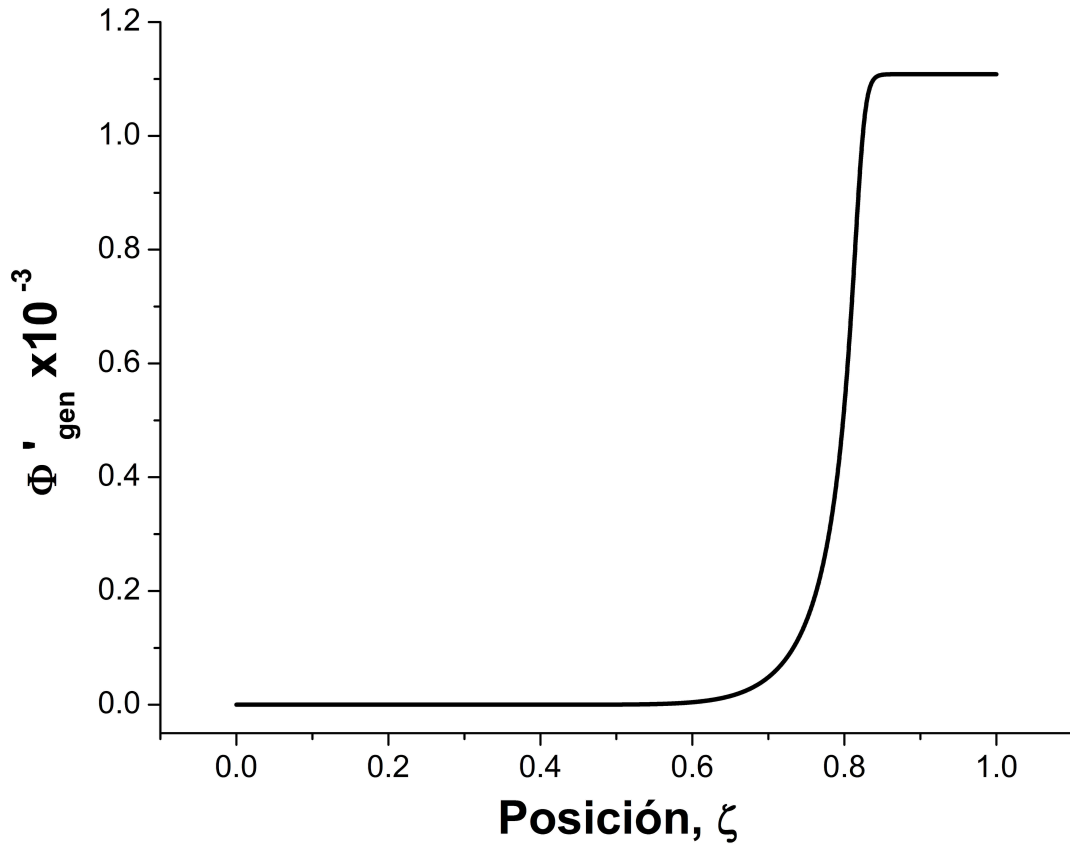


Figura 2-5: Generación de entropía  $\dot{\Phi}$ , posición  $\zeta$ .

reacción química representa la mayor fuente de irreversibilidad en el sistema.

En esta simulación se puede apreciar que la generación de entropía aumenta conforme reacciona el metano. Durante la etapa de calentamiento del gas, este prácticamente no genera entropía; sin embargo, conforme tiene lugar la reacción la producción de entropía crece de una manera importante, teniendo lugar en una delgada región del reactor; la misma región en la que tiene lugar la reacción, ver Fig 2-3. La máxima generación de entropía se alcanza una vez que todo el metano se ha consumido para formar hidrógeno y carbono. El máximo valor alcanzado por la generación de entropía en la simulación fue:  $\dot{\Phi} = 0,00111$ .

## Capítulo 3

# Optimización del reactor solar

La finalidad del presente trabajo es minimizar la producción de entropía que tiene lugar en el interior de un reactor solar empleado para producir hidrógeno y carbono a partir de la descomposición térmica del metano. En este sentido, es necesario reconocer cual es la función a minimizar; es decir, la función objetivo del presente problema de optimización, junto con las condiciones o restricciones que tiene que cumplir dicha función. Así como identificar la técnica de optimización más adecuada para resolver el presente problema, no lineal, multi-paramétrico.

### 3.1. Función objetivo

Hasta el momento se ha derivado un modelo físico adimensional simplificado capaz de describir el comportamiento físico y químico de las principales variables de interés como son la temperatura, la conversión y desde luego la generación de entropía, ecs. (2.127) - (2.132). La última ecuación ec. (2.132) permite medir la irreversibilidad de manera local en el interior del reactor. Sin embargo, lo que se desea reducir es la producción de entropía total debido a la reacción en el interior del reactor solar; es decir, la entropía generada por el proceso de conversión desde la entrada del metano hasta la salida de los productos del mismo, lo que indica que el proceso de producción de entropía total viene dado por la siguiente función,

$$\dot{\Phi} = \int_0^1 \frac{d\dot{\Phi}}{d\zeta} \partial\zeta \quad . \quad (3.1)$$



Es importante tener presente que la expresión anterior depende de las variables del sistema como son la temperatura y la conversión, que son descritas por los principios de conservación de energía y especies. Por otro lado, se impuso una restricción adicional para obtener una mínima conversión de metano del 70 %, esto es,  $X \geq 0,7$ , Spath y Amos [52]. Cuando la restricción no se satisfase, entonces a la generación de entropía total, de la solución encontrada, se le asigna un valor de  $\dot{\Phi} = 1$ , que representa una generación de entropía alta de acuerdo a la máxima entropía alcanzada en la Fig. 2-5, que es de  $\dot{\Phi} = 0,00111$ .

Por lo tanto, el proceso de optimización conduce a encontrar los valores de los parámetros adimensionales más apropiados tal que la generación de entropía sea reducida al mínimo.

### 3.1.1. Métodos de minimización de entropía

La optimización del presente problema puede realizarse desde diferentes enfoques. Entre ellos se encuentran las técnicas tradicionales que consisten básicamente en la búsqueda del punto óptimo por medio del estudio de los cambios en la pendiente de la función objetivo; esto es emplear la primera y/o la segunda derivada de dicha función. Esta técnica se encuentra explicada de manera apropiada en la teoría de control y optimización, Rao [53], la cual consiste principalmente, de manera breve, en deducir y resolver una función llamada “*hamiltoniana*”. Es importante resaltar que la complejidad de resolver la hamiltoniana de cualquier problema de optimización, aumenta de acuerdo al número de parámetros a optimizar, además no hay que perder de vista que dicha función al depender de las derivadas de la función objetivo, implícitamente se requiere que la función sea continua y derivable.

Johannessen [34] y Kjelstrup [35] presentan un par de estudios en los que reducen la generación de entropía en reactores químicos empleando la teoría antes mencionada; sin embargo, durante el proceso de optimización proponen distintas consideraciones respecto al comportamiento de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el interior del reactor de tal forma, que las derivadas del hamiltoniano resultante es uniforme a lo largo de la coordenada longitudinal, [34]. Posteriormente, aplican el teorema de equipartición de fuerzas el cual contempla que los efectos que producen las irreversibilidades del sistema tienen un comportamiento uniforme a lo largo del reactor. Esta última consideración conduce a evaluar si es lo más adecuado ó posible aplicar este tipo de técnicas para resolver el problema de minimización

de entropía en el reactor solar presentado en este trabajo, en virtud de que la conversión de metano a hidrógeno y carbono ocurre de manera súbita en una estrecha región del reactor, ver Figs. 2-2, 2-3.

Por otro lado, los métodos heurísticos, dentro de los cuales se encuentran las técnicas computacionales evolutivas, pueden ser aplicados a una gran variedad de problemas. En general, los métodos no garantizan encontrar la solución óptima del problema; sin embargo, lo que sí pueden lograr es encontrar una muy buena solución, la cual puede ser muy cercana e incluso igual a la solución óptima, sabiendo por otros métodos que es la óptima; sin necesidad de un gran esfuerzo de computo y/o matemático como el requerido por las técnicas tradicionales. Algunas de las observaciones más relevantes encontradas tras la revisión de estos métodos es que pueden ser aplicados a la optimización de funciones no lineales de una o varias variables, con una o varias funciones objetivo de manera simultánea, siempre y cuando las variables se encuentren codificadas, Sarker [36].

Quizás la ventaja más importante que tienen estos métodos sobre las técnicas convencionales (como por ejemplo el cálculo variacional) es que la función objetivo puede ser discontinua, puede o no ser derivable, puede ser multi-variable, no lineal o incluso que no exista de manera explícita la función. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas a algún problema en específico requiere de que las posibles soluciones óptimas se encuentren codificadas de una manera adecuada.

Algunos de los diferentes métodos heurísticos que existen son: GRASP (algoritmo de búsqueda genérica para la solución de problemas) búsqueda tabú, recocido simulado, búsqueda dispersa y algoritmos genéticos.

*GRASP* es una meta-heurística aplicada comúnmente a problemas de optimización combinatoria; como por ejemplo, el problema del agente viajero o el problema de la mochila, Lee et al. [39]. GRASP consiste en la construcción de iteraciones sucesivas con el objetivo de lograr la mejor solución cerca de un punto inicial de búsqueda. Los puntos aleatorios de búsqueda son generados agregando nuevos elementos de búsqueda a partir de una lista de candidatos ordenados por la calidad de soluciones que ofrecen. Para dar variabilidad a la búsqueda las mejores soluciones son conservadas en una lista restringida de candidatos, de la cual son llamados de manera aleatoria.

*Búsqueda Tabú* pertenece a los algoritmos de búsqueda local; es decir, pueden encontrar un

máximo o mínimo global a partir de un punto inicial de búsqueda. Búsqueda tabú mejora el desempeño de la búsqueda empleando estructuras de memoria, esto es, una vez que se encuentra una solución con potencial de ser el óptimo, esta se marca como solución tabú, así que el algoritmo no vuelve a investigar sobre ese punto.

*Recocido simulado* es una meta-heurística probabilística para optimización global que puede ser aplicada a un gran espacio de búsqueda. Esta heurística se emplea frecuentemente cuando el espacio de búsqueda es discreto. Recocido simulado es especialmente útil cuando se buscan solamente “*aceptablemente buenas soluciones*” dentro de un periodo de tiempo acotado.

*Búsqueda dispersa* es un ejemplo de lo que se conoce como métodos evolutivos. Sin embargo, a diferencia de los métodos evolutivos tradicionales no utiliza la aleatoriedad para generar las nuevas soluciones. Búsqueda dispersa se caracteriza por emplear un “*conjunto de referencia*” de soluciones. Conjunto que esta formado por dos subconjuntos, el de calidad (mejores soluciones) y el de diversidad, soluciones distintas a las anteriores. En cada paso se generan nuevas soluciones a partir del conjunto de referencia, Martí [54].

*Algoritmos genéticos* es una técnica heurística de búsqueda global que mimetiza el proceso natural de evolución. Esta técnica es rutinariamente empleada para generar buenas soluciones a problemas de optimización y búsqueda. AG pertenecen a la larga clase de algoritmos evolutivos los cuales generan soluciones a problemas de optimización empleando técnicas inspiradas en la evolución natural, tal como herencia, mutación, selección y cruza, Goldberg [38].

Dentro de las técnicas heurísticas resaltan algoritmos genéticos y recocido simulado debido a su gran robustez para tratar diferentes tipos de problemas, ambos algoritmos incorporan los siguientes mecanismos en su búsqueda:

- Búsqueda sin almacenamiento importante de datos previos; esto es búsqueda sin memoria.
- El tipo de exploración en una región de búsqueda es aleatoria.
- El número de soluciones tomadas de una iteración a la siguiente. Algoritmos genéticos a diferencia de recocido simulado, toma múltiples soluciones para la siguiente iteración.

La combinación de estos mecanismos brinda al proceso de optimización, dentro de un dominio de búsqueda, diversificación (exploración global) e intensificación (exploración local).

En este sentido, recocido simulado es un algoritmo notablemente eficiente en intensificación, mientras que algoritmos genéticos es fuerte en diversificación, Lee [39].

Recocido simulado resulta sumamente útil cuando la función objetivo tiene muchos mínimos locales similares, ya que intensifica la búsqueda en dicha región con el objetivo de identificar el mínimo global. Por otro lado, si la función objetivo tiene un mínimo global que se encuentra lejos de la zona de mínimos locales entonces se requiere de una búsqueda diversificada capaz de detectar la zona donde se encuentra el mínimo global y el que hace mejor esta tarea es algoritmos genéticos, Lee [39].

Si bien algoritmos genéticos no intensifica la búsqueda en una región, si tiene la ventaja de ampliar la búsqueda por distintas regiones del espacio de análisis, que lo hace especialmente adecuado para funciones que tienen una gran cantidad de máximos y mínimos locales, Lee [39]. Esta característica lo hace especialmente adecuado para minimizar la producción de entropía en el reactor solar propuesto debido a la importante no linealidad de la generación de entropía, ec. (2.126), que además debe satisfacer la conservación de energía, ec. (2.124), conservación de especies, ec. (2.125) y la restricción de una mínima conversión del 70 %, como función de los parámetros a optimizar, de los cuales se hablará más adelante. Por lo tanto se requiere de una técnica heurística que sea capaz de explorar la mayor parte del espacio de búsqueda dentro de un tiempo de computo razonable, requerimientos que son cumplidos de mejor manera por algoritmos genéticos que recocido simulado. Además esta técnica ya ha sido utilizada previamente en el diseño de reactores químicos, Rezende [55], así como en problemas de minimización de entropía Arikoglu [1], Jian [2].

Algoritmos genéticos difieren de las técnicas tradicionales básicamente en cuatro aspectos fundamentales, Goldberg [38]: a) los AG trabajan con los parámetros del problema en forma codificada; por ejemplo, un parámetro definido como un número real puede ser codificado en una cadena binaria, b) los AG elaboran una búsqueda de la solución a partir de un conjunto de soluciones, c) los AG utilizan directamente la función objetivo para evaluar las soluciones y d) los AG utilizan reglas de transición basadas en la probabilidad en vez de reglas deterministas (gradientes de la función objetivo) en la búsqueda de la solución óptima.

Los algoritmos genéticos están inspirados en el proceso de evolución de las especies encontrado en la naturaleza, y como una técnica de búsqueda global, son especialmente útiles cuando

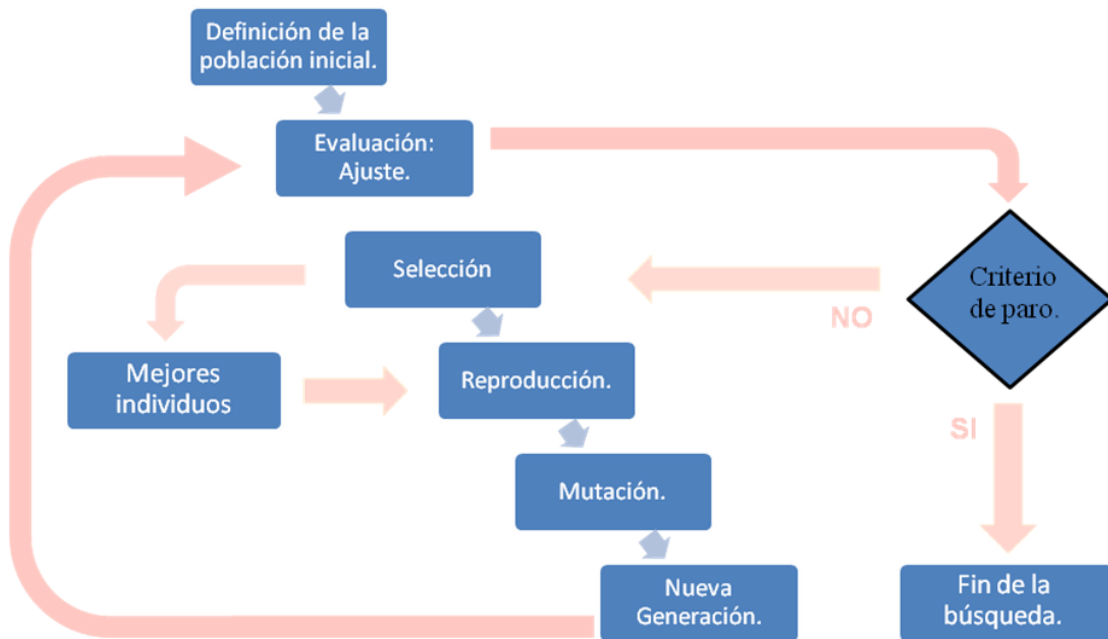


Figura 3-1: Pseudocódigo del algoritmo genético empleado.

la función tiene diversos máximos ó mínimos locales o discontinuidades; emplean información directamente de la función objetivo, trabajan con los parámetros codificados, lo cual les brinda cierta independencia o robustez del problema a resolver. El pseudo - código del algoritmo genético se muestra en la Fig. 3-1, el cual representa esquemáticamente el proceso de búsqueda llevado a cabo por el algoritmo genético.

El algoritmo genético empleado en este estudio fue desarrollado por Carroll [56]. La subrutina inicializa una muestra aleatoria de individuos codificados (población) a ser optimizados. Los principales operadores que constituyen el algoritmo genético son evaluación, selección, reproducción, cruzamiento (crossover) y mutación. Los individuos propuestos son decodificados y con ayuda de la función objetivo son evaluados para conocer su ajuste o tendencia para poder optimizar el problema y a este procedimiento se le llama *evaluación*.

El proceso de *selección* se encarga de escoger los candidatos a reproducción. Los individuos o padres con un mejor ajuste tienen una mayor probabilidad de ser seleccionados a reproducción que otros; es por ello que individuos con un muy buen ajuste pueden ser seleccionados más de

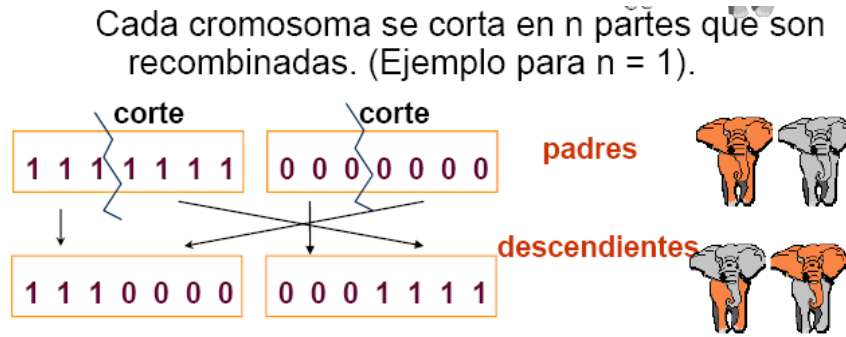


Figura 3-2: Esquema del proceso de reproducción uniforme.

una vez como candidatos a padres. El operador *reproducción* se encarga de formar las parejas, así como de evaluar la probabilidad de que dichas parejas intercambien la información contenida en sus cadenas binarias.

El operador *crucamiento* ó *crossover* intercambia la información contenida en las cadenas binarias que forman los padres. El operador selecciona un punto a partir del cual la información de las cadenas es intercambiada y a este tipo de esquema de reproducción se le llama método uniforme de un sólo punto, tal como se muestra en la Fig. 3-2.

El operador *mutación* es un operador que ocasionalmente cambia el valor de un punto en la cadena binaria; es decir, si en punto de la cadena binaria el valor es cero, este valor cambia a uno o vice versa; a este esquema se le llama *mutación de salto* (Jump mutation). Además, otro tipo de mutación es la de *arrastre* ó *Creep mutation*, que consiste en cambiar el valor del parámetro codificado; por ejemplo, en un parámetro codificado en una cadena binaria la mutación de arrastre consistiría en que a dicha cadena se le sumaria un uno binario. El objetivo de este operador es dar variedad a la búsqueda y evitar que el algoritmo genético concentre la exploración en el primer punto de inflexión que encuentre; el cual puede representar tan sólo un óptimo local, por lo anterior este operador es clave para dar diversificación al proceso de búsqueda. Las probabilidades de aplicación de este operador suelen ser bajas del orden de  $\lesssim 5\%$ , Rezende et al. [55].

Las cadenas binarias resultantes tras la aplicación de los operadores anteriores son designados como la nueva generación, reemplazando así a la anterior. Esta “nueva generación” es

evaluada por medio de la función objetivo, aplicando el operador evaluación. De esta forma el ciclo comienza de nuevo y se repite el número de veces o número de generaciones necesarias hasta no observar un cambio apreciable en el valor optimizado.

### **Codificación de los parámetros.**

Cada uno de los parámetros a evaluar serán codificados en cadenas binarias (individuos) de 15 bits de longitud (alelos). El máximo valor entero que se puede obtener de este tipo de cadenas es 32767; esto sucede cuando todos los bits de la cadena son unos. Los parámetros son discretizados siguiendo un esquema lineal; es decir, el valor real del individuo depende de los límites superior e inferior del espacio de búsqueda, entonces el valor real del parámetro está relacionado con su imagen en cadena binaria por medio de la siguiente relación,

$$\alpha_i = \alpha_{i,\text{mín}} + \frac{DecInt}{32767} (\alpha_{i,\text{máx}} - \alpha_{i,\text{mín}}) \quad , \quad (3.2)$$

aquí el dominio de búsqueda del parámetro  $\alpha_i$ , está limitado por  $\alpha_{i,\text{mín}}$  y  $\alpha_{i,\text{máx}}$ ,  $DecInt$  representa el número entero obtenido al decodificar la cadena binaria de un individuo. Esto significa que el intervalo de búsqueda está dividido en 32767 secciones interiores.

## **3.2. Aplicación de AG a la Función Objetivo: Minimización de la Generación de Entropía**

En esta sección se aplicara la técnica de algoritmos genéticos con la finalidad de reducir la generación de entropía en el reactor solar; para ello, se buscará la combinación de parámetros adimensionales más adecuado que permita alcanzar la meta planteada.

Claramente se trata de un problema de optimización en el que la función objetivo es la generación de entropía, ec. (3.1), que está ligada de manera directa a las ecuaciones de gobierno del reactor ecs. (2.127)-(2.132), problema físico que tiene que ser acoplado directamente al algoritmo genético. La función objetivo se designa también como la función de ajuste o evaluación de acuerdo al contexto ofrecido por la teoría de algoritmos genéticos, indicado en el presente capítulo, Goldberg [38], Lee [39]. Esto significa que los parámetros a optimizar serán evaluados directamente empleando la generación de entropía total en el reactor, ec. (3.1).

El proceso de optimización aplicando AG en el reactor solar propuesto, requiere de especificar el tipo de codificación empleada para representar los parámetros adimensionales a optimizar, que en este caso son cadenas binarias de 15 alelos de longitud (bits), que al aplicar un esquema lineal de codificación implica especificar el dominio de búsqueda, ec. (3.2); que por ejemplo para el caso de  $\alpha_0$ , el dominio sería  $0,2825 \leq \alpha_0 \leq 0,8475$ , el límite inferior corresponde al 50 % del valor representativo reportado en el análisis de orden de magnitud,  $\alpha_0 = 0,565$ , mientras que el límite superior es 50 % mayor al valor de referencia, el esquema utilizado para definir el espacio de búsqueda fue propuesto previamente por Rezende y colaboradores, [55].

Debido a lo anterior, el primer paso para aplicar AG consiste en proponer varias cadenas binarias que serán designadas como población inicial; por ejemplo para el caso de  $\alpha_0$ , implicaría definir 50 cadenas binarias de 15 bits cada una de ellas. Cada una de estas cadenas o individuos es decodificada a un valor en términos de números reales por medio de la ec. (3.2); cada uno de los valores de  $\alpha_0$  es empleado para resolver la función objetivo, ec. (3.1), donde el resto de los parámetros adimensionales tienen los valores indicados en el análisis de orden de magnitud; de este proceso se obtienen 50 valores de la generación de entropía total, valores que designan el ajuste o aptitud de cada uno de los individuos, los individuos que obtienen las menores generaciones de entropía son los individuos con mejor aptitud o ajuste. El operador selección escoge dos cadenas, para ser reproducidas, de manera aleatoria donde la probabilidad de ser elegidas depende de su ajuste; es decir, cadenas que ofrecen soluciones con una menor producción de entropía (mejor ajuste) tendrán una alta probabilidad de ser elegidas. Una vez formadas las parejas para reproducción (25 parejas) estas intercambian la información de sus cadenas binarias a partir de un punto escogido de manera aleatoria. A los individuos obtenidos del proceso de reproducción se les aplican los operadores mutación, tanto de salto (jump) como el de arrastre (creep) explicados previamente. Las cincuenta cadenas binarias resultantes tras la aplicación de los operadores del AG, evaluación, selección, reproducción y mutación son designadas como la nueva generación. Estas nuevas cadenas binarias o individuos son decodificados en valores reales, empleando la ec. (3.2), y evaluados por medio de la función objetivo, ec. (3.1) con la finalidad de obtener el ajuste de estos nuevos individuos, reiniciando así el ciclo.



### 3.3. Optimización de $\alpha_0$ , $\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\alpha_3$ y $\beta_w$ de manera simultánea

Los parámetros adimensionales a optimizar son mostrados en la Tabla IV, así como el dominio de búsqueda de cada uno de ellos. Estos dominios fueron calculados a partir del valor representativo de cada parámetro mostrado en el capítulo dedicado al análisis de orden de magnitud. Los valores máximos y mínimos permitidos para cada uno de los diferentes parámetros se obtuvieron al modificar el valor de referencia 50 % alrededor de este. Dicha consideración en la selección del dominio de búsqueda fue propuesta previamente por Rezende y colaboradores, quienes optimizaron un reactor industrial [55]. Para el caso de  $\beta_w$ , el máximo valor corresponde a un 20 % por arriba del valor de referencia, mientras que el mínimo se encuentra un 80 % por debajo de la referencia.

Este tratamiento diferenciado para  $\beta_w$  responde al hecho de que valores entre 1.2323 y 7.3940 de dicho parámetro, y estimando una temperatura de entrada de  $T_0 = 298K$ , corresponden a temperaturas de pared en el intervalo de 370 a 2200K.

Tabla IV. Dominios de los parámetros a optimizar.

<i>Mínimo</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Máximo</i>
0.2825	$\alpha_0$	0.8475
1.2965	$\alpha_1$	3.8896
0.9244	$\alpha_2$	2.7733
0.5	$\alpha_3$	1.5
1.2323	$\beta_w$	7.3940

La minimización de la generación de entropía en el reactor para los cinco parámetros adimensionales a optimizar mencionados anteriormente consistió en definir 50 cadenas binarias (o individuos) de 75 bits (15 bits por parámetro).

Cada una de estas cadenas es decodificada en sus valores equivalentes en términos de números reales, los cinco valores provenientes de una sola cadena son utilizados para resolver la función objetivo, ec. (3.1), cuya solución implica la solución del modelo del reactor solar ecs. (2.127)-(2.132), proceso que se repite 50 veces; el resto de los parámetros adimensionales no mencionados mantienen sus valores definidos en la sección dedicada al análisis del orden de magnitud. Con ello, la función objetivo asigna un ajuste o aptitud a cada uno de los

individuos. Durante la evaluación de los parámetros se aplica la restricción de una mínima conversión de metano del 70 % ( $X \geq 0,7$ ), esto significa que individuos con una conversión menor a ese valor se les asigna una generación de entropía total de uno, esto es  $\dot{\Phi} = 1$ . Dependiendo del ajuste de cada individuo se le asigna una probabilidad de ser seleccionado para el proceso de reproducción.

El proceso de selección forma 25 parejas de individuos de manera aleatoria para ser reproducidos, donde la probabilidad de cada individuo de ser elegido va a depender de su ajuste; es decir, las cadenas con los parámetros que producen una menor generación de entropía tendrán un mejor ajuste y con ello una mayor probabilidad de ser elegidos. Una vez formadas las 25 parejas se tiene una probabilidad del 80 % de que estas parejas se reproduzcan; es decir, se tiene una probabilidad del 80 % de que intercambien la información de sus cadenas, en caso contrario ambos individuos pasan al siguiente operador del AG. Mutación recibe a los 50 individuos resultantes del proceso de reproducción, la mutación de salto cambia el valor de alguno de los dígitos de las cadenas binarias de un cero a un uno o viceversa, la probabilidad de que ocurra la mutación de salto es del 4%; además, la mutación de arrastre es capaz de sumar un uno binario a los individuos, la probabilidad de que esto ocurra es del 5%; las probabilidades de que ocurran estas mutaciones así como el número de individuos empleados fueron propuestos en base al estudio desarrollado por Rezende et al. [55].

Las nuevas 50 cadenas binarias resultantes de la aplicación de los operadores del AG, que son evaluación, selección, reproducción y mutación, son designadas como la nueva generación y son decodificadas con el objetivo de evaluar los cinco parámetros adimensionales que cada una de ellas representa, por medio de la función objetivo, ec. (3.1). Con lo que el ciclo comienza nuevamente, las veces que se repite el ciclo es el número de generaciones a evaluar que en este caso fueron 50. En resumen, los parámetros utilizados en la operación del AG se presentan en la Tabla V, valores basados en el estudio desarrollado por Rezende et al. [55].

Tabla V. Parámetros del algoritmo genético.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Población (individuos)	50
Generaciones	50
Probabilidad de reproducción	0.8
Mutación de arrastre (creep)	0.04
Mutación de salto (jump)	0.05
Número aleatorio inicial	-1000

El resultado final de la aplicación del algoritmo genético para minimizar la generación de entropía en el proceso de descomposición térmica del metano, es mostrado en la Tabla VI. En ella, se muestra la combinación de parámetros  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\beta_w$  que hacen que la producción de entropía total en el reactor sea mínima. Es importante mencionar que en la búsqueda de estos parámetros adimensionales no fue necesario realizar alguna consideración respecto a los fenómenos físicos o químicos que tienen lugar en el interior del reactor con la finalidad de resolver el proceso de optimización, a diferencia de los métodos tradicionales, Johannesssen [34], [35].

Tabla VI. Conjunto de parámetros adimensionales optimizados.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor óptimo</i>
$\alpha_0$	0.643274
$\alpha_1$	3.720347
$\alpha_2$	2.302051
$\alpha_3$	1.085620
$\beta_w$	5.857676

La mínima generación de entropía encontrada fue de  $\dot{\Phi}_{opt} = 0,791093x10^{-3}$ , con una conversión del 70%. Este valor es 28.7% menor al presentado originalmente en la Fig. 2-5, el cual fue de  $\dot{\Phi} = 0,00111$ .

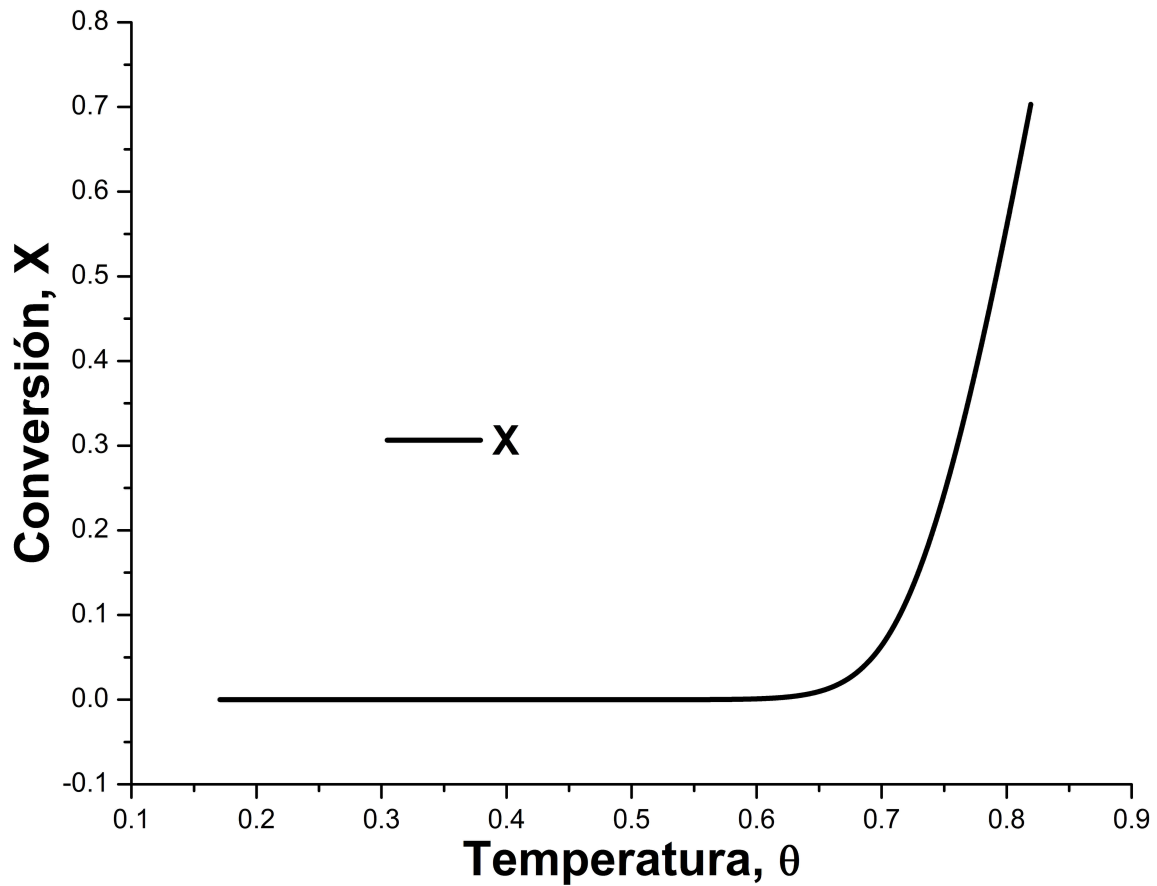


Figura 3-3: Conversión  $X$  – temperatura  $\theta$ , utilizando el conjunto de parámetros optimizado (Tabla V).

### 3.4. Detalle de la solución óptima

Utilizando el conjunto de parámetros adimensionales optimizados (Tabla VI) junto con las ecuaciones de gobierno del reactor ecs. (2.127)-(2.132) a continuación se presentan los perfiles de temperatura, conversión, y producción de entropía empleando los valores obtenidos del proceso de minimización de entropía por medio de AG. El valor de los otros parámetros adimensionales requeridos para elaborar los perfiles mencionados son los mismos que los presentados en la sección análisis de orden de magnitud.

En la Fig. 3-3 se puede observar nuevamente como la conversión procede de manera continua conforme se incrementa la temperatura de la mezcla. En este caso la conversión alcanza el valor

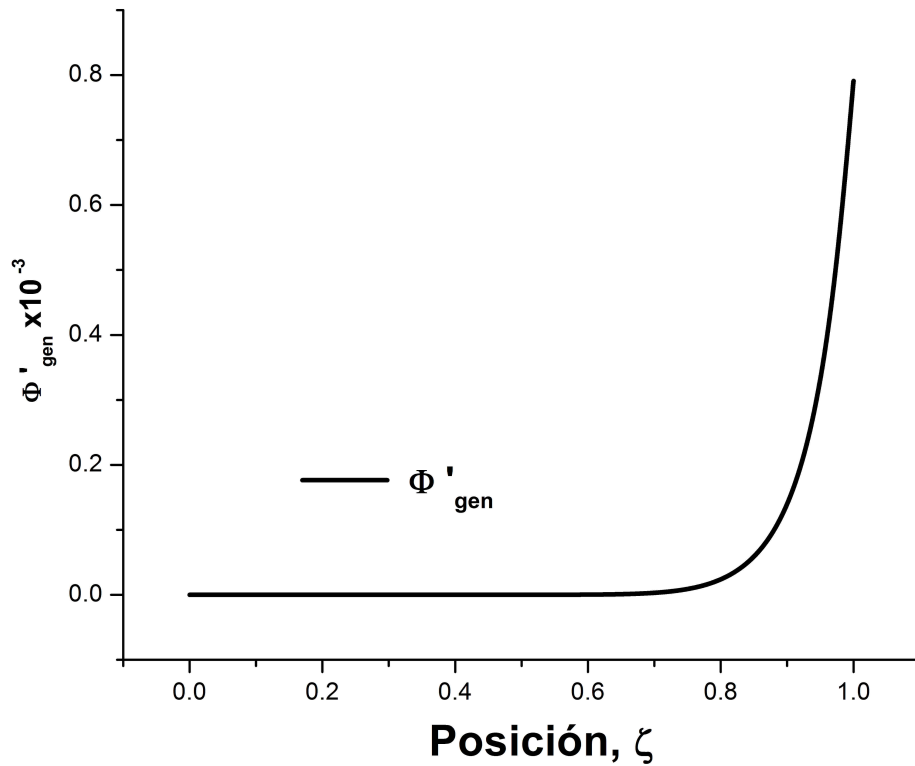


Figura 3-4: Generación de entropía  $\dot{\Phi}$  - posición  $\zeta$ , utilizando el conjunto de parámetros optimizados (Tabla V).

del 70 % mínimo requerido a la salida del reactor. Exponiendo claramente la restricción impuesta de una mínima conversión requerida.

Además, la curva de la Fig. 3-4 muestra la evolución de la generación de entropía en el interior del reactor. El máximo valor alcanzado por la generación total se observa en la salida del reactor. Esto indica que los parámetros adimensionales optimizados fueron ajustados de tal forma que la reacción tiene lugar prácticamente a la salida del reactor.

Las Figs. 3-3 y 3-4 muestran que la solución brindada por algoritmos genéticos consiste en reducir la mayor fuente de irreversibilidad que en este caso es la reacción química, tal como lo mencionan De Groot y Mazur [51], y que fue corroborado en el análisis de orden de magnitud.

Por lo tanto, el conjunto de parámetros optimizados ofrece una solución física tal que se logra una generación de entropía mínima.

La generación de entropía en el interior del reactor Fig. 3-4, muestra claramente como su comportamiento depende fuertemente de la conversión en el interior del reactor. Lo anterior es una consecuencia del análisis de orden de magnitud, que mostró que las generaciones de entropía debidas a las transferencias de calor por convección y radiación (orden  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente) son pequeñas comparadas con el orden de magnitud de la generación de la reacción (orden unidad).

En una primera aproximación se podría pensar en simplemente reducir la cantidad de metano que reacciona como solución optimizada. Sin embargo, los valores de los parámetros adimensionales optimizados presentados en la Tabla VI, muestran que la optimización ofrecida por los algoritmos genéticos no sólo reducen la generación de entropía en el reactor por medio de limitar la reacción; sino que además ofrecen la posibilidad de aumentar la cantidad de metano que puede procesar el reactor al observar un incremento en el valor de  $\alpha_0$  respecto a su valor reportando en la sección de orden de magnitud, conjuntamente se puede reducir la temperatura en el interior del reactor al observar una reducción en el valor de  $\beta_w$ .

### 3.4.1. Resultado utilizando las variables físicas: Flujo de metano

Las definiciones de los parámetros optimizados ecs. (2.88), (2.90) y (2.106) indican que existen diferentes condiciones físicas de operación del reactor, tal que todas ellas satisfacen la condición de una mínima entropía producida, como resultado de la solución óptima.

Una combinación de los parámetros adimensionales óptimos encontrados así como de sus definiciones, puede ofrecer una expresión que relacione las variables físicas más relevantes del problema como son la longitud, diámetro del reactor, coeficiente convectivo, flujos de entrada de metano y partículas de carbono o velocidad del flujo, con los valores óptimos encontrados, Tabla VI. A partir de las definiciones de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , ec. (2.90), se obtiene:

$$\frac{T_w A_1}{\alpha_1} = \frac{\pi d L h_w T_w}{\alpha_2 F_M^0} \quad , \quad (3.3)$$

y despejando los parámetros optimizados se llega a la siguiente relación:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\pi d L h_w}{A_1 F_M^0} \quad (3.4)$$

De manera similar, a partir de las definiciones de  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$ , ec. (2.90) se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\pi d L h_w T_w}{\alpha_2 F_M^0} = \frac{\sigma \varepsilon_c M_{wc} a_c L T_w^4}{v_g V_c \rho_c A_2 \alpha_0 \alpha_3} \quad , \quad (3.5)$$

despejando los parámetros adimensionales optimizados, se obtiene que,

$$\frac{\alpha_0 \alpha_3}{\varepsilon_c \alpha_2} = \left( \frac{F_M^0}{d L h_w} \right) \frac{\sigma L M_{wc} a_c T_w^3}{\pi v_g V_c \rho_c} \quad , \quad (3.6)$$

el factor entre paréntesis de la ecuación anterior puede ser ligado directamente a la ec. (3.4); y por lo tanto resulta que,

$$\frac{\alpha_0 \alpha_3}{\varepsilon_c} = \left( \frac{\alpha_1}{A_1} \right) \frac{\sigma L M_{wc} a_c T_w^3}{v_g V_c \rho_c} \quad . \quad (3.7)$$

A partir de las definiciones de  $A_1$  ec. (2.82) y  $\beta_w$  ec. (2.106) la ecuación previa puede ser reescrita como,

$$\frac{\alpha_0 \alpha_3 \left( 1 + \frac{C_{pc}}{C_{pM} \alpha_0} \right)}{\varepsilon_c \alpha_1 \beta_w^3} = \frac{\sigma L M_{wc} a_c T_0^3}{v_g V_c \rho_c C_{pM}} \quad . \quad (3.8)$$

Por otro lado, despejando los parámetros conocidos de la definición de  $\alpha_2$ , se tiene que,

$$\frac{\alpha_2}{\beta_w} = \frac{\pi d L h_w}{F_M^0 B_1 \left( 1 + \frac{h_{Mf}^0}{B_1 T_0} \right)} \quad , \quad (3.9)$$

combinando las ecs. (3.8) y (3.9) conduce a que,

$$\frac{\alpha_0 \alpha_2 \alpha_3 \left( 1 + \frac{C_{pc}}{C_{pM} \alpha_0} \right)}{\varepsilon_c \alpha_1 \beta_w^4} = \frac{\pi d L h_w}{F_M^0 C_{pM}} \left( \frac{a_c L}{V_c} \right) \frac{\sigma M_{wc} T_0^4}{v_g \rho_c B_1 \left( T_0 + \frac{h_{Mf}^0}{B_1} \right)} \quad ; \quad (3.10)$$

en la expresión anterior se puede apreciar que el término del lado izquierdo es conocido debido a que sus valores dependen directamente del proceso de optimización. Despejando el

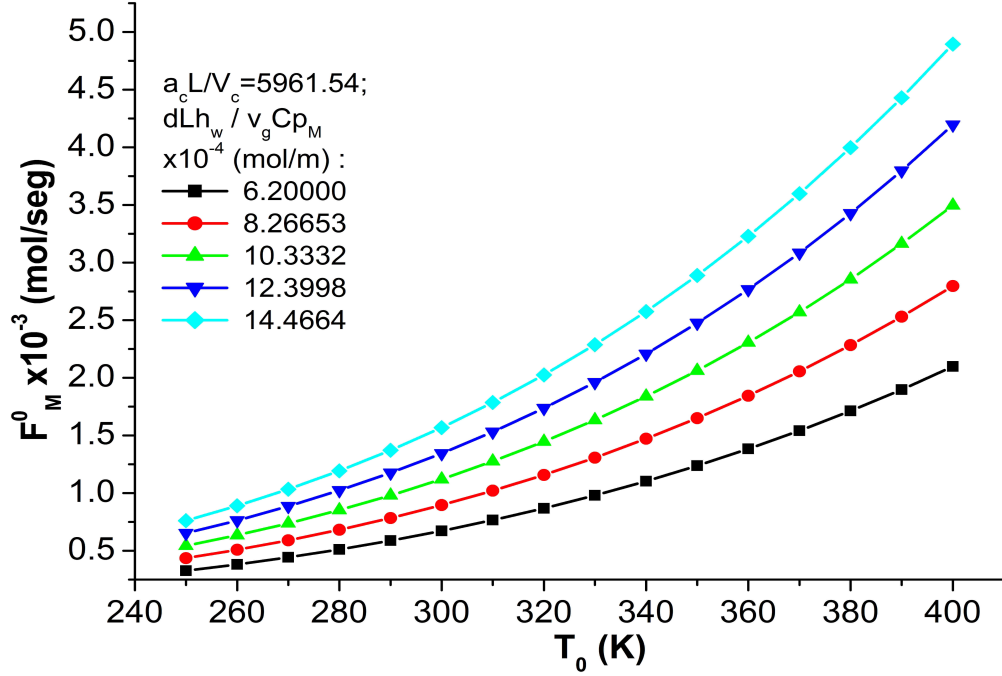


Figura 3-5: Flujo de metano de entrada  $F_M^0$ , como función de la temperatura de entrada  $T_0$ , condición de referencia.

flujo molar de metano a la entrada del reactor, se obtiene que,

$$F_M^0 = \frac{dLh_w}{v_g C_{pM}} \left( \frac{a_c L}{V_c} \right) \frac{\sigma M_w c T_0^4}{K^* \rho_C B_1 \left( T_0 + \frac{h_{Mf}^0}{B_1} \right)} ; \quad (3.11)$$

donde  $K^*$  se define como:

$$K^* = \frac{\alpha_0 \alpha_2 \alpha_3 \left( 1 + \frac{C_{pc}}{C_{pM} \alpha_0} \right)}{\pi \varepsilon_c \alpha_1 \beta_w^4} \approx 1,713258 \times 10^{-4} K^* . \quad (3.12)$$

En la ec. (3.11) se pueden identificar tres factores de importancia. El primero relaciona los efectos convectivos con la energía suministrada por el metano de entrada  $\frac{dLh_w}{v_g C_{pM}}$ ; el segundo relaciona la longitud del reactor con la geometría de las partículas de carbono  $\frac{a_c L}{V_c}$  y el tercero la energía transferida por radiación.

En la Fig. 3-5 se muestra la relación entre la temperatura de entrada y la velocidad de la mezcla, para cinco diferentes condiciones del grupo  $\frac{dLh_w}{v_g C_{pM}}$ , que representa la cantidad de moles



de metano por unidad de longitud que reciben energía por convección en el interior del reactor. El valor del grupo  $\frac{a_c L}{V_c} = 5961,54$ , se obtiene a partir de los valores de referencia reportados en la sección análisis de orden de magnitud. Las curvas ilustran claramente como el flujo de metano de entrada aumenta como consecuencia de un incremento en la temperatura de entrada de la mezcla. Esta conclusión resulta obvia debido a que con una mayor temperatura la mezcla logra las condiciones de reacción de una manera más sencilla, lo cual permite que se incremente el flujo que puede ser procesado.

Lo anterior indica que el factor  $\frac{dLh_w}{v_g C_{pM}}$  tiene un impacto directo en la temperatura de entrada y en el flujo de metano que puede ser procesado por el reactor. Por lo tanto, cuando las condiciones para la transferencia de calor por convección son aumentadas, el reactor puede procesar una mayor cantidad de metano. Operacionalmente, las opciones para incrementar el flujo de metano de entrada son incrementar el coeficiente convectivo y/o la geometría del reactor, lo que se traduce en mejorar la transferencia de calor por convección hacia la mezcla. La segunda opción es reducir la velocidad de la mezcla, lo que da oportunidad de que una mayor cantidad de metano alcance la temperatura de conversión.

Por otro lado, cuando la relación entre la longitud del reactor y la geometría de las partículas de carbono se incrementa el flujo de metano de entrada también puede ser incrementado, lo que se puede apreciar al comparar la Fig. 3-5 con la Fig. 3-6. Este grupo se puede incrementar como consecuencia de un aumento en la longitud del reactor o bien como una reducción en el tamaño de las partículas de carbono. Lo último indica que la reducción en el tamaño de las partículas de carbono tiene un efecto benéfico en la transferencia de calor hacia la mezcla y en consecuencia en el flujo de metano que se puede procesar. Esta experiencia fue observada previamente por Bo Hyun Ryu y colaboradores [57]; quienes probaron diferentes partículas de carbono y reportaron que las mayores conversiones de metano a hidrógeno y carbono se obtienen con partículas de carbono pequeñas.

Contrariamente, cuando la relación entre la longitud del reactor y la geometría de las partículas de carbono es reducida (ver Fig. 3-7), el flujo de metano debe ser reducido también, como consecuencia directa del aumento en el tamaño de las partículas de carbono. Cuando las partículas crecen ofrecen una menor superficie por mol de carbono, lo que se traduce en una menor

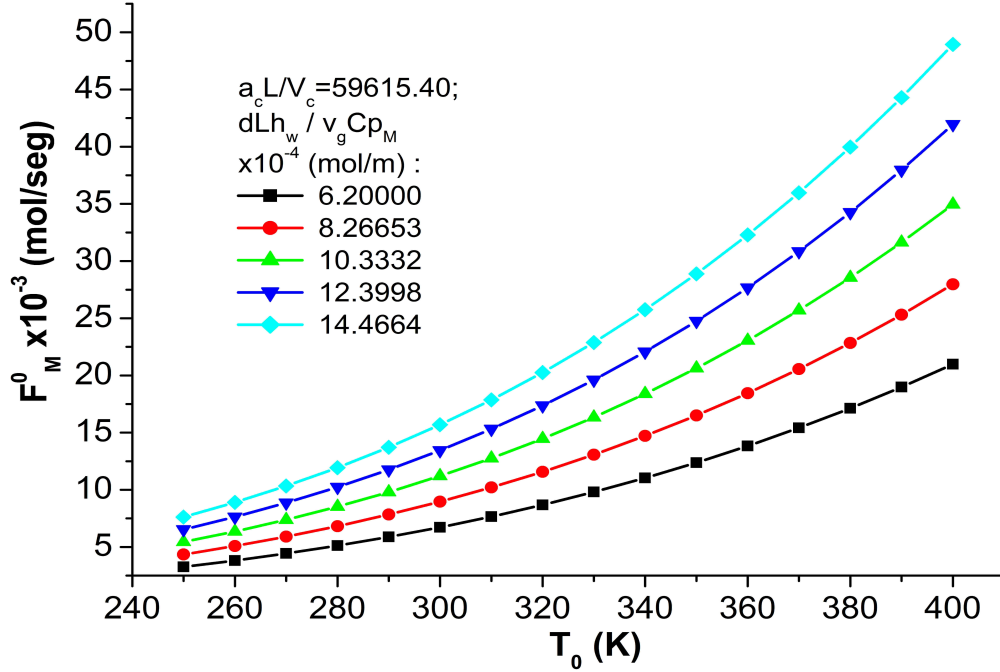


Figura 3-6: Flujo de metano de entrada  $F_M^0$ , como función de la temperatura de entrada  $T_0$ , cuando el grupo  $La_C/V_C$  es incrementado un orden de magnitud.

área para captar la radiación emitida desde la pared interna del reactor; de tal suerte que se tenga que reducir la cantidad de metano.

Con la finalidad de dimensionar los resultados mostrados en las tres graficas anteriores (Figs. 3-5 - 3-7), se propone comparar la velocidad que alcanza la mezcla reactiva dentro del reactor con respecto a condiciones de operación que se podrían encontrar típicamente en otros reactores solares reportados en la literatura especializada. Es importante tener presente que dicha comparación sólo es con fines ilustrativos debido a que cada reactor presenta fenómenos físicos y químicos propios de sus condiciones de operación, los cuales no son plenamente modelados a partir de las ecuaciones de balance presentadas ecs. (2.127-2.132).

Para comparar las velocidades típicas que se logran en cada reactor se presenta una variante de la expresión (3.11) desarrollada anteriormente,

$$v_g = \frac{dLh_w}{F_M^0 C_{pM}} \left( \frac{a_c L}{V_C} \right) \frac{\sigma M_w C T_0^4}{K^* \rho_C B_1 \left( T_0 + \frac{h_{Mf}^0}{B_1} \right)} \quad (3.13)$$

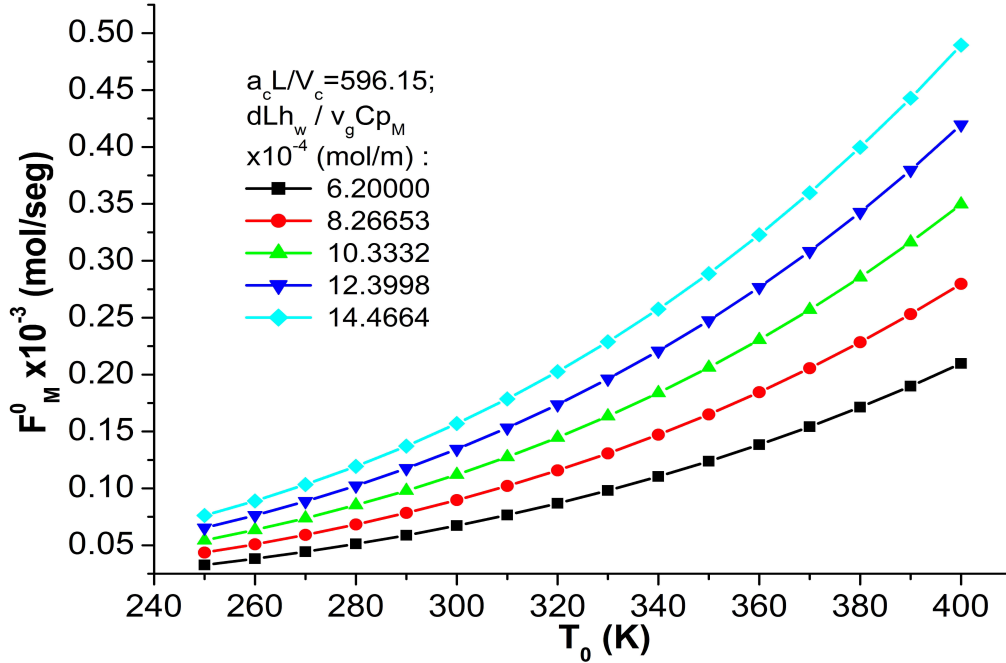


Figura 3-7: Flujo de metano de entrada  $F_M^0$ , temperatura de entrada  $T_0$ , cuando el grupo  $La_C/V_C$  es reducido un orden de magnitud.

En la expresión anterior la variable dependiente es la velocidad de la mezcla en vez del flujo de metano de entrada, al comprarla con la ec. (3.11). Las velocidades presentes en el reactor fueron comparadas con velocidades calculadas a partir de información reportada por otros autores como Hirsch y Steinfeld [21], Abanades y Flamant [27], Dahl y colaboradores [25]. Las curvas construidas a partir de la información reportada en la literatura especializada son indicadas por medio de subíndices (ver Fig. 3-8); por ejemplo, para el caso de la curva elaborada empleando los datos reportados por Hirsch y Steinfeld está indicada en la gráfica por medio del subíndice "*Steinfeld*"; para el caso de Abanades y Flamant por medio del subíndice "*Abanades*"; mientras que las curvas desarrolladas con la información de Dahl y colaboradores se empleó el subíndice "*Dahl*". Los valores de los parámetros empleados para calcular las velocidades se presentan en la Tabla VII.

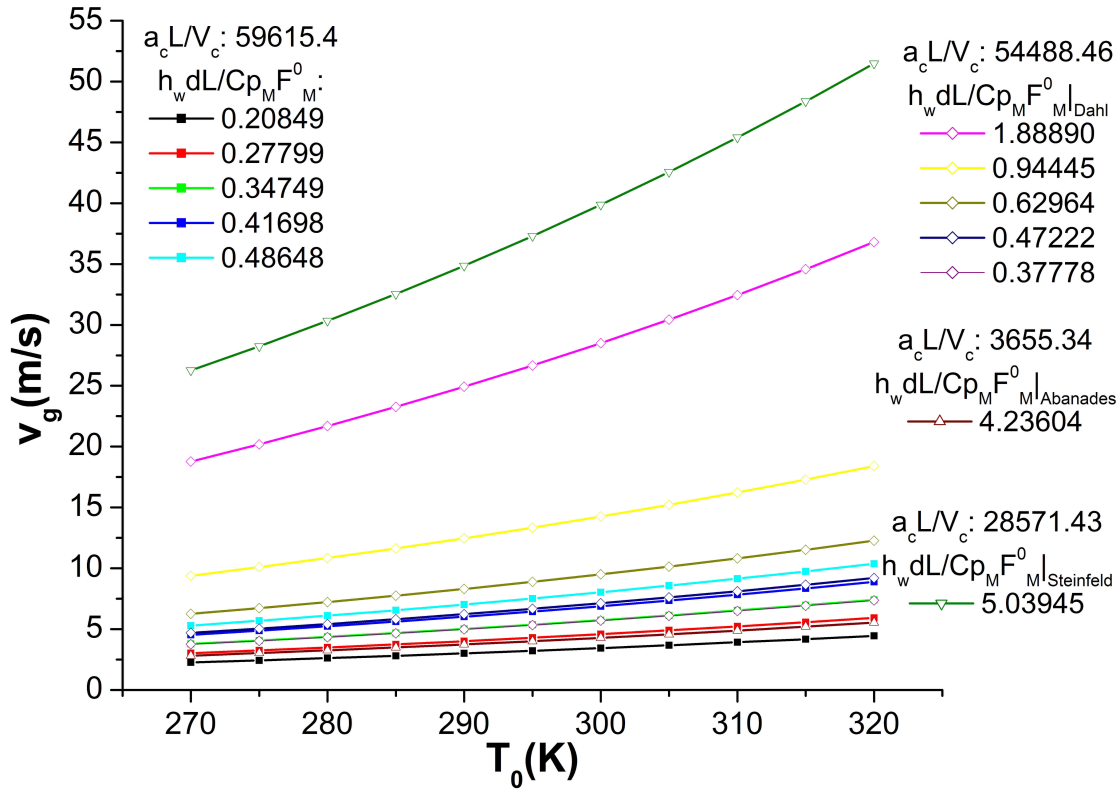


Figura 3-8: Comparación entre las condiciones de referencia y la información aportada por otros autores.

Tabla VII. Parámetros obtenidos de referencias.

Parámetro	Presente estudio	Steinfeld [21]	Abanades [27]	Dahl [25]	Unidades
$d$	0,01	0,1	0,01	0,076	$m$
$L$	0,1	0,2	0,061	0,914	$m$
$F_M^0$	$1,486842 \times 10^{-3}$	$2,050454 \times 10^{-3}$	$7,44 \times 10^{-5}$	0,057	$mol/seg$

La Fig. 3-8 compara las velocidades presentes en el reactor, con respecto a los autores ya mencionados. La gráfica ilustra la magnitud de las velocidades calculadas por medio de la minimización de entropía, respecto a la información aportada de manera experimentalmente. A partir de dicha comparación se observa que en general las velocidades óptimas tienen un orden de magnitud similar al empleado por las referencias, llegando a ser la curva desarrollada con la información de Hirsch y Steinfeld y una de las curvas de Dahl, las gráficas con las que se tiene

una mayor diferencia. Esto indica que en esos dos casos la velocidad de la mezcla reactiva se encuentra sobrada para lograr la condición de mínima generación de entropía.

### 3.5. Reducción de entropía, segundo análisis

Este segundo análisis en la minimización de la generación de entropía está orientado a revisar las condiciones cuando los valores de  $\alpha_0$  y  $\beta_w$  son propuestos de manera arbitraria. Esta optimización responde a condiciones de diseño u operación en las cuales los valores óptimos de estos parámetros no pueden ser cumplidos plenamente.

Por ello, este análisis está enfocado operativamente a encontrar las combinaciones óptimas de los parámetros adimensionales:  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ; cuando los valores de los parámetros  $\alpha_0$  y  $\beta_w$  son definidos de manera arbitraria; tal que la generación de entropía se mantenga reducida incluso para dichas condiciones.

En una primera etapa para esta nueva búsqueda, definimos el valor de  $\alpha_0$  de acuerdo a su valor representativo presentado en el análisis de orden de magnitud; mientras que el valor de  $\beta_w$  varía desde un 80 % por debajo de su valor de referencia hasta un 20 % por arriba de dicho valor. El resultado de esta reducción se muestra en la Fig. 3-9.

Las curvas en la figura muestran el comportamiento de los tres parámetros optimizados ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ) cuando  $\alpha_0 = 0,565$ , para distintos valores de  $\beta_w$ . Además, en la misma gráfica se puede apreciar el desempeño de la generación de entropía normalizada  $\dot{\Phi}_N$ , la cual se define como:

$$\dot{\Phi}_N = \frac{\dot{\Phi}_0}{\dot{\Phi}_{opt}} \quad , \quad (3.14)$$

donde,  $\dot{\Phi}_0$  representa la generación de entropía reducida para cada valor de  $\beta_w$  propuesto; mientras que  $\dot{\Phi}_{opt} = 0,791093 \times 10^{-3}$  es la generación de entropía óptima encontrada en el análisis anterior para el caso de la optimización simultánea de  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  y  $\beta_w$ .

La Fig. 3-9 muestra como los parámetros optimizados tienen una fuerte influencia en el desempeño de la generación de entropía normalizada, especialmente en aquellos casos en los que la relación temperatura de pared a temperatura de entrada tiende a la unidad; es decir que ambas temperaturas sean parecidas. Por ejemplo, para  $\beta_w \approx 2,5$  observamos que la entropía

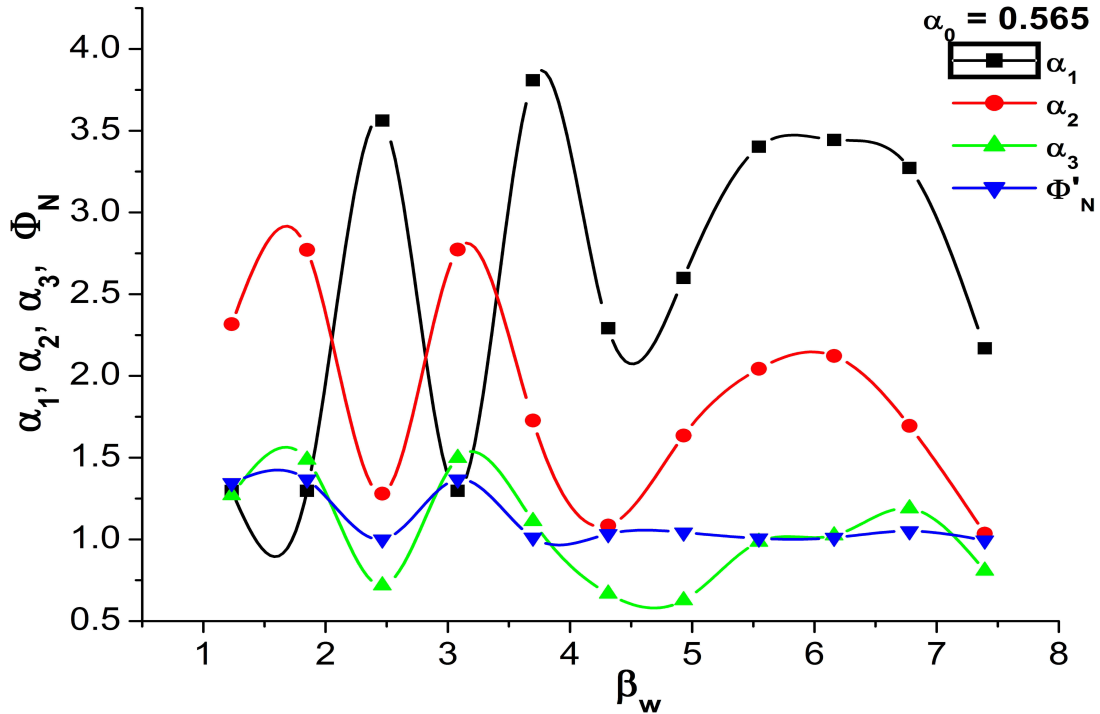


Figura 3-9: Valor de referencia de  $\alpha_0$ ,  $\beta_w$  variable.

normalizada alcanza un valor muy parecido al óptimo global encontrado  $\dot{\Phi}_{opt}$ ; sin embargo, alrededor de este punto, en su vecindad, observamos un par de desviaciones. Finalmente, para valores  $\beta_w \gtrsim 4,5$ , se observa que la entropía normalizada es cercana a la unidad, lo que significa que esos valores son similares al valor óptimo.

Por otro lado, los parámetros  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  muestran un comportamiento claramente no lineal, lo que muestra la capacidad de los algoritmos genéticos de adaptarse a las condiciones impuestas por  $\alpha_0$  y  $\beta_w$  y con ello ofrecer combinaciones adecuadas de los parámetros a optimizar tal que la producción de entropía se mantenga reducida.

En la Fig. 3-10 se muestra el comportamiento de  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dot{\Phi}_N$  como función de  $\alpha_0$ . La gráfica ilustra que la relación de flujos  $\alpha_0$ , no tiene un importante efecto en la producción de entropía, de tal suerte que las generaciones de entropía reducida encontradas para el valor de  $\beta_w$  propuesto y función de  $\alpha_0$  son muy parecidas a la óptima, esto es  $\dot{\Phi}_N \approx 1$ . Sin embargo, este comportamiento controlado de las entropías reducidas requiere de algunas variaciones en los parámetros a optimizar especialmente de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ .

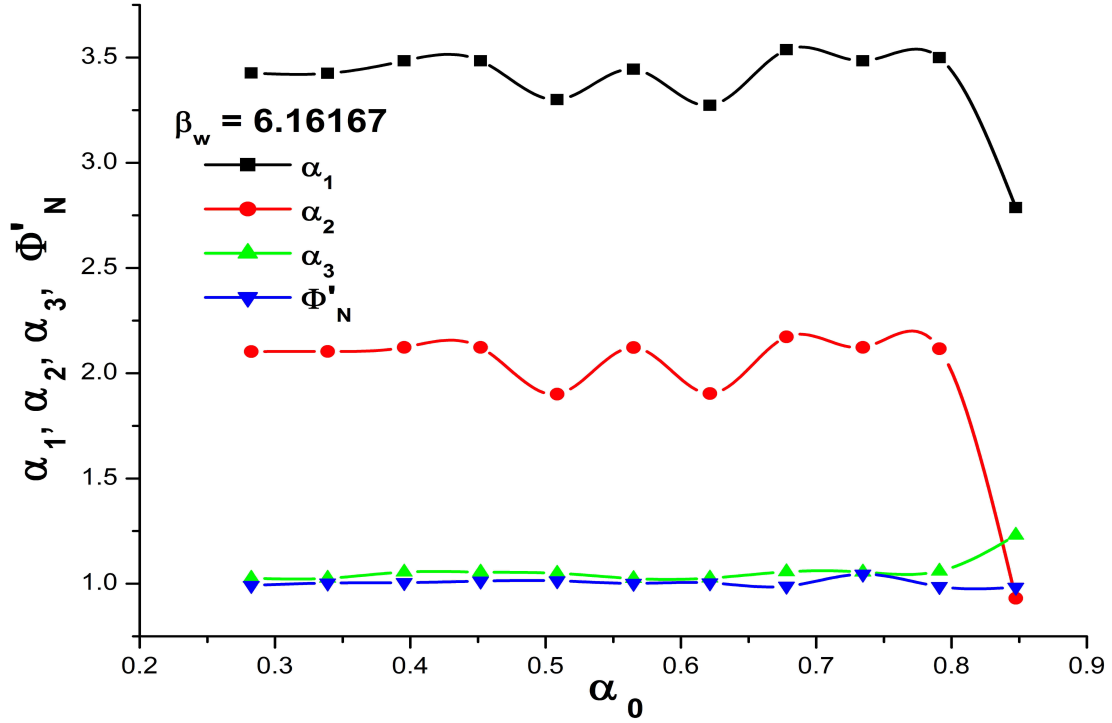


Figura 3-10: Valor de referencia de  $\beta_w$ ,  $\alpha_0$  variable.

La Fig. 3-11 ilustra el comportamiento de los parámetros adimensionales  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\dot{\Phi}_N$  como función de  $\beta_w$ . La figura muestra como la entropía normalizada es casi uniforme para la mayoría de los valores de estudiados; sin embargo, dicho valor es superior en un 30% al alcanzado por el mínimo global  $\dot{\Phi}_{opt}$ ; esto significa que  $\dot{\Phi}_N \approx 1,3\dot{\Phi}_{opt}$ . Este comportamiento estable en la generación de entropía normalizada se alcanza gracias a fuertes variaciones en los tres parámetros adimensionales a optimizar.

En la Fig. 3-12 el comportamiento de la entropía normalizada es cercana a la unidad  $\dot{\Phi}_N \approx 1$ ; lo que indica que las entropías reducidas son poco sensibles a las variaciones en la relación de flujo, esto es a  $\alpha_0$ . El comportamiento de los parámetros estudiados es prácticamente constante dentro del intervalo de  $0,25 \lesssim \alpha_0 \lesssim 0,6$ ; sin embargo, para valores superiores al intervalo mencionado los parámetros sufren un ligero incremento de tal forma que la entropía normalizada se sigue manteniendo controlada cercana de la unidad.

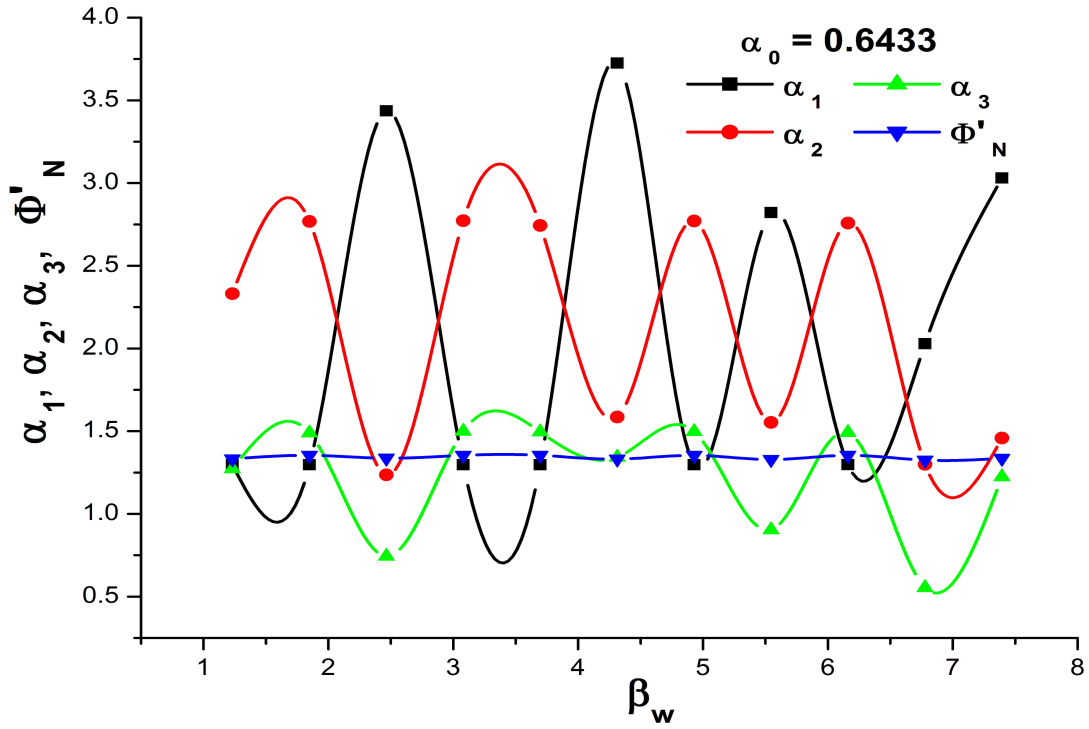


Figura 3-11: Valor óptimo de  $\alpha_0$ ,  $\beta_w$  variable.

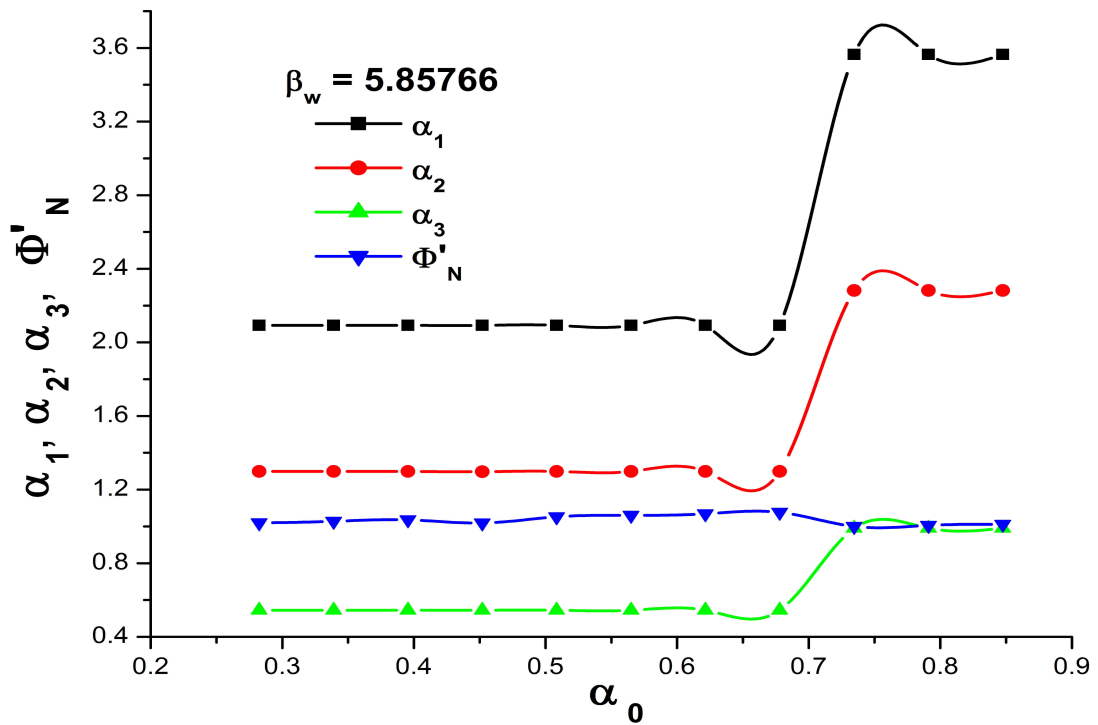


Figura 3-12: Valor óptimo de  $\beta_w$ ,  $\alpha_0$  variable.



## Capítulo 4

# Conclusiones

En este estudio, se analizó y mejoró el desempeño de un reactor termosolar empleado para producir hidrógeno y carbono a partir de la disociación térmica del metano, empleando el método de minimización de generación de entropía.

Dicho proceso es una novedosa ruta empleada para producir hidrógeno, el cual tiene la ventaja de no generar gases de efecto invernadero -especialmente cuando se emplea energía solar concentrada como fuente de energía- a diferencia de otros métodos tradicionales, que entre ellos se encuentra la reformación de metano con vapor (Methane Steam Reforming).

El comportamiento de las principales variables del reactor, como son la temperatura, la conversión y desde luego la generación de entropía fue analizado por medio de los principios de conservación de especies y energía, además de la segunda ley de la termodinámica (análisis de generación de entropía).

El modelo matemático resultante fue adimensionalizado, con la finalidad de estudiar el orden de magnitud de cada uno de los términos involucrados, así como su influencia en el desempeño de las variables del reactor. El análisis de orden de magnitud reveló que el comportamiento del reactor es cuasi - estacionario, especialmente cuando el tiempo de residencia es mayor que el tiempo de operación (tiempo de referencia). Además, el análisis pone en evidencia que la mayor fuente de irreversibilidad en el reactor es la reacción química, cuyo orden de magnitud es unidad, pudiendo así descartar las contribuciones a la generación de entropía debidas a las transferencias de calor por convección y radiación de orden de magnitud  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , respectivamente.

La simulación del modelo adimensional simplificado ilustró claramente como la generación

de entropía depende fuertemente de la conversión Figs. 2-3 y 2-5. Asimismo, la temperatura de la mezcla reactiva es el factor clave para iniciar la reacción Fig. 2-4. Lo que conduce a que la reacción tome lugar en una pequeña región del reactor.

Posteriormente, la generación de entropía fue minimizada empleando la técnica heurística: algoritmos genéticos. Para el proceso de optimización, la ecuación de generación de entropía a lo largo del reactor total, ec. (3.1) fue considerada la función de ajuste mientras que los parámetros a optimizar fueron:  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\beta_w$  dentro de los intervalos establecidos en la Tabla IV. Fueron elegidos estos parámetros debido a que incluyen las características más representativas del reactor, como son los flujos de entrada de metano y partículas de carbono  $\alpha_0$ , la energía asociada a los cambios de temperatura  $\alpha_1$ , la energía asociada a la transferencia de calor por convección  $\alpha_2$ , la energía asociada a la transferencia de calor por radiación  $\alpha_3$ , comparadas a la energía asociada a la reacción y las temperaturas de entrada de la mezcla a la temperatura de la pared interna del reactor  $\beta_w$ .

La combinación óptima de parámetros encontrada es reportada en la Tabla VI, mientras que la mínima generación de entropía para dicho caso es:  $\dot{\Phi}_{opt} = 0,791093x10^{-3}$  con una conversión del 70 %, lo cual representa un 28.7 % menor generación respecto a la encontrada en la simulación, la cual fue  $\dot{\Phi} = 0,00111$ .

Entonces con el conjunto de parámetros adimensionales óptimos, Tabla VI, y sus definiciones ecs. (2.90) y (2.106) fueron desarrolladas varias gráficas Figs. 3-5 - 3-7 que ilustran que existe una gran cantidad de posibles soluciones en términos de las variables físicas del problema, tal que todas ellas cumplen con la condición de generar una mínima entropía,  $\dot{\Phi}_{opt} = 0,791093x10^{-3}$ . Entre las principales conclusiones de dichas gráficas resalta el hecho de que el tamaño de las partículas tiene un importante efecto en la cantidad de metano que puede ser procesado, además de la geometría del reactor (diámetro y longitud) y el coeficiente convectivo, como lo muestran los factores presentes en las figuras mencionadas que son  $\frac{a_c L}{V_c}$  y  $\frac{dLh_w}{v_g C_{PM}}$  respectivamente. Los valores de los parámetros físicos pueden ser modificados de tal forma que se cumplan con los valores indicados (ver Figs. 3-5 - 3-7) de tal manera que se obtenga la cantidad de metano que se requiera procesar en función de la temperatura de entrada.

Posteriormente, con la finalidad de poner en perspectiva los resultados alcanzados se comparó la velocidad óptima de la mezcla reactiva (para tener una mínima generación) con respecto

a condiciones de operación que se encuentran típicamente en otros reactores solares como los analizados por Abanades [27], Dahl [25], Hirsch [21], entre otros investigadores, los valores de los parámetros empleados para dicha comparación están reportados en la Tabla VII.

El resultado de la comparación se ilustra en la Fig. 3-8, la cual muestra que en general las velocidades óptimas derivadas del proceso de minimización de entropía tienen un orden de magnitud similar a las que se pudieron obtener a partir de los datos de la literatura especializada en reactores solares empleados para producir hidrógeno a partir de la descomposición térmica del metano.

En este primer proceso de optimización, también se reveló que la generación de entropía tiene un impacto directo en los costos exergético-económicos del reactor durante toda su vida útil. Por lo tanto, al reducirla se reducen los costos económicos derivados de las irreversibilidades propias del sistema. Un somero análisis termo económico aplicado al reactor mostró que el orden de magnitud de los costos de la exergía destruida son del orden de  $10^{-6}$  (\$/seg) como valor máximo, resultado que se muestra con mayor detalle en el apéndice B.

Posteriormente, se realizó un segundo análisis de minimización de entropía orientado a encontrar las condiciones de operación por parte de los parámetros:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  cuando la relación de flujos  $\alpha_0$ , y la relación de temperaturas  $\beta_w$ , son impuestos de manera arbitraria, tal que aún bajo dichas condiciones de operación se obtengan soluciones que mantengan reducida la entropía generada. Este segundo análisis fue pensado para aquellas situaciones en las que dichas relaciones  $\alpha_0$  y  $\beta_w$ , no pueden ser completamente satisfechas bajo condiciones prácticas de operación.

Para aquellos casos en los que  $\alpha_0$  es variable, el comportamiento de la entropía normalizada es más regular que el exhibido por  $\beta_w$ . Esto revela que la relación de temperaturas  $\beta_w$ , tiene una mayor influencia en las irreversibilidades del sistema, que la relación de flujos  $\alpha_0$ . Asimismo, las irreversibilidades bajo la influencia de  $\beta_w$  tienden a ser ligeramente mayores que las mostradas por  $\alpha_0$ .

También  $\beta_w$  tiene una fuerte influencia del carácter transitorio de la radiación solar. Por ello, es importante tener presente que para  $\alpha_0 = 0,565$ , las mejores condiciones de operación se observaron para  $\beta_w \gtrsim 4,0$ . Mientras que para  $\alpha_{0,opt} = 0,643274$ , todos los valores de  $\beta_w$  presentan un comportamiento regular y prácticamente uniforme e igual a 1.3. Sin embargo, no

se debe olvidar que dicha condición se alcanza bajo fuertes variaciones de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ .

Por otro lado, los límites de los costos exergéticos son aproximadamente constantes cuando  $\alpha_0$  es variable, para ambos casos de  $\beta_w$ . El orden de magnitud de dichos costos es  $10^{-6}$  (\$/seg); la diferencia entre los límites de los costos exergéticos superior e inferior es menor en un orden de magnitud.

Complementariamente, los límites de los costos exergéticos cuando  $\beta_w$  es variable, son ligeramente superiores a los observados en el caso anterior. En la Fig. B-2 es posible observar que en el límite superior de  $\alpha_0 = 0,565$  existe una región en la cual el costo es menor que el límite superior calculado para  $\alpha_{0,opt}$ ; dicha región corresponde a valores  $\beta_w \gtrsim 3,0$ .

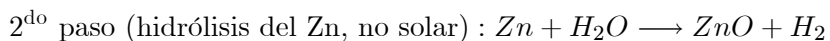
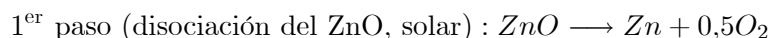
Finalmente, mostramos que los costos exergéticos y económicos debidos a las irreversibilidades del reactor pueden ser reducidas por medio del método de minimización de generación de entropía. Esto significa que al mejorar el desempeño del reactor, se logra reducir el costo de operación del reactor durante toda su vida útil, lo que se muestra con mayor en el apéndice B.

## Apéndice A

# Producción de hidrógeno empleando ZnO y SnO<sub>2</sub>

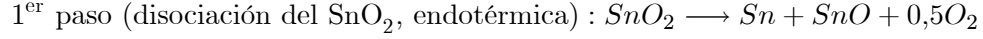
Como complemento al estudio desarrollado, el M. en I. Federico Gutiérrez Coria realizó una visita al laboratorio de procesos, materiales y energía solar PROMES, por sus siglas en inglés, en Odeillo, Francia bajo la supervisión del profesor Dr. Stéphane Abanades. En el cual se revisaron otros métodos de producción de hidrógeno empleando energía solar concentrada como son los ciclos termoquímicos que emplean la oxido-reducción de ZnO y SnO<sub>2</sub>.

La conversión de energía solar a combustibles químicos o transportadores de energía es una importante meta a largo plazo, con un importante impacto en la demanda energética y economía mundial. La producción de hidrógeno a partir de ciclos de descomposición del agua empleando la reacción de óxido-reducción de un óximetal empleando energía solar concentrada, es una ruta adecuada debido a que evita la generación de gases de efecto invernadero. Este ciclo termoquímico basado en el par ZnO/Zn consiste de dos reacciones, Schunk y Steinfeld [58],

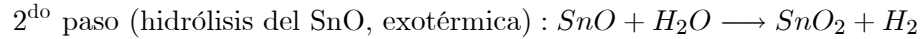


La producción de hidrógeno basado en el ciclo termoquímico empleando SnO<sub>2</sub> es un proceso

novedoso, el cual tiene como objetivo la producción de hidrógeno evitando la generación de gases de efecto invernadero, durante el proceso, al emplear energía solar concentrada como fuente de alta temperatura. El ciclo consiste en la reducción endotérmica del  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SnO}$  y  $\text{O}_2$ , de la siguiente forma, Abanades y colaboradores [6], [7], [59]:



seguida de una reacción de hidrólisis del  $\text{SnO}$ ,



La reacción de reducción ocurre a temperaturas del orden de  $1600^\circ\text{C}$ . mientras que la producción de hidrógeno puede llevarse a cabo a temperaturas del orden de  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  con una productividad del 90 %.

La primer reacción consiste en una reacción endotérmica promovida con energía solar concentrada, mientras que la segunda reacción es exotérmica no solar. De especial interés es la primera reacción debido a que se desarrolla a temperaturas que van del orden de los 1200 a los 2000K, dependiendo del tiempo de residencia y de la cantidad de  $\text{ZnO}$ .

Modelo de la reacción de superficie que tiene lugar en un cilindro (pellet) de  $\text{ZnO}$  irradiado con energía solar concentrada, la energía solar concentrada es transferida al interior del sólido por conducción, ver Fig. A-1. Sin duda la producción de zinc y oxígeno depende fuertemente de la temperatura en el interior del pellet de  $\text{ZnO}$ . Estudios anteriores han modelado la generación de dichos productos considerando que solo la superficie expuesta a la radiación solar interviene en la reacción, despreciando la producción que pueda haber en el interior. El modelo unidimensional de la distribución de energía en el interior del sólido es,

$$-k \frac{d^2T}{dx^2} + \rho v c \frac{dT}{dx} = 0 \quad , \quad (\text{A.1})$$

donde  $v$  representa la velocidad con que se desplaza el frente reactivo con la finalidad de estar siempre expuesto a la radiación solar. Las condiciones de frontera empeladas para resolver esta ecuación fueron:

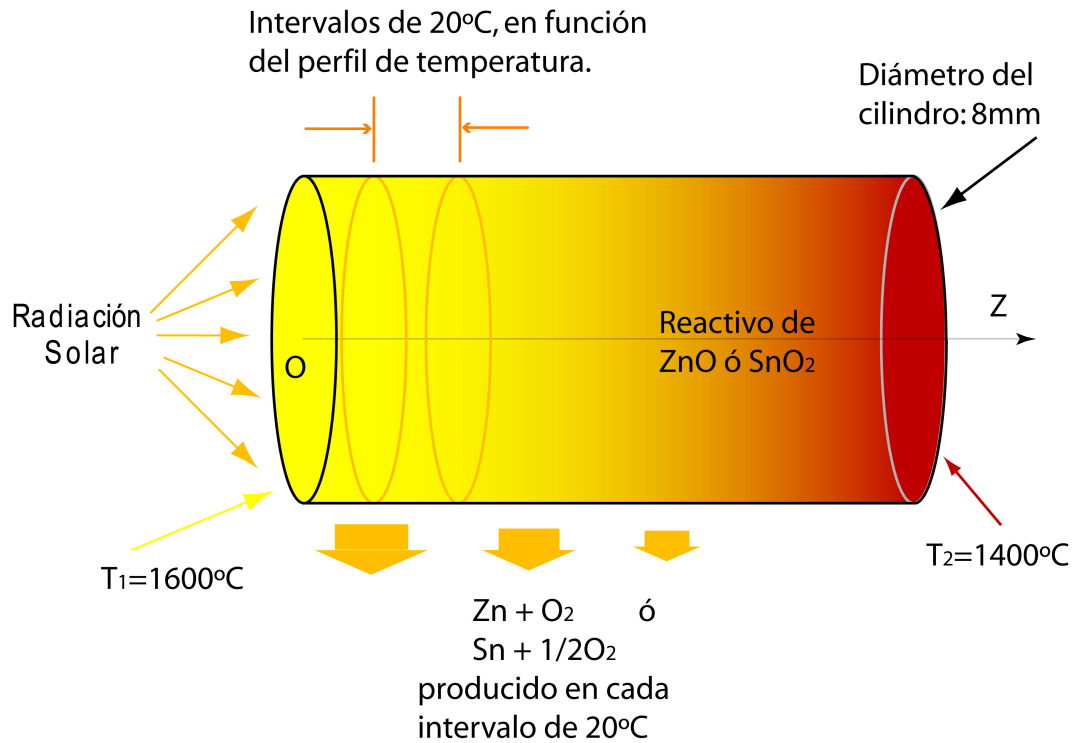


Figura A-1: Modelo de la reacción de superficie que tiene lugar en un cilindro (pellet) de ZnO ó SnO<sub>2</sub> irradiado con energía solar concentrada, que es transferida al interior del sólido por conducción.

$$T_1 = 1600^\circ C, \quad T_2 = 300^\circ C. \quad (A.2)$$

Empleando los siguientes parámetros para resolver la ec. (A.1)

$$\begin{aligned} \text{longitud} & : 25 \text{ (mm)}; & \text{velocidad} & : 2,77 \times 10^{-5} \text{ (m/s)}; \\ \text{densidad} & : 5600 \text{ (Kg/m}^3\text{)}; & C_p & : 750 \text{ (J/KgK)}, \end{aligned}$$

donde las propiedades termodinámicas corresponden al óxido de zinc. La velocidad a la que se desplaza el reactivo de  $2,77 \times 10^{-5}$  m/s, fue estimada experimentalmente al observar que 5mm del cilindro son consumidos en un tiempo de 3 minutos. De acuerdo a lo anterior, se obtiene el

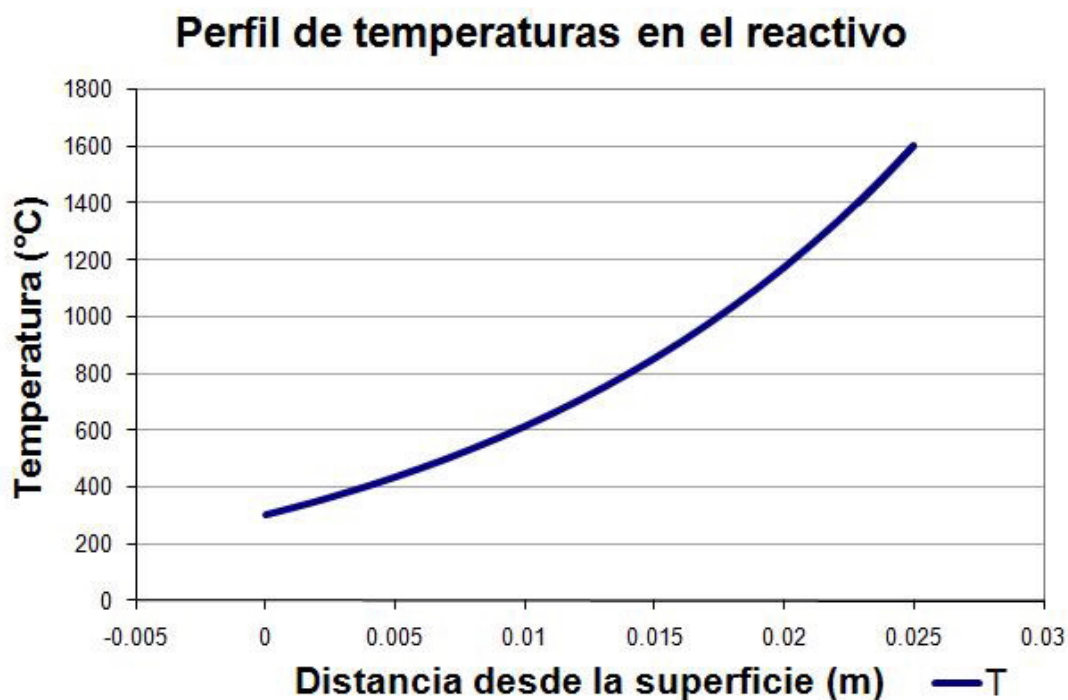


Figura A-2: Perfil de temperaturas en el interior del cilindro reactivo.

perfil de temperaturas en el interior del reactor, mostrado en la Fig. A-2.

Considerando que la reacción tiene lugar principalmente en el intervalo de temperaturas entre 1400 y 1600°C como se ilustra en la Fig. A-1, se propone analizar la producción de zinc y oxígeno en intervalos de 20°C, esto significa que la longitud de cada segmento, así como la masa que interviene en la reacción, depende del perfil de temperatura en el interior del cilindro de óxido de zinc lo que se ilustra en la Fig. A-2.

Considerando que la rapidez de producción de oxígeno puede ser modelada mediante la siguiente expresión:

$$F_{O_2} = m/K_{0O_2} \exp(-E_{aO_2}/RT) \quad (A.3)$$

donde la masa es calculada a partir a partir de segmentos de ZnO donde el grosor está determinado por el perfil de temperaturas, Fig. A-3, para intervalos de 20°C, y las constantes



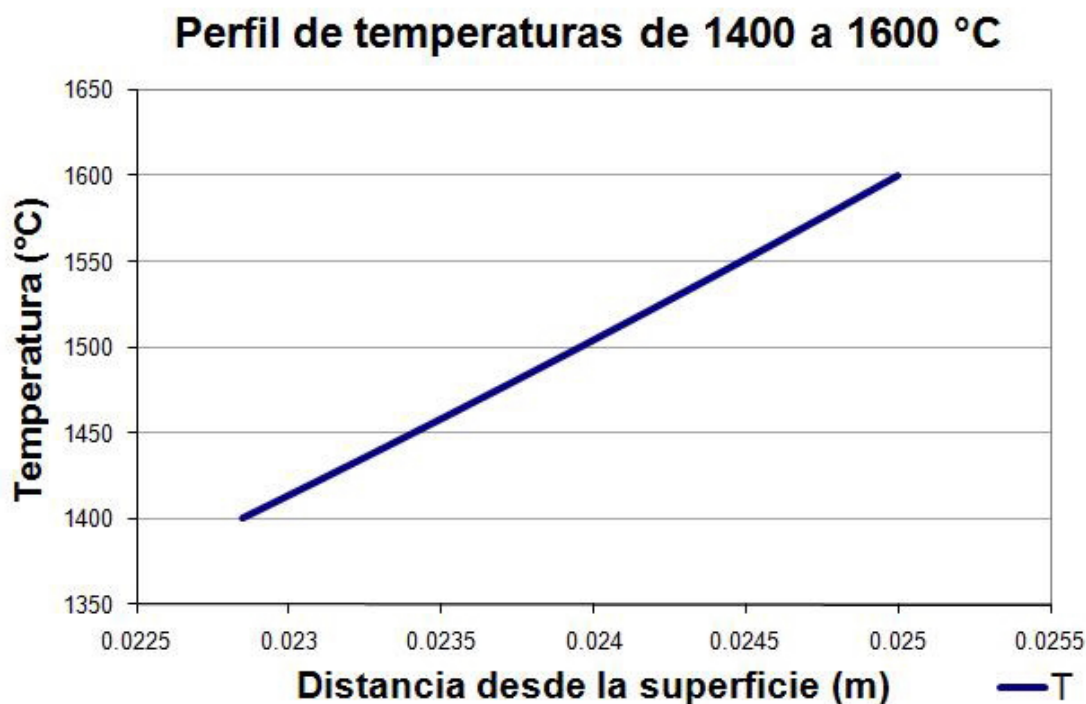


Figura A-3: Perfil de temperaturas en el interior del reactivo.

cinéticas, que son la energía de activación  $E_{aO_2}$  y el factor de frecuencia  $K_{0O_2}$  son calculadas a partir de información obtenida de dos experimentos desarrollados previamente por Stéphane Abanades [6] y Marc Chambon [7] en el laboratorio de procesos, materiales y energía solar (PROMES) en Francia, ilustrado en las Figs. A-4 y A-5,

El cilindro está conformado por pellets de  $0.9 \pm 1g$  de ZnO, de  $4 \pm 1mm$  de grosor y 8mm de diámetro, fue expuesto a energía solar concentrada, resultando en temperaturas del orden de 1100 a 2500K. El esquema y fotografía del dispositivo se muestra en las Figs. A-6 y A-7, respectivamente.

Empleando la información experimental antes mencionada se encontró que los valores de las constantes cinéticas que mejor se ajustan a los datos, son  $E_{aO_2} = 384,6KJ/molK$  y el factor de frecuencia  $K_{0O_2} = 2,31 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ , resultado que se muestra en la Fig. A-8. La curva azul con puntos muestra los valores promedio de la producción de oxígeno como función de la

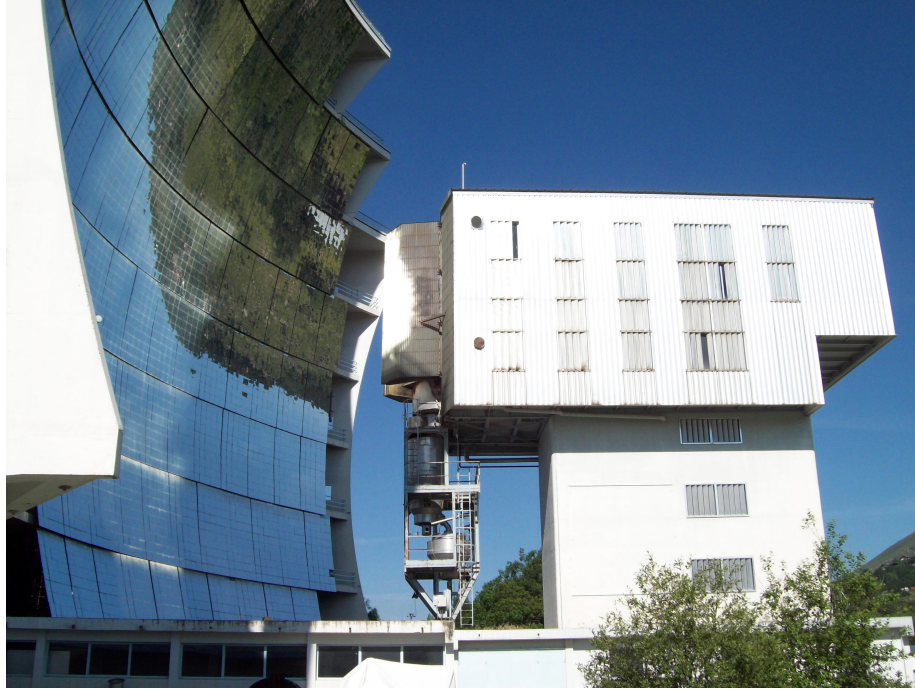


Figura A-4: Laboratorio PROMES mostrando en operación el concentrador solar de 1MW.

temperatura para los dos experimentos desarrollados previamente, mientras que la línea roja con rombos muestra comportamiento del modelo, ec. (A.3), empleando los valores de la constantes cinéticas mencionadas en este párrafo.

Posteriormente, se desarrolló un tercer experimento con el que se recabó nueva información que al ser comparada con lo presentado en la Fig. A-8, se observa que la nueva información es similar tanto a lo observado previamente en los experimentos así como con lo representado por el modelo, por medio de la línea amarilla con triángulos incluida en la Fig. A-9.

Al incluir la información aportada por este nuevo experimento al promedio de los datos experimentales previos, los valores de las constantes cinéticas se modifican a los siguientes valores,  $E_{aO_2} = 384,6KJ/molK$  y el factor de frecuencia  $K_{0O_2} = 2,31 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ , lo que muestra que los resultados obtenidos en este tercer experimento reproducen lo observado anteriormente, reflejándose en un mínimo cambio en las variables cinéticas. Los nuevos valores experimentales se muestran en la línea azul claro con puntos de la Fig. A-10, mientras que el modelo con las nuevas variables cinéticas es ilustrado por medio de la línea roja con rombos de la misma figura. La fotografía A-11 muestra el cilindro reactivo después del experimento.



Figura A-5: Fachada sur del laboratorio mostrando los heliostatos para los concentradores de disco de 1.5 y 2 m de diámetro.

Finalmente, recordando que la velocidad con la que avanza el cilindro en el interior fue de  $2,77 \times 10^{-5}$  m/s, se puede realizar un ajuste modificando el tiempo de avance del cilindro con el objetivo de observar que efecto tiene la velocidad en las variables cinéticas del reactor. Los cambios de la energía de activación se ilustran en la Fig. A-12, en ella se puede observar que los valores de  $E_{aO_2}$  van de 386400 a 392700 J/molK, esto es una variación menor al 1.7%, lo que indica que el tiempo de desplazamiento del cilindro en el reactor tiene una baja influencia en la energía de activación.

La influencia del tiempo de desplazamiento en el factor de frecuencia es mostrado en la Fig. A-13, en ella se aprecia que dicho parámetro tiene importantes cambios como función del tiempo de desplazamiento; sin embargo, el parámetro se encuentra acotado entre 2.10 y 2.31  $\text{seg}^{-1}$ , lo que representa una diferencia del 10% entre el máximo y mínimo valor.

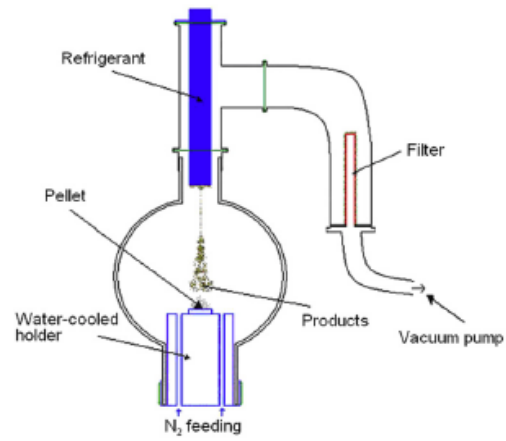


Figura A-6: Esquema del reactor empleado en la descomposición de ZnO y SnO<sub>2</sub>.

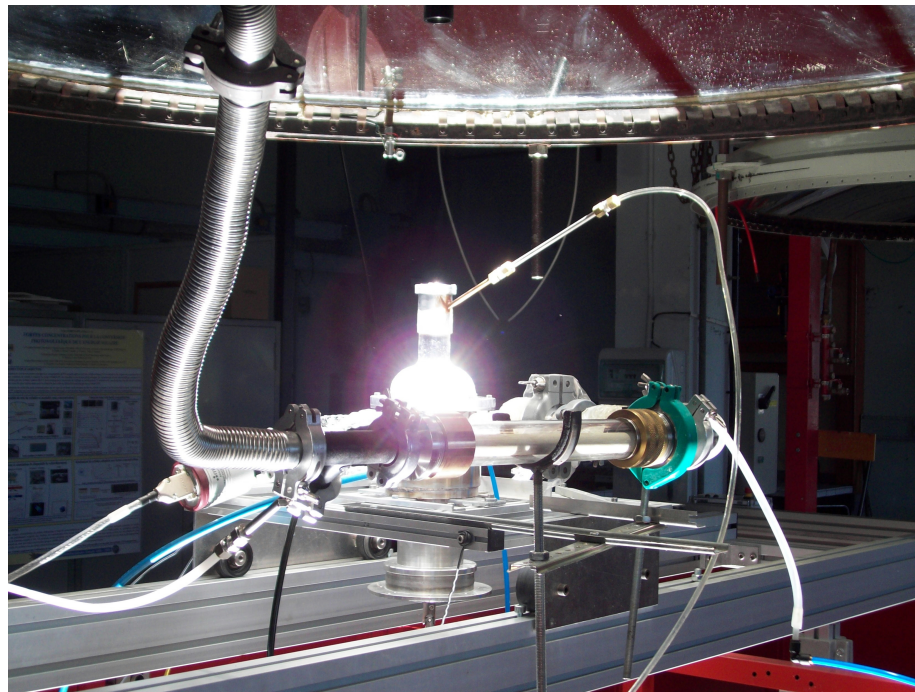


Figura A-7: Fotografía del reactor solar en operación.

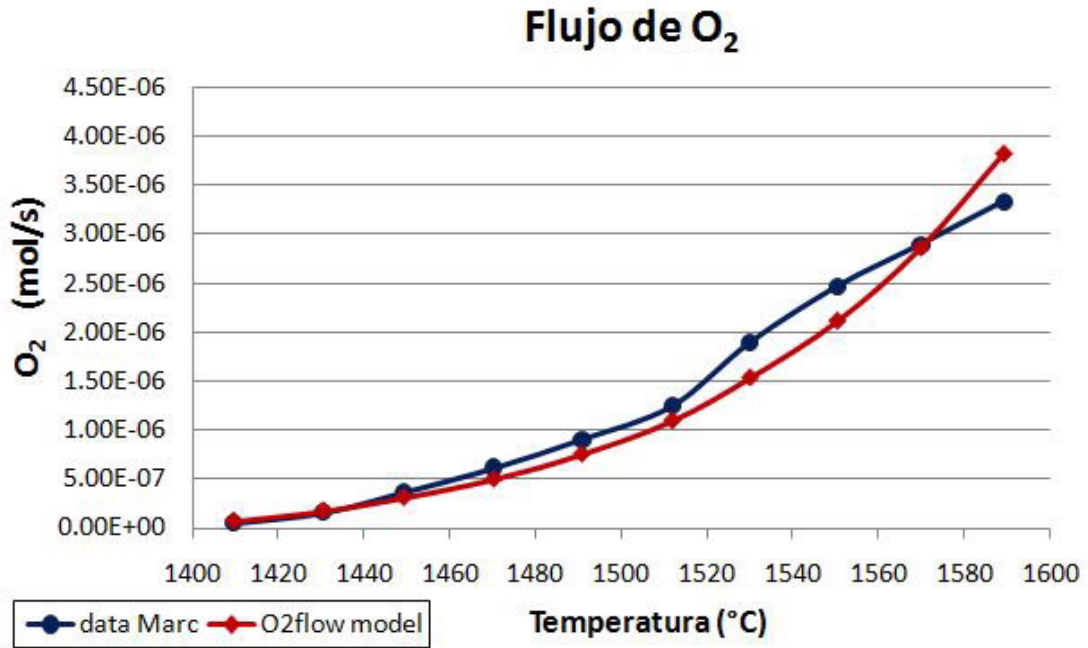


Figura A-8: Datos experimentales y modelo desarrollado.

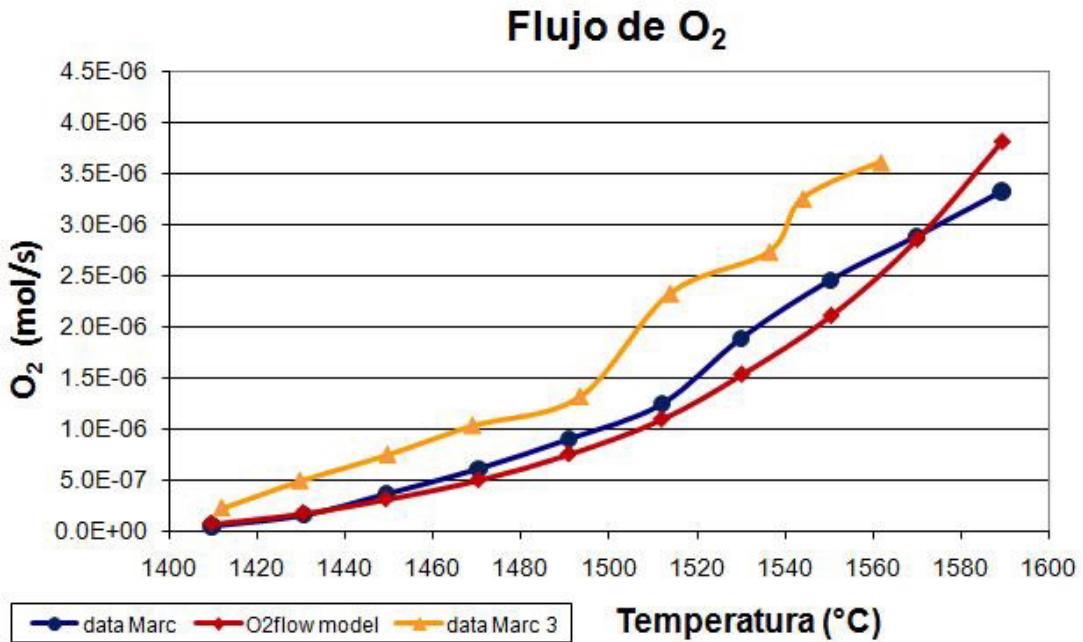


Figura A-9: Comparación del tercer experimento con lo desarrollado anteriormente.

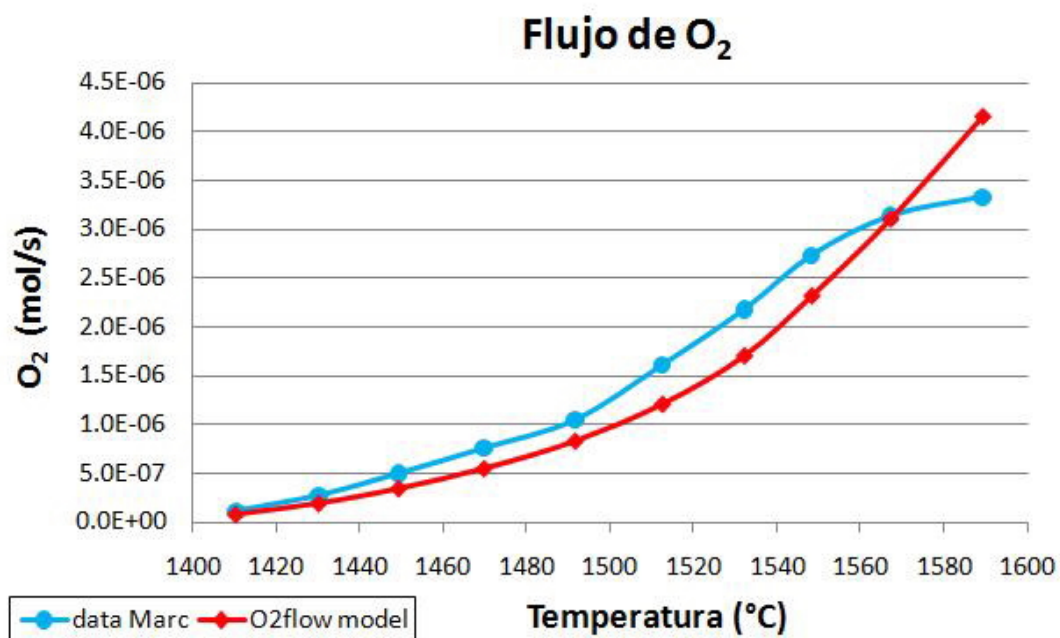


Figura A-10: Ajuste del modelo incluyendo los datos del tercer experimento al promedio experimental.



Figura A-11: Fotografía del cilindro reactivo después de ser expuesto a la energía solar concentrada.

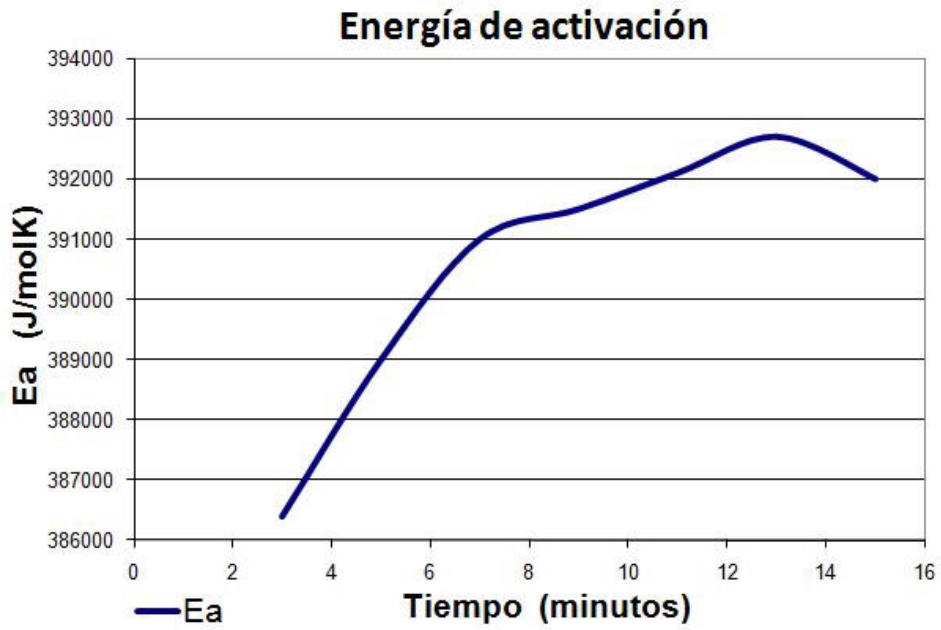


Figura A-12: Energía de activación de frecuencia como función del tiempo de desplazamiento.

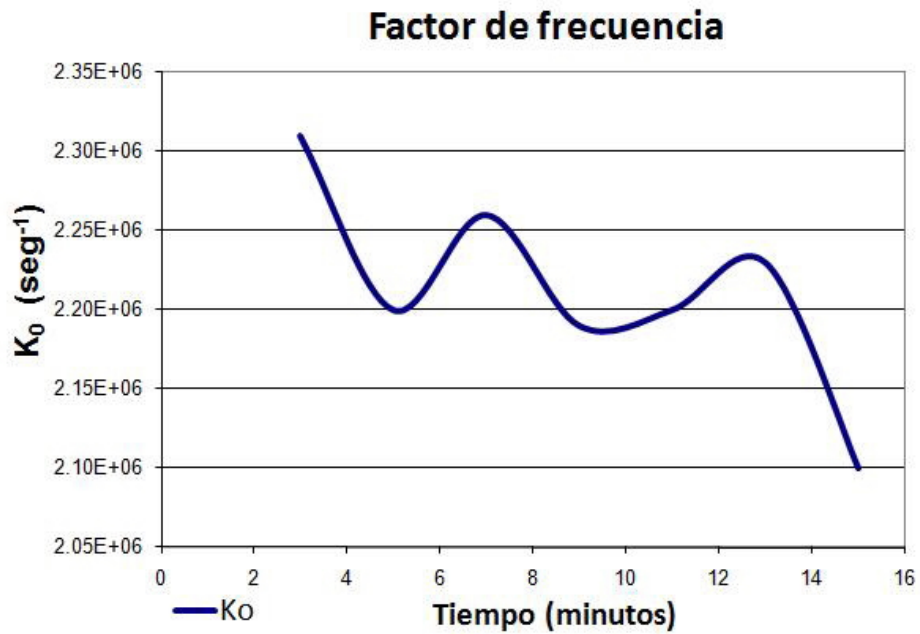


Figura A-13: Factor de frecuencia como función del tiempo de desplazamiento.

## Apéndice B

# Costos de la destrucción de exergía

El método de minimización de generación de entropía es un técnica sumamente útil que permite identificar y reducir las imperfecciones de un sistema debido a sus irreversibilidades. Si bien, esta metodología permite optimizar el desempeño del reactor solar desde un punto termodinámico; no es suficiente para estimar los costos económicos implicados a las fuentes de irreversibilidad del sistema.

En este sentido es necesario recurrir a la termo economía la cual es una rama de la ingeniería que combina los análisis de exergía con los principios de la economía, con el objetivo de proveer información que no es disponible al aplicar estas metodologías por separado. En este apéndice se analizan de manera elemental los costos económicos asociados a las irreversibilidades generadas por la descomposición térmica del metano en el interior del reactor.

La destrucción de exergía está relacionada directamente con el trabajo no aprovechado y la generación de entropía a través del teorema de *Gouy-Stodola*, ec. (1.1). La mínima generación encontrada fue  $\dot{\Phi}_{opt} = 0,791093 \times 10^{-3}$ , con una conversión del 70 %, empleando una entropía de referencia de  $\dot{S}_0 = 208,8219 [W/K]$ , con estos valores y la definición de la generación de entropía adimensional ec. (2.113); la generación de entropía óptima escrita en términos de las variables físicas resulta,

$$\dot{S}_{gen} = 0,1651975 \quad [W/K] \quad , \quad (B.1)$$

y empleando una temperatura de estado de referencia igual a la temperatura de entrada del



metano,  $T_d = T_0$ , respectivamente; entonces la exergía destruida calculada es, Bejan et al. [33]:

$$\dot{\epsilon}_D = 45,92492 \quad [W], \quad (\text{B.2})$$

esto indica que las irreversibilidades propias del sistema pueden tener un impacto económico en el tiempo de vida de operación del reactor, tal como un análisis de costos termoeconómicos puede mostrar.

El costo económico asociado a la destrucción de exergía es un costo implícito al desempeño del reactor, que es revelado después de un análisis termodinámico y económico (termoeconómico). Un análisis termodinámico puede mostrar las principales fuentes de irreversibilidad de un sistema; sin embargo, muchas veces es necesario saber también cual es el costo asociado a dichas ineficiencias, de tal forma que los costos finales o a lo largo del tiempo de vida del equipo puedan ser reducidos.

Al reactor solar propuesto entra sólo un reactivo: metano, considerando que las partículas de carbono sólo intervienen para mejorar la absorción de la radiación. Mientras que existen dos salidas de materia: hidrógeno y carbono. Además de estas entradas de materia, se encuentran las transferencias de calor por convección y radiación quienes transportan energía al sistema. Como resultado del proceso de descomposición térmica del metano se produce entropía y a su vez destrucción de exergía causado por las irreversibilidades del sistema.

La exergía es un técnica adecuada y empleada comúnmente para asignar costos económicos a las interacciones que el sistema experimenta con los alrededores y las fuentes de ineficiencia propias del reactor, Bejan y colaboradores [32], [33]. La asignación de costos económicos se realiza para cada flujo de exergía (materia y energía),

$$\dot{C}_i = c_i \dot{\epsilon}_i = c_i (\dot{m}_i e_i) \quad , \quad (\text{B.3})$$

$$\dot{C}_q = c_q \dot{\epsilon}_q \quad . \quad (\text{B.4})$$

Aquí,  $c_i$  y  $c_q$  denotan los costos económicos por unidad de exergía ( $\$/J$ ) asociados a los flujos de materia y energía transferida al sistema, respectivamente;  $\dot{\epsilon}_i$  es la rapidez de exergía de entrada, asociada a la exergía del flujo  $i$ ; mientras que  $\dot{\epsilon}_q$  es la rapidez de exergía asociada

a las transferencias de calor  $q$  [W]. Por lo tanto, un balance de costos exergéticos aplicado al reactor se puede escribir como, Bejan et al. [33]:

$$c_{P,i}\dot{\epsilon}_{F,i} = c_{F,i}\dot{\epsilon}_{F,i} + \dot{Z}_i + \dot{C}_{D,i} \quad ; \quad (\text{B.5})$$

en esta ecuación no se encuentran presentes los costos asociados a la exergía pérdida, debido a que el reactor fue considerado adiabático.  $c_{P,i}$  y  $c_{F,i}$  denotan los costos exergéticos de los productos (hidrógeno y carbono,  $c_{P,i}$ ), además del costo del combustible (metano,  $c_{F,i}$ ),  $\dot{Z}_i$  representa los costos anuales asociados a la inversión, operación y mantenimiento del reactor [\$/seg] durante la vida útil del equipo y  $\dot{C}_{D,i}$  es la rapidez de destrucción de exergía [\$/seg].

Asociando la exergía destruida al costo exergético del combustible, entonces el costo de la exergía destruida puede estimarse por medio de la siguiente relación, Bejan et al. [33],

$$\dot{C}_{D,i}\Big|_{\text{inf}} = c_{F,i}\dot{\epsilon}_{D,i} \quad (\dot{\epsilon}_{P,i}, \text{ fijo}) \quad , \quad (\text{B.6})$$

alternativamente al asociar la exergía destruida con el costo exergético de los productos se tiene que el costo de la exergía destruida se puede estimar como, Bejan et al. [33],

$$\dot{C}_{D,i}\Big|_{\text{sup}} = c_{P,i}\dot{\epsilon}_{D,i} \quad (\dot{\epsilon}_{F,i}, \text{ fijo}) \quad . \quad (\text{B.7})$$

Estas relaciones, ecs. (B.6) y (B.7), representan los límites inferior ( $\dot{C}_{D,i}\Big|_{\text{inf}}$ ) y superior ( $\dot{C}_{D,i}\Big|_{\text{sup}}$ ) de los costos exergo – económicos del reactor, donde el costo real de la exergía destruida se encuentra entre dichos límites. El costo del límite inferior está asociado al costo exergético del combustible, mientras que el costo del límite superior está asociado al costo exergético del producto. A partir de estas definiciones, es claro que la minimización de la exergía destruida y a su vez de la generación de entropía (ec. 1.1) se pueden reducir los costos económicos del reactor durante su vida útil. El costo exergético del metano puede ser estimado a partir del costo económico del gas natural, Energy Information Administration (EIA) [60]:

$$c_M = 5,21297 \quad (\$/GJ) \quad ; \quad (\text{B.8})$$

además, se estimó el costo exergético del producto de acuerdo a la siguiente expresión:

$$c_{P,i} = 2c_{H_2} + c_C \quad . \quad (B.9)$$

El costo exergético del producto fue estimado a partir de las condiciones de mercado del hidrógeno EIA [61], y del carbono EIA [62], dados por:

$$c_{H_2} = 10,425947 \quad (\$/GJ) \quad , \quad (B.10)$$

y

$$c_C = 1,952496 \quad (\$/GJ) \quad , \quad (B.11)$$

entonces, el costo exergético del producto es:

$$c_{P,i} = 22,80439 \quad (\$/GJ) \quad ; \quad (B.12)$$

por lo tanto, los límites superior e inferior de los costos asociados a la exergía destruida se pueden calcular a partir de los costos del producto y del combustible, esto es,

$$\dot{C}_{D,F}\Big|_{\text{inf}} = 2,394052x10^{-7} \quad (\$/seg) \quad , \quad (B.13)$$

y

$$\dot{C}_{D,P}\Big|_{\text{sup}} = 1,047290x10^{-6} \quad (\$/seg) \quad . \quad (B.14)$$

Estos límites, superior ec. (B.14) e inferior ec. (B.13), en los costos de la exergía destruida representan, los mínimos costos de operación debidos a las irreversibilidades del reactor. Esto implica que el verdadero costo asociado a la exergía destruida tiene un orden de magnitud máximo de  $10^{-6}$  ( $\$/seg$ ). Lo anterior muestra claramente que al reducir la generación de entropía se reducen los costos económicos del reactor derivados de las irreversibilidades presentes en el proceso de descomposición térmica del metano; fenómenos que se presentan durante toda la vida útil del reactor.

## B.1. Costos de la destrucción de exergía para el segundo análisis

El costo de la destrucción de exergía es una técnica útil para asignar costos económicos a las irreversibilidades del sistema. La reducción de dichos costos tiene un efecto directo en los costos del reactor durante su tiempo de vida útil. El costo de la destrucción de exergía se revela después de un estudio termodinámico y económico.

El análisis termodinámico revela las principales fuentes de irreversibilidad del sistema; mientras que el estudio económico asigna costos a los combustibles, fuentes de energía y productos del sistema.

La exergía destruida está relacionada directamente con la generación de entropía por medio del teorema de Gouy-Stodola [33]. La generación de entropía física  $\dot{S}_{gen}$ , puede ser calculada a partir de la generación de entropía normalizada, por medio de la siguiente expresión,

$$\dot{S}_{gen} = \dot{S}_0 \dot{\Phi}_{opt} \dot{\Phi}_N \quad , \quad (B.15)$$

aquí  $\dot{S}_0$  y  $\dot{\Phi}_{opt}$  son parámetros conocidos, a partir del análisis de orden de magnitud y de la primera optimización (sección: optimización de  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\beta_w$  simultáneamente)  $\dot{\Phi}_N$  se conoce a partir del análisis anterior. Empleando una temperatura de estado muerto  $T_d$ , igual a la temperatura de entrada ( $T_d = T_0$ ), entonces la exergía destruida resulta Bejan et al. [33]:

$$\dot{\epsilon}_D = T_0 \dot{S}_0 \dot{\Phi}_{opt} \dot{\Phi}_N \quad . \quad (B.16)$$

En esta expresión resalta la dependencia directa que tiene la exergía destruida  $\dot{\epsilon}_D$ , con la generación de entropía normalizada,  $\dot{\Phi}_N$ . Entonces, aplicando un análisis de costos exergéticos al reactor similar al presentado en el primer análisis, se tiene que el límite superior del costo de la exergía destruida es [33]:

$$\dot{C}_{D,sup} = (2c_{H_2} + c_C) T_0 \dot{S}_0 \dot{\Phi}_{opt} \dot{\Phi}_N \quad ; \quad (B.17)$$

donde el factor entre paréntesis ( $2c_{H_2} + c_C$ ) representa el costo del combustible. Mientras que el límite inferior del costo de la destrucción de exergía es:

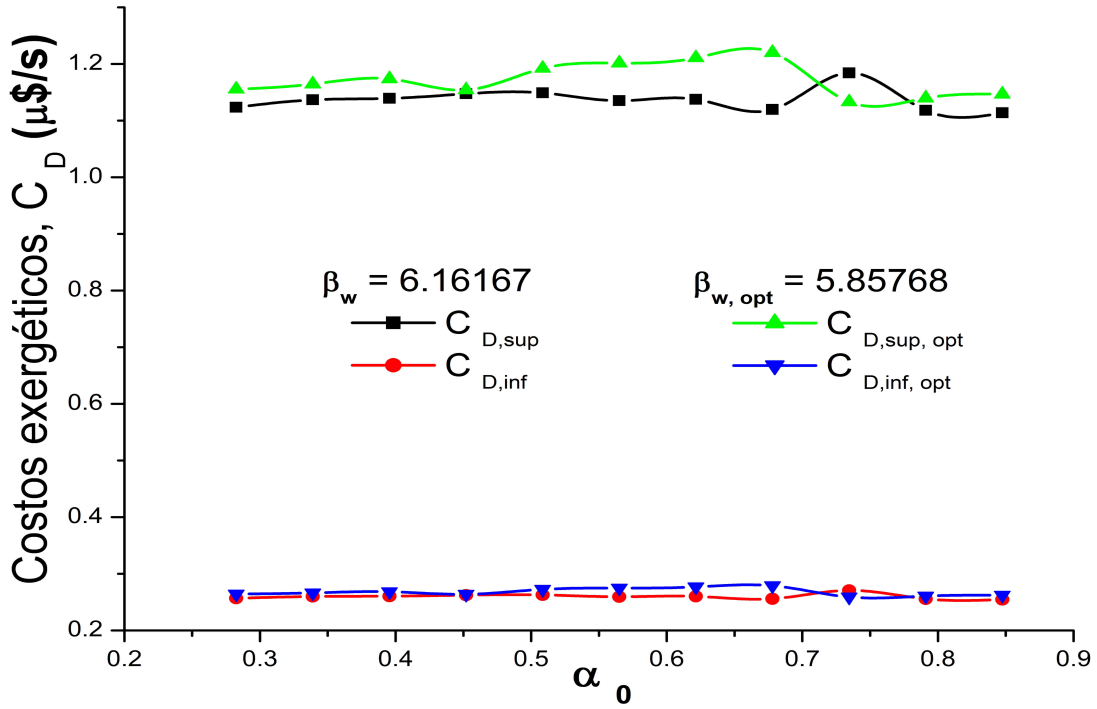


Figura B-1: Límites de los costos de la exergía destruida como función de  $\alpha_0$ .

$$\dot{C}_{D,inf} = c_M T_0 \dot{S}_0 \dot{\Phi}_{opt} \dot{\Phi}_N \quad ; \quad (B.18)$$

y a partir de estas definiciones, es claro que la minimización de generación de entropía tiene un impacto directo en la reducción de los costos de operación del reactor debido a sus irreversibilidades, que están presentes a lo largo de la vida útil del reactor.

El comportamiento de los límites de los costos exergéticos son casi uniformes dentro del rango de valores de  $\alpha_0$  evaluado. Lo anterior revela que la relación de flujos (metano a partículas de carbono agregadas) tiene poco impacto en los costos de la exergía destruida.

Los límites de los costos se encuentran entre los 0.25 y 1.20, lo que significa que existe menos de un orden de magnitud de diferencia entre ellos. Por lo tanto, el verdadero costo debido a las irreversibilidades del reactor es del orden de  $10^{-6}$  \$/seg, ver Fig. B-1. Pero, no se debe olvidar que esos bajos límites en los costos de la exergía son logrados a base de la adaptación de los parámetros estudiados ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ) con las condiciones de operación impuestas por  $\alpha_0$  y  $\beta_w$ .

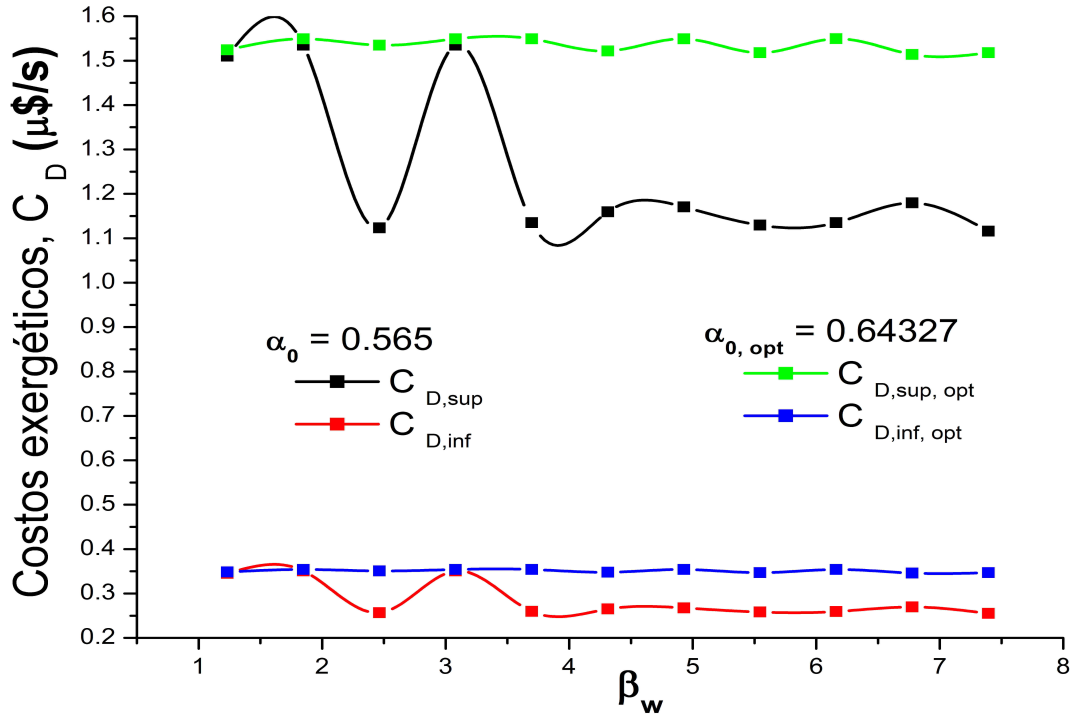


Figura B-2: Límites de los costos de la exergía destruida como función de  $\beta_w$ .

Por otro lado, los límites de los costos económicos de la exergía destruida cuando es variable son ilustrados en la Fig. B-2. Para este caso, los límites más regulares los presenta el estudio cuando  $\alpha_{0,opt} = 0,64327$ , los cuales son ligeramente superiores a aquellos mostrados en la Fig. B-1 cuando  $\beta_w = 5,857676$ . Sin embargo, los límites obtenidos para el valor de referencia de  $\alpha_0 = 0,565$ , tienen un comportamiento ligeramente irregular, especialmente cuando la relación de temperatura de pared a temperatura de entrada  $\beta_w$ , se acerca a la unidad. Por el contrario, cuando dicha relación se aleja de la unidad, esto es cuando  $\beta_w \gtrsim 4,0$  es más regular su comportamiento, incluso el límite superior es ligeramente inferior al presentado por el otro caso estudiado  $\alpha_{0,opt}$ .

## Apéndice C

# Coeficiente convectivo

El coeficiente convectivo entre la pared interna del reactor y la mezcla formada por el metano, hidrógeno y carbono se evalúa de acuerdo a lo reportado por Dahl y otros [25], mediante la siguiente relación:

$$h_w = 0,034 \left( \frac{K_g(T_f)}{d} \right) \left[ \frac{F_g M_{wg} d}{A \mu_g(T_f)} \right]^{0,8} \left( \frac{T}{T_f} \right)^{0,8} \left[ \frac{Cp_g(T_f) \mu_g(T_f)}{K_g(T_f) M_{wg}} \right]^{0,4} \left( \frac{L}{d} \right)^{0,1} . \quad (C.1)$$

Considerando que en el efecto convectivo sólo intervienen las especies en estado gaseoso, esto es hidrógeno y metano, entonces la conductividad térmica media de la mezcla gaseosa se calcula con:

$$K_g(T_f) = \frac{F_M K_M M_{wM}^{1/3} + F_{H_2} K_{H_2} M_{wH_2}^{1/3}}{F_M M_{wM}^{1/3} + F_{H_2} M_{wH_2}^{1/3}} , \quad (C.2)$$

donde el flujo de la fase gaseosa  $F_g$  se define como:

$$F_g = F_M + F_{H_2} , \quad (C.3)$$

mientras que el peso molecular es:

$$M_{wg} = \frac{F_M M_{wM} + F_{H_2} M_{wH_2}}{F_M + F_{H_2}} . \quad (C.4)$$

De igual forma el calor específico medio de la mezcla gaseosa sería:

$$Cp_g(T_f) = \frac{F_M Cp_M + F_{H_2} Cp_{H_2}}{F_M + F_{H_2}} \quad , \quad (C.5)$$

y la viscosidad:

$$\mu_g(T_f) = \frac{F_M \mu_M M_{wM}^{1/3} + F_{H_2} \mu_{H_2} M_{wH_2}^{1/3}}{F_M M_{wM}^{1/3} + F_{H_2} M_{wH_2}^{1/3}} \quad . \quad (C.6)$$

Expresando los flujos molares en la conductividad de la mezcla, ec. (C.2) en términos de la conversión, de acuerdo a las ecs. (2.22) y (2.25) se tiene:

$$K_g(T_f) = \frac{(1 - X)K_M M_{wM}^{1/3} + 2XK_{H_2} M_{wH_2}^{1/3}}{M_{wM}^{1/3} + X \left( 2M_{wH_2}^{1/3} - M_{wM}^{1/3} \right)} \quad , \quad (C.7)$$

y factorizando con respecto a la conversión y posteriormente extrayendo como factor común  $K_M \sqrt[3]{M_{wM}}$  en la parte superior y  $M_{wM}^{1/3}$  en el denominador, se obtiene que,

$$K_g(T_f) = K_M \left( \frac{1 + X \frac{2K_{H_2} M_{wH_2}^{1/3} - K_M M_{wM}^{1/3}}{K_M M_{wM}^{1/3}}}{1 + X \frac{2M_{wH_2}^{1/3} - M_{wM}^{1/3}}{M_{wM}^{1/3}}} \right) \quad . \quad (C.8)$$

Teniendo ahora en cuenta que los pesos moleculares del metano e hidrógeno en  $\frac{Kg}{mol}$  son,

$$M_{wM} = 0,016 \quad ; \quad M_{wH_2} = 0,002 \quad [Kg/mol] .$$

entonces  $2M_{wH_2}^{1/3} = M_{wM}^{1/3}$  y con ello la ec. (C.8) se reduce a:

$$K_g(T_f) = K_M \left( 1 + X \frac{K_{H_2} - K_M}{K_M} \right) \quad . \quad (C.9)$$

Expresando el flujo de la mezcla en términos de la conversión, se obtiene:

$$F_g = F_M^0 (1 + X) \quad , \quad (C.10)$$

y el peso molecular de la mezcla en función de la conversión resulta:



$$M_{wg} = M_{wM} \frac{1 + \left( \frac{2M_{wH_2} - M_{wM}}{M_{wM}} \right) X}{1 + X} \quad . \quad (\text{C.11})$$

Entonces se puede escribir la viscosidad de la mezcla como función de la conversión, aplicando  $2(M_{H_2})^{1/3} = (M_M)^{1/3}$  y simplificando se obtiene que,

$$\mu_g(T_f) = \mu_M \left( 1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X \right) \quad . \quad (\text{C.12})$$

Observando que el factor elevado a la 0.4 en la ec. (C.1) es el número de Prandtl de la mezcla y evaluándolo como:

$$Pr_g(T_f) = \frac{F_M Pr_M + F_{H_2} Pr_{H_2}}{F_M + F_{H_2}} \quad , \quad (\text{C.13})$$

expresando los flujos molares como función de la conversión, empleando las ecs. (2.22) y (2.26) y reordenando, se obtiene:

$$Pr_g(T_f) = Pr_M \frac{1 + \frac{2Pr_{H_2} - Pr_M}{Pr_M} X}{1 + X} \quad . \quad (\text{C.14})$$

La relación de temperaturas en términos de las variables adimensionales se puede expresar como:

$$\left( \frac{T}{T_f} \right)^{0,8} = \left( \frac{2}{1 + \frac{1}{\theta}} \right)^{0,8} \sim 1 \quad . \quad (\text{C.15})$$

En la expresión anterior se tiene en cuenta que el objetivo principal tanto de la radiación así como de la convección es conseguir que  $T \approx T_w$ , entonces en una primera aproximación se podría considerar que el factor es de orden unidad. Además como lo mencionan Hirsch y Steinfeld [21] y Dahl y colaboradores [25], el principal mecanismo de transferencia de calor es la radiación, entonces con la consideración anterior tendría una tendencia a considerar un efecto convectivo ligeramente superior al real ( $\sim 30\%$ ) para temperaturas menores a los 1000K, tendiendo a reducirse el error conforme aumenta la temperatura. Empleando las expresiones (C.9) - (C.15) en el coeficiente convectivo ec. (C.1), se tiene:

$$\begin{aligned}
h_w = & 0,034 \frac{K_M}{d} \left(\frac{L}{d}\right)^{0,1} (Pr_M)^{0,4} \left(\frac{4F_M^o M_{wM}}{\pi d \mu_M}\right)^{0,8} \left[\frac{1 + \frac{2Pr_{H_2} - Pr_M}{Pr_M} X}{1 + X}\right]^{0,4} \\
& * \left(1 + X \frac{K_{H_2} - K_M}{K_M}\right) \left[\frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_{wM}}{M_{wM}} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X}\right]^{0,8} .
\end{aligned} \tag{C.16}$$

Se pueden hacer ciertas simplificaciones al evaluar el coeficiente convectivo al emplear los valores de las propiedades presentadas anteriormente, por ejemplo al evaluar el factor con los números de Prandtl de la mezcla resulta (ver sección: análisis de orden de magnitud):

$$\frac{1 + \frac{2Pr_{H_2} - Pr_M}{Pr_M} X}{1 + X} = \frac{1 + 1,004X}{1 + X} , \tag{C.17}$$

indicando que dicho factor es prácticamente la unidad. El factor  $\left(1 + \frac{K_H - K_M}{K_M} X\right)$  \*  $\left[\frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_{wM}}{M_{wM}} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X}\right]^{0,8}$  que aparece en el coeficiente convectivo se comporta de manera similar a una parábola Fig. C-1, cuyos valores se encuentran alrededor de la unidad y su valor promedio es 1,254, además el término dominante de la serie de Taylor de este factor alrededor de  $X = 0,5$  es 1,36 lo que es ligeramente superior; advirtiendo que el valor promedio y el término dominante de la serie son muy parecidos, se escoge este último para obtener un valor representativo del factor, debido a la sencillez de su evaluación, comparado con el valor promedio, con ello dicho factor puede ser evaluado de manera sencilla como:

$$\begin{aligned}
& \left(1 + \frac{K_H - K_M}{K_M} X\right) \left[\frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_{wM}}{M_{wM}} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X}\right]^{0,8} \\
\approx & \left(1 + \frac{K_H - K_M}{K_M} X\right) \left[\frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_{wM}}{M_{wM}} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X}\right]^{0,8} \Bigg|_{X=0,5} .
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Complementariamente, cuando la temperatura de película es 1500K se presenta una condición similar Fig. C-2. Lo que muestra nuevamente que el valor del factor es de orden unidad y el valor del término dominante de la serie de Taylor (de 1,21) alrededor de  $X = 0,5$ , sigue

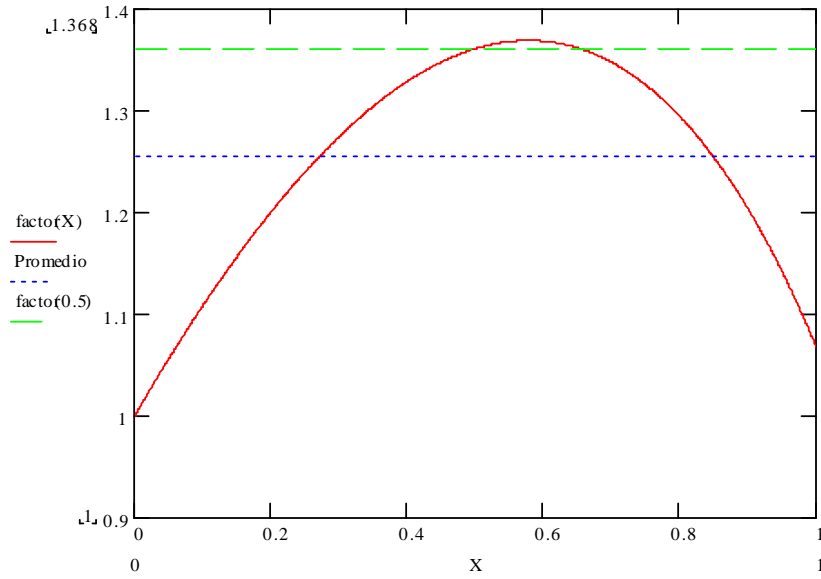


Figura C-1: Comportamiento del factor  $\left(1 + \frac{K_H - K_M}{K_M} X\right) \left[\frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_M w}{M_M w} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X}\right]^{0,8}$  como función de la conversión,  $X$ .

siendo muy parecido al valor promedio (de 1,126), conservando la ventaja de obtener un valor representativo de manera sencilla. Por lo tanto, el coeficiente convectivo puede ser evaluado como:

$$h_w = 0,034 \frac{K_M}{d} \left(\frac{L}{d}\right)^{0,1} (Pr_M)^{0,4} \left(\frac{4F_M^0 M_{wM}}{\pi d \mu_M}\right)^{0,8} \left(1 + 0,5 \frac{K_{H_2} - K_M}{K_M}\right) \left[\frac{1 + 0,5 \frac{2M_w H_2 - M_{wM}}{M_{wM}}}{1 + 0,5 \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M}}\right]^{0,8}, \quad (C.19)$$

donde el valor de los parámetros indicados en la expresión son los presentados en la sección parámetros físicos, lo que conduce a obtener el siguiente valor representativo del coeficiente convectivo:

$$h_w = 37,112462 \quad [W/m^2 K] \quad . \quad (C.20)$$

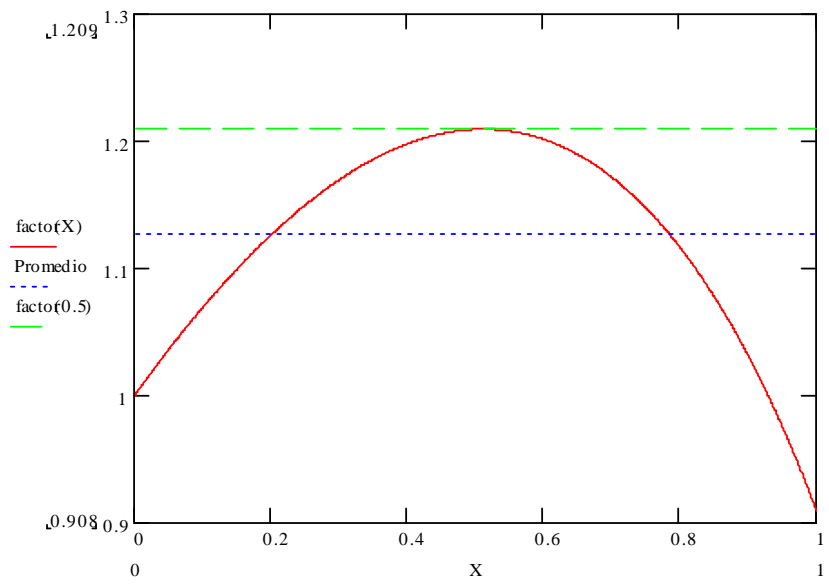


Figura C-2: Comportamiento del factor  $\left(1 + \frac{K_H - K_M}{K_M} X\right) \left[ \frac{1 + \frac{2M_w H_2 - M_M w}{M_M w} X}{1 + \frac{\mu_{H_2} - \mu_M}{\mu_M} X} \right]^{0,8}$  como función de la conversión, X, cuando la temperatura de película es 1500K.

# Bibliografía

- [1] A. Arikoglu, I. Ozkol, G. Komurgoz. *Effect of slip on entropy generation in a single rotating disk in MHD flow*. Applied Energy 85 (2008) 1225–1236.
- [2] Z. Jian-hui, Y. Chun-xin , Z. Li-na. *Minimizing the entropy generation rate of the plate-finned heat sinks using computational fluid dynamics and combined optimization*. Applied Thermal Engineering 29 (2009) 1872–1879.
- [3] T. Kodama. *High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels*. Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003) 567–597.
- [4] A. Steinfeld. *Solar thermochemical production of hydrogen-a review*. Solar Energy 78 (2005) 603–615.
- [5] N. Muradov. *Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels*" Final report prepared for the United States Department of Energy under cooperative agreement. No. DE-FC3699GO10456. (2003).
- [6] M. Chambon, S. Abanades, G. Flamant. *Kinetic investigation of hydrogen generation from hydrolysis of SnO<sub>2</sub> and Zn solar nanopowders*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5326 – 5336.
- [7] M. Chambon, S. Abanades, G. Flamant. *Solar thermal reduction of ZnO and SnO<sub>2</sub>: Characterization of the recombination reaction with O<sub>2</sub>*. Chemical Engineering Science 65 (2010) 3671–3680.
- [8] N. Muradov. *Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels*. International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 1165–1175.

- [9] E. M. Ferruelo, D. Gómez, F. Hernández. *Solar thermal solar thermal dissociation of methane in a fluid wall reactor*. SOLLAB Doctoral-Colloquium on Solar Concentrating Technologies, October 16-18, 2006 –Monte Verità,Ticino,Switzerland.
- [10] M. Steinberg. *Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming*. Int. J. Hydrogen Energy 24, (1999), 771–777.
- [11] P.V. Zedtwitz, J. Petrasch, D. Trommer, A. Steinfeld. *Hydrogen production via the solar thermal decarbonization of fossil fuels*. Solar Energy 80 (2006) 1333–1337.
- [12] S. Rodat, S. Abanades, J. L. Sans, G. Flamant. *Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype*. Solar Energy 83 (2009), pp. 1599–1610.
- [13] R. Palumbo, M. Keunecke, S. Möller, A. Steinfeld. *Reflections on the design of solar thermal chemical reactors: thoughts in transformation*. Energy 29 (2004) 727-744.
- [14] S. Rodat , S. Abanades, J. L. Sans, G. Flamant. *Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype*. Solar Energy 83 (2009) 1599–1610.
- [15] S. Rodat , S. Abanades, J. L. Sans, G. Flamant. *Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype*. Sol. Energy (2010), doi:10.1016/j.solener.2010.02.016.
- [16] S. Rodat, S. Abanades, J.L. Sans, G. Flamant. *A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting* International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 7748 - 7758.
- [17] M. Kogan, A. Kogan. *Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. I. The unseeded reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1187 – 1198.
- [18] A. Kogan, M. Kogan, S. Barak. *Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. II. Room temperature simulation tests of seeded solar reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1227 – 1236.

- [19] A. Kogan, M. Kogan, S. Barak. *Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. III. Fluidization, entrainment and seeding powder particles into a volumetric solar receiver*. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 35 – 43.
- [20] A. Kogan, M. Israeli, E. Alcofi. *Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. IV. Preliminary simulation of a confined tornado flow configuration by computational fluid dynamics*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4800 – 4810.
- [21] D. Hirsch. *Decarbonization of Fossil Fuels Hydrogen Production by the Solar Thermal Decomposition of Natural Gas Using a Vortex-Flow Solar Reactor*. Dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [22] G. Maag, G. Zanganeh, A. Steinfeld. *Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon*. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 7676 – 7685.
- [23] D. Hirsch, A. Steinfeld. *Radiative transfer in a solar chemical reactor for the co-production of hydrogen and carbon by thermal decomposition of methane*. Chemical Engineering Science 59 (2004) 5771 – 5778.
- [24] A. Weimer, J. Dahl, J. Tamburini, A. Lewandowski, R. Pitts, C. Bingham, G. Glatzmaier. *Thermal dissociation of methane using a solar coupled aerosol flow reactor*. Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890.
- [25] J. Dahl, V. Barocas, D. Clough, A. Weimer. *Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 377–386.
- [26] J. Dahl, A. Weimer, W. Krantz. *Sensitivity analysis of the rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 57 – 65.
- [27] S. Abanades, G. Flamant. *Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor*. Solar Energy 80 (2006), 1321–1332.

- [28] D. Trommer, D. Hirsch, A. Steinfeld. *Kinetic investigation of the thermal decomposition of  $CH_4$  by direct irradiation of a vortex flow laden with carbon particles*. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 627 – 633.
- [29] S. Abanades, G. Flamant. *Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), 1508 – 1515.
- [30] S. Rodat, S. Abanades, J. Coulié, G. Flamant. *Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor*. Chemical Engineering Journal, Vol. 146, Issue 1, 2009, pp. 120-127.
- [31] N. Ozalp, V. Shilapuram. *Step-by-step methodology of developing a solar reactor for emission-free generation of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4484 – 4495.
- [32] A. Bejan. *Entropy generation minimization* CRC Press (1996).
- [33] A. Bejan, G. Tsatsaronis, M. Moran. *Thermal design and optimization*. John Wiley and Sons (1996).
- [34] E. Johannessen, S. Kjelstrup. *A highway in state space for reactors with minimum entropy production*. Chemical Engineering Science 60 (2005) 3347 – 3361.
- [35] E. Johannessen, S. Kjelstrup. *Minimum entropy production rate in plug flow reactors: An optimal control problem solved for  $SO_2$  oxidation*. Energy 29 (2004) 2403–2423.
- [36] R. Sarker, M. Mohammadian, X. Yao. *Evolutionary Optimization*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [37] C. Floudas. *Deterministic global optimization: theory, methods and applications* Edit. Kluwer Academic publishers. Netherlands (2000).
- [38] D. Goldberg. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Addison Wesley Longman, USA, 1989, ch. 1,2.



- [39] K. Lee, M. El-Sharkawi. *Modern heuristic optimization techniques*. IEEE Press and Wiley-Interscience, (2008).
- [40] M. Back, R. Back. *Thermal decomposition and reactions of methane*. L.F. Albright, B.L. Crynes, W.H. Corcoran (Eds.), Pyrolysis. Theory and Industrial Practice, Academic Press, Inc., New York, 1983, pp. 1–24.
- [41] O. Bautista, F. Méndez, C. Treviño. *Theoretical analysis of the direct decomposition of methane gas in a laminar stagnation-point flow: CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 7419 – 7426.
- [42] F. Incropera, D. DeWitt. *Fundamentos de transferencia de calor*. Prentice Hall, México 1999, cap. 13.
- [43] F. Roberts, R. Taylor, T. Jenkins. *High temperature chemical reaction engineering*. London: The Institute of Chemical Engineers, 1971.
- [44] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot. *Fenómenos de transporte*. Limusa Wiley, 2<sup>a</sup> Ed (2006). Cap. 24.
- [45] S. Fogler. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson 3<sup>a</sup> Ed. (2001).
- [46] K. Wark. *Termodinámica*. McGraw-Hill 5<sup>a</sup> Ed. (1991).
- [47] L. Belfiore. *Transport phenomena for chemical reactor design*. John Wiley & Sons, (2003). Cap 25.
- [48] F. Williams. *Combustion Theory*. Addison-Wesley, 1965.
- [49] D. Stull. *JANAF Thermochemical Tables*. 2da ed. National Reference Data System, US Department of Commerce, 1970, pp. C, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>.
- [50] Y. Cengel, J. Cimbala. *Fluid Mechanics: Fundamentals and applications*. McGraw-Hill, (2006).
- [51] S. De Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover, (1984).

- [52] P. Spath and W. Amos. *Assessment of natural gas splitting with a concentrating solar reactor for hydrogen production*. National Renewable Energy Laboratory, 2002. Report number: NREL/TP-510-31949.
- [53] S. Rao. "Engineering optimization" John Wiley & Sons, 1996. Chap 12.
- [54] S. Casado, R. Martí. *Principios de la Búsqueda Dispersa*. Universidad de Burgos, <http://www.uv.es/rmarti/paper/docs/ss11.pdf>, consultado en Agosto 2010.
- [55] M. Rezende, C. Costa, A. Costa, M. Wolf Maciel, R. Filho. *Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms*. Chemical Engineering Science 63 (2008) 330 – 341.
- [56] D. Carroll. *Carroll's FORTRAN genetic algorithm driver, version 1.7a*. 2005. <http://cuaerospace.com/carroll/ga.html> (accessed in August 17, 2009).
- [57] B. Hyun Ryu, S. Lee, D. Lee, G. Han, T. Lee, K. Yoon. *Catalytic characteristics of various rubber-reinforcing carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production*. Catalysis Today 123 (2007) 303–309.
- [58] L. Schunk, A. Steinfeld. *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, June 2009 Vol. 55, No. 6, 1497-154.
- [59] S. Abanades, P. Charvin, F. Lemont, G. Flamant. *Novel two-step SnO<sub>2</sub>/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6021 – 6030.
- [60] Energy Information Administration. *Natural Gas Weekly Update (2010, Feb. 3), USA*. Available: <http://tonto.eia.doe.gov/oog/info/ngw/ngupdate.asp>. (accessed in February 10, 2010).
- [61] Energy Information Administration. *The Impact of Increased Use of Hydrogen on Petroleum Consumption and Carbon Dioxide Emissions (2008, Aug.) USA*. Available: [http://74.125.47.132/search?q=cache:4BWe7Jxg\\_mUJ:www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/hydro/appendixc.html+hydrogen+gas+prices+doe&cd=3&hl=en&ct=clnk](http://74.125.47.132/search?q=cache:4BWe7Jxg_mUJ:www.eia.doe.gov/oiaf/servicerpt/hydro/appendixc.html+hydrogen+gas+prices+doe&cd=3&hl=en&ct=clnk). (accessed in February 10, 2010).

- [62] Energy Information Administration. *Coal Prices and Outlook (2009, July, 15), USA*. Available: [http://74.125.95.132/search?q=cache:8l\\_WDZLz\\_vAJ:tonto.eia.doe.gov/energyexplained/index.cfm%3Fpage%3Dcoal\\_prices+coal+cost+per+btu&cd=1&hl=en&ct=clnk](http://74.125.95.132/search?q=cache:8l_WDZLz_vAJ:tonto.eia.doe.gov/energyexplained/index.cfm%3Fpage%3Dcoal_prices+coal+cost+per+btu&cd=1&hl=en&ct=clnk). (accessed in February 10, 2010).