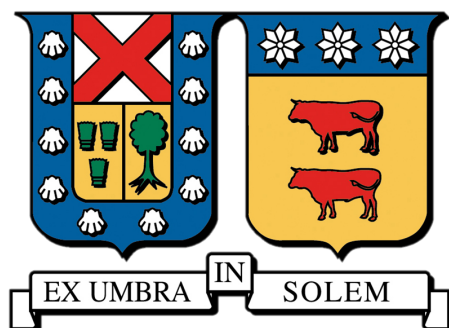




UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR
SOLAR PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE Y
MONÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE AGUA Y DIÓXIDO DE
CARBONO

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

AUTOR

CARLOS FELIPE PORRAS VERA

PROFESOR GUÍA

Dr. Ing. Mario Toledo Torres

PROFESOR CO-REFERENTE

Dr. Rodrigo Barraza Vicencio

VALPARAÍSO DE CHILE, 23 DE AGOSTO 2024

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia, por su apoyo durante todos estos años pero en especial por el amor incondicional que siempre han tenido hacia mi, amor que le da el sentido a la vida y a esfuerzos como este trabajo. A mis padres, Ernestina y Juan Carlos, por darme herramientas, confianza para utilizarlas y sueños para decidir que hacer con ellas. A mis hermanos, Cristóbal y José Ignacio, por ser la respuesta a todas mis preguntas esos días que no los encuentro. Y a mis primos, tíos, abuelos, sobrinos, por quererme y darme felicidad en cada momento con ellos.

Quiero agradecer a mis amigos, del colegio y de la universidad, por ser la familia que elegí. Por hacerme tan feliz durante tantos años y demostrar que tengo mucha suerte en esta vida con las personas que se cruzan en mi vida y terminan siendo mis hermanos.

Quiero agradecer a mis profesores, en especial a los del colegio, por siempre creer en mi y ayudar a forjar el hombre que soy.

Finalmente quiero agradecerle a todas las personas que me ayudaron con este proyecto. A Mario Toledo por su amabilidad y por los conocimientos que compartió conmigo. A Francisco Álamos por decidir ayudarme y entender mi situación. A Pablo Encina por sus buenas ideas y amabilidad. A Camilo Collao por su ayuda y buena disposición. A Paula Rojas por trabajar conmigo durante todo el proyecto, ser siempre amable conmigo y apoyarme siempre que lo necesité. Y a David Carrillo que mientras me ayudó y enseñó durante el proyecto, terminó convirtiéndose en mi amigo.

Resumen

El año 2015 se firmó el Acuerdo de París donde se establecieron límites y objetivos para combatir el calentamiento global. Para alcanzar los objetivos de descarbonización, es crucial aumentar el uso de energías renovables, y promover el hidrógeno verde. En la Universidad Técnica Federico Santa María, se diseñó un reactor para producir hidrógeno verde mediante ciclos termoquímicos. A partir de los resultados de este modelo y de las oportunidades de mejora, surgió el proyecto VIU, código VIU23P0116, con el apoyo de Fondef para la fabricación de un nuevo reactor.

Este trabajo de título, involucrado en el proyecto VIU, tiene como objetivos principales el diseño, construcción e implementación de un reactor de óxido de metal alimentado por energía solar fotovoltaica y concentrada para la producción de hidrógeno verde y monóxido de carbono.

Se revisó la literatura sobre la generación de hidrógeno, sistemas de concentración solar, celdas fotovoltaicas y los desarrollos en el diseño de reactores para ciclos termoquímicos. Además, se analizaron los resultados del primer diseño del reactor.

Con esto se diseñó un nuevo reactor, con foco en la mejora del funcionamiento de las resistencias, el aislamiento térmico y la facilidad de operación y mantención.

El nuevo diseño se plasmó en planos de fabricación con los que se fabricaron las piezas en acero inoxidable. Se creó un molde con el que se hicieron los ladrillos del reactor, se instalaron las resistencias eléctricas y se realizó el montaje final del reactor.

Se construyeron set-up experimentales para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono utilizando óxido de cerio como catalizador. Con esto se lograron desarrollar pruebas de puesta en marcha.

Se generó hidrógeno midiendo una máxima concentración de 109,8 PPM y alcanzando niveles de eficiencia energética de 0,0081 %, 35 % más altos que los alcanzados con el modelo anterior. Se alcanzaron temperaturas superiores a 800°C, solamente utilizando las resistencias eléctricas debido a factores climáticos, con las que se estima la detección de un 75 % del máximo hidrógeno teórico a generar con esas temperaturas.

En la prueba de generación de monóxido se logró detectar un aumento de las concentraciones de CO durante la oxidación, alcanzando un máximo de 0,038 % volumétrico.

Tabla de Contenidos

1. Introducción	5
2. Objetivos	8
2.1. Objetivo General	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. Revisión estado del arte	9
3.1. Métodos de producción de hidrógeno [H ₂]	9
3.2. Ciclo termoquímico producción monóxido de carbono [CO]	13
3.3. Energía fotovoltaica y tecnologías de concentración solar	14
3.4. Diseños e investigaciones para reactores termoquímicos	15
3.5. Reactor termoquímico USM 2021	19
4. Diseño del reactor	21
4.1. Selección de características	21
4.2. Diseño y modelado	22
5. Planos y fabricación del reactor	26
6. Construcción set-up experimental	31
7. Preparación puesta en marcha y características finales del reactor	34
8. Resultados de la experimentación	37
8.1. Generación de hidrógeno verde	37
8.2. Trabajos post puesta en marcha	41
8.3. Generación de monóxido de carbono	42
8.4. Comparación de resultados con modelo anterior	45
9. Conclusiones	47
10. Recomendaciones	48
11. Anexos	49
11.1. Temperaturas reducción CeO ₂	49
11.2. Protocolo de operación generación hidrógeno	49
11.3. Protocolo de operación generación monóxido de carbono	51
11.4. Planos de fabricación	52



11.5. Gráfica temperaturas prueba de resistencia	60
11.6. Gráfica temperaturas generación de hidrógeno verde	61
11.7. Gráfica temperaturas generación monóxido de carbono	62

1. Introducción

Las consecuencias del progreso y crecimiento humano condujeron en el año 2015 a 196 partes, la mayoría de los países del planeta, a firmar el Acuerdo de París con el objetivo de preparar una respuesta conjunta para enfrentar la amenaza inminente del calentamiento global en nuestro mundo. Entre sus artículos se estipulan 2°C como la cifra límite de aumento en la temperatura media global que jamás debe ser alcanzada y 1,5°C como el aumento máximo de temperatura a tener como objetivo, ambos en relación con la temperatura media de la tierra durante el periodo preindustrial.[1] [2] En el año 2020 el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático publicó un informe donde se proyectó para el planeta un 50 % de chances de cumplir el objetivo de limitar el aumento de temperatura en 1,5°C, esto en el caso de alcanzar 0 emisiones netas de CO₂ para el año 2050 y una acumulación de emisiones de CO₂ menor a 500 Gt en ese periodo de tiempo. [3] Las emisiones de CO₂ han sido cercanas a 40 Gt de CO₂ durante los últimos 3 años, por lo cual ya hemos emitido un 24 % de nuestra cuota permitida hasta el año 2050.[4] En el año 2022 se estimaron que 38,5 Gt de CO₂ fueron causadas por combustibles fósiles, lo cual corresponde a un 67 % del total de emisiones globales de gases invernadero y a un 90 % del total de emisiones de CO₂. [5] Distintas organizaciones coinciden que para cumplir el objetivo de limitar el incremento de temperatura en la tierra es de vital importancia reducir las emisiones provocadas por combustibles fósiles y para eso presentan distintas proyecciones basadas en diferentes cursos de acción, estos se diferencian en la posibilidad de ser concretados siendo más y menos estrictos con las políticas a adoptar. En la figura 1 se presenta el cambio en las fuentes de consumo energético recomendadas por la IEA en el año 2023.

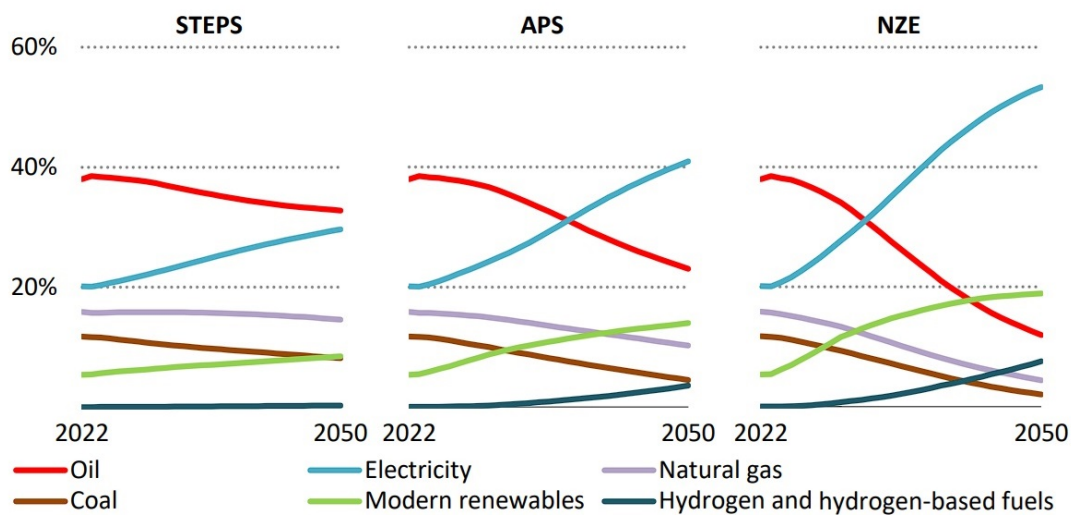


Figura 1: Cuota de consumo global total final según combustible y escenario, 2022-2050 [4]

De estas se puede destacar la disminución requerida en el consumo de combustibles fósiles

y en especial el aumento del uso de electricidad. Este consumo de electricidad se acompaña con el crecimiento del uso energías renovables para su generación, en particular proyectan una necesidad de aumentar el uso de energía solar fotovoltaica.[4] En la misma figura 1, el hidrógeno es un combustible al que se le hace un llamado de comenzar a implementar y en el reporte de la ETC se presenta el aumento recomendado en la demanda de este gas para alcanzar la descarbonización, debido a sus posibles usos en el sector energético, de transportes marítimo y para la producción de acero, estas proyecciones se presentan en la figura 2. [6]

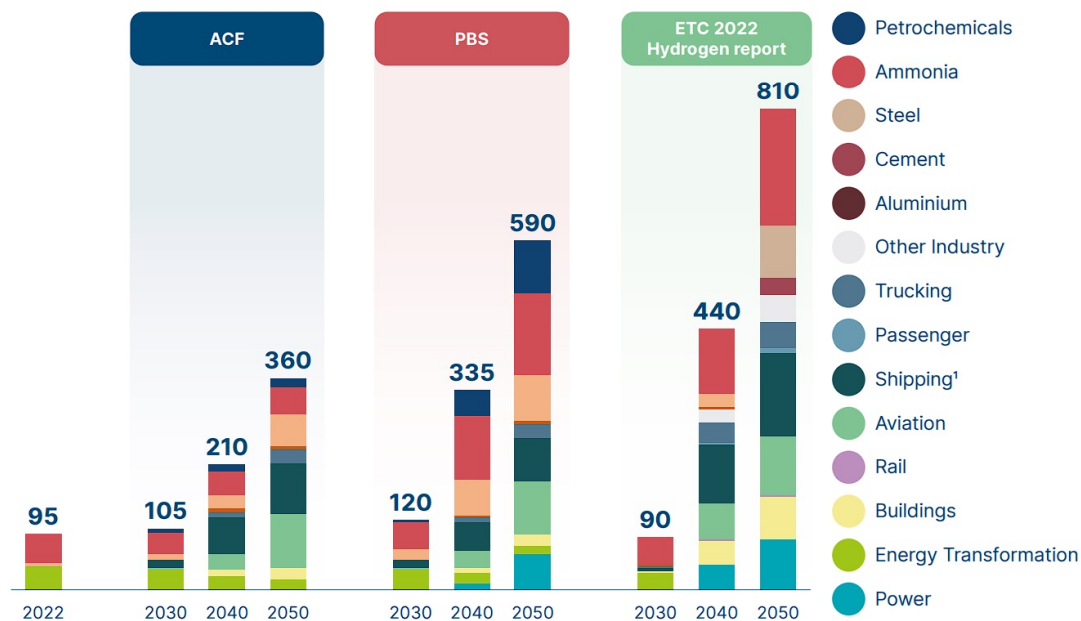


Figura 2: Demanda de hidrógeno por sector en MTH2 anuales [6]

La gran disponibilidad de hidrógeno [H_2] en el planeta, sus múltiples posibles aplicaciones, sus altos valores caloríferos con relación a los valores de combustibles convencionales y la capacidad de ser obtenido y utilizado como combustible sin emisiones de carbono son algunas de las grandes ventajas de este recurso.[7][8] Uno de estos usos es como combustible, el cual es especialmente atractivo en el transporte marítimo ya sea como células de combustible de hidrógeno [H_2] o amoníaco [NH_3]. La síntesis de hidrógeno en amoníaco para su uso y transporte presenta ventajas por la mayor densidad energética de este compuesto y un mayor desarrollo en su almacenamiento y transporte. [9][10][11]

El principal tipo de clasificación de hidrógeno [H_2] según su proceso de obtención es la codificada por colores. Gris, para el hidrógeno obtenido a partir de combustibles fósiles, azul, para el obtenido a partir de combustibles fósiles, pero con tratamiento del carbono generado, y verde, para el hidrógeno producido mediante energías renovables.[12]Es en especial este último, el hidrógeno verde, el que se tiene en el foco del afán por la descarbonización. Los principales

problemas de este recurso son su alto costo de producción y su almacenamiento. La electrólisis es el principal método de producción proyectado para el hidrógeno verde, los principales desafíos de esta son los costos de electricidad renovable y de las plantas productivas. Existen planes para reducir paulatinamente este problema los próximos años, pero actualmente los costos de producir hidrógeno verde son entre dos y tres veces mayores a los del hidrógeno azul.[13] Se espera una gran alza en los volúmenes de hidrógeno demandado en los próximos años, tanto por su demanda directa como por la posibilidad de utilizar la producción y almacenaje de H_2 como método de acumulación energética para plantas de energía renovable cuando existan excedentes de energía generados. La electrólisis es el método productivo más prometedor para la producción de hidrógeno verde y es la que cuenta con mayores inversiones pero es importante investigar otras opciones productivas alternativas a esta tecnología a partir de energías renovables.[13]

En la Universidad Técnica Federico Santa María se han desarrollado variadas investigaciones y proyectos relacionados al uso y generación de hidrógeno verde. Uno de estos proyectos fue el diseño y fabricación de un reactor para la producción de hidrógeno verde mediante ciclos termoquímicos, el modelo se diseñó para obtener hidrógeno [H_2] a partir de water-splitting. El reactor logró generar pequeñas cantidades de hidrógeno [H_2] pero presentó distintas complicaciones durante su utilización las cuales presentan varias oportunidades de mejora para implementar en un nuevo diseño. En base a esto surgió el proyecto VIU, código VIU23P0116, con el apoyo de Fondef para la fabricación de un nuevo reactor.

El proceso de obtención de hidrógeno verde por medio de ciclos termoquímicos derivó en un diseño de reactor que puede ser aplicado también en la síntesis de monóxido de carbono [CO] usando dióxido de carbono [CO_2]. Esto no fue probado, pero es interesante explorar la generación de monóxido de carbono [CO] en el mismo reactor por las aplicaciones de esto en el objetivo de descarbonización. Una de las aplicaciones del monóxido de carbono [CO] es para la producción de syngas el cual se puede aprovechar para la fabricación de hidrocarburos.[14][15]

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Diseño, construcción e implementación de un reactor de óxido de metal alimentado por energía solar fotovoltaica y concentrada para la producción de hidrógeno verde y monóxido de carbono a partir de agua y dióxido de carbono, respectivamente.

2.2. Objetivos Específicos

- Revisar el estado del arte referente a la producción de hidrógeno verde y monóxido de carbono utilizando energía solar.
- Diseñar un reactor de óxido de metal que permita ser alimentado por energía solar, y con líneas de suministro de vapor de agua y dióxido de carbono.
- Crear los planos para la posterior fabricación del reactor solar.
- Construir un set-up experimental para la implementación del reactor solar.
- Desarrollar pruebas de puesta en marcha.

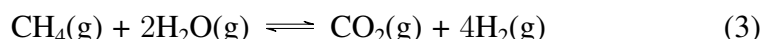
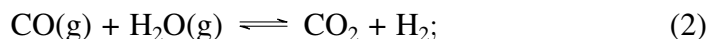
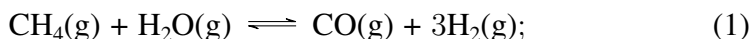
3. Revisión estado del arte

3.1. Métodos de producción de hidrógeno [H₂]

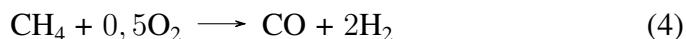
A) Combustibles fósiles reformados

Este método alimentado de combustibles fósiles produce CO₂ además de H₂, es por esto por lo que no son una solución viable al problema de descarbonización. Es la principal fuente productiva de H₂ actualmente y sus tres principales tecnologías de aplicación son las siguientes:

- **Reformado con vapor:** Es el proceso más utilizado, cerca del 80 % del H₂ es generado con esta tecnología. Utiliza principalmente hidrocarburos livianos como metano junto a distintos catalizadores para reaccionar a temperaturas cercanas a 800°C. Sus ventajas frente a las otras tecnologías de reformado son el no requerimiento de oxígeno, menores temperaturas de reacción y la tasa más alta de H₂/CO. A pesar de requerir una fuente externa de calor, las ventajas mencionadas la convierten en la más económica de las tres y en consecuencia la más utilizada.[7][8][16] Esto se consigue en tres etapas, obtención de syngas, reacción de desplazamiento del gas de agua y adsorción CO₂, sus fórmulas respectivamente:



- **Oxidación parcial:** produce hidrógeno mediante la oxidación incompleta de un hidrocarburo como metano. El calor de la combustión es suficiente para realizar este proceso por lo que no requiere una fuente externa. Una de sus desventajas es que la reacción requiere oxígeno lo cual aumenta los costos productivos. La oxidación parcial se presenta en la ecuación (4), esta se acompaña posteriormente de una reacción de desplazamiento del gas de agua, ecuación (2). [7][8][16]

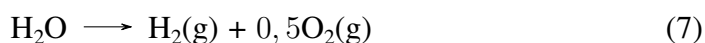
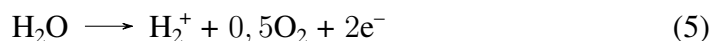


- **Reformado autotérmico:** este proceso combina características de ambas tecnologías presentadas. La combustión involucrada en el proceso alimenta

las reacciones endotérmicas por lo que no requiere de una fuente de calor externa. Se puede realizar a una menor presión que la oxidación parcial, pero al igual que esta requiere oxígeno lo cual aumenta los costos y complejidad del proceso.[7][8][16]

B) Electrolisis

Este método de producción es el que más se espera que sea usado en los próximos años. Obtiene H_2 por medio de la división de la molécula de H_2O con una corriente eléctrica. Los electrolizadores emplean un ánodo y un cátodo en los cuales se agrupan las moléculas de O_2 y H_2 respectivamente, esta separación permite obtener H_2 y O_2 puro al extraerlos cuando baje la temperatura. Los tipos de electrolizadores se diferencian según el electrolito y la temperatura de operación. El agua debe estar desmineralizada para ser utilizada debido a las características de este proceso. Las reacciones en ánodo, cátodo y en general se describen respectivamente con las siguientes ecuaciones:[7][8][16][13]



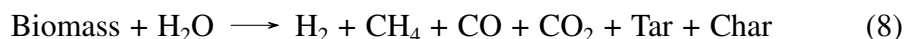
Hay muchos desafíos pendientes para expandir esta tecnología con el fin de cumplir la cuota de descarbonización, se espera a corto plazo reducir su costo en un 40 % y en un 80 % a largo plazo con las inversiones realizadas para el progreso de esta tecnología. Si se combina el uso de electricidad con el de energía térmica para elevar la temperatura del proceso entonces este adopta el nombre de electrolisis a altas temperaturas.[7]

C) Termólisis

Este proceso es la descomposición térmica de la molécula de agua a altas temperaturas en una sola fase. Recién a 3000 K se obtiene un nivel de disociación de las partículas de un 64 %, estas altas temperaturas requeridas para lograr la descomposición térmica, que se traducen en costos económicos, son el principal inconveniente de este método. El otro problema es que se debe incorporar al sistema un proceso de separación de H_2 y O_2 a la salida ya que la reacción completa se desarrolla en una sola fase.[7][8]

D) Gasificación

Características similares al proceso de generación mediante reformado con vapor, esta tecnología se centra en la conversión de biomasa en syngas utilizado para generar H_2 y tiene una eficiencia productiva de un 50 %. Se pueden utilizar variados materiales como carbón o pieles de plátano, su distinta composición provoca cambios en los procesos y esto hace que algunos materiales o la mezcla entre estos tengan ventajas productivas. La primera etapa es el secado de la biomasa, seguido por la pirólisis que disminuye el tamaño de las moléculas de hidrocarburos y forma char, luego hay una etapa de combustión y finalmente gasificación. La materia prima es económica pero las instalaciones para su aplicación siguen teniendo costos elevados y poco desarrollo en comparación con el reformado con vapor, además, debido a la composición de la materia prima los productos de la reacción pueden tener muchas impurezas acompañadas de la formación de tar que afecta a los equipos. La gasificación con vapor de agua tiene la siguiente fórmula:[7][8][16]



E) Fermentación oscura

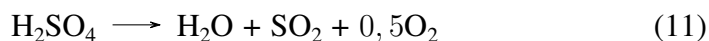
Utilización de organismos biológicos como bacterias y microalgas anaeróbicas que no requieren la presencia de luz para generar H_2 . Estos organismos pueden descomponer desechos de biomasa a partir de energía bioquímica almacenada, lo cual hace valioso este método productivo. Este proceso tiene como productos H_2 , CO_2 , ácidos y alcoholes, entre otros compuestos, esto hace al proceso poco eficiente para la generación de H_2 . Otro problema es que algunos de los compuestos emitidos por los organismos pueden inhibir su capacidad de producir H_2 . La baja eficiencia y productividad son los mayores defectos de este método, pero la modificación genética de estos podría ser una solución.[7][8]

F) Ciclos termoquímicos

Se emplean reacciones químicas cíclicas que involucran la separación de moléculas de H_2O para generar H_2 . Este método se asemeja a la termólisis, pero utiliza distintos agentes estratégicos para disminuir la temperatura de reacción y alterar el número de fases de esta. Existen miles de ciclos estudiados para water-splitting, uno de estos es el ciclo S-I:[7][8][17][18]

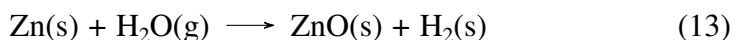
- **Ciclo S-I:** es uno de los ciclos más estudiados, tiene una alta eficiencia esperada de 47 % y presenta la ventaja de trabajar únicamente con líquidos y gases, sin la manipulación de sólidos. Consta de tres fases y en su etapa de

mayor energía requiere una temperatura aproximada de 900°C. Las principales ecuaciones que rigen este ciclo son (9), (10) y (11), no obstante, más reacciones ocurren dentro de estas y algunos compuestos pueden provocar reacciones no planeadas que afecten la eficiencia de trabajo.



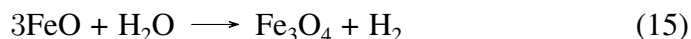
Los ciclos termoquímicos que emplean metales, por lo general, generan reacciones de oxidación y reducción para el water-splitting. Esta reacción de dos etapas simplifica el proceso productivo y la capacidad de repetición de ciclos, pero también requiere mayores temperaturas de reacción cercanas a 1500°C. Algunos de estos ciclos son los siguientes:[19][20]

- **Ciclo ZnO-Zn:** este ciclo se realiza con zinc en estado gaseoso, por lo cual es un ciclo volátil. Ciclos con óxidos metálicos volátiles tienen un mayor intercambio de oxígeno lo que beneficia su producción de H_2 . Para lograr la pirólisis y reducción del zinc se deben alcanzar 2350 K. Uno de los desafíos de este ciclo es que los productos de la reducción se recombinan, reduciendo la producción de H_2 , por lo cual deben ser separados efectivamente. Las fórmulas de estas reacciones son las siguientes:[19][20]



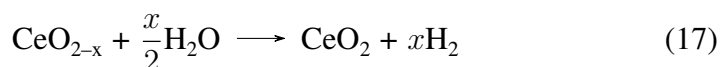
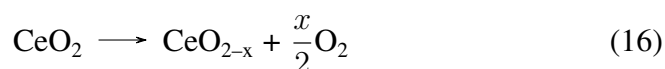
- **Ciclo Fe_3O_4 :** el hierro se mantiene en estado sólido durante las reacciones por lo que es un ciclo no volátil. El ciclo con Fe_3O_4 fue uno de los primeros en ser estudiados, la temperatura ideal para la reducción de este óxido es sobre 2000°C. La alta temperatura requerida para reducir Fe_3O_4 es un gran problema para este ciclo ya que, sumado a los costos asociados a esto, el producto de la reducción, FeO , cambia a estado gaseoso a estas temperaturas lo cual reduce la efectividad del proceso de oxidación posterior. Las reacciones son las siguientes:[19][20]





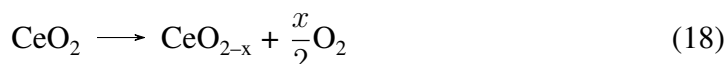
Agregar compuestos dopantes a óxidos metálicos puede, entre otras consecuencias, reducir la temperatura de reducción. Este es el caso de agregar óxido de zirconio al Fe_3O_4 , que permite reducir la temperatura de reducción hasta 1500°C aproximadamente.[19][21]

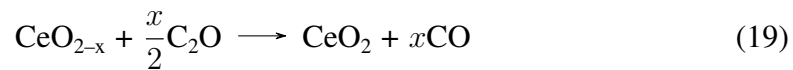
- **Ciclos CeO_2 :** es un ciclo no volátil con la peculiaridad de producir un compuesto no estequiométrico como resultado de su reducción. La no estequiometría le brinda a este material características muy favorables para uso productivo, estabilidad en las fases y una alta difusividad de iones de oxígeno. Además, el óxido de cerio tiene una alta estabilidad cristalográfica, propiedad importante cuando se pretende realizar oxidación y reducción del material durante varios ciclos con la finalidad de generar H_2 , y una alta cinética de reacción que permite tener fases de oxidación mucho más rápidas en comparación con otros metales. La fase de reducción de este óxido empieza un poco antes de los 500°C cuando comienza a convertirse en formas no estequiométricas liberando oxígeno. Si bien la reducción del CeO_2 comienza cerca de 500°C , no es hasta los 1500° que un 50 % del CeO_2 reacciona. A los 1500°C también inicia la reducción estequiométrica del CeO_2 en Ce_2O_3 . El rango de temperaturas en la reducción del óxido de cerio se encuentra en el anexo 9.1 . La oxidación con H_2O ocurre en un menor rango de temperaturas, entre 400°C y 600°C donde se oxida en su totalidad. [20][22][23]



3.2. Ciclo termoquímico producción monóxido de carbono [CO]

La utilización de óxido de cerio como medio para la obtención de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono es mediante un ciclo termoquímico con dos fases. La reducción del óxido para generar vacantes de oxígeno en su forma no estequiométrica, seguido por la fase de oxidación donde estas vacantes se suplen del oxígeno en las moléculas de CO_2 generando como consecuencia CO , respectivamente sus fórmulas son:[22]





3.3. Energía fotovoltaica y tecnologías de concentración solar

El sol es la mayor fuente de energía accesible desde nuestro planeta y permite la obtención tanto de electricidad como de calor, estas características, en especial su abundancia, le otorgan a este recurso un gran protagonismo en el área de energías renovables. A continuación, se revisará la tecnología para ambos tipos de transformación de energía solar, paneles fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica y concentradores solares para energía térmica.[19][24]

■ Paneles fotovoltaicos

Esta tecnología permite generar directamente energía eléctrica a partir de la energía solar. La generación directa se logra aprovechando el efecto fotovoltaico por el cual algunos materiales generan una corriente eléctrica con la incidencia de luz sobre ellos, estos materiales son semiconductores. Las celdas solares están compuestas por materiales semiconductores, como el silicio, y estos materiales generalmente son dopados mediante otros compuestos para otorgarles distintas características conductivas denominadas tipo n, exceso de electrones, y tipo p, vacantes de electrones. Entre estos materiales con distinta conductividad está la unión p-n la cual pueden cruzar los electrones luego de alcanzar energía suficiente desde los fotones. De esta manera se mueven los electrones dentro de una celda fotovoltaica hacia la región tipo p, donde pueden moverse libremente y ser utilizados. La generación energética con paneles fotovoltaicos durante los últimos años ha experimentado muchos progresos y mejoras los cuales han disminuido los costos de instalación.[19][25][26][27]

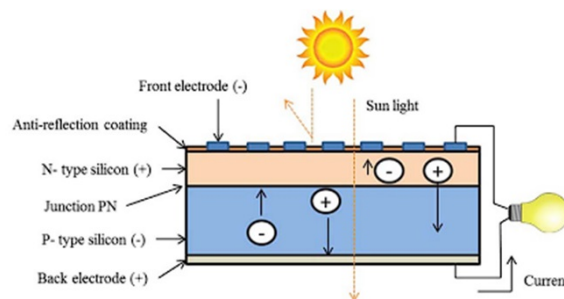


Figura 3: Esquema panel fotovoltaico [25]

■ Concentradores solares

Esta tecnología permite la generación de energía térmica desde la captación de radiación solar, en muchos casos esta energía es convertida a electricidad. Aprovechando directamente su energía térmica, estas instalaciones son capaces de alcanzar altas temperaturas con la energía necesaria para alimentar las reacciones de ciclos termoquímicos. Las plantas eléctricas con concentradores solares se componen del concentrador, un receptor solar, un sistema para el fluido que transporta la energía térmica y un generador eléctrico. Los principales tipos de concentradores solares son colectores parabólicos, reflectores lineares fresnel, campos de heliostatos y platos reflectores parabólicos. Estos varían en la geometría de sus reflectores y en la posición estratégica de sus receptores donde se dirigirán los rayos concentrados, en la figura 4 están representados los tipos de concentradores.[19][28][29][30][24]

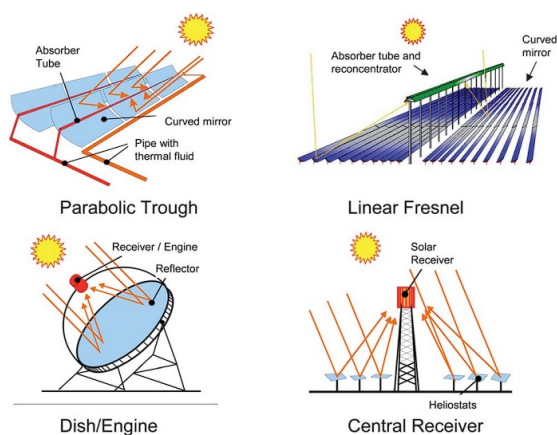


Figura 4: Esquema tipos de concentradores solares [24]

El uso de concentradores solares para la generación eléctrica ha tenido un crecimiento casi del 720 % desde el año 2012 al 2021, la generación fotovoltaica sigue acaparando la mayoría del mercado solar pero se espera que los concentradores sigan en crecimiento por la ventaja de permitir plantas de gran escala con mayor eficiencia de generación que las fotovoltaicas. Como punto negativo las plantas con concentradores requieren mayores inversiones iniciales frente a las fotovoltaicas.[19][28][29][30][24]

3.4. Diseños e investigaciones para reactores termoquímicos

■ Reactor solar con lecho fluidizado de partículas reactantes

Este diseño utiliza el reactante, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$, como partículas suspendidas en un flujo de gas y las calienta con radiación solar concentrada que ingresa

por una ventana de cuarzo. Las paredes y tubo interno del reactor son de acero inoxidable para mejorar la durabilidad del reactor. Con respecto a la figura 5, el flujo del lecho fluidizado es hacia arriba desde el tubo central y luego baja por fuera de este, de esta manera las partículas reactantes son calentadas por la radiación que ingresa desde la apertura arriba y luego descienden a mayor temperatura. La distribución homogénea de la temperatura es una de las ventajas de este diseño, además de la posibilidad de realizar ambas etapas en el mismo reactor y sin aglomeraciones del lecho fluidizado.[31]

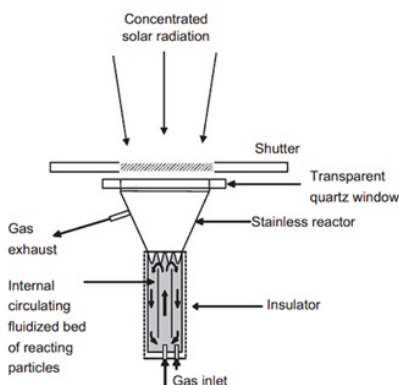


Figura 5: Representación del prototipo. [31]

■ Reactor solar termoquímico de haz descendente

Su finalidad es realizar la reducción de ZnO pulverizado. Este funciona con radiación solar concentrada que recibe en dirección vertical descendiente por medio de una cavidad con una ventana de cuarzo. Las paredes interiores del reactor son de alúmina y tienen la geometría de un cono invertido con la finalidad de permitir el movimiento por gravedad del polvo de ZnO . El reactor cuenta con tolvas en la parte superior para el almacenamiento y distribución del óxido de zinc. En la parte inferior hay una apertura por la que caerá el óxido no gasificado y en el centro de esa apertura hay un tubo únicamente para la extracción de gases. Las ventajas de este diseño son la distribución homogénea de temperatura sin la necesidad de utilizar un sistema rotario motorizado aprovechando el uso de la gravedad para mover el reactante.[32]

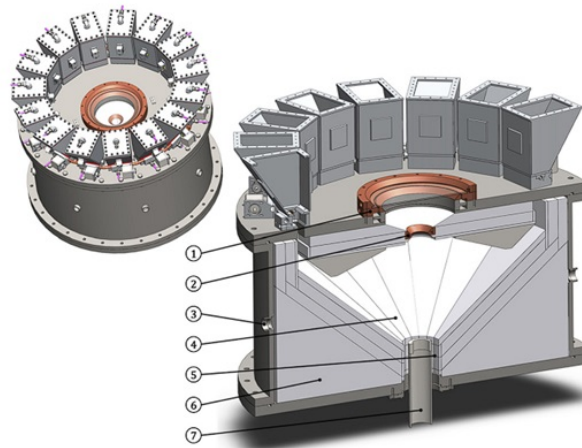


Figura 6: Esquema reactor de haz descendente. [32]

■ Reactor con recibidor tubular para lecho fluidizado

Se propone un diseño de recibidor para reactores que trabajen con lecho fluidizado. Este modelo cuenta con varios tubos dispuestos dentro del recibidor de manera de recibir homogéneamente la energía solar concentrada que ingresa por una ventana de cuarzo ubicada horizontalmente.[33]

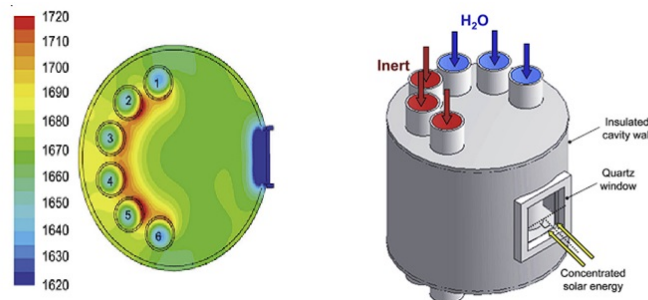


Figura 7: Esquema recibidor y distribución de calor en el sistema. [33]

■ Reactor con recibidor de anillos contrarrotantes CR5

Este proyecto está centrado en la generación de monóxido de carbono utilizando óxido de cerio. El reactor se abastece mediante una apertura para el ingreso de energía solar concentrada que calientan la superficie exterior de anillos que se encuentran girando intercaladamente en distinto sentido. En el exterior de los anillos, la superficie calentada directamente, se ubica el reactivo que en este caso es el óxido de cerio. Se diferencian dos áreas dentro del reactor, un área de alta temperatura donde el reactivo se reducirá y un área con menor temperatura destinado a la oxidación. El movimiento rotacional de los anillos permite la transición

del óxido constantemente entre ambas áreas y la rotación opuesta entre anillos contiguos mejora la distribución homogénea de la temperatura. La inyección de CO_2 es en el área de oxidación donde también se ubica la salida de gases donde se extraerá el CO generado. Además, existen salidas de gases en el área de la reducción para la salida del oxígeno por medio de un gas inerte.[34][35]

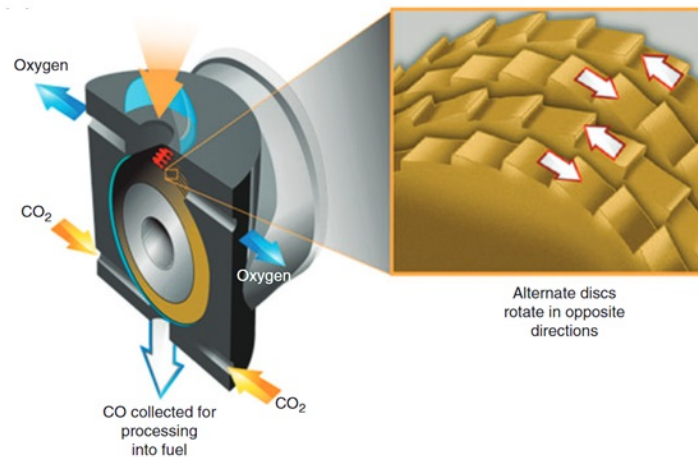


Figura 8: Diseño y funcionamiento reactor CR5. [34] [35]

■ Reactor para ciclos de ZnO y SnO_2

Este reactor se alimenta de óxido de zinc en forma de pellets a partir de polvo. Tiene una cavidad para la entrada de la energía solar concentrada la cual gasifica el ZnO y lo reduce. En los laterales hay una entrada y salida de gases para recolectar el reactivo reducido con la ayuda de un gas inerte.[36]

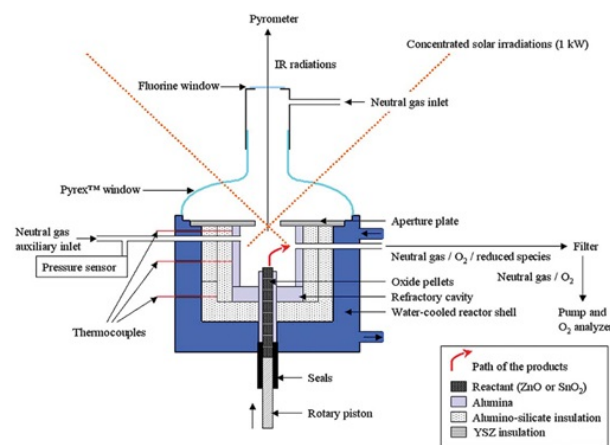


Figura 9: Setup del reactor. [36]

■ Reactor solar para la producción de combustibles mediante ciclos termoquímicos de dos etapas

Este reactor está diseñado para el uso de óxido de cerio en formato poroso. Tiene una apertura con una ventana de cuarzo para el ingreso de la radiación solar concentrada y un concentrador compuesto parabólico (CPC) para aumentar el ingreso de radiación a la cámara donde se ubica el cerio. Por los laterales se encuentra la entrada de gases y en la base del reactor la salida de gases. Este reactor puede hacer la reducción y oxidación del óxido.[23]

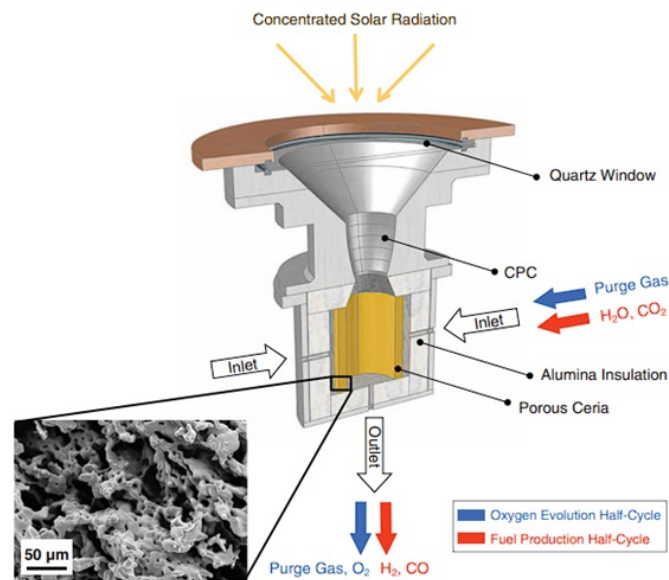


Figura 10: Esquema reactor para ciclos de dos etapas. [23]

3.5. Reactor termoquímico USM 2021

El reactor diseñado y construido en el año 2021 utiliza óxido de cerio en formato poroso con forma cilíndrica. El reactor se construyó en acero 316 y como se puede apreciar en la figura 11 tiene una forma cilíndrica. Dentro del cilindro existen tres cámaras, en la central se ubica el reactivo, una es para la salida de gases y la otra cámara es para el ingreso de radiación solar concentrada y para la entrada de gases. En la entrada de radiación hay un tubo de cuarzo para la distribución de energía. El cierre del reactor es por medio de varillas roscadas y tuercas. Por fuera del cilindro de acero se ubicó una camisa eléctrica para realizar un aporte energético por medio de energía eléctrica renovable. Dentro de las recomendaciones entregadas por Sebastián García y Paula Rojas en su memoria se lista lo siguiente: [37] [38]

- Mejorar el diseño de las uniones para optimizar montaje y desarme del reactor.
- Solucionar problemas de sellado en distintos componentes del reactor.
- Con respecto al soporte, aumentar la robustez y capacidad de ajuste.
- Con respecto al catalizador, contemplar el uso de estructura tipo panal de abeja para poder realizar cálculos de deterioro del material.

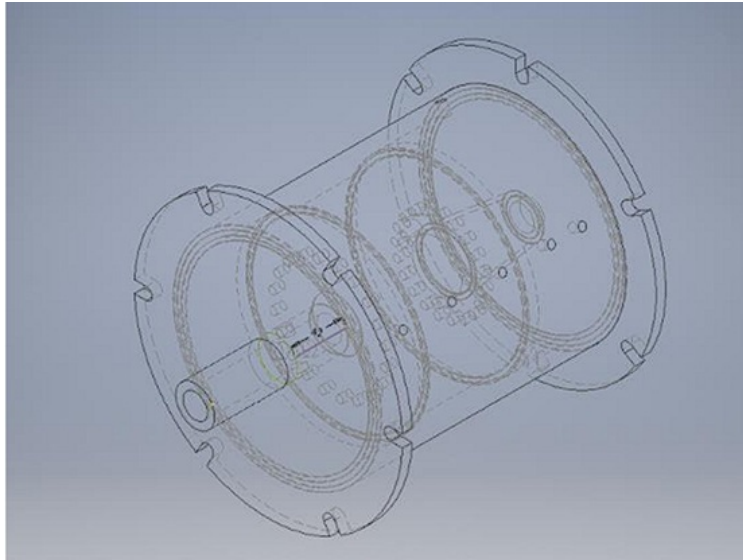


Figura 11: Esquema reactor USM 2021. [38]

4. Diseño del reactor

Se decidirán las características y necesidades que debe tener el nuevo diseño del reactor, esto se hará en base a la literatura y el análisis de los resultados del anterior reactor diseñado. Con esta información se dará inicio a la etapa de diseño y modelado del nuevo reactor, diseño que una vez aprobado por el equipo de trabajo VIU se utilizará para el dibujo de los planos de fabricación.

4.1. Selección de características

Para seleccionar las características se deben puntualizar en un comienzo las principales restricciones y consideraciones del proyecto. La mayoría de estas consideraciones nacen del presupuesto destinado al proyecto, el cual adhiere algunas obligaciones a cumplir.

- El presupuesto de trabajo aproximado es de 2.000.000 CLP.
- Hay restricciones de espacio por lo que el tamaño debe ser similar.
- El reactor debe ser capaz de generar tanto H_2 como CO .
- El reactor debe ser capaz de operar con energía solar concentrada de manera directa y con energía eléctrica.
- El principio de funcionamiento del reactor debe ser por medio de ciclos termo-químicos.

Del reactor construido en el año 2021 se puede obtener valiosa información a tener presente para el nuevo diseño. Para recolectar esta información se realizó un desarme del reactor acompañado de charlas con las personas involucradas en el proyecto. Lo más importante de esta información se lista a continuación:

- El desarme fue muy complejo, el sistema de cierre por medio de varillas roscadas y pernos ajustados en los extremos hace muy difícil esta tarea. El desarme por una sola persona es imposible.
- La camisa eléctrica está ubicada en el exterior del cilindro de acero, este cilindro tiene un espesor de 15 [mm] en la cámara del reactivo. La ubicación de las resistencias no fue ideal para el aporte de energía al catalizador que se encontró aislado por una gruesa capa de acero.
- En caso de requerir mantención o el cambio de reactivo, la complejidad del desarme hace una tarea muy laboriosa todo este proceso.

- Con respecto al set-up, se recibieron recomendaciones de utilizar el mismo material en todas las cañerías y de mantener su diámetro en las mismas secciones del circuito.
- Durante las pruebas el tubo de cuarzo se rompió.
- Se presentaron grandes pérdidas energéticas en la experimentación.
- Fugas de gas entorpecieron la toma de mediciones.
- Las termocuplas estaban fijadas lo cual no facilita la apertura del reactor.
- En la toma de datos de temperaturas, existieron problemas de interferencia producidos, muy probablemente, por la disposición de la resistencia eléctrica en el reactor la cual pudo generar un campo magnético por un embobinado.

Del estudio de la literatura sobre diseños y trabajos realizados sobre reactores para la generación de H_2 y CO , y contemplando las consideraciones listadas. Se deciden las características preliminares del reactor:

- Se utilizará un catalizador sólido para la oxidación y reducción. Idealmente se harán pruebas utilizando CeO_2 por las ventajas que presenta este compuesto como reactivo.
- Apertura circular con ventana de cuarzo para el ingreso de radiación solar concentrada asistida por un CPC.
- Se mantendrá el mismo tamaño de la cámara de reacción pero se reducirá el tamaño general del reactor.
- Nuevo método de ajuste más sencillo.
- Diseño pensado para optimizar los tiempos de ensamble y de mantención en caso de tener la necesidad de cambiar algún componente o reactivo del reactor.
- Acero inoxidable para la construcción del reactor.
- Camisa eléctrica ubicada en una mejor posición para el aporte de calor al reactivo.
- Mejorar el aislamiento térmico de la cámara de reacción utilizando cemento refractario.

4.2. Diseño y modelado

Con las características decididas para el reactor se comienzan los diseños, el modelado de las piezas se realiza en el programa Inventor de Autodesk. Se llega a un primer

diseño preliminar del reactor. Este diseño tiene las siguientes características:

- Mismo tamaño de cámara de reacción pero un 15 % menos de volumen total del reactor, en comparación con el modelo previo. Esto se traduce en aproximadamente 7 kg menos de acero en el nuevo diseño.
- Dos aperturas para el ingreso de energía solar concentrada, de 60 y 25 [mm] de diámetro unidas mediante un CPC.
- En las paredes interiores del cilindro grande se ubican tres ladrillos refractarios donde se instalarán las resistencias eléctricas con una disposición de estas que no genere un embobinado.
- El ingreso de gases es por un lateral del cilindro y la salida en la base. Se deberán conectar dos tuberías al reactor y esto se podrá hacer desde el cilindro exterior para simplificar el desarme del reactor.
- Las 9 termocuplas se ajustarán con pernos en el cilindro exterior para poder ser retiradas con facilidad cuando sea necesario.
- El concepto general del diseño es poder separar el reactor en dos módulos. El cilindro exterior, con las resistencias eléctricas, y el cilindro interior que contiene el reactivo y el sistema de entrada de luz. Ambas partes se ajustan mediante seis pernos, de tal manera de poder extraer el cilindro interior con facilidad para permitir el cambio de cuarzos o del óxido metálico sin necesidad de cargar el peso del cilindro exterior.
- Se decide utilizar cerio ya que se tiene disponibilidad del material.

Las características mencionadas se ilustran en la figura 12:

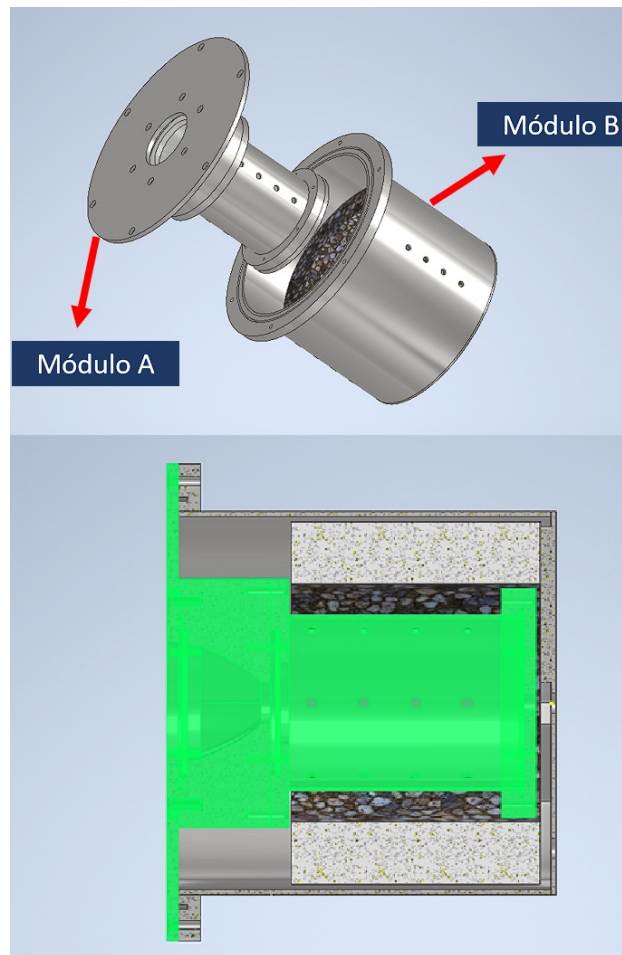


Figura 12: Esquema módulos, elaboración propia

El diseño contempla la conexión de 9 termocuplas en el reactor, las cuales se podrán instalar desde el cilindro exterior ya que el cilindro interior tendrá una cavidad sellada que dará al interior de la cámara de reacción. La posición de las 9 termocuplas en el reactor y la ubicación final de estas dentro del mismo se pueden apreciar en las figuras 13 y 14.

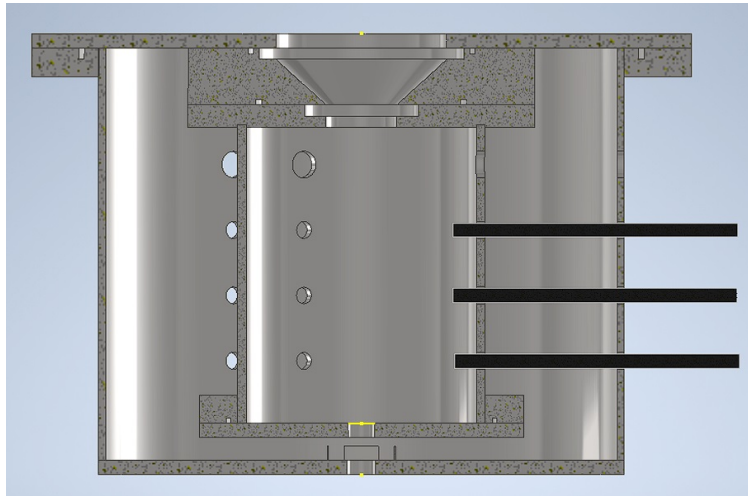


Figura 13: Esquema colocación termocuplas, elaboración propia

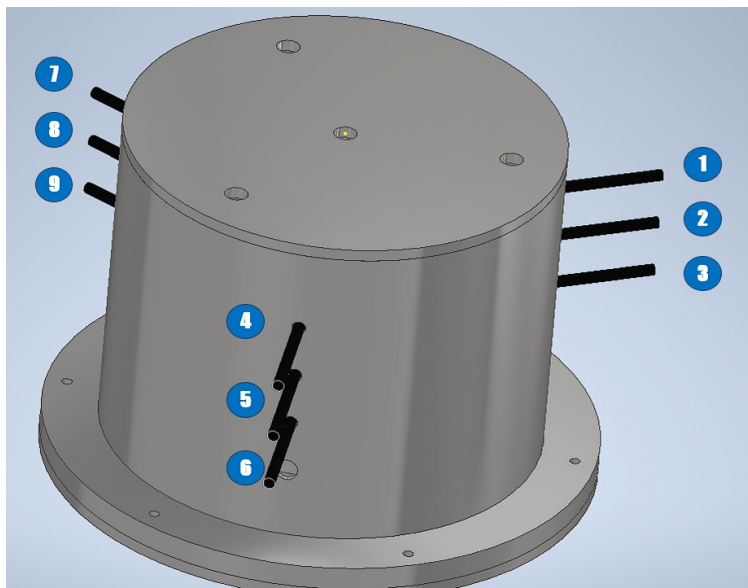


Figura 14: Esquema posición termocuplas, elaboración propia

5. Planos y fabricación del reactor

En esta etapa de fabricación se deben realizar todas las gestiones para construir el reactor, todos sus componentes y comprar los insumos necesarios. Se comenzó esta etapa del proyecto trazando los planos de fabricación de las piezas del reactor para solicitar cotizaciones, los planos finales se encuentran en el anexo 9.4 .

A) Piezas en acero del reactor

Fue complejo en un comienzo encontrar una maestranza para la fabricación de las piezas, el mecanizado del CPC era muy complejo entonces se requería un torno CNC para maquinar la pieza lo cual no fue compatible con nuestro presupuesto. Se simplificó el diseño del reactor eliminando el CPC. Se realizaron también diseños alternativos para reducir costos a partir de las sugerencias de maestranzas. Una de estas iteraciones del diseño está en la figura 15, esta se hizo según la capacidad productiva de una de las maestranzas. El diseño final fabricado solamente difirió del original en la simplificación del CPC y en unos pequeños ajustes de medidas. Se fabricaron las piezas del reactor en acero inoxidable 304, el cual debería poder operar correctamente hasta 900°C sin problemas.

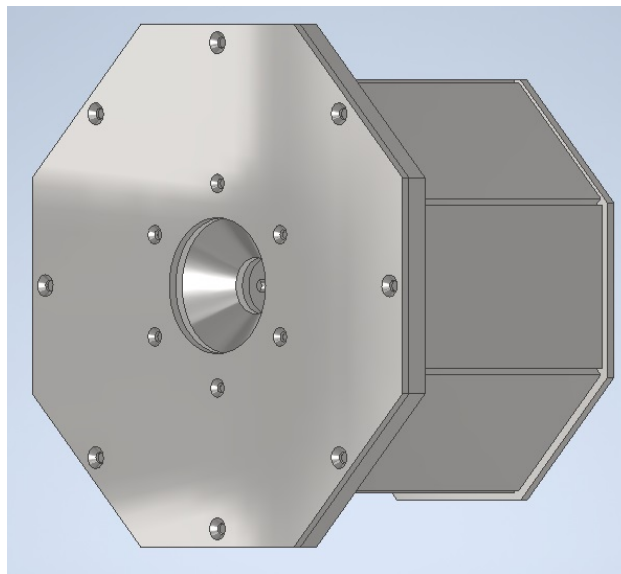


Figura 15: Esquema módulos, elaboración propia

B) Ladrillos cemento refractario

Por sus propiedades a alta temperatura, se decidió utilizar cemento refractario Lunkast-95 Plus. Se diseñó un sistema desmoldable para el vaciado que permitiera fabricar los tres ladrillos. Este sistema contó con planchas delgadas de madera

cortadas con láser a partir de una plantilla de elaboración propia con la forma de los ladrillos y cortes para el ajuste con pernos. Los dos tipos de planchas de madera conformaron la forma interior y exterior de los ladrillos. Las planchas de igual forma se unieron mediante pernos y una plancha de acero para formar la superficie de vaciado. Ambas superficies se ajustaron con una prensa, también de elaboración propia, para conformar la forma del ladrillo. En la base se fijó un plástico para cerrar el molde. Se pegó un trozo de cable en el molde para crear el espacio donde se ubicarán las resistencias.

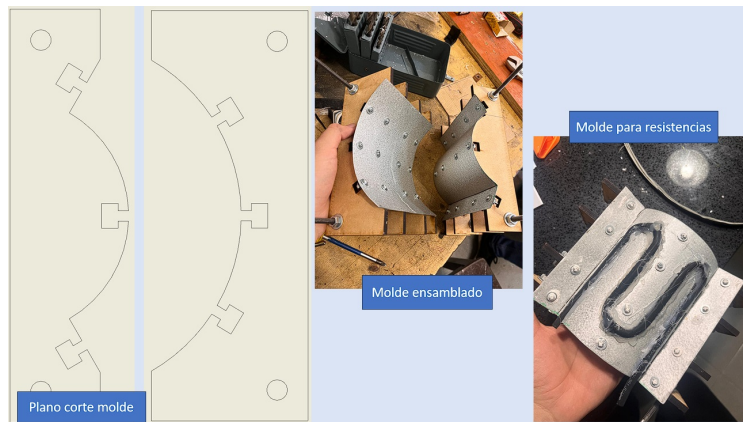


Figura 16: Fases de preparación de molde, elaboración propia



Figura 17: Resultado de ladrillos, elaboración propia

C) Resistencias eléctricas

Con los ladrillos terminados comenzó la fabricación de las resistencias. Se fabricaron con alambre Kanthal de 0,6 [mm] de espesor y 3 [m] de largo. Se pegaron a los ladrillos con masilla refractaria Ceys. Una vez pegadas al ladrillo estos

se deben fijar al reactor haciendo pasar los extremos de las resistencias por las perforaciones correspondientes. Los ladrillos se fijan con masilla refractaria al reactor y en los extremos de las resistencias se deben incorporar trozos de varilla de alúmina para evitar el contacto del alambre con el acero del reactor.



Figura 18: Fases instalación resistencias, elaboración propia

D) Termocuplas

Para colocar las termocuplas el reactor y permitir su desarme se adecuaron pernos y tapones que se fijan en el cilindro interior. Los tapones de acero inoxidable 1/4"NPT se perforaron para la entrada de la termocupla y se selló el extremo con masilla, de esta manera la termocupla se puede insertar desde fuera hasta dentro del cilindro interior sin comprometer el sellado del cilindro interior. Una representación de esto se puede ver en la figura 19.

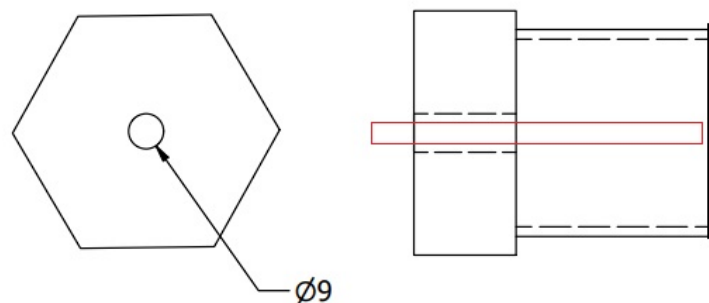


Figura 19: Fases de preparación de molde, elaboración propia

Los pernos de 3/8", que se fijan en el cilindro exterior, se perforaron para la entrada de las termocuplas como se puede apreciar en la figura 20.

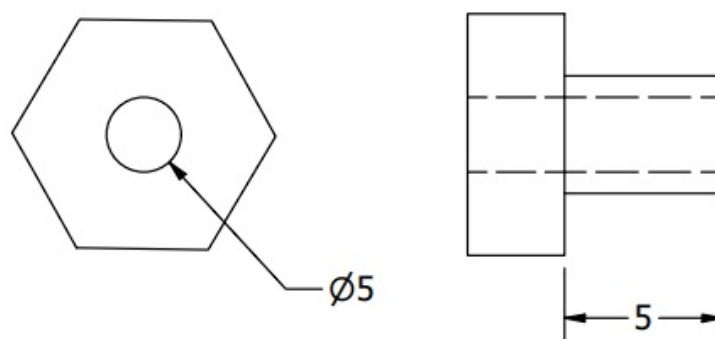


Figura 20: Resultado de ladrillos, elaboración propia

E) Ensamble del reactor

Se utilizó masilla refractaria Ceys en las hendiduras para el asegurar el sellado entre piezas del reactor. Durante el ensamble se debe tener presente que la estanqueidad solo es necesaria de asegurar en la cámara de reacción. El siguiente listado acompañado de los esquemas explicativos en las figuras 21 y 22 detallarán el paso a paso en el orden correcto para el montaje del reactor. Es importante mencionar que este protocolo no incluye la instalación de los ladrillos de cemento refractario que contienen las resistencias, este protocolo contempla que los ladrillos y resistencias ya se encuentran correctamente instalados en el módulo B del reactor.

- a) Fijar el cristal de cuarzo elegido para la apertura de 25 [mm], colocar sobre la superficie del acero y aplicar masilla refractaria en la hendidura de la pieza que sujetará el cristal.
- b) Presionar la pieza a la que se aplicó la masilla suavemente, colocar y ajustar firmemente los seis pernos asegurándose que ambas piezas estén en la posición correcta.
- c) Fijar el cristal de cuarzo elegido para la apertura de 60 [mm], colocar sobre la superficie del acero y aplicar masilla refractaria en la hendidura.
- d) Colocar la tapa del reactor en la posición correcta revisando las marcas en el acero. Presionar suavemente ambas piezas para luego colocar y ajustar firmemente los seis pernos.
- e) Colocar y ajustar los dos pernos de 3/8" y los nueve tapones de 1/4" en el cilindro.
- f) Si todos los pasos se realizaron correctamente todas las perforaciones deberían estar ya cerradas con pernos o cuarzo. Colocar el óxido de cerio en el

interior del cilindro.

- g) Colocar masilla en la hendidura y ajustar firmemente los pernos de la tapa de la cámara de reacción.
- h) Introducir el módulo A en el módulo B, revisar las marcas en el acero para asegurar la posición correcta de ensamble. Ajustar los 6 pernos de manera alternada para conseguir el correcto ajuste de todos. Utilizar un multímetro para revisar la continuidad de las resistencias con la superficie de acero del cilindro.
- i) Colocar los nueve pernos M10 que fueron mecanizados para el uso de las termocupas.
- j) Finalmente colocar dos o más capas de fibra cerámica para aislar el reactor.

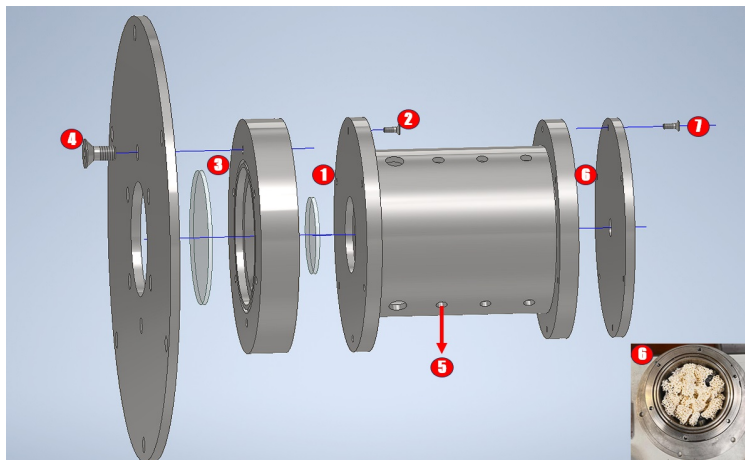


Figura 21: Esquema montaje, elaboración propia

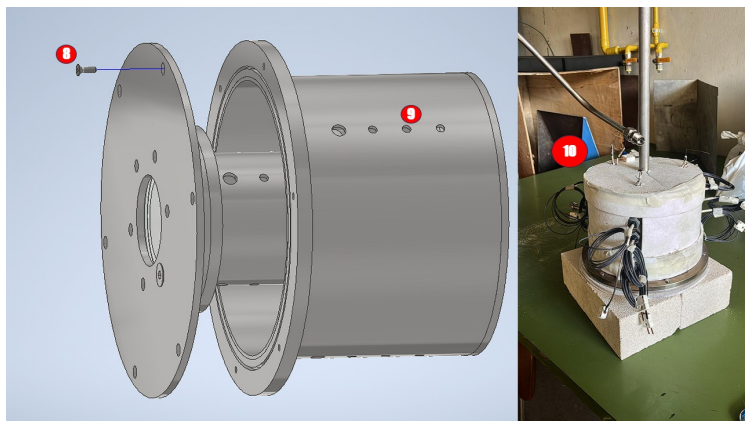


Figura 22: Esquema montaje, elaboración propia

6. Construcción set-up experimental

Se diseña el set-up experimental para poder realizar la puesta en marcha. El reactor está diseñado para ser utilizado con energía solar concentrada y resistencias eléctricas en paralelo pero debido a las condiciones climáticas y la disponibilidad de equipos en las fechas de los ensayos se decidió realizar las pruebas utilizando únicamente las resistencias eléctricas, los set-up diseñados son entonces para estas pruebas. Para realizar los ensayos de generación de H_2 y CO se diseñaron set-up diferentes pero es posible adecuar un set-up que englobe ambas pruebas. Un sistema de cañerías diseñado para la generación de H_2 se puede utilizar de igual manera para la generación de CO ya que el tamaño de partículas de H_2 es menor, por lo que utilizarlo con CO no debería presentar ningún problema de fuga.

1. Set-up producción H_2

El esquema de funcionamiento del set-up se encuentra en la figura 23. Para el ingreso de vapor al sistema se utilizará un generador de vapor y para el ingreso de N_2 un cilindro con el gas acompañado por un controlador de flujo. El reactor se alimenta de energía eléctrica por medio de un variador de voltaje conectado a las resistencias. Para el acondicionamiento de los gases de salida se empleará un burbujeador con gel de sílice. Después de secar los gases de salida un analizador de gases se utilizará para recopilar los datos de concentración de H_2 . Todo el sistema será apoyado por una bomba de vacío.

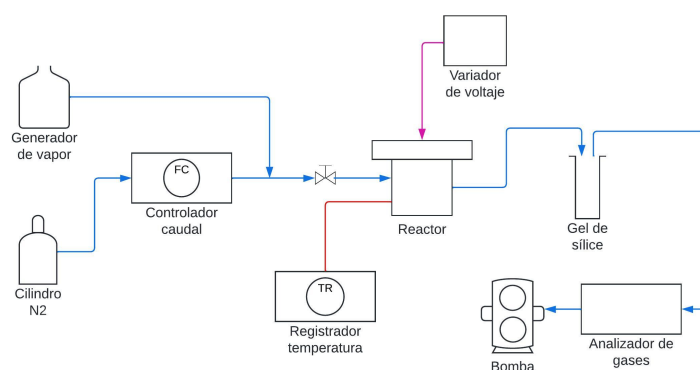


Figura 23: Set-up experimental generación H_2

En las figuras 24 y 25 se presenta el set-up una vez instalado. Se utilizó un generador de vapor Cellkraft E-1500 que se conecta con tubos de acero inoxidable de 3/8" a una cruzeta hacia la manguera de vapor, se incorporaron 3 válvulas de

purga en el sistema en todos los puntos de posible acumulación de condensado. El cilindro de nitrógeno se conecta con tubos de acero inoxidable de 3/8" a un controlador de flujo conectado a la cruzeta donde está la manguera. La manguera fue amarrada a una altura mayor a la posición del reactor para evitar la entrada de agua condensada a este. La salida de gases, desde el reactor, es por medio de un tubo de acero inoxidable de 3/8" que se conecta a una manguera transparente que da al burbujeador con gel de sílice. Al salir del burbujeador, la manguera se conecta a una cámara de plástico donde está instalada la sonda del analizador de gases y conectada la bomba de vacío en el otro extremo. Se utilizó una bomba de vacío de membrana Boeco R300. Se conecta al computador la terminal, a la que están unidas las termocuplas, y el equipo analizador de gases para la recolección de datos.

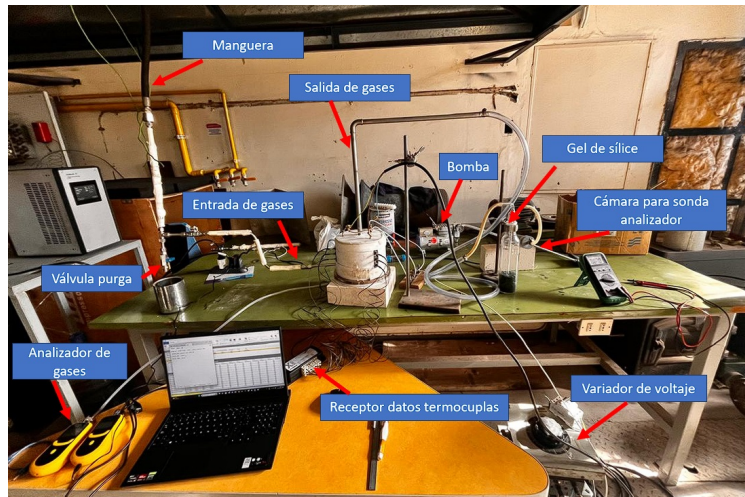


Figura 24: Fotos set-up experimental generación H2

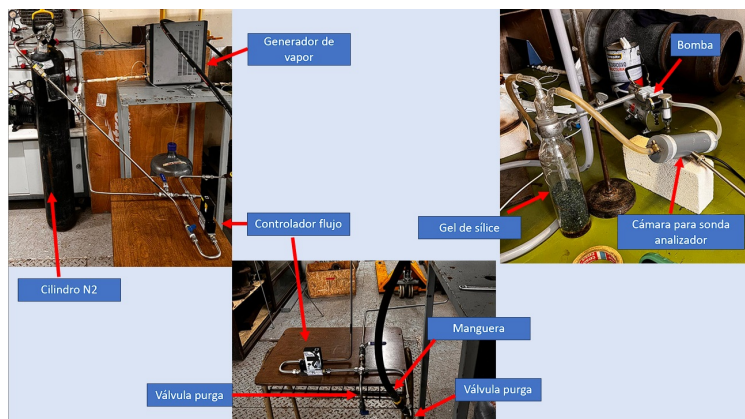


Figura 25: Fotos set-up experimental generación H2

Set-up producción CO

El sistema es similar, se sustituye el generador de vapor por un cilindro de CO_2 y se mantiene el de N_2 , se encuentra en la figura 26. Ambos cilindros se conectan a una misma línea de tuberías de acero inoxidable de 3/8" que termina en un regulador de flujo. Desde el regulador, la línea se conecta a la misma manguera de vapor del set-up de H_2 . Se mantiene la salida de gases pero se agrega al burbujeador de secado con gel de sílice un burbujeador con agua desionizada. Para la detección de CO, se utiliza un analizador de gases Bosch, la conexión de la sonda es idéntica a la del set-up de H_2 . El problema de este analizador de gases es que este no entrega las mediciones recopiladas, se tienen que recopilar manualmente por lo que se agregó una cámara. El set-up montado está en la figura 27.

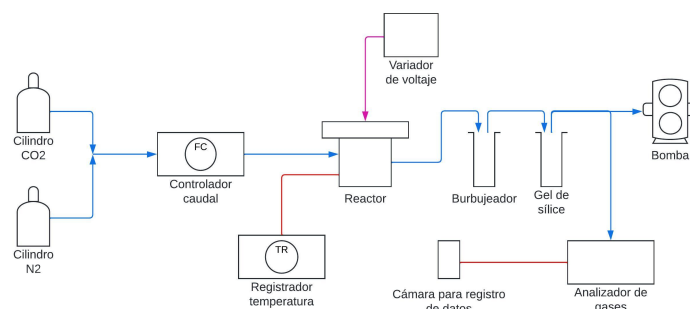


Figura 26: Set-up experimental generación CO

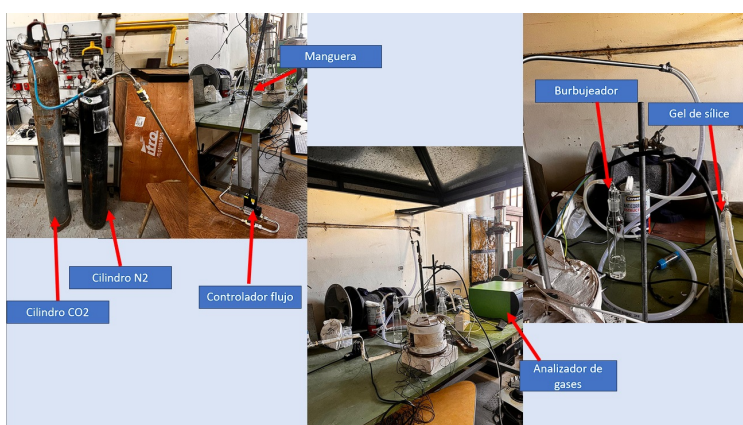


Figura 27: Fotos set-up experimental generación CO

7. Preparación puesta en marcha y características finales del reactor

Para preparar la puesta en marcha del primer ensayo, se realizó una prueba del sistema eléctrico del reactor. Con las características de las resistencias se estimó una potencia de operación máxima de 350 [W] por cada metro de alambre, cada resistencia tiene tres metros de alambre por lo cual cada una de las tres resistencias tiene una potencia máxima de trabajo de 1050 [W]. Se utilizó un variador de voltaje para controlar la potencia eléctrica entregada a las resistencias y se tomaron mediciones de corriente en distintos valores de voltaje para estimar la potencia, éstas detallan en la tabla 1.

Voltaje (V)	Corriente (A)
50	2
60	2.5
70	3
80	3.3
90	3.8
100	4.2
110	4.3
120	4.5
130	4.8
140	5.3
150	5.6
160	5.9
170	6.11

Tabla 1: Relación entre Voltaje y Corriente

De esta manera con 170 V se alcanza la máxima potencia de operación del reactor, que es de 3117 [W] sumando las 3 resistencias. Se realiza una prueba de las resistencias en el reactor con la información recopilada, en la prueba se aumentará el voltaje 50 V cada 5 minutos hasta alcanzar 170 V. Los resultados de 2 de las 9 termocuplas se presentan en la figura 28, los resultados de todas las termocuplas se encuentran en el anexo 10.5, esto ya que el software nativo de este sistema de composición de textos no tiene la capacidad de graficar cantidades muy altas de datos.

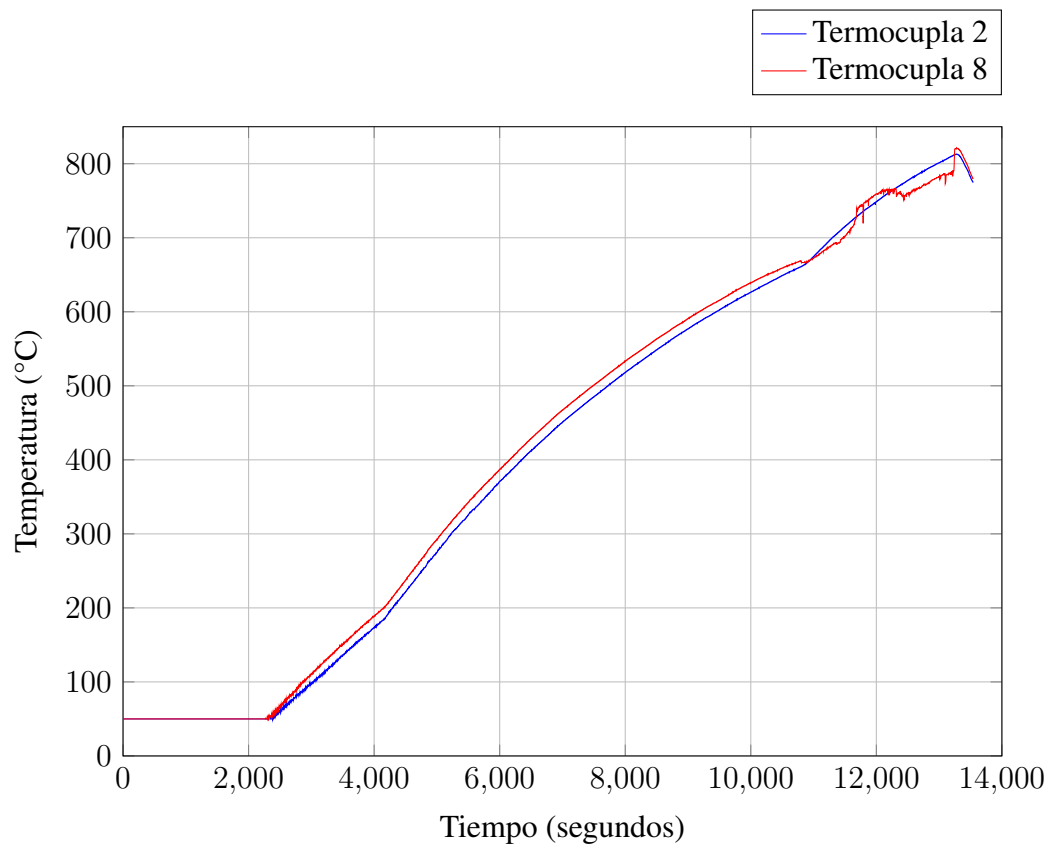


Figura 28: Temperaturas de los termopares en función del tiempo

Esta prueba se hizo sin agregar aislamiento extra al reactor y se alcanzaron más de 800 °C en cerca de 2 horas. La primera hora y media las resistencias se ocuparon a 150 V, no a su capacidad máxima. El reactor sufrió cambios de color con esta prueba, lo cual era esperable.

Se presenta el sistema de funcionamiento del reactor en la figura 29, sus detalles son los siguientes:

1. Entrada de energía solar concentrada mediante una ventana de cuarzo de 60 mm y una de 25 mm ubicada en el interior para asegurar el sellado de la cámara de reacción. La fijación de estas piezas es con pernos M6 y se emplea masilla refractaria en las hendiduras.
2. Las resistencias eléctricas se encuentran pegadas en los ladrillos refractarios. Son tres resistencias con una potencia de operación máxima de 1037 [W], un total de 3117 [W].
3. Para la entrada de gases hay una perforación de 3/8"NPT en el cilindro interior. Hay 3 perforaciones de este tamaño, las otras 2 se cierran con pernos. En el

cilindro exterior en esa altura hay una perforación de 12 [mm] de diámetro para que la tubería se pueda ajustar desde fuera.

4. Para la salida de gases hay una perforación de 3/8"NPT en la tapa de la cámara de reacción. En la tapa exterior del reactor hay una perforación de 12 [mm] de diámetro para que la tubería se pueda ajustar desde fuera.
5. Las termocuplas pueden ser colocadas desde fuera con los 9 tapones de acero inoxidable 1/4"NPT que fueron acondicionados para esta tarea ubicados en el cilindro interior y los 9 pernos de 3/8" también modificados ubicados en el cilindro exterior.

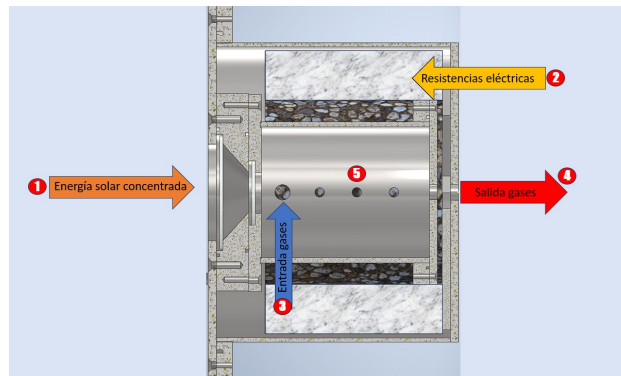


Figura 29: Funcionamiento reactor, elaboración propia

8. Resultados de la experimentación

8.1. Generación de hidrógeno verde

■ Resultados mediciones

Para la puesta en marcha de esta prueba de generación de hidrógeno se siguió el protocolo de la tabla 2, en detalle se encuentra en el anexo 11.2 .

Parámetro	Valor
Flujo Vapor de agua (g/min)	10
Flujo N ₂ (L/min)	5.4
Tiempo reducción (min)	40
Tiempo oxidación (min)	40
Potencia resistencias (W)	3117

Tabla 2: Datos de generación de H₂

Los datos de temperatura medidos por todas las termocuplas se presentan en el anexo 10.6, estas tuvieron mediciones similares hasta el corte de la resistencia, después de esto las termocuplas 3, 4, 5 y 6 tuvieron mediciones con una tendencia similar pero menores temperaturas. La termocupla 9 no se encontró operativa durante el ensayo. Solamente las temperaturas medidas por la termocupla 8 se presentan en la figura 30 y 31, debido a las limitaciones de este software las gráficas están limitadas a un número máximo de datos. Se midieron dentro del reactor 800°C por las termocuplas en 1 hora con 20 minutos, cuando se detectaron en el reactor 830°C una de las resistencias se quemó. Esta fue la máxima temperatura medida en el interior y el ensayo no se detuvo, continuó con las dos resistencias restantes. Durante la etapa de reducción las temperaturas del reactor estuvieron en un rango entre 760°C-830°C y durante la oxidación se midieron en el reactor temperaturas en un rango entre 600°C-750°C. En la etapa de oxidación se logró detectar hidrógeno hasta una concentración máxima de 109,8 PPM.

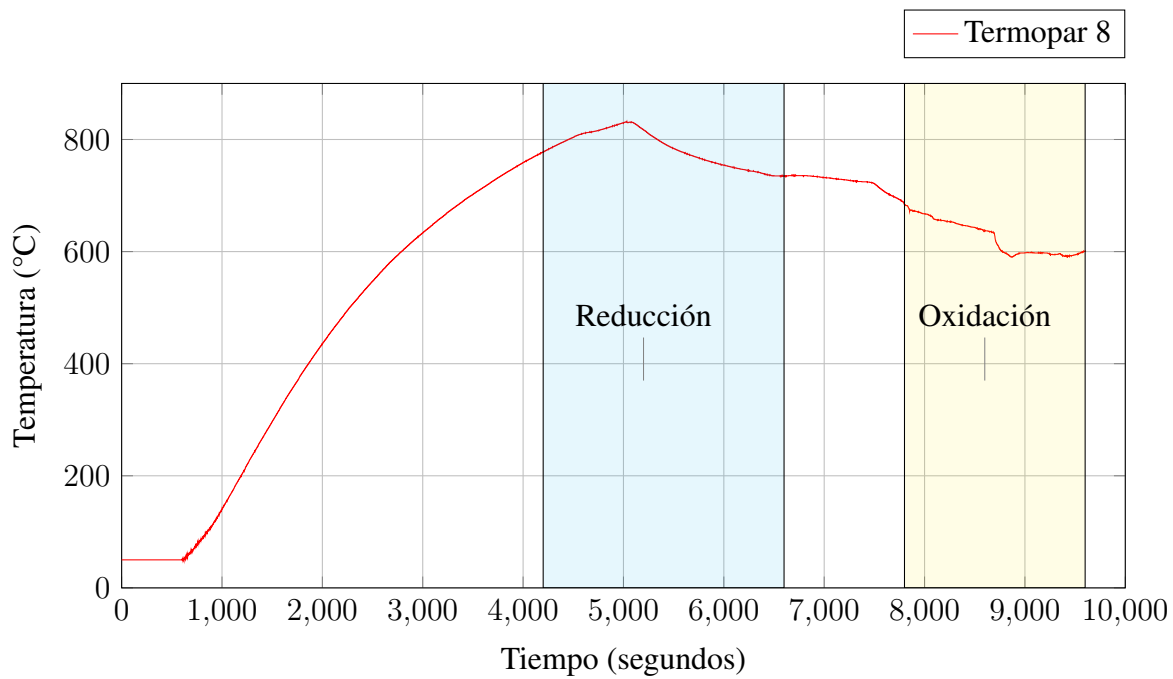


Figura 30: Temperaturas de los termopares en función del tiempo

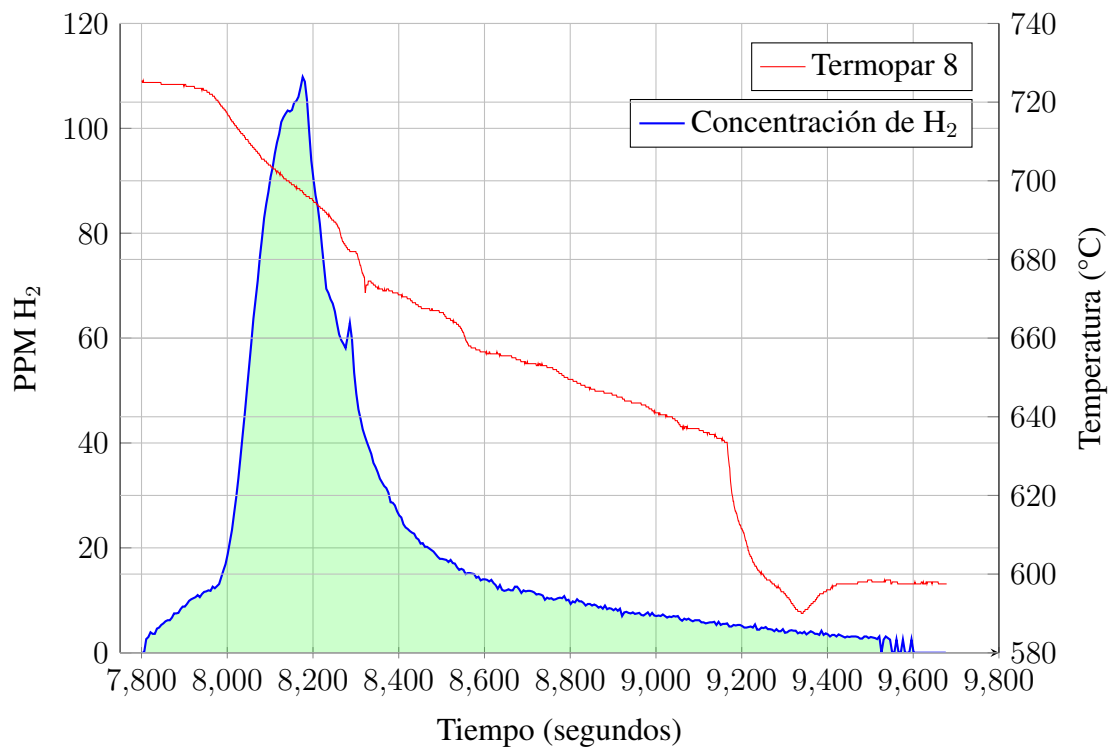


Figura 31: Concentración de H_2 y temperatura durante la oxidación

Según el marco teórico, el rango de temperaturas alcanzado durante la reduc-

ción, 760°C-830°C, habilita una reducción del CeO_2 de entre un 8 % y 10 % en formas no estequiométricas del óxido. El rango de temperaturas de la oxidación fue suficiente para permitir una completa oxidación del reactivo reducido. Con los datos de concentración de H_2 y un estimado del volumen de vapor durante estas mediciones, considerando las pérdidas, se puede calcular un aproximado de la cantidad de moles de H_2 generados durante el ensayo, 0,173 moles de H_2 . Con este valor, los moles iniciales de CeO_2 y el porcentaje de reducción esperado en el rango de temperaturas del ensayo, se estima que se detectó un 75 % del H_2 que debió ser generado en este ensayo. Este porcentaje puede tener muchas explicaciones:

- La reducción de entre un 8 % y 10 % de CeO_2 fue menor a la esperada en las temperaturas de trabajo.
- En la etapa de reducción, el CeO_2 no reaccionó exclusivamente con H_2O , reaccionó con aire que entró al sistema también.
- Existieron fugas en el sistema durante las mediciones.
- Alguna de las estimaciones en los cálculos no fue correcta debido a las fugas en el sistema.

■ Cálculo eficiencia energética y de conversión

- Eficiencia de conversión de hidrógeno: esta eficiencia se calcula a partir de la máxima concentración medida en el ensayo, esta fue de 109.8 PPM.

La masa molar del agua es $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,03 \text{ g/mol}$. El flujo de vapor de agua es $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ g/min}$. Calculamos los moles de vapor de agua por segundo:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,00925 \text{ mol/s}$$

A partir del máximo PPM medido de H_2 , y el flujo de vapor $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$, los moles de H_2 por segundo son:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = 0,01098 \times 0,00925 \text{ mol/s} = 0,0001 \text{ mol/s}$$

Finalmente, la eficiencia de conversión máxima se calcula como la razón entre los moles de H_2 producidos por segundo y los moles de vapor de agua:

$$\text{Eficiencia de conversión} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,098 \%$$

- Eficiencia energética: con los datos recolectados de la concentración de H_2 se calculan los PPM totales durante la oxidación. Estimando 80 litros de

vapor de agua durante las mediciones y utilizando el volumen molar de un gas ideal, se estiman los moles totales H_2 :

$$n_{H_2} = 0,173 \text{ mol}$$

Con el poder calorífico inferior del H_2 ($PCI_{H_2} = 120,94 \text{ kJ/mol}$), la energía almacenada en los moles de H_2 se calcula como:

$$E_{H_2} = n_{H_2} \times PCI_{H_2} = 0,173 \text{ mol} \times 120,94 \text{ kJ/mol} = 20,92 \text{ kJ}$$

Finalmente, para obtener la eficiencia energética, dividimos la energía almacenada en los moles de H_2 entre la energía total utilizada durante el ensayo experimental ($E_{\text{total}} = 25801,308 \text{ kJ}$):

$$\text{Eficiencia energética} = \frac{E_{H_2}}{E_{\text{total}}} = \frac{20,92 \text{ kJ}}{25801,308 \text{ kJ}} = 0,081 \%$$

■ Bitácora ensayo y observaciones sobre el set-up

Hora	Descripción
9:40	Inicio purga N_2 - 2.15 [l/min]
9:42	Fin purga N_2 - 0 [l/min]
9:43	Encendido variac - 50 V
9:48	Aumento voltaje - 100 V
9:53	Aumento voltaje - 150 V
9:58	Aumento final de voltaje - 170 V
11:03	800° alcanzados
11:05	Inicio reducción
11:17	Corte resistencia
11:45	Final reducción
11:46	Inicio calentamiento manguera - 10 [g/min]
12:04	Fin calentamiento manguera
12:05	Inicio oxidación - 5.4 [l/min]
12:45	Fin oxidación - 0 [l/min]
12:45	Cierre de flujo de vapor - 0 [g/min]
12:46	Inicio purga final - 2.15 [l/min]
12:50	Fin purga final - 0 [l/min]

Tabla 3: Bitácora de generación de H_2

- Corte de resistencia al alcanzar 830°C, esto fue 1 hora y 19 minutos después de estar las resistencias operando a máxima potencia.
- En la manguera conectada a la salida de gases del reactor se condensó mucha

agua, esto es un problema que debe ser solucionado. Parte del gel de sílice se saturó de agua debido a esto.

- Al desarmar intentar desarmar el reactor, el hilo de la cañería de salida de gases se había fundido parcialmente en la tapa del reactor. Se logró extraer pero esto debe ser solucionado para el siguiente ensayo.
- No hubieron problemas de interferencia con las termocuplas.
- Se detectaron pequeñas fugas de vapor en la salida de gases.

8.2. Trabajos post puesta en marcha

Se realizaron trabajos y cambios para resolver los principales problemas de la prueba de generación de hidrógeno que se trasladarían a la prueba de generación de monóxido de carbono, la resistencia cortada y el tubo de salida de gases fundido.

Al probar las resistencias luego de la primera puesta en marcha solamente una de las tres estaba operativa, una más se había cortado en algún momento de la prueba. Se retiraron los trozos cortados y se unieron alambres nuevos en su lugar. Se conectaron, probaron y pegaron para dejar las tres resistencias nuevamente operativas.

Para solucionar el problema del tubo de salida se decidió solar un tubo de acero inoxidable de 3/8" a la tapa del reactor, un tubo recto que no impida el desarme del reactor. De esta manera la conexión mediante hilo al tubo se hará en una zona de menor temperatura máxima, fuera del reactor. El arreglo se encuentra en la figura 32.



Figura 32: Arreglo para solucionar fundido de cañerías

8.3. Generación de monóxido de carbono

■ Resultados mediciones

Para la puesta en marcha de la prueba de generación de monóxido de carbono se siguió el protocolo de la tabla 3, en detalle se encuentra en el anexo 11.3 .

Parámetro	Valor
Flujo CO ₂ (L/min)	5.4
Flujo N ₂ (L/min)	5.4
Tiempo reducción (min)	40
Tiempo oxidación (min)	40
Potencia resistencias (W)	3117

Tabla 4: Datos de generación de CO

Los datos de temperatura medidos por todas las termocuplas se presentan en el anexo 10.7, todas tuvieron mediciones similares con excepción de las termocuplas 7 y 8. La termocupla 9 no se encontró operativa para este ensayo. Solamente las temperaturas medidas por la termocupla 3 se presentan en la figura 33 y 34, debido a las limitaciones de este software las gráficas están limitadas a un número máximo de datos.

A 30 minutos del comienzo de la experimentación se cortaron las dos resistencias que habían sido reparadas luego de la primera puesta en marcha. La reducción

se hizo en un rango entre 410°C-480°C y la oxidación en un rango entre 480°C-500°C. Durante la etapa de oxidación se detectó una gran subida en la concentración de monóxido de carbono por unos segundos, hasta un máximo de 0,038 % volumétrico.

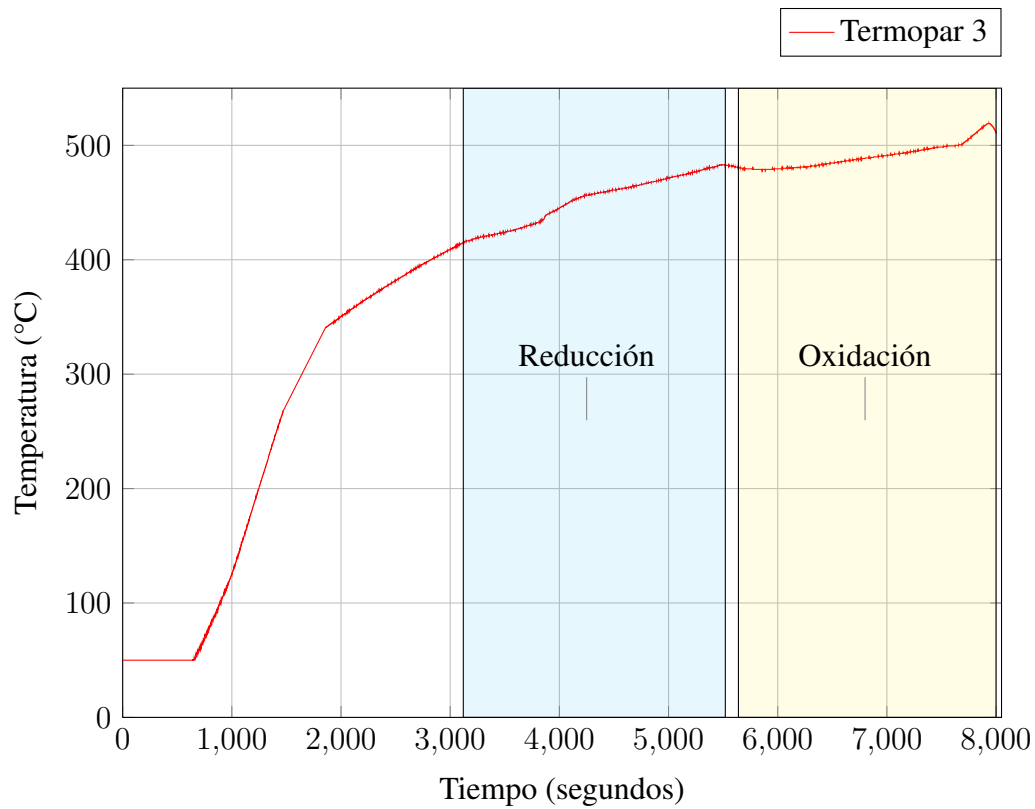


Figura 33: Temperaturas de los termopares en función del tiempo

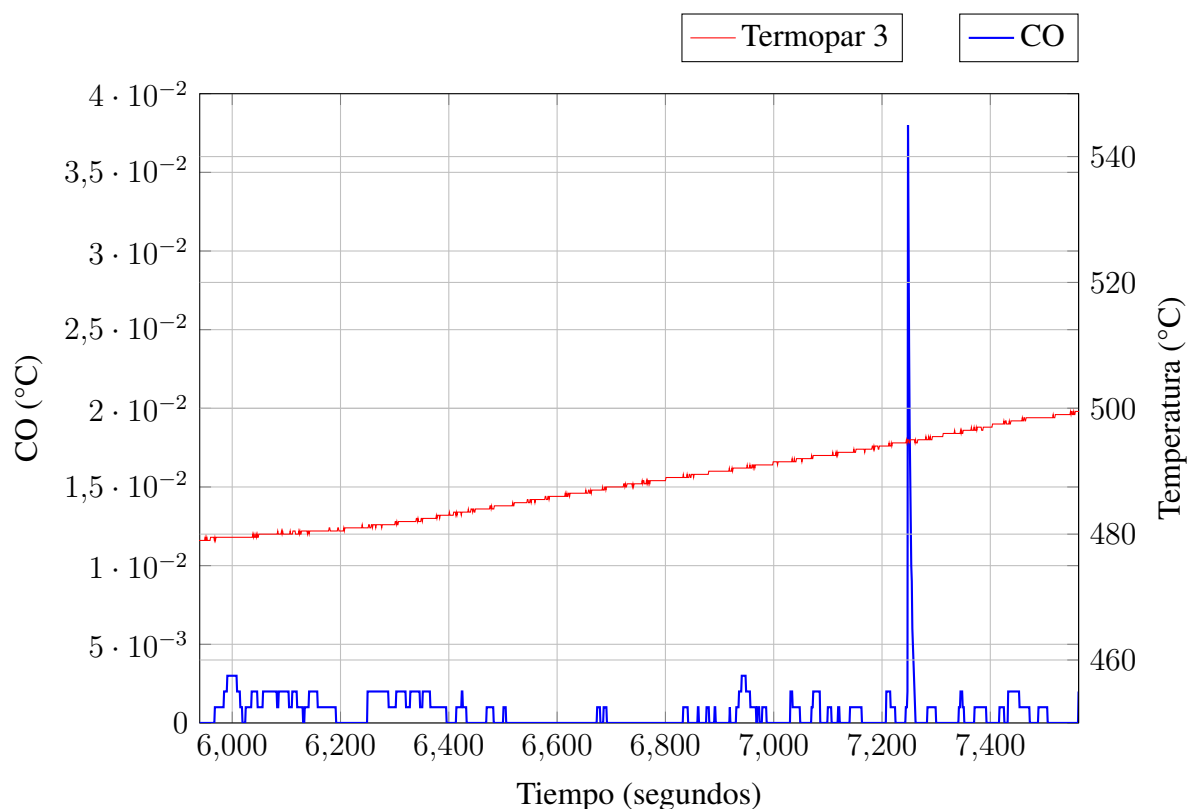


Figura 34: CO generado

La reducción ocurrió en un rango de temperaturas entre 410°C y 480°C, según la literatura esta temperatura no es suficiente para comenzar la reducción del CeO_2 . Es posible que cerca de los 480°C comience la reducción del óxido pero en porcentajes muy muy bajos pero se puede decir que las temperaturas de este ensayo no fueron suficientes para una reducción correcta del CeO_2 . El rango de temperaturas de la oxidación 480°C - 500°C si fue suficiente para permitir la oxidación del reactivo reducido. Se detectó un leve aumento de las concentraciones de CO durante el ensayo, con esto se podría teorizar que algo del óxido logró reducirse en las temperaturas de trabajo, es posible que las mediciones de las termocuplas difieran de las temperaturas reales dentro del reactor entonces es posible que alcanzara temperaturas más altas durante la experimentación. En caso de existir una diferencia cercana a 20°C entre las temperaturas medidas y reales, se pudieron alcanzar unos 500°C para comenzar la reducción. Con estos 500°C se alcanzaría una reducción de entre un 0,5 % y 1 % del CeO_2 . Esta reducción, comparada con los 0,0112 moles estimados de CO generados durante el ensayo, permite estimar una generación de un 60 % del CO teórico a generar. En las mediciones de concentración se detectó un aumento grande y efímero en

la concentración de CO, es posible que este haya sido causado por un error en el equipo de análisis de gases.

■ **Bitácora ensayo y observaciones sobre el set-up**

Hora	Descripción
10:48	Inicio purga N ₂ - 5.4 [l/min]
10:49	Encendido variac - 50 V
10:53	Fin purga N ₂ - 0 [l/min]
10:55	Aumento voltaje - 100 V
11:00	Aumento voltaje - 150 V
11:05	Aumento final de voltaje - 170 V
11:15	Corte de 2 resistencias
11:45	Inicio reducción - 5.4 [l/min]
12:25	Final reducción - 0 [l/min]
12:27	Inicio oxidación - 5.4 [l/min]
13:07	Fin oxidación - 0 [l/min]
13:08	Inicio purga final - 5.4 [l/min]
13:13	Fin purga final - 0 [l/min]

Tabla 5: Bitácora de generación de CO

- El único problema detectado durante el ensayo fue el corte de dos resistencias, todo el resto siguió lo esperado del protocolo.
- El proceso de toma de datos del analizador de gases grabando la pantalla con una cámara es muy complicado de luego digitalizar.

8.4. Comparación de resultados con modelo anterior

En cuanto al funcionamiento del reactor, no es posible hacer una comparación justa ya que este modelo de momento solamente ha sido probado con electricidad pero el montaje para las pruebas con electricidad fue bastante cómodo y rápido. Después del ensayo de H₂, se debió desmontar el reactor para hacer las reparaciones, todo el proceso de desarme y montaje fue bastante rápido. Las mediciones de temperatura de las termocuplas se vieron muy levemente afectadas por un campo magnético inducido por las resistencias, al momento de apagar el variador de voltaje se apreció en los valores de temperaturas que algunas termocuplas aumentaban su medición en ese momento, se podría decir que el problema fue solucionado.

Con respecto a las eficiencias estimadas, se realizaron cálculos similares con los resultados del ensayo de generación de H₂ a los realizadas con el anterior modelo del

reactor. [37] La eficiencia de conversión máxima de hidrógeno fue de 1,098 % en el nuevo diseño, casi 0,2 puntos porcentuales mayor a la de 0,9 % calculada en el modelo anterior del reactor. Se calculó una eficiencia energética de 0,081 % en el nuevo reactor, el diseño anterior tuvo una eficiencia energética estimada de un 0,028 %, por lo tanto, el nuevo diseño del reactor mejoró en casi un 35 % la eficiencia energética con respecto al modelo antiguo. Este valor puede mejorar si se realizan más pruebas para mejorar el uso de las resistencias eléctricas en las etapas de reducción y oxidación, esto ya que es probable que durante varios minutos de los ensayos estuvieron encendidas cuando la etapa del ciclo ya se había terminado.

9. Conclusiones

En este trabajo de título se revisó el estado del arte referente a la producción de hidrógeno y monóxido de carbono mediante energía solar, se revisaron distintas tecnologías y diseños desarrollados durante años y también se analizaron los resultados del anterior reactor fabricado por la universidad, con la finalidad de mejorar su funcionalidad y resultados con el nuevo diseño.

Se diseñó un nuevo reactor a partir de toda la información recopilada, este reactor se diseñó para poder operar mediante energía solar concentrada y energía eléctrica y es adecuado para utilizar en la producción de hidrógeno verde y monóxido de carbono mediante ciclos termoquímicos utilizando un catalizador sólido como óxido de cerio.

Se hizo el modelo en 3D del reactor con el que se trazaron los planos de fabricación de todas las piezas del reactor. Con esto se logró fabricar el reactor mientras en paralelo se hicieron los ladrillos refractarios y las resistencias eléctricas. Se montaron todas las piezas y se logró completar el diseño esperado del reactor.

Se logró construir el set-up experimental para la implementación del reactor en los ensayos de producción de hidrógeno y monóxido de carbono. Se redactaron protocolos de montaje y de operación para la correcta aplicación de cada set-up experimental diseñado.

Se desarrollaron pruebas de puesta en marcha para la generación de hidrógeno y monóxido de carbono. En el ensayo de generación de H_2 se alcanzaron $830^\circ C$ suficientes para reducir cerca de un 10 % del CeO_2 , y se estimó una conversión del 75 % de estos moles en H_2 . Además, en este ensayo se alcanzó una eficiencia de conversión máxima de hidrógeno de 1,098 % en el ensayo de generación de H_2 y una eficiencia energética de 0,081 %, 35 % mejor que los resultados energéticos del diseño anterior. La generación de CO, que no se había intentado en el diseño anterior, se logró en el reactor nuevo en bajas cantidades debido a un problema con las resistencias.

En general, fueron positivos los resultados obtenidos con el nuevo diseño del reactor, se logró fabricar un reactor mucho más sencillo de manipular, más compacto y con mejores resultados. La incorporación de ladrillos refractarios en el diseño es probablemente la razón del gran aumento de eficiencia energética y la nueva disposición de las resistencias eléctricas no generó interferencias problemáticas en las mediciones de temperatura.

10. Recomendaciones

Hay muchas oportunidades de mejora en el diseño del reactor, el punto principal, que fue el mayor problema durante la fabricación, son las resistencias eléctricas. Se cortaron dos de estas durante ambas puestas en marcha, sin embargo la que no se cortó pudo operar durante ambos ensayos a máxima potencia sin problema. Se deben volver a fabricar y buscar alternativas en el mercado con mejor durabilidad. Las resistencias eléctricas y ladrillos están estrechamente ligados ya que estas se instalan en la superficie de los ladrillos en las ranuras correspondientes. Entonces el cambio de resistencias posiblemente signifique también un cambio de los ladrillos refractarios. Los moldes de los ladrillos del reactor fueron de fabricación propia y estos se rompieron durante el proceso. Si hay que volver a fabricar los ladrillos no se recomienda utilizar el mismo método de fabricación, fue muy complicado fabricar los moldes y posteriormente desmoldar las piezas al estar listas, se debe buscar una mejor alternativa como lo podría ser fabricar moldes de silicona. La estanqueidad es otro punto donde se podrían realizar mejoras en el reactor, se detectaron algunas fugas de vapor durante la puesta en marcha.

Si se soluciona el problema de las resistencias y se trabaja para mejorar la estanqueidad, el reactor podría operar muy cómodamente para realizar investigaciones y mejorar las eficiencias calculadas con la puesta en marcha.

Como recomendaciones en caso de existir la posibilidad de fabricar un reactor completamente nuevo y con mayor presupuesto, pero siguiendo un funcionamiento similar, se debería buscar un material de fabricación que soporte más temperaturas. El acero 404 no es recomendable para operar a más de 1000°C por lo que debería ser reemplazado por otro material o mejorar considerablemente el aislamiento térmico del reactor.

11. Anexos

11.1. Temperaturas reducción CeO_2

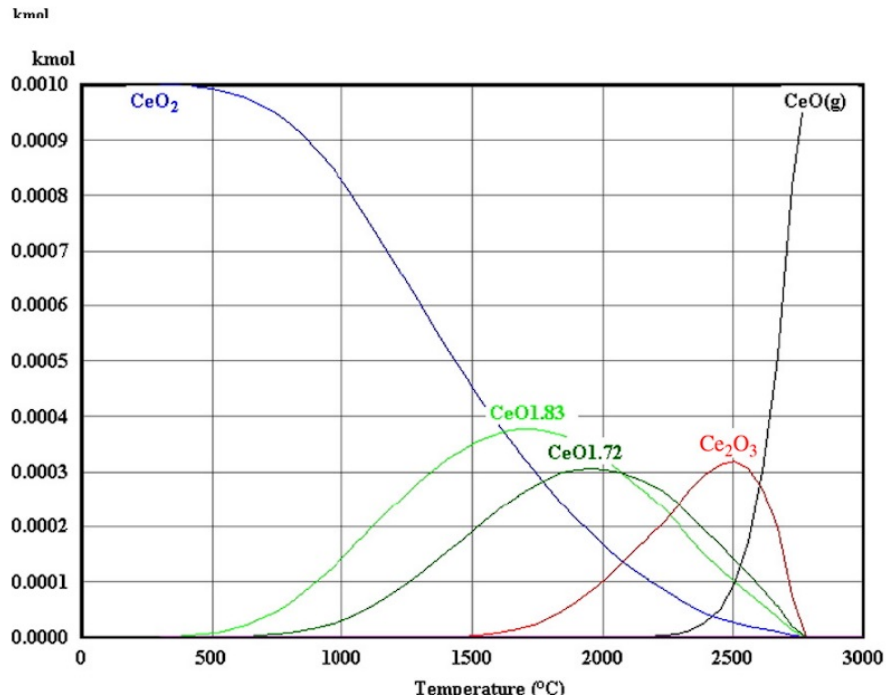


Figura 35: Reducción CeO_2 en función de la temperatura, [20]

11.2. Protocolo de operación generación hidrógeno

1. Conectar todos los equipos eléctricos y luego revisar que estén energizados. Estos equipos son el computador, la bomba de vacío, generador de vapor y controlador de flujo.
2. Revisar carga de batería del analizador de gases y reiniciar memoria.
3. Revisar conexiones de la resistencia eléctrica. Asegurarse de que no estén tocando ninguna superficie metálica o que pueda quemarse. Utilizar trozos de fibra cerámica si se necesita corregir este problema.
4. Abrir en el computador el programa OM-CP Data Logger.
5. En el generador de vapor comenzar el calentamiento del agua a 200°C y presión de 1.05 bar, pero sin flujo.
6. Abrir cilindro de nitrógeno, pero mantener el controlador de flujo cerrado.
7. Encender analizador de gases.

8. Revisar línea de gases, se requiere una línea directa desde el controlador al reactor, el resto debe estar cerrado.
9. Iniciar etapa de purga con nitrógeno, abrir el controlador de flujo a 2.15 l/min.
10. Purgar hasta alcanzar 10 ppm de H_2 o menos.
11. Fin etapa de purga con nitrógeno, cerrar el controlador de flujo.
12. Apagar analizador de gases.
13. Retirar sonda del analizador de gases.
14. Iniciar la medición con termocuplas desde OM-CP Data Logger.
15. Encendido de resistencias, girar manilla del variador de voltaje hasta 50 V. Cada 5 minutos aumentar 50 V hasta alcanzar 170 V.
16. Mientras se calienta el reactor configurar el controlador de flujo en 5.4 l/min, pero mantener cerrado el paso.
17. Al alcanzar 800°C iniciar la etapa de reducción.
18. Inicio reducción, abrir controlador de flujo a 5.4 l/min y encender bomba de vacío.
19. La duración de esta etapa se define previamente.
20. Fin reducción, cerrar controlador de flujo.
21. Iniciar calentamiento de la manguera, comenzar flujo de vapor a 10 g/min.
22. Durante el calentamiento abrir las purgas a medida que se genere condensado hasta que en la última purga salga vapor.
23. Volver a instalar la sonda del analizador de gases y encender el analizador.
24. Inicio oxidación, debe durar el tiempo definido previamente.
25. El analizador tiene un rango hasta 500 PPM, tener preparado un analizador de mayor rango en caso de ser necesario.
26. Fin oxidación, configurar el generador de vapor para su enfriamiento y cierre de flujo. Apagar resistencias.
27. Inicio purga final, abrir el controlador de flujo en 2.15 l/min.
28. La purga termina cuando no se registre H_2 en el analizador de gases.
29. Fin purga, cerrar controlador de flujo. Apagar bomba y terminar el monitoreo de temperaturas.

30. Recopilar datos del analizador de gases y descargar mediciones de las termocupas.
31. Cuando el generador de vapor esté frío, desconectar todos los equipos y guardar los analizadores de gases.

11.3. Protocolo de operación generación monóxido de carbono

1. Conectar todos los equipos eléctricos y luego revisar que estén energizados. Estos equipos son el computador, la bomba de vacío, generador de vapor, el analizador de gases y controlador de flujo.
2. Revisar posición de la cámara para grabar los datos del analizador.
3. Revisar conexiones de la resistencia eléctrica. Asegurarse de que no estén tocando ninguna superficie metálica o que pueda quemarse. Utilizar trozos de fibra cerámica si se necesita corregir este problema.
4. Abrir en el computador el programa OM-CP Data Logger.
5. Abrir cilindro de nitrógeno, pero mantener el controlador de flujo cerrado.
6. Encender analizador de gases, encender cada vez que se apague solo.
7. Revisar línea de gases deben estar todas las válvulas abiertas hasta el reactor.
8. Iniciar etapa de purga con nitrógeno, abrir el controlador de flujo a 5.4 l/min.
9. Purgar hasta alcanzar 10 ppm de H_2 o menos.
10. Fin etapa de purga con nitrógeno, cerrar el controlador de flujo.
11. Iniciar la medición con termocupas desde OM-CP Data Logger.
12. Encendido de resistencias, girar manilla del variador de voltaje hasta 50 V. Cada 5 minutos aumentar 50 V hasta alcanzar 170 V.
13. Al alcanzar 800°C iniciar la etapa de reducción.
14. Inicio reducción, abrir controlador de flujo a 5.4 l/min, encender bomba de vacío e iniciar grabación de la cámara.
15. La duración de esta etapa se define previamente.
16. Fin reducción, cerrar controlador de flujo, cerrar cilindro de N_2 y detener grabación de la cámara.
17. Abrir cilindro de CO_2 , pero mantener el controlador de flujo cerrado.

18. Inicio oxidación, abrir controlador de flujo a 5.4 l/min e iniciar grabación de la cámara.
19. La etapa de oxidación debe durar el tiempo definido previamente.
20. Fin oxidación, cerrar controlador de flujo, cerrar cilindro de CO₂ y detener grabación de la cámara. Apagar resistencias.
21. Inicio purga final, abrir el cilindro de N₂ y controlador de flujo en 5.4 l/min.
22. La purga termina cuando no se registre CO en el analizador de gases.
23. Fin purga, cerrar controlador de flujo. Apagar bomba y terminar el monitoreo de temperaturas.
24. Descargar mediciones de las termocupas.
25. Desconectar todos los equipos.

11.4. Planos de fabricación

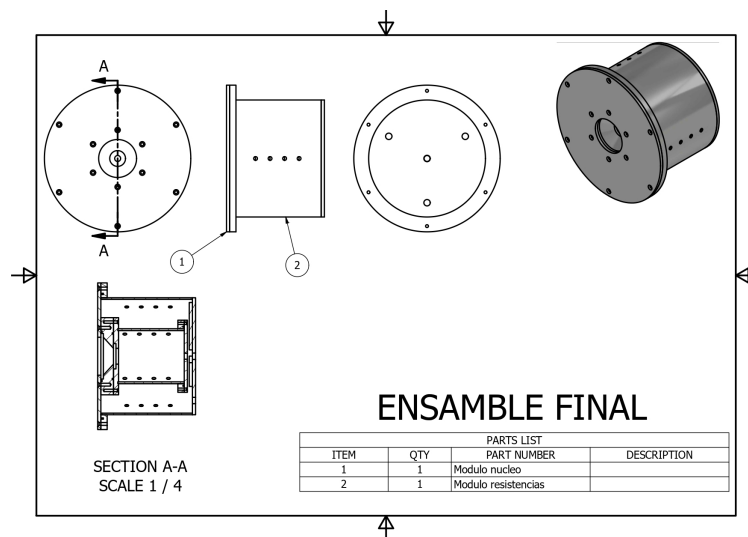


Figura 36: Planos fabricación, elaboración propia

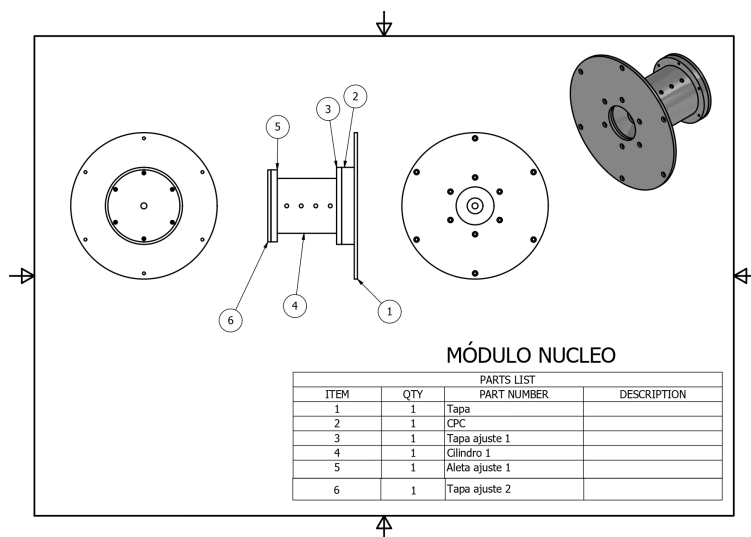


Figura 37: Planos fabricación, elaboración propia

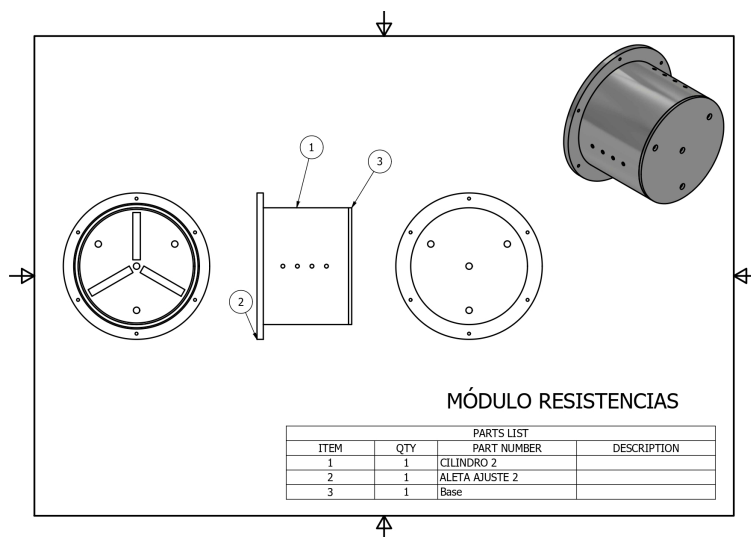


Figura 38: Planos fabricación, elaboración propia

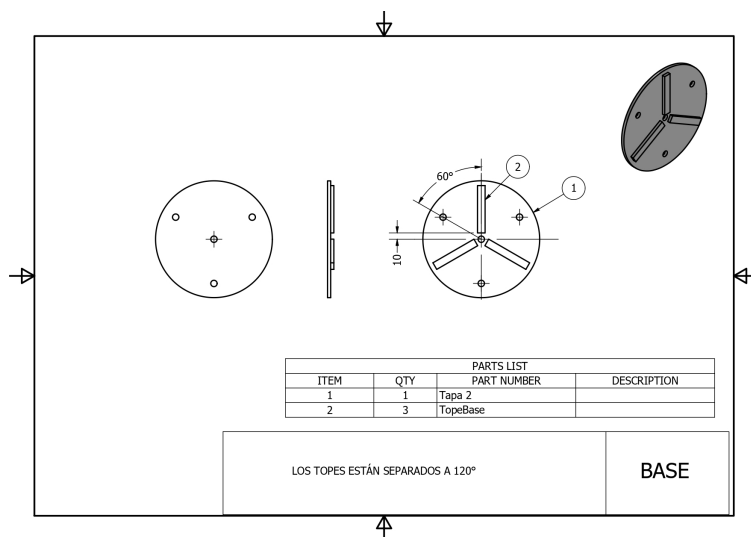


Figura 39: Planos fabricación, elaboración propia

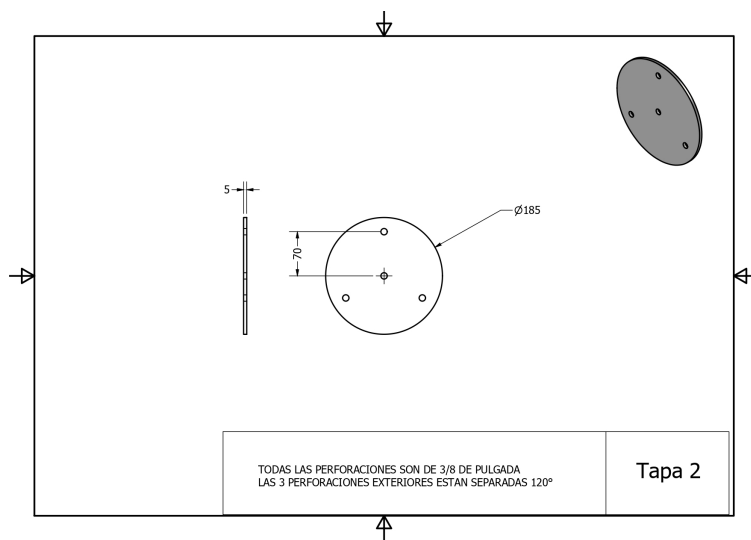


Figura 40: Planos fabricación, elaboración propia

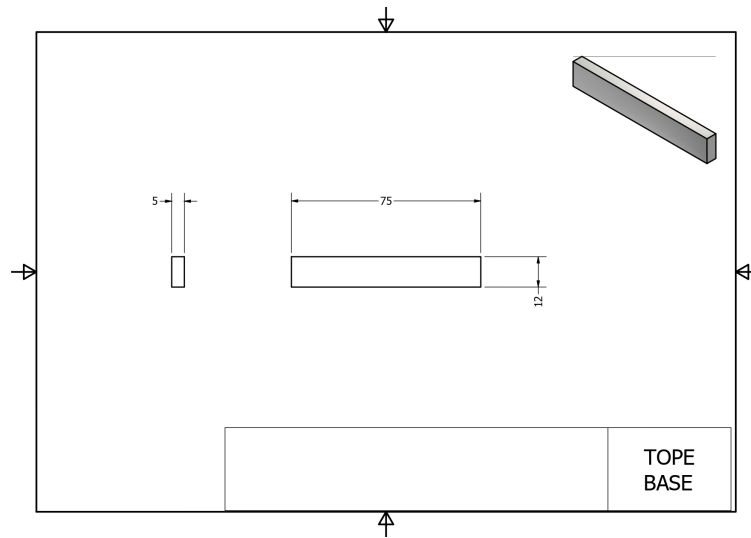


Figura 41: Planos fabricación, elaboración propia

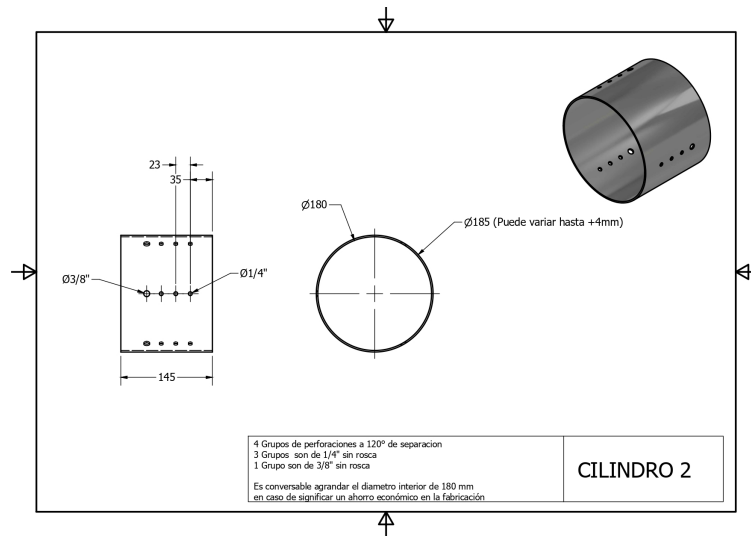


Figura 42: Planos fabricación, elaboración propia

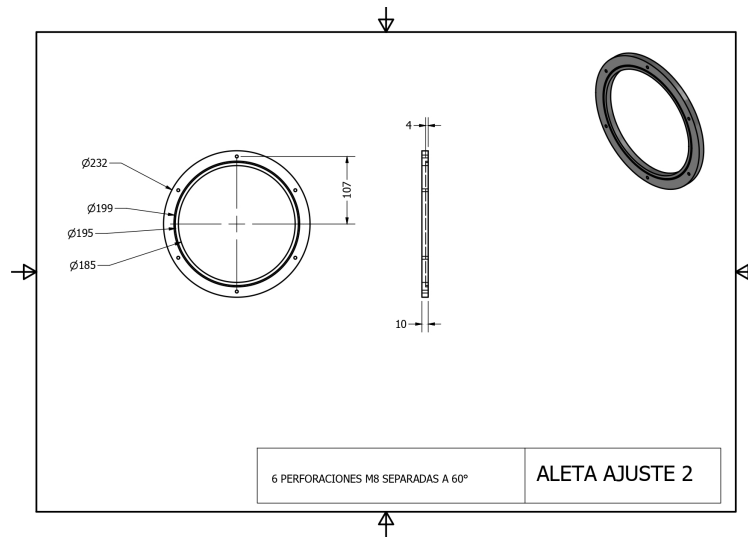


Figura 43: Planos fabricación, elaboración propia

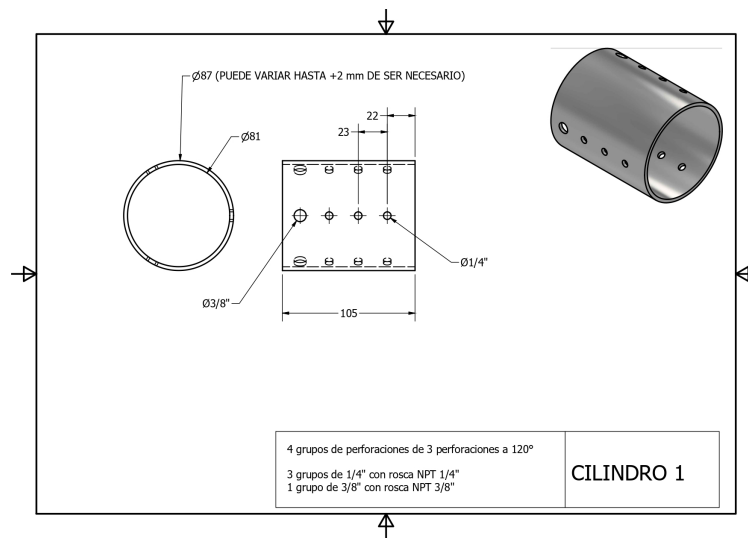


Figura 44: Planos fabricación, elaboración propia

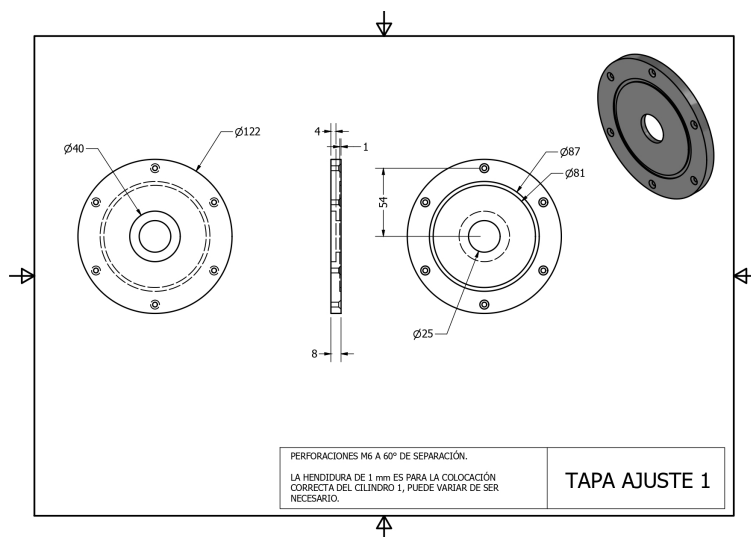


Figura 45: Planos fabricación, elaboración propia

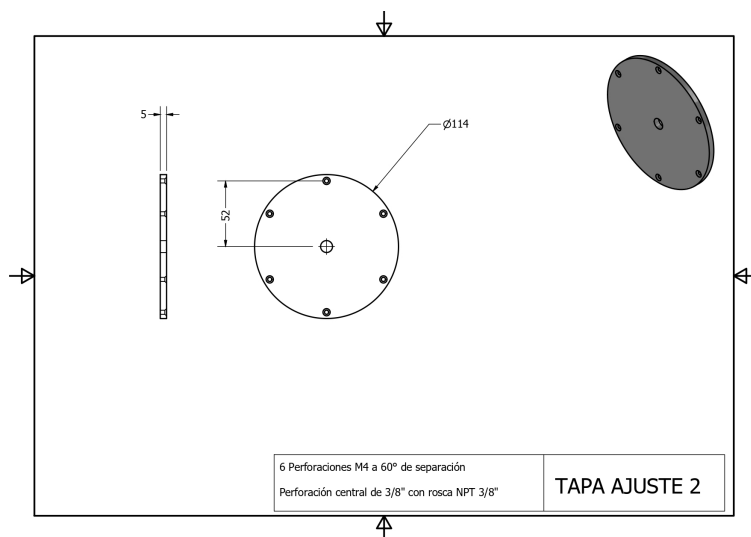


Figura 46: Planos fabricación, elaboración propia

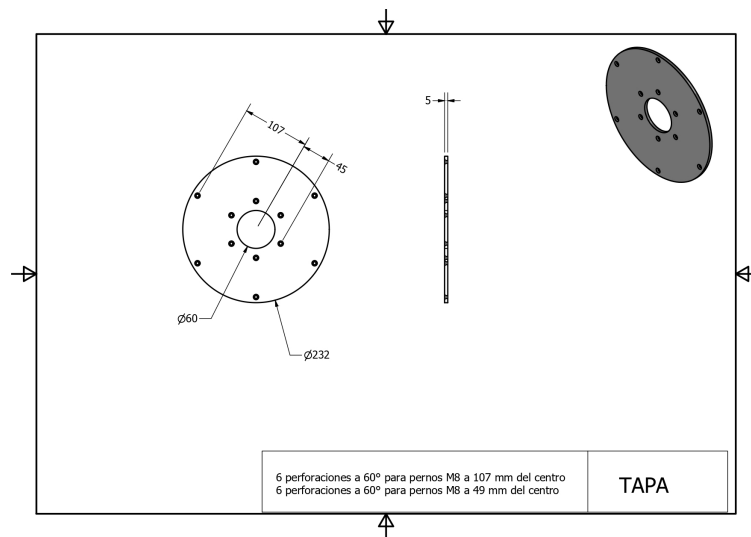


Figura 47: Planos fabricación, elaboración propia

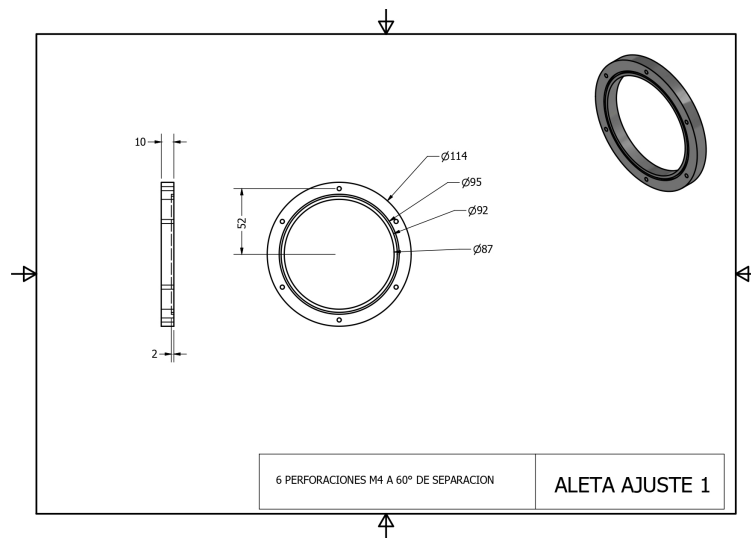


Figura 48: Planos fabricación, elaboración propia

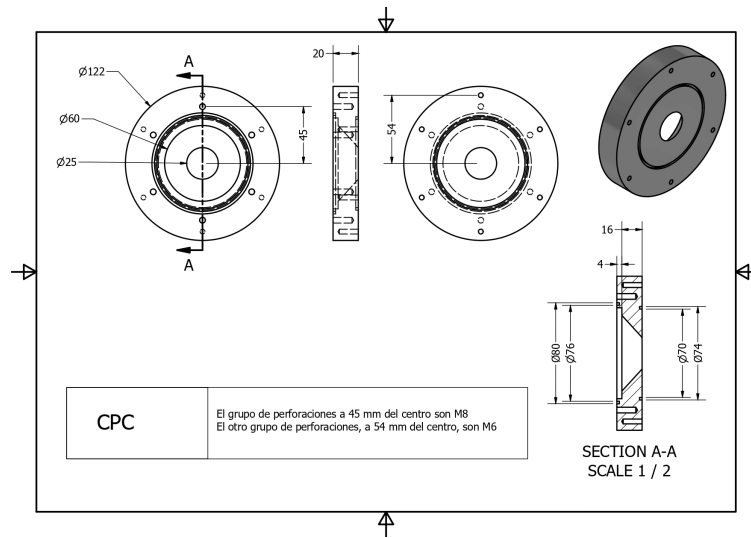


Figura 49: Planos fabricación, elaboración propia

11.5. Gráfica temperaturas prueba de resistencia

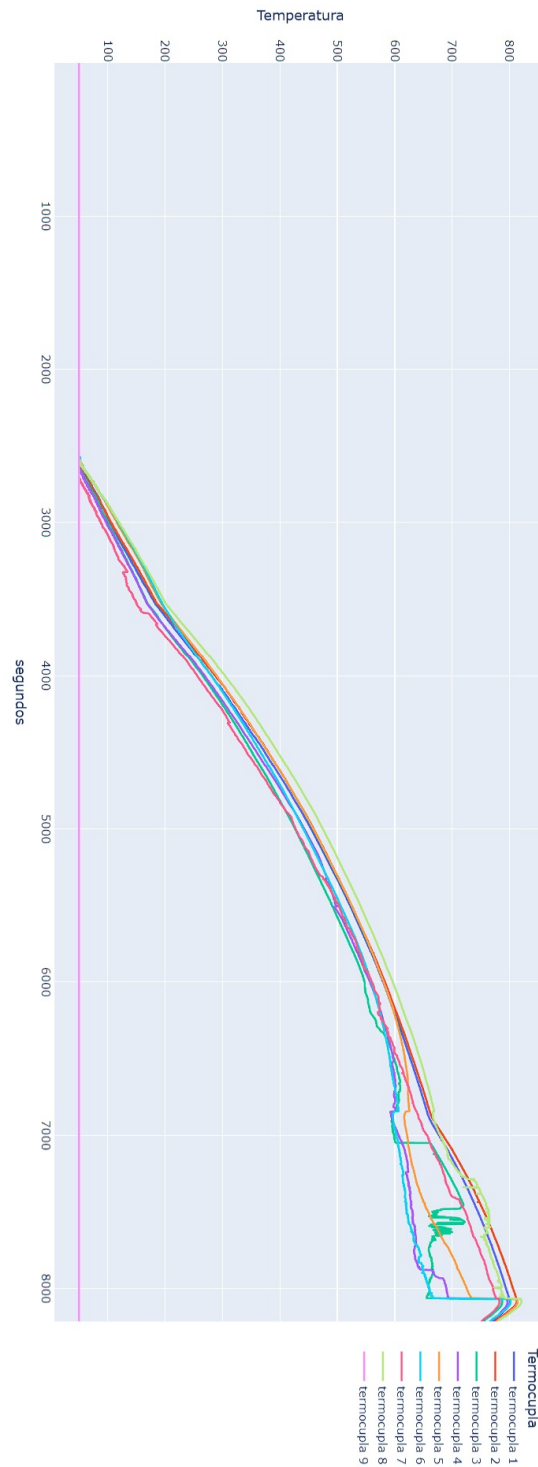


Figura 50: Temperatura medida en termocuplas durante prueba de resistencias, elaboración propia

11.6. Gráfica temperaturas generación de hidrógeno verde

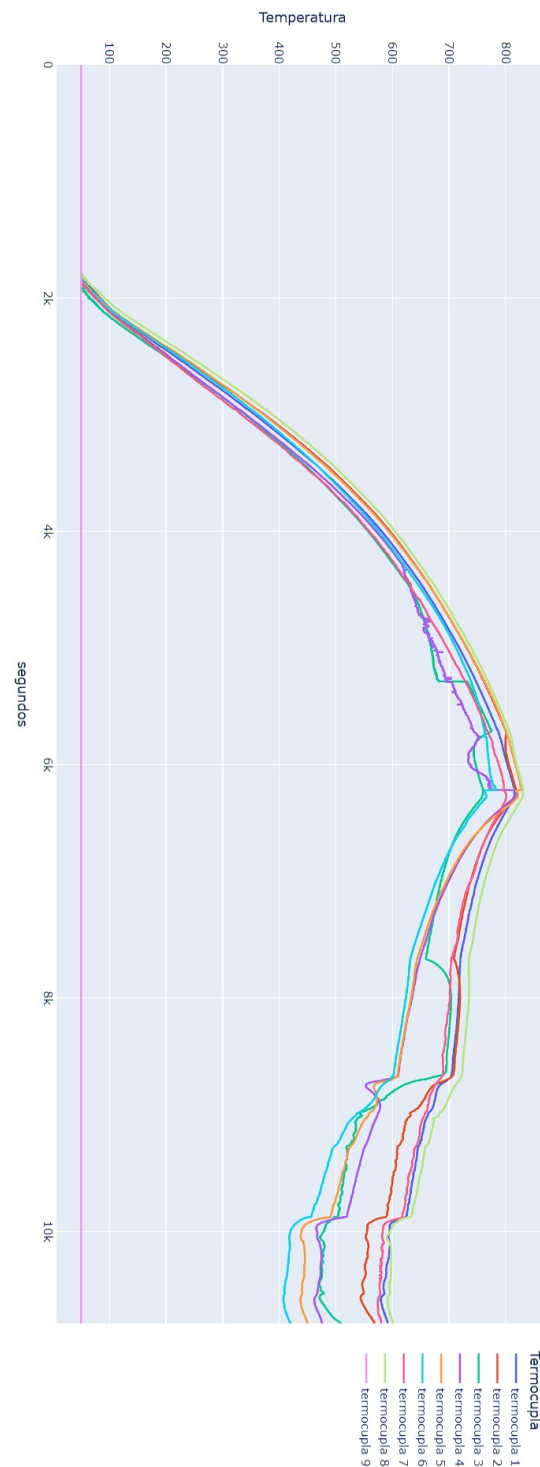


Figura 51: Temperatura medida en termocuplas en puesta en marcha generación H_2

11.7. Gráfica temperaturas generación monóxido de carbono

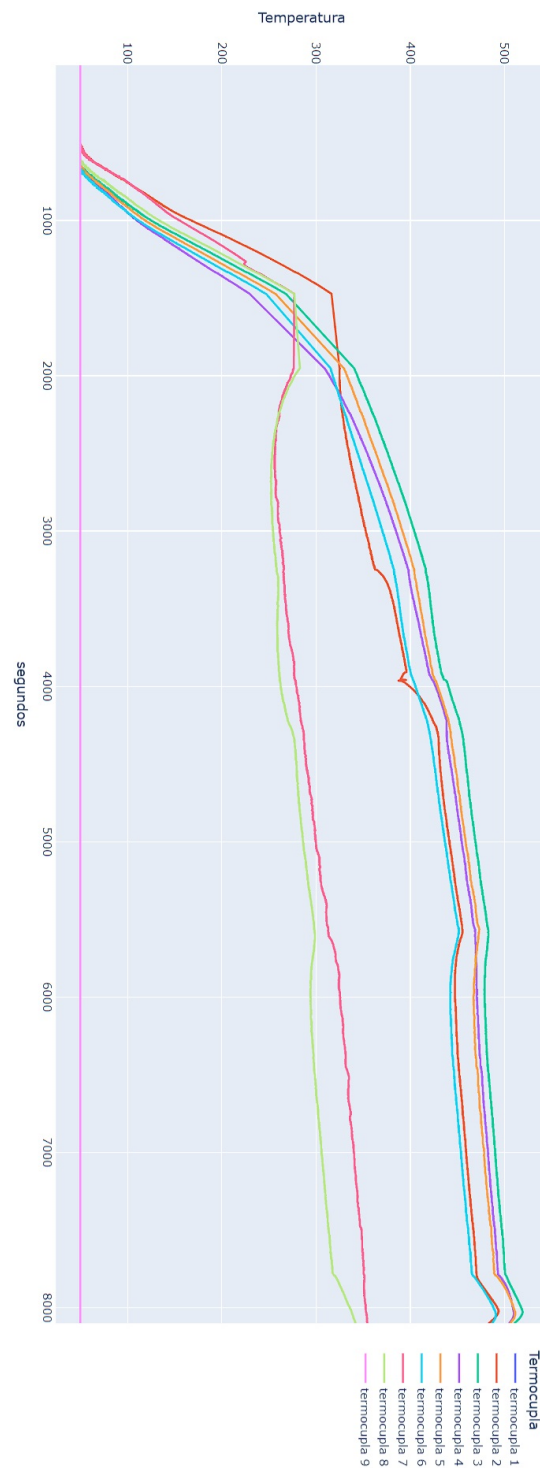


Figura 52: Temperatura medida en termocuplas en puesta en marcha generación CO

Referencias

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change. Acuerdo de París, 2015.
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change. NDC Registry, 2021.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC Climate Change 2021: The Physical Science Basis*. IPCC, 2021.
- [4] International Energy Agency. World Energy Outlook 2023, 2023.
- [5] United Nations Environment Programme. Emissions Gap Report 2023, 2023.
- [6] Energy Transitions Commission. Fossil Fuels in Transition: Committing to the phase-down of all fossil fuels, 2023.
- [7] Ibrahim Dincer and Canan Acar. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34):11094–11111, 2015.
- [8] Mengdi Ji and Jianlong Wang. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78):38612–38635, 2021.
- [9] International Renewable Energy Agency. A pathway to decarbonise the shipping sector by 2050, 2021.
- [10] International Renewable Energy Agency. Innovation Outlook: Renewable Ammonia, 2022.
- [11] Iain Staffell, Daniel Scamman, Anthony Velazquez Abad, Paul Balcombe, Paul E. Dodds, Paul Ekins, Nilay Shah, and Kate R. Ward. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.*, 12:463–491, 2019.
- [12] International Renewable Energy Agency. Hydrogen: A renewable energy perspective, 2019.
- [13] International Renewable Energy Agency. Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5C climate goal, 2020.
- [14] Dai-Viet N. Vo S. Jeevanantham V. Bhuvaneswari V. Anantha Narayanan P.R. Yaashikaa S. Swetha B. Reshma A. Saravanan, P. Senthil kumar. A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236:116515, 2021.

- [15] Dermot J. Roddy. A syngas network for reducing industrial carbon footprint and energy use. *Applied Thermal Engineering*, 53(2):299–304, 2013. Includes Special Issue: PRO-TEM Special Issue.
- [16] Behzad Azizimehr, Taher Armaghani, Ramin Ghasemiasl, Abdolrazzagah Kaabi Nejadian, and Mohammad Amin Javadi. A comprehensive review of recent developments in hydrogen production methods using a new parameter. *International Journal of Hydrogen Energy*, 72:716–729, 2024.
- [17] Jung Eun Lee, Iqrash Shafiq, Murid Hussain, Su Shiung Lam, Gwang Hoon Rhee, and Young-Kwon Park. A review on integrated thermochemical hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(7):4346–4356, 2022.
- [18] Hasan Ozcan, Rami S. El-Emam, and Bahman. Thermochemical looping technologies for clean hydrogen production – Current status and recent advances. *Journal of Cleaner Production*, 382:135295, 2023.
- [19] Yanpeng Mao, Yibo Gao, Wei Dong, Han Wu, Zhanlong Song, Xiqiang Zhao, Jing Sun, and Wenlong Wang. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review. *Applied Energy*, 267:114860, 2020.
- [20] Stéphane Abanades and Gilles Flamant. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80(12):1611–1623, 2006.
- [21] Nobuyuki Gokon, Hiroko Murayama, Jun Umeda, Tsuyoshi Hatamachi, and Tatsuya Kodama. Monoclinic zirconia-supported Fe₃O₄ for the two-step water-splitting thermochemical cycle at high thermal reduction temperatures of 1400–1600°C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3):1208–1217, 2009.
- [22] Maria Tou, Ronald Michalsky, and Aldo Steinfeld. Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO₂ and In Situ Separation of CO and O₂ across a Ceria Redox Membrane Reactor. *Joule*, 1(1):146–154, 2017.
- [23] William C. Chueh, Christoph Falter, Mandy Abbott, Danien Scipio, Philipp Furler, Sossina M. Haile, and Aldo Steinfeld. High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria. *Science*, 330(6012):1797–1801, 2010.
- [24] Manuel Romero and Aldo Steinfeld. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. *Energy Environ. Sci.*, 5:9234–9245, 2012.

- [25] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaio and Mario Orestes Aguirre González. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:590–601, 2017.
- [26] L. El Chaar, L.A. Lamont, and N. El Zein. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5):2165–2175, 2011.
- [27] R.W. Miles, K.M. Hynes, and I. Forbes. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 51(1):1–42, 2005.
- [28] Naman Goyal, Akshansh Aggarwal, and Anil Kumar. Concentrated solar power plants: A critical review of regional dynamics and operational parameters. *Energy Research Social Science*, 83:102331, 2022.
- [29] Gabriella Ferruzzi, Camelia Delcea, Antonino Barberi, Vincenzo Di Dio, Marialaura Di Somma, Pietro Catrini, Stefania Guarino, Federico Rossi, Maria Laura Parisi, Adalgisa Sinicropi, and Sonia Longo. Concentrating Solar Power: The State of the Art, Research Gaps and Future Perspectives. *Energies*, 16(24), 2023.
- [30] I. Arias, J. Cardemil, E. Zarza, L. Valenzuela, and R. Escobar. Latest developments, assessments and research trends for next generation of concentrated solar power plants using liquid heat transfer fluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168:112844, 2022.
- [31] I. Arias, J. Cardemil, E. Zarza, L. Valenzuela, and R. Escobar. Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9):2189–2199, 2008.
- [32] Erik Koepf, Suresh G. Advani, Aldo Steinfeld, and Ajay K. Prasad. A novel beam-down, gravity-fed, solar thermochemical receiver/reactor for direct solid particle decomposition: Design, modeling, and experimentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22):16871–16887, 2012. HySafe 1.
- [33] Janna Martinek, Rachel Viger, and Alan W. Weimer. Transient simulation of a tubular packed bed solar receiver for hydrogen generation via metal oxide thermochemical cycles. *Solar Energy*, 105:613–631, 2014.
- [34] Terry Alan Johnson, Roy E Hogan, Jr, Anthony H McDaniel, Nathan Phillip Siegel, Daniel E Dedrick, Ellen Beth Stechel, Richard B Diver, Jr, James Edward Miller, Mark D Allendorf,

- Andrea Ambrosini, Eric Nicholas Coker, Chad Lynn Staiger, Ken Shuang Chen, Ivan Ermanoski, and Gary L Kellog. Reimagining liquid transportation fuels : sunshine to petrol. Technical report, Sandia National Laboratories, 2012.
- [35] Roy Hogan, James Miller, Darryl James, Ken Chen, and R. Diver. Modeling Chemical and Thermal States of Reactive Metal Oxides in a CR5 Solar Thermochemical Heat Engine. Technical report, Sandia National Laboratories, 07 2012.
- [36] Marc Chambon, Stéphane Abanades, and Gilles Flamant. Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO₂ powders in a moving-front solar thermochemical reactor. *AIChE Journal*, 57(8):2264–2273, 2011.
- [37] Paula Rojas. Investigación numérica y experimental de la generación de hidrógeno verde mediante ciclos termoquímicos de dos pasos utilizando óxido de cerio en formato de esponja porosa. Master’s thesis, UTFSM, 2023.
- [38] Sebastián García. Diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema de separación térmica de la molécula de agua mediante energía solar para la obtención de hidrógeno. Master’s thesis, UTFSM, 2021.