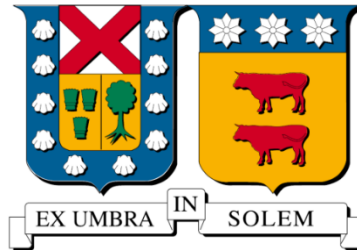


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO – CHILE



“DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN
REACTOR FOTOCATALÍTICO PARA LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE”

CRISTÓBAL ANDRÉS EVENSEN ASTORGA

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

PROFESOR GUÍA: DR. ING. MARIO TOLEDO TORRES
PROFESOR CO-REFERENTE: DR. ING. GERMÁN AMADOR DÍAZ

SEPTIEMBRE - 2022

TÍTULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN:

**DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE**

AUTOR:

Cristóbal Andrés Evensen Astorga

TRABAJO DE TITULACIÓN, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Título de Ingeniero Civil Mecánico de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Ing. Mario Toledo Torres

Dr. Germán Amador Díaz

Valparaíso, Chile. Septiembre del 2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a mi familia. A mi madre, que siempre ha sido la primera en apoyar a mí y a mis hermanos, dispuesta a hacer lo que sea por sus hijos. A mis hermanos, por estar siempre ahí cuando los necesité, en momentos buenos y malos. Ojalá todo el mundo pudiera tener hermanos siquiera la mitad de buenos de lo que son ustedes. A Patricio, que de manera desinteresada hizo todo lo posible para que pudiera llegar a este momento. Definitivamente no podría haberlo hecho sin ti. También a mi padre, que pese a la distancia siempre me recibió con los brazos abiertos cuando lo necesité.

Agradezco al Team Humo, con quienes compartimos tantas peñas, asados y maratones de estudio. Tantas anécdotas, frases y partidos horribles que quedaron para la posteridad. Menciones especiales para Juan Pablo Rojas y su familia, apoyándome siempre más de lo que podría haber imaginado. Para Claudio Jerez, a quien admiro por su fortaleza para salir adelante y nunca perder su sentido del humor. Para Matías Flores, que cada vez que pasaba por un mal momento, sabía que podía contar con él para palabras de aliento y tranquilidad.

Agradezco también a quienes han estado presentes apoyándome de una u otra forma a lo largo de mi carrera. Tío Pepe y tía Kena, por recibirme y apoyarme siempre que lo necesité. A mi tío Marcos. A Natalia Contreras, por los lindos momentos compartidos y por su compañía en tiempos difíciles. También a su familia, que siempre me recibió en su hogar y me trataron como uno más, les estaré eternamente agradecido.

Agradezco a quienes me han acompañado en este proceso. A Rocío Vial, con quien hemos sufrido desde el principio apoyándonos mutuamente, no podría haber tenido una mejor compañera de trabajo. A Alfredo Núñez, por habernos guiado con paciencia hasta el final. Al profesor Mario Toledo, por su real preocupación por sus alumnos y comunidad, y por darme la oportunidad de hacer mi trabajo de título en un tema tan apasionante. A la gente del LER, don Pancho, don Miguel, Nicolas Ripoll, Esteban Arriagada, por toda su ayuda entregada.

Ha sido un proceso largo y muchas veces frustrante, y sin lugar a dudas no habría llegado hasta aquí sólo. Muchas gracias a todos aquellos con quienes compartí risas y un sincero “cómo estás”.

*Qué importa vagar despacio bajo la lluvia que pasa
con los zapatos rotos y el alma hecha pedazos
¿Acaso no es válido seguir adelante,
aunque la vida esté tatuada de guijarros?*

Verónica Astorga

RESUMEN

El hidrógeno verde es una alternativa que ha tomado fuerza en los últimos años para combatir el calentamiento global mediante la descarbonización. Para su obtención, la electrólisis del agua a partir de paneles fotovoltaicos o energía eólica son actualmente los métodos más desarrollados, aunque ninguno de estos es quizás tan prometedor como la fotocatálisis para disociación del agua, donde se utiliza la luz del sol de manera directa para obtener hidrógeno. Pese a esto, su desarrollo se ha visto estancado por limitaciones en las características de los materiales, y su producción a gran escala aún no es viable, existiendo varias líneas de investigación enfocadas en resolver sus problemas fundamentales.

En el marco del proyecto FONDAP SERC-Chile, se realizó el diseño e implementación de un reactor fotocatalítico experimental tipo batch para generación de hidrógeno a partir de la disociación parcial del agua, con tal de posibilitar la apertura de líneas de investigación en el Laboratorio de Energías Renovables UTFSM. A través de una revisión bibliográfica, se consideraron los factores más importantes a tener en cuenta para su diseño, donde la geometría, los materiales, la iluminación y la disposición del fotocatalizador juegan cada uno un papel fundamental.

A partir de los planos y diseños CAD generados, se construyó un fotorreactor cilíndrico de acero inoxidable con una ventana de acrílico de 205 [mm] de diámetro, que se montó sobre un agitador magnético para mantener fotocatalizador particulado en suspensión en una solución acuosa. Se instaló un sistema de iluminación formado por lámparas de xenón HID y una pantalla cónica concentradora de luz con altura ajustable, logrando iluminar la cámara de reacción con luz visible y ultravioleta con una irradiancia ponderada máxima de 267,5 [W m^{-2}]. A partir de las pruebas de puesta en marcha realizadas, se consideraron modificaciones y recomendaciones para su uso en el futuro.

Palabras clave: energía solar, fotocatálisis, fotorreactor, hidrógeno verde

ABSTRACT

In recent years, green hydrogen has experienced growing attention as a strong alternative to fight global warming through decarbonization, and is widely regarded as the fuel of the future. To produce it, water decomposition via electrolysis from photovoltaic panels or wind power electricity are currently the most developed methods, though probably none of them is as promising as photocatalytic water splitting, which can harvest sunlight directly to produce hydrogen. Nonetheless, its development has been stagnated due to the lack of appropriate materials, and its large-scale production is currently not viable, with several lines of research trying to address its fundamental problems.

Amid the FONDAP SERC-Chile project, the design and implementation of an experimental batch type photocatalytic reactor for hydrogen evolution through partial water-splitting is reported, allowing the possibility of further study and research lines at the UTFSM Renewable Energies Laboratory. Through a literature review, the most important aspects to have in consideration for design were taken into account, where geometry, materials, light source and photocatalyst dispersion all have important roles.

A cylindrical stainless steel photoreactor with a 205 [mm] diameter acrylic glass window was built from generated CAD models and drawings. It was mounted on a magnetic stirrer to keep the particulate photocatalyst in suspension in an aqueous solution. The suspension was irradiated by an illumination system consisting of three xenon HID lamps set in an adjustable height light concentrating cone, which irradiated the reaction chamber with visible and UV light with a maximum weighted value of irradiance of 267,5 [W m^{-2}]. From the preliminary start-up tests, modifications and recommendations for its future use are addressed.

Keywords: green hydrogen, photocatalysis, photoreactor, solar energy

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE	V
ÍNDICE DE IMÁGENES	VIII
ÍNDICE DE GRÁFICOS	X
ÍNDICE DE TABLAS	XI
GLOSARIO DE TÉRMINOS	XII
SUBÍNDICES	XII
SUPERÍNDICES	XII
ESPECIES QUÍMICAS	XIII
CONSTANTES FÍSICAS	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ESCENARIO ENERGÉTICO MUNDIAL	1
1.2 ANTECEDENTES GENERALES DEL HIDRÓGENO	4
1.2.1 <i>Características y propiedades del hidrógeno</i>	4
1.2.2 <i>Almacenamiento y transporte del hidrógeno</i>	6
1.2.3 <i>Estrategia nacional de hidrógeno verde en Chile</i>	7
1.2.4 <i>Métodos de producción de hidrógeno verde</i>	8
1.3 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	11
1.3.1 <i>Objetivo General</i>	11
1.3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	11
2. DISOCIACIÓN DEL AGUA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS (PWS)	12
2.1 FUNCIONAMIENTO DE FOTOCATALIZADORES	13
2.2 PROPIEDADES DE FOTOCATALIZADORES	15
2.3 DOPING	17
2.4 AGENTES DE SACRIFICIO	18
2.5 REACTORES FOTOCATALÍTICOS.....	20
2.5.1 <i>Reactores fotocatalíticos a escala de laboratorio</i>	21
2.5.2 <i>Materiales</i>	28

2.5.2.1	Materiales para fotorreactor	28
2.5.2.2	Materiales para sellos.....	29
2.5.2.3	Materiales para ventana	29
2.5.3	<i>Fuentes de iluminación</i>	31
2.5.4	<i>Reactores a mayor escala</i>	33
2.6	EFICIENCIA DE SISTEMAS PWS	38
3.	DISEÑO DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	40
3.1	GEOMETRÍA Y DIMENSIONES	41
3.2	PUERTOS DE ENTRADA Y SALIDA.....	43
3.3	VENTANA DEL FOTORREACTOR.....	45
3.4	EMPAQUETADURA.....	46
3.5	AGITADOR MAGNÉTICO.....	47
3.6	SOLUCIÓN ACUOSA	47
4.	SISTEMA DE ILUMINACIÓN.....	49
4.1.1	<i>Funcionamiento lámparas Xenón HID</i>	49
4.1.2	<i>Arreglo eléctrico</i>	50
4.1.3	<i>Determinación del espectro de luz</i>	51
4.1.4	<i>Diseño de pantalla</i>	52
4.1.5	<i>Soporte de iluminación</i>	54
5.	IMPLEMENTACIÓN Y RESULTADOS DE LA PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA FOTOCATALÍTICO	57
5.1	FABRICACIÓN.....	57
5.1.1	<i>Fotorreactor</i>	57
5.1.2	<i>Pantalla y soporte de iluminación</i>	58
5.1.3	<i>Conexiones</i>	59
5.2	PRUEBAS REALIZADAS	59
5.2.1	<i>Sistema eléctrico</i>	59
5.2.2	<i>Irradiancia</i>	60
5.2.3	<i>Hermeticidad</i>	62
5.2.4	<i>Calentamiento</i>	63
5.2.5	<i>Agitación</i>	64
5.2.6	<i>Generación de hidrógeno</i>	65
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	66
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
	REFERENCIAS.....	70

ANEXO A: COMPATIBILIDAD DE MATERIALES CON HIDRÓGENO	85
ANEXO B: COMPARACIÓN DE FUENTES DE LUZ	86
ANEXO C: PLANOS FOTORREACTOR	87

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1-1: Métodos de generación de hidrógeno verde a partir de energías primarias. [21]	9
Imagen 2-1: Principio fundamental de funcionamiento de disociación del agua mediante fotocatalisis en un semiconductor. [36]	14
Imagen 2-2: (a) Pasos fundamentales durante el proceso PWS: (i) fotoexcitación, (ii) separación de cargas y transporte, (iii) reacciones químicas en la superficie; (b) Esquema de estructura de banda y niveles de energía necesarios para lograr PWS.[39].....	15
Imagen 2-3: Límites de banda de conducción y valencia de semiconductores comúnmente utilizados con pH 0, en referencia al potencial redox del agua. [45]	16
Imagen 2-4: Mecanismo de disminución de ancho de banda en doping con metal. [53]	18
Imagen 2-5: Generación de hidrógeno en catalizador TiO ₂ dopado con Pt, usando metanol como agente de sacrificio. [59]	19
Imagen 2-6: Una configuración de fotorreactor simple conectando un cilindro Pyrex con un cromatógrafo de gases. [67]	21
Imagen 2-7: Esquema típico de un reactor fotocatalítico tipo batch con iluminación superior, catalizador en polvo, agitación, camisa de agua y ventana de cuarzo. [71]	22
Imagen 2-8: Esquema de reactores de prueba típicos para reacciones fotocatalíticas (de izquierda a derecha: irradiación interna, irradiación superior, irradiación lateral). [72]	22
Imagen 2-9: Modos 1 y 2 (izquierda y derecha.): (1) recipiente, (2) bomba, (3) fotorreactor, (4) lámpara, (5) termostato, (6) tanque de gas, (7) manómetro, (8) sensor de presión, (9) termocupla, (10) agitador magnético, (11) válvula dosificadora. [72]	23
Imagen 2-10: (A) esquema fotorreactor, (B) vista frontal, (C) vista frontal bloque metálico (D) vista posterior, (E) cámaras de teflón para agitación (izq.) y bombeo (der). [72]	24
Imagen 2-11: Fotorreactor Tipo I: (1) camisa de agua, (2) fotorreactor, (3) ventana. [71]	25
Imagen 2-12: Diagrama de flujo del reactor Tipo II con circulación. [71]	25
Imagen 2-13: Fotorreactor Tipo II. (1) fotorreactor; (2) empaquetadura; (3) brida; (4) ventana; (5) puerto de entrada; (6) puerto de salida. [71]	26
Imagen 2-14: Esquema de panel para water-splitting de 5 x 5 [cm]. [73]	27
Imagen 2-15: Esquema de condiciones del espectro de referencia AM 1.5. [80].....	32
Imagen 2-16: a) Reservorio, b) bomba peristáltica, c) fotorreactor. [88]	34
Imagen 2-17: Diagrama de flujo (izquierda) y fotografía de fotorreactor a gran escala con fotocatalizador fijado (derecha). [79]	35
Imagen 2-18: Esquema del fotorreactor de Goto et al. [73].....	37

Imagen 2-19: Fotografía del fotorreactor de Goto et al. [73].....	38
Imagen 3-1: Medidas generales del fotorreactor	43
Imagen 3-2: Modelo del reactor fotocatalítico en software Autodesk Inventor. (1) Puerto 1, (2) puerto 2, (3) puerto 3, (4) termómetro, (5) medidor de pH, (6) espacio para medidores	44
Imagen 3-3: Dimensiones de ventana para fotorreactor	45
Imagen 3-4: Diseños realizados para soporte de barra magnética.	47
Imagen 4-1: Esquema de lámpara de xenón HID. (1) Bulbo, (2) conectores eléctricos positivo y negativo (3) balasto.....	49
Imagen 4-2: Arreglo eléctrico para conexiones 1 y 2. (1) Regleta para conectar lámparas, (2) interruptor, (3) enchufes, (4) toma de corriente, (5) regleta conexión fuente de poder-toma de corriente, (6) fuente de poder, (7) batería, (8) cargador de batería.....	51
Imagen 4-3: Simulación de algunas geometrías para pantalla de iluminación con software Ray Optics Simulation	53
Imagen 4-4: Dimensiones de pantalla de iluminación.....	54
Imagen 4-5: Dimensiones de pedestal para iluminación	55
Imagen 4-6: Diagrama de cuerpo libre de fuerzas externas que actúan sobre el pedestal.	56
Imagen 5-1: Fotorreactor con agitador magnético (izquierda), ventana (derecha).	57
Imagen 5-2: Montaje del sistema fotocatalítico.....	58
Imagen 5-3: Disposición del sistema eléctrico. (1) Cargador de batería, (2) conexión batería-toma de corriente, (3) batería de auto, (4) conexión lámpara-cable trifásico.	60
Imagen 5-4: Medición de irradiancia con piranómetro conectado a multímetro sobre ventana de fotorreactor.....	61
Imagen 5-5: Irradiancia sobre la ventana en el caso 1.	61
Imagen 5-6: Irradiancia sobre la ventana en el caso 2.	62
Imagen 5-7: Irradiancia sobre la ventana en el caso 3.	62

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-1: Consumo de energía primaria de combustibles fósiles, energías renovables y nuclear hasta el año 2019. [3]	2
Gráfico 1-2: Precios de petróleo crudo hasta el 24 de febrero de 2022. [9]	3
Gráfico 1-3: Distribución del consumo global de hidrógeno por industria. [11].....	4
Gráfico 1-4: Fuentes de producción de hidrógeno en la actualidad. [11]	5
Gráfico 2-3: Costos nivelados de producción de hidrógeno verde en Chile y otras economías. [20]	7
Gráfico 2-1: Cantidad de hidrógeno generado en el tiempo. [73]	28
Gráfico 2-2: Volumen de hidrógeno acumulado para distintos materiales de ventana. [71]	30
Gráfico 2-3: Absorción de luz de acrílico plexiglás y policarbonato para distintas longitudes de onda. [79].....	31
Gráfico 2-4: Tasa de generación de hidrógeno en función de la intensidad de luz promedio.[79].....	36
Gráfico 4-1: Consumo de corriente en el tiempo de cuatro lámparas de xenón HID	50
Gráfico 4-2: Espectro de luz de lámpara de Xenón HID de 35 [W] y 6000 [K]. Obtenido en laboratorio de física moderna UTFSM CC.....	52
Gráfico 5-1: Temperatura del ambiente y de la solución a lo largo del día.	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Participación de combustibles en energía primaria en 2019. [2].....	1
Tabla 1-2: Valores de poder calorífico superior e inferior a 25 [°C] en [kJ g ⁻¹] para el hidrógeno y combustibles convencionales. [10]	4
Tabla 2-1: Eficiencia STH de nueve estudios recientes de PWS. [91]	39
Tabla A-1: Resumen de compatibilidad de materiales para servicios de hidrógeno en estado gaseoso, líquido y pastoso.[76].....	85
Tabla B-1: Comparación de fuentes de luz de simulador solar.[80].....	86

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Símbolo	Definición	Unidad SI
<i>A</i>	Área	m^2
<i>D</i>	Diámetro cámara de reacción	m
<i>D_b</i>	Diámetro círculo de pernos	m
<i>d</i>	Diámetro nominal de perno	m
<i>E</i>	Energía	J, eV
<i>E_g</i>	Ancho de banda prohibida	J, eV
<i>HHV</i>	Poder calorífico superior	$kJ\ kg^{-1}$
<i>I</i>	Corriente eléctrica	A
<i>LHV</i>	Poder calorífico inferior	$kJ\ kg^{-1}$
<i>m</i>	Masa	kg
<i>N</i>	Cantidad de pernos	–
<i>P</i>	Potencia, presión	W, Pa
<i>T</i>	Temperatura	K
<i>V</i>	Volumen, Voltaje	m^3, V
λ	Longitud de onda, conductividad térmica	$m, W\ m^{-1}\ K^{-1}$
ρ	Densidad	$kg\ m^{-3}$
<i>v</i>	Frecuencia de onda	Hz

SUBÍNDICES

Subíndices	Definición
<i>aq</i>	Disolución acuosa
<i>g</i>	Fase gaseosa
<i>l</i>	Fase líquida
<i>s</i>	Fase sólida

SUPERÍNDICES

Superíndices	Definición
<i>o</i>	Estado estándar

ESPECIES QUÍMICAS

Abreviatura	Definición
<i>Al</i>	Aluminio
<i>CH₃OH</i>	Metanol
<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>Cr</i>	Cromo
<i>Cu₂O</i>	Óxido cuproso
<i>H⁺</i>	Peróxido de hidrógeno
<i>H₂</i>	Hidrógeno
<i>H₂O</i>	Agua
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de hidrógeno
<i>Na₂S</i>	Sulfuro de sodio
<i>Na₂S₂O₃</i>	Tiosulfato de sodio
<i>Na₂SO₃</i>	Sulfito de sodio
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sodio
<i>NH₃</i>	Amoniaco
<i>O₂</i>	Oxígeno
<i>•OH</i>	Radical hidroxilo
<i>OH⁻</i>	Hidróxido
<i>Pt</i>	Platino
<i>SrTiO₃</i>	Titanato de estroncio
<i>TiO₂</i>	Dióxido de titanio

CONSTANTES FÍSICAS

Símbolo	Definición	Valor
<i>1 atm</i>	Presión atmosférica estándar	101.325 [<i>Pa</i>]
<i>c</i>	Rapidez de la luz	3×10^8 [<i>m s⁻¹</i>]
<i>h</i>	Constante de Planck	$6,626 \times 10^{-34}$ [<i>J s</i>]
<i>π</i>	Número pi	3,141592654 [-]

1. Introducción

1.1 Escenario energético mundial

El calentamiento global se ha vuelto una amenaza real y palpable para el ser humano, lo que ha generado una gran preocupación en la comunidad internacional para lograr revertirlo. En el informe climático de la ONU del 2021, se deja en evidencia que la humanidad aún está a tiempo de realizar acciones que logren evitar daños de mayor envergadura derivados del cambio climático. Se hace énfasis en la urgencia de reducir de manera radical las emisiones de gases de efecto invernadero, entre los cuales el CO₂ representa alrededor de dos tercios del total de ellos, producido mayoritariamente a partir de la quema de combustibles fósiles. Estas emisiones netas de CO₂, tendrían que reducirse en un 45% para 2030 con respecto a los niveles de 2010, y seguir disminuyendo hasta alcanzar el cero neto alrededor del año 2050. Esto, junto con la reducción de otras emisiones como metano y carbono negro particulado, permitiría limitar el aumento de temperatura promedio global bajo los 1,5 [°C] [1].

Sin embargo, el consumo de energía total mundial aumenta cada año, proviniendo un 84,3% del total de energía consumida el 2019 a partir combustibles fósiles [2].

Tabla 1-1: Participación de combustibles en energía primaria en 2019 [2].

Fuente de energía	Consumo (EJ)	Cambio anual (EJ)	% Energía primaria
Petróleo	193,0	1,6	33,1%
Gas	141,5	2,8	24,2%
Carbón	157,9	-0,9	27,0%
Renovables	29,0	3,2	5,0%
Hidro	37,6	0,3	6,4%
Nuclear	24,9	0,8	4,3%
Total	583,9	7,7	

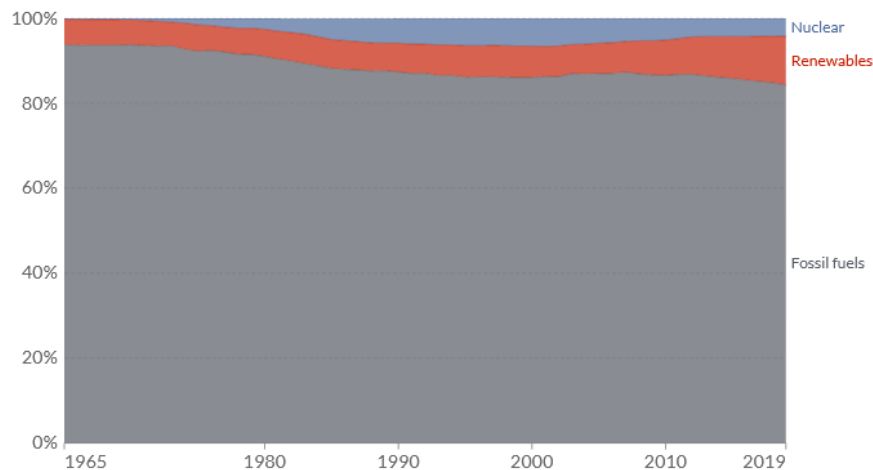


Gráfico 1-1: Consumo de energía primaria de combustibles fósiles, energías renovables y nuclear hasta el año 2019 [3].

Si bien la proporción del total de energía que proviene de combustibles fósiles ha disminuido a favor de las energías renovables en los últimos años, la cantidad total de energía consumida se encuentra en un máximo histórico, y sigue en crecimiento. Es necesario que la cantidad de energía renovable generada de un paso adelante, y logre no sólo suplir las nuevas demandas energéticas de cada año, sino también desplazar a los combustibles fósiles rápidamente [3].

Las energías renovables no convencionales se erigen como la gran esperanza para impulsar la revolución energética, existiendo una variedad de tecnologías ya maduras en su desarrollo que se encuentran disponibles y son económicamente competitivas con los combustibles fósiles [4]. Chile en particular, llama la atención por la cantidad de energía eléctrica generada a partir de estas, que en el mes de enero de 2022 alcanzó el 28,2% de la electricidad total generada, mientras que un 45,7% fue generado en centrales térmicas. Además, posee una gran cantidad de nuevos proyectos solares y eólicos en construcción, que alcanzan los 5.118 [MW] en enero del 2022, equivalente al 16,6% de la capacidad instalada actual [5]. Todo esto se lleva a cabo en el marco del plan de descarbonización de la matriz energética de Chile, el cual contempla el cierre de todas las centrales térmicas a carbón para el año 2040 [6].

Además de las ventajas ecológicas que supone este tipo de tecnologías en contraste con los combustibles fósiles, se debe tener en consideración también la independencia económica que implica su uso. Depender de los combustibles fósiles significa estar expuesto a las fluctuaciones de precios en el mercado internacional y a la disponibilidad de los recursos, más aún en vista de que las mayores reservas de estos se encuentran en países con inestabilidad política y social. El ejemplo más reciente es la invasión rusa a Ucrania, que generó que el precio del gas natural se disparara un 29% [7], y que el barril de petróleo Brent superara la barrera de los 100 USD, lo que no ocurría desde el año 2014 [8][9]. Poseer una matriz energética en base a energías renovables permitiría independizarse económicamente del escenario energético internacional, disminuyendo la incertidumbre en cuanto a precios y disponibilidad.



Gráfico 1-2: Precios de petróleo crudo hasta el 24 de febrero de 2022 [9].

Pese a las bondades con que cuentan las energías alternativas, aún tienen problemas para competir con los combustibles fósiles en cuanto a la disponibilidad de los recursos; la radiación solar solo está presente durante el día, y los vientos presentan intermitencia. Es necesario contar con un sustituto limpio de los combustibles fósiles, que esté disponible las 24 horas del día, y sea capaz de alimentar el transporte, procesos industriales, la calefacción del hogar y hasta la generación eléctrica. Una alternativa que ha tomado fuerza en los últimos años para apoyar la descarbonización es el uso del hidrógeno verde como combustible.

1.2 Antecedentes generales del hidrógeno

1.2.1 Características y propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es un combustible que no genera gases de efecto invernadero, ya que el producto de su combustión es sólo agua, siendo catalogado por esta razón como el combustible del futuro [10]. Además, posee un poder calorífico por masa mayor comparado con otros combustibles convencionales, como se muestra en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2: Valores de poder calorífico superior e inferior a 25 [°C] en [kJ g⁻¹] para el hidrógeno y combustibles convencionales [10].

Combustible	HHV	LHV
Hidrógeno	141,9	119,9
Metano	55,5	50,0
Gasolina	47,5	44,5
Diesel	44,8	42,5
Metanol	20,0	18,1

Si bien es uno de los combustibles alternativos más prometedores en la actualidad, su uso como combustible no se ha extendido en la práctica, y es principalmente utilizado en procesos en la industria química (producción de metanol y fármacos), refinerías de petróleo (desulfuración), y en la producción de NH₃ [11].

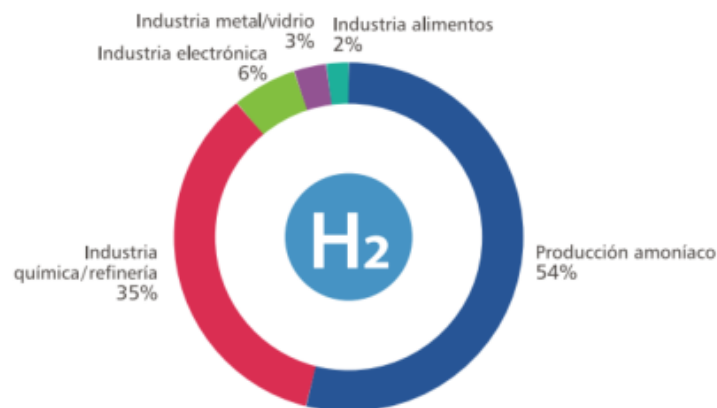


Gráfico 1-3: Distribución del consumo global de hidrógeno por industria [11].

El hidrógeno se debe obtener a partir de otras sustancias que lo contienen, como el agua, el gas natural o el carbón. Uno de los grandes desafíos es realizar su producción a través de métodos limpios, es decir, libres de emisiones contaminantes. En este contexto, el hidrógeno se clasifica generalmente según su forma de producción en hidrógeno gris, azul o verde [12]. El primero de estos lleva ese nombre debido a la asociación del color gris con su alta emisión de gases contaminantes, y se ha producido durante décadas en base a combustibles fósiles, siendo su principal método de obtención a partir del reformado de metano que, si bien produce una buena cantidad de hidrógeno, es un proceso que libera altas concentraciones de CO₂.

Por otro lado, el hidrógeno azul, si bien sigue requiriendo el uso de combustibles fósiles, se caracteriza por la recaptación del CO₂ liberado, lo que también aumenta los costos. Finalmente, el hidrógeno verde es el que se produce a través de energías renovables y limpias, principalmente a partir de la división de la molécula de agua. Al ser libre de emisiones, es una alternativa atractiva para seguir desarrollándose. Actualmente, esto representa sólo el 4% de la producción total de hidrógeno [11].

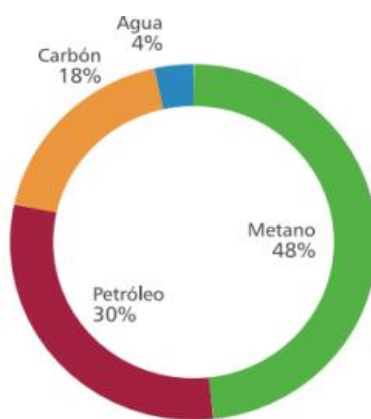


Gráfico 1-4: Fuentes de producción de hidrógeno en la actualidad [11].

1.2.2 Almacenamiento y transporte del hidrógeno

Además de su producción de manera limpia, su manipulación sigue siendo un desafío. La seguridad de su almacenamiento es primordial, ya que su amplio rango explosivo y baja energía de ignición, lo hacen susceptible a ser fácilmente combustionado en aire. Sumado a esto, posee una alta tasa de difusión y rápida propagación de llama que, al ser incoloro e inoloro, hacen peligrosas las fugas. Algunos de estos problemas representan barreras que deben ser abordadas para abrir completamente el mercado del hidrógeno [13].

Al ser un elemento gaseoso a temperatura ambiente, es natural almacenarlo como gas en cilindros. Sin embargo, su densidad de alrededor de $0,089 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$ a presión atmosférica es demasiado baja, resultando en poca energía por unidad de volumen. Incluso los cilindros de acero a 20 [MPa] generalmente utilizados, resultan con baja densidad energética. También se han investigado cilindros de compuestos metal orgánicos que soportan hasta 80 [MPa], mejorando la densidad hasta los $36 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$, pero esto conlleva actualmente un alto costo [14]. Su almacenamiento como líquido también es posible, permitiendo aumentar su densidad energética a $70 \text{ [kg/m}^{-3}\text{]}$ a presión atmosférica. Sin embargo, mantener los $-253 \text{ [}^\circ\text{C]}$ necesarios para su estado líquido requiere grandes cantidades de energía y un costo sustancial. Además, existe una pérdida constante de hidrógeno por evaporación [15]. Recientemente, su almacenamiento en estado sólido con procesos como fisisorción ha llamado la atención de investigadores como una potencial solución [16][17].

Los medios más comunes para transportar el hidrógeno a sitios de aplicación industrial son a través de cilindros de gas comprimidos, transporte líquido criogénico, gaseoductos y en mezcla con gas natural. El primero de estos permite el transporte con presiones de entre 20 a 50 [MPa], y la carga depende del peso de los cilindros o tubos. Por ejemplo, un camión típico puede almacenar hasta $25 \text{ [m}^3\text{]}$ comprimidos a 20 [MPa], equivalente a 420 [kg] de hidrógeno. En términos de seguridad, la alta presión puede ser un riesgo. Además, se debe tener en cuenta las emisiones contaminantes del medio de transporte [18]. En el caso del transporte en estado líquido, se puede cargar mayor cantidad de hidrógeno debido a su mayor densidad en comparación con el estado gaseoso. Sin embargo, posee problemas de

fugas por evaporación y alto costo. Reducir el costo de licuación puede impactar positivamente el transporte por camión, barco o tren. Por otro lado, el transporte por gaseoductos es la mejor forma para entrega de altas cantidades de hidrógeno. Sus ventajas incluyen su costo, impacto ambiental, durabilidad y seguridad. Aun cuando requiere una gran inversión inicial, los costos de mantenimiento y operación son bajos. El material de las tuberías es de gran importancia, ya que polímeros, debido a su porosidad, pueden permear el hidrógeno por su pequeño tamaño. Además, las tuberías de acero y otros materiales de construcción son susceptibles a fragilización, causando degradación de propiedades mecánicas y grietas [19].

1.2.3 Estrategia nacional de hidrógeno verde en Chile

El año 2020, el Ministerio de Energía del Gobierno de Chile presentó su estrategia nacional de hidrógeno verde, con la cual se busca aprovechar el potencial natural de energías renovables en el país para convertirse en exportador de hidrógeno. Chile cuenta con la radiación solar más alta del planeta en el desierto de Atacama, y con buenas condiciones eólicas en el sur, con lo que se tiene potencial para construir 70 veces la capacidad de generación eléctrica actual. Estas condiciones permitirían convertirse en el productor de hidrógeno verde más barato del mundo, y lograría disminuir la dependencia de combustibles fósiles extranjeros, impulsando una descarbonización profunda en Chile.

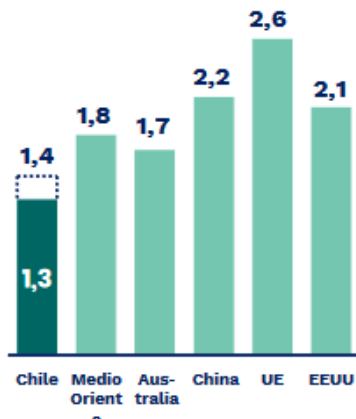


Gráfico 1-5: Costos nivelados de producción de hidrógeno verde en Chile y otras economías [20].

El plan cuenta con tres etapas: La primera, contemplada entre los años 2020-2025, busca fomentar la demanda del hidrógeno y sus derivados en 6 aplicaciones prioritarias: uso en refinerías, amoníaco doméstico, camiones mineros, camiones pesados de ruta, buses de larga autonomía e inyección en redes de gas. De esta forma, se generaría infraestructura y cadenas de suministro que permitirían acceder a mercados de exportación. La segunda y tercera etapa (2025-2030 y 2030 hacia adelante, respectivamente), buscan levantar una industria de producción y exportación de amoníaco verde, establecer acuerdos para acelerar la exportación del hidrógeno y escalar la exportación a medida que otros países incorporen mayores medidas de descarbonización.

Para fomentar esto, el gobierno lanzará una ronda de financiamiento para apalancar proyectos de hidrógeno verde por 50 millones de dólares, con el objetivo de apoyar a empresas y consorcios en la inversión de proyectos escalables y replicables de hidrógeno verde en Chile [20].

1.2.4 Métodos de producción de hidrógeno verde

Las formas de energía utilizadas en la producción de hidrógeno se pueden clasificar en cuatro categorías: térmica, eléctrica, bioquímica y fotónica, entre las cuales se pueden realizar combinaciones. Para que el hidrógeno sea considerado verde, estas fuentes de energía deben derivar de otras energías limpias como la nuclear, energía recuperada (por ejemplo, de procesos industriales), y energías renovables como la solar, eólica, biomasa, entre otras, existiendo así distintas rutas para obtener hidrógeno verde [21].

Los métodos térmicos incluyen la termólisis, termo-catálisis y procesos termoquímicos. En el primero de ellos, se divide la molécula del agua en un solo paso al llevar vapor sobre los 2500 [K], con la dificultad de necesitar membranas de costosos materiales para separar el hidrógeno y oxígeno, ya que de lo contrario la alta temperatura puede generar una mezcla explosiva debido a la recombinación. Por otro lado, la termo-catálisis busca la producción de hidrógeno a partir de ácido sulfhídrico por medio de su descomposición térmica a temperaturas intermedias con la ayuda de catalizadores [22]. Entre los procesos termoquímicos, se encuentra la gasificación de biomasa para la producción de gas de

síntesis. También se puede considerar en esta categoría la pirólisis, donde la biomasa se calienta bajo presión en ausencia de oxígeno para formar H_2 y CO_2 , sin la liberación de CO . Todos estos procesos térmicos pueden usar como fuente la energía solar concentrada para alcanzar grandes temperaturas [23].

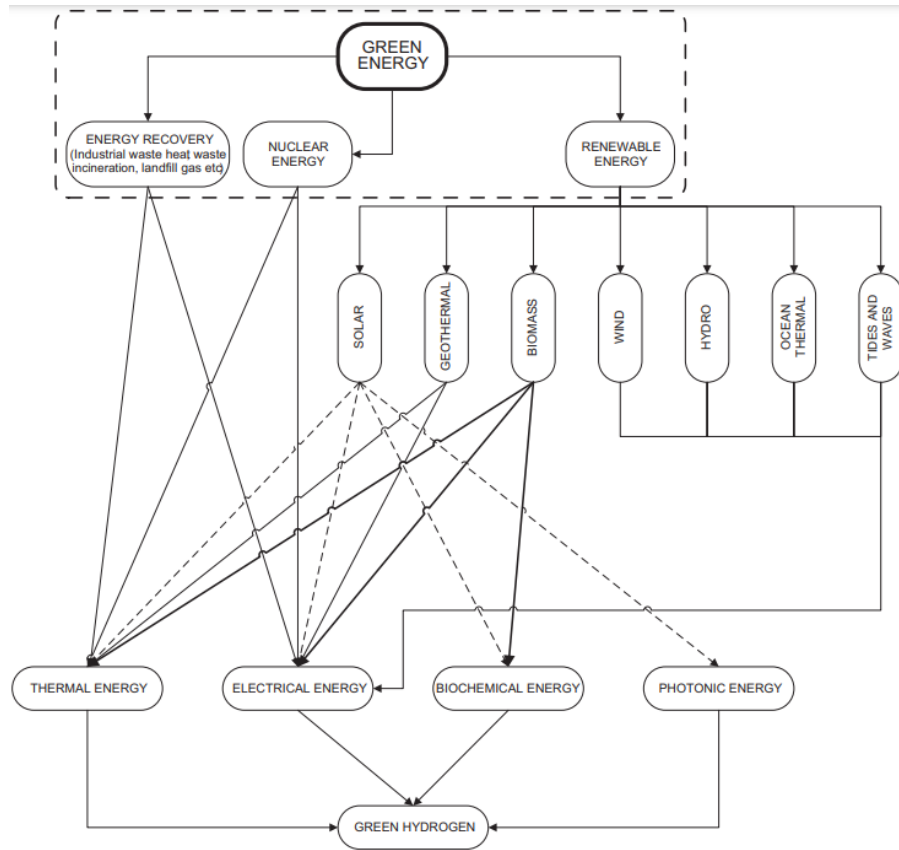


Imagen 1-1: Métodos de generación de hidrógeno verde a partir de energías primarias [21].

En los métodos por energía eléctrica destaca la electrólisis del agua, la cual consiste en utilizar una corriente eléctrica que genera reacciones parciales de oxidación de oxígeno y reducción de hidrógeno en presencia de un electrolito, obteniendo ambos gases como únicos productos. La electricidad para generar la corriente puede provenir de energías limpias para considerarse verde, y actualmente este método es la vara de comparación de costo-eficiencia para otros métodos de obtención de hidrógeno verde a partir de energía solar, debido a su avanzado desarrollo y alta eficiencia, cercana al 16% cuando se ocupan paneles fotovoltaicos para la obtención de electricidad [24].

Por otro lado, la fuente bioquímica para obtener H_2 se encuentra presente en materia orgánica en forma de carbohidratos, los cuales pueden ser manipulados por ciertos microorganismos para extraer el hidrógeno presente en ellos, o bien ser utilizados como fuente térmica. La fermentación oscura de biomasa es considerada el método de producción biológico de hidrógeno más prometedor. En ella, microorganismos que crecen en la oscuridad generan oxidación de hidrógeno en las moléculas de carbohidratos para obtener energía. Luego de una serie de reacciones químicas, y en ausencia de receptores de electrones, el exceso de estos últimos genera la molécula de H_2 a través de su reducción [25][26].

Finalmente, la energía fotónica aprovecha la radiación proveniente del sol para producir la separación de la molécula de agua a través de distintas tecnologías como la fotoelectrólisis o la fotocatalisis (photocatalytic water-splitting o PWS) [27]. El presente trabajo se enfoca en esta última, por lo que, a continuación, se profundizará en la revisión bibliográfica que derivó en el diseño y construcción de un reactor fotocatalítico de hidrógeno experimental.

1.3 Objetivos generales y específicos

1.3.1 Objetivo General

En el marco del proyecto FONDAP – Solar Energy Research Center (SERC-Chile), el objetivo general del presente trabajo de titulación es diseñar e implementar un reactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno verde mediante water-splitting en el Laboratorio de Energías Renovables USM.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Revisar literatura para determinar los parámetros más importantes para el diseño de un reactor fotocatalítico.
2. Diseñar un reactor fotocatalítico que presente una geometría cilíndrica para la producción de hidrógeno verde.
3. Generar planos de diseño y modelos CAD del reactor para su construcción.
4. Crear un sistema de iluminación adecuado para la operación del reactor.
5. Desarrollar pruebas de puesta en marcha del reactor acoplado al sistema de iluminación.

2. Disociación del agua mediante fotocátalisis (PWS)

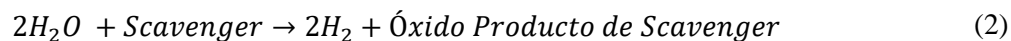
La separación de la molécula del agua por fotocátalisis se basa en el efecto fotovoltaico producido en un fotocatalizador inmerso en agua, lo que provoca migración de cargas hacia su superficie, donde se llevan a cabo reacciones de oxidación del agua (OER) y reducción de hidrógeno (HER) [28]. De esta forma, se podría utilizar la luz del sol de manera directa para producir hidrógeno verde, siendo este enfoque denominado disociación fotocatalítica del agua completa (POWS, por sus siglas en inglés) (Ecuación 1). Sin embargo, pese a lo prometedor del enfoque, posee poca eficiencia debido a reacciones inversas, costos asociados a la separación de la mezcla H₂-O₂, y a las bajas cinéticas para la semirreacción de oxidación del agua [29].



Para abordar algunos de estos problemas, destacan dos enfoques que proponen rutas centradas en la generación del hidrógeno, sin oxígeno como producto, mientras se generan otras sustancias en el proceso: disociación catalítica del agua parcial (PPWS, Ecuación 2), y disociación catalítica del agua intermedia (PIWS, Ecuación 3) [30].

En la PPWS, se utiliza un agente de sacrificio, también llamado “scavenger” o “donador de electrones”, para ceder electrones al hueco generado. Es la ruta más investigada debido a su relativa facilidad para lograrla y mayor eficiencia, pese al costo que involucra el uso de los agentes de sacrificio. Sin embargo, la denominación “water-splitting” no sería completamente correcta, ya que se trabaja sólo media reacción de esta: la reducción del hidrógeno. Es usualmente utilizada para estudiar el comportamiento de fotocatalizadores [31]. La PIWS, por otro lado, es un método reciente muy prometedor, donde algunos catalizadores logran generar hidrógeno y oxidar el agua a H₂O₂, obteniendo así un valioso subproducto de la reacción mientras se evita el uso de scavengers, lo que lo convierte en un enfoque simple y de menor costo. Además, es más cinéticamente favorable que la

disociación completa. Sin embargo, al ser un método tan reciente, posee poca eficiencia y estabilidad, y se genera sólo una molécula de hidrógeno por cada dos de agua [32].



2.1 Funcionamiento de fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores, y como tales, poseen una banda de valencia y una banda de conducción. En cualquier semiconductor, para que un electrón del nivel más alto de la banda valencia sea promovido al nivel más bajo de la banda de conducción, debe ser estimulado con una cierta cantidad de energía denominada ancho de banda prohibida, la cual dependerá de cada material. Cuando un electrón abandona su banda de valencia, deja en su lugar un espacio ocupado por un hueco de electrón con carga positiva, lo que genera que los electrones adyacentes, de carga negativa, se muevan hacia él, dejando otros huecos en su lugar. Así, se forma una cadena de huecos que dan lugar a un desplazamiento de cargas positivas en la banda de valencia [33].

La fotocatalisis se produce cuando la energía absorbida por los electrones proviene de la luz en forma de fotones, y tanto los electrones como los huecos logran llegar a la superficie del semiconductor con los potenciales necesarios para producir reacciones de oxidación y reducción con el compuesto en que esté inmerso. En el caso de la PWS, los huecos producen la oxidación del agua, y los electrones la reducción de los protones, como se ilustra en la Imagen 2-1 [34]. Sin embargo, que las cargas lleguen a la superficie es sólo uno de los posibles caminos, y el más difícil de que ocurra. En realidad, el fenómeno de recombinación electrón-hueco, en el cual el electrón vuelve a la banda de valencia, suele ser el destino más probable para las cargas fotogeneradas, y fuente de ineficiencia e investigación. Por otro lado, la diferencia entre el poco tiempo de vida de las cargas fotogeneradas y las, en comparación, lentas cinéticas de las reacciones redox en la superficie, también disminuyen enormemente la eficiencia de todo el sistema fotocatalítico [35].

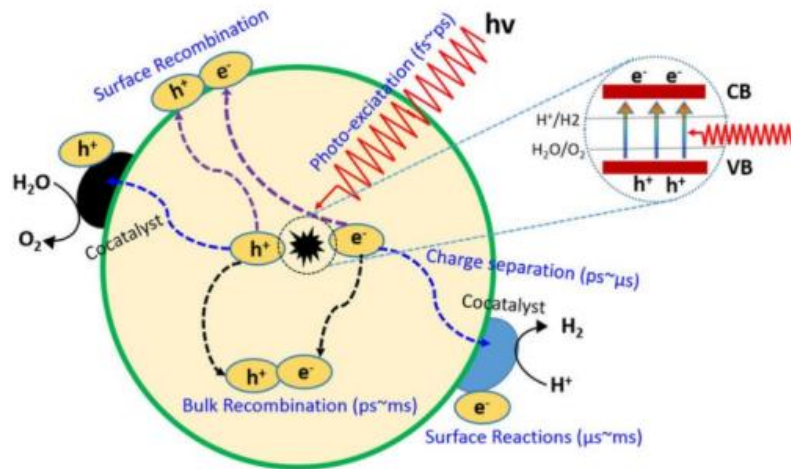


Imagen 2-1: Principio fundamental de funcionamiento de disociación del agua mediante fotocatalisis en un semiconductor [36].

El agua necesita una diferencia mínima de potencial de 1,23 [eV] para lograr separarse, por lo que, en teoría, la energía absorbida por el electrón debe ser igual o mayor a esta cantidad para generar la reacción. Pero en la práctica, este valor aumenta a 2–2.4 [eV] debido a sobrepotenciales cinéticos necesarios por pérdidas de energía en el proceso. Además, se requiere que los límites del ancho de banda prohibida del fotocatalizador sean tales que la energía de su banda de valencia sea más positiva que el potencial de oxidación del agua, y la energía de su banda de conducción sea más negativa que el potencial de reducción del protón hidrógeno, como ilustra la Imagen 2-2 [37].

La energía que otorgan los fotones está dada por su longitud de onda según la relación de Planck (Ecuación 4), donde E es la energía de un fotón, h la constante de Planck, ν la frecuencia de onda, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda del fotón [38].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

Encontrar un fotocatalizador que logre aprovechar de manera eficiente la energía proveniente de la luz visible se ha convertido en el gran cuello de botella para el desarrollo eficiente del PWS.

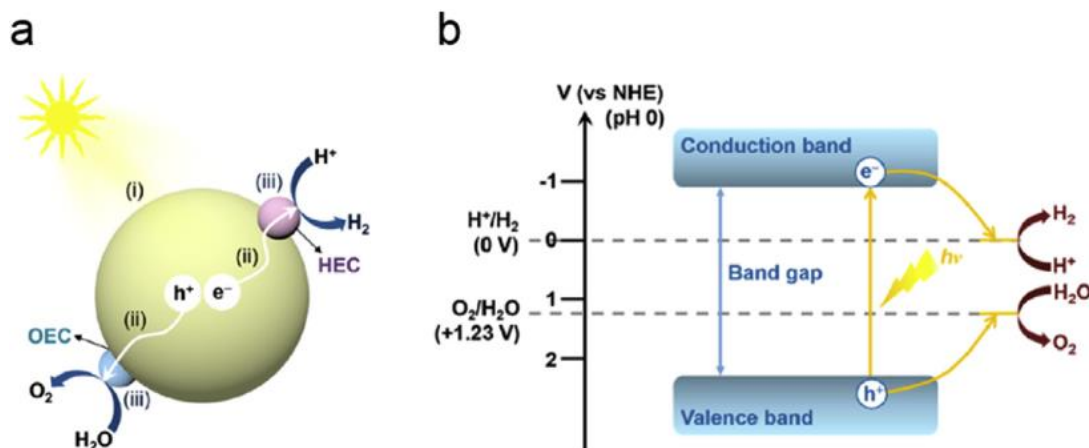
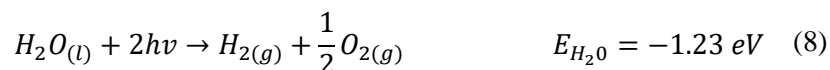
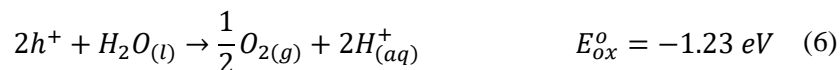


Imagen 2-2: (a) Pasos fundamentales durante el proceso PWS: (i) fotoexcitación, (ii) separación de cargas y transporte, (iii) reacciones químicas en la superficie; (b) Esquema de estructura de banda y niveles de energía necesarios para lograr PWS [39].

2.2 Propiedades de fotocatalizadores

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron por primera vez el fenómeno de fotólisis del agua en una celda fotoelectroquímica. Utilizaron un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) bajo luz ultravioleta conectado a un contraelectrodo de negro de platino a través de una resistencia, generando oxígeno en el proceso. A partir de esto, propusieron la posibilidad de que la disociación de agua fotocatalítica con TiO_2 podría ocurrir de acuerdo a las reacciones 5 a 8, que corresponden en orden a fotoexcitación, oxidación del agua, reducción del hidrógeno y reacción total respectivamente [40].



Desde entonces, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador más ampliamente investigado debido a su abundancia y a sus características físicas y químicas únicas: es químicamente inerte, posee fotoestabilidad, posiciones de ancho de banda prohibida adecuadas, alta movilidad de

cargas, no toxicidad y bajo costo [41]. Sin embargo, su ancho de banda prohibida de 3.2 [eV] (anatasa) ha limitado su eficiencia en aprovechamiento de la luz visible [42].

El ancho de banda prohibida de algunos fotocatalizadores permite que sólo se activen bajo irradiación ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), lo que comprende sólo el 4% del total de la energía solar, mientras que la luz visible ($\lambda < 700$ nm) representa una cantidad mucho más significativa con el 43% [43]. Para que el espectro visible pueda ser utilizado, el ancho de banda prohibida de los fotocatalizadores debe ser reducido a unos 2 [eV] [44].

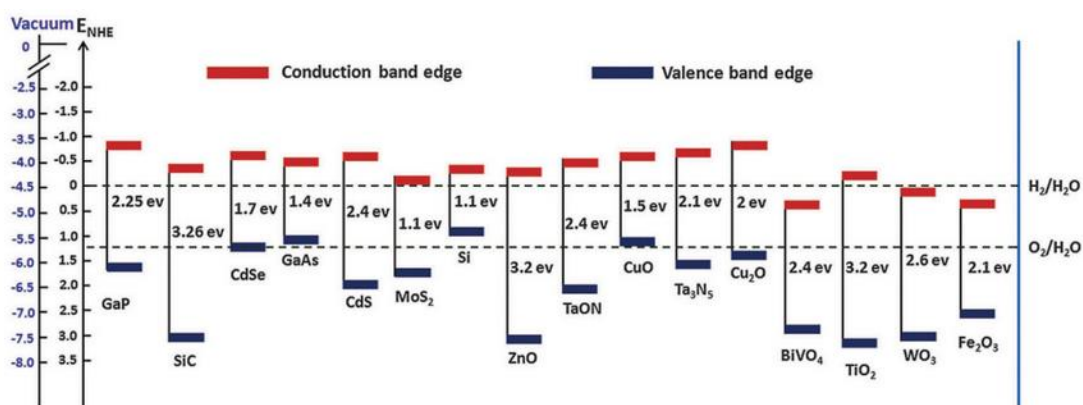


Imagen 2-3: Límites de banda de conducción y valencia de semiconductores comúnmente utilizados con pH 0, en referencia al potencial redox del agua [45].

En la Imagen 2-3, se pueden apreciar algunos de los fotocatalizadores que han sido reportados con anchos de banda prohibida menores al del TiO₂. Sin embargo, para la mayoría de los semiconductores que responden a la luz visible, solo una de las reacciones parciales es lograda, debido a que no poseen suficiente capacidad redox para lograr ambas; o el límite de su banda de conducción es muy cercano al potencial de reducción de los protones, o su banda de valencia muy cercana al potencial de oxidación del agua. En ambos casos, no logran las semirreacciones de manera eficaz. Además, suelen ser poco estables debido a la fotodescomposición que presentan, en la cual el fotocatalizador reacciona y cambia su composición química, perdiendo su actividad fotocatalítica [46].

Es un desafío encontrar un balance entre absorción de luz y habilidad redox para un fotocatalizador, debido a que un amplio rango de absorción requiere un ancho de banda

prohibida más pequeño, mientras que una capacidad redox más potente requiere una banda de conducción más negativa y banda de valencia más positiva. Aún no se logra encontrar un fotocatalizador con el balance y la estabilidad adecuada, y se suele referir a la búsqueda de este como un “santo grial” [47].

A falta de este fotocatalizador faltante, los esfuerzos han estado concentrados en modificar los semiconductores existentes para mejorar su absorción óptica, separación y transferencia de cargas, posiciones de ancho de banda prohibida, costo, toxicidad, estabilidad y cinéticas de reacción. Para cada uno de estos factores existen distintos enfoques para desarrollar semiconductores [48]. Algunas de las estrategias más utilizadas son el doping, la formación de heterouniones y los esquemas z [49]. Entre ellas, el doping metálico y no metálico han sido ampliamente investigados para disminuir el ancho de banda prohibida de semiconductores hacia el rango de luz visible [50].

2.3 Doping

Se conoce como doping a la adición de un co-catalizador en la superficie del fotocatalizador. Su adherencia forma una barrera de Schottky en la interfase, que es usada para atrapar electrones o huecos y separar las cargas de las bandas, reduciendo la recombinación masiva de estas y permitiendo que más cargas logren llegar a la superficie [51]. Además, se generan niveles de energía adicionales en la estructura de banda, que permiten modificar el ancho de banda prohibida y la estructura electrónica del fotocatalizador con tal de aprovechar la luz visible. Más aún, la estructura molecular del co-catalizador es capaz de mejorar las características de la superficie y la interfase [52].

Para estos efectos se han utilizado tradicionalmente metales, especialmente metales nobles como el platino que, además de servir como sumideros de electrones o huecos, otorgan sitios activos para facilitar las reacciones [53]. Su implicancia en la generación de sitios activos es relevante, ya que aún si las cargas fotogeneradas poseen potenciales termodinámicamente suficientes para las reacciones redox, puede producirse recombinación si no existen sitios apropiados de reacción en la superficie del semiconductor. Estos sitios se ven mejorados por la capacidad de adsorción que

experimenta el catalizador, y por la disminución de tiempos en la cinética de las reacciones en presencia del doping [54].

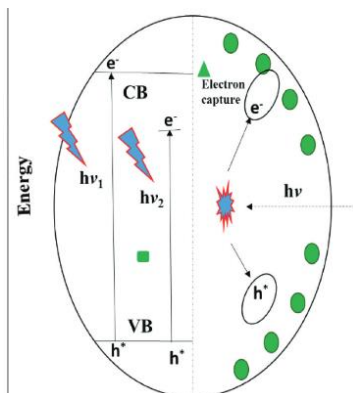


Imagen 2-4: Mecanismo de disminución de ancho de banda en doping con metal [55].

2.4 Agentes de sacrificio

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo la disociación parcial del agua son necesarios agentes de sacrificio. Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos logran combinarse con los huecos fotogenerados más rápido y eficientemente que el agua, por lo que pueden actuar como agentes de sacrificio, disminuyendo enormemente la recombinación electrón-hueco. A consecuencia de esto, los electrones en la banda de conducción se encuentran más disponibles para reducir los protones. Además, se logra evitar la producción de oxígeno y por ende la separación de gases o una posible reacción de combustión [56]. Por otro lado, al recuperar los electrones a partir del scavenger se evita la fotocorrosión del fotocatalizador.

Los compuestos orgánicos como el etanol o el metanol poseen dos tipos de mecanismos para donar electrones: la oxidación directa y la indirecta. En la primera, el scavenger le entrega directamente un electrón al hueco, provocando su oxidación y posterior reacción con el agua. En la segunda, existe una oxidación indirecta a través de los radicales $\bullet\text{OH}$ que se forman en la interface producto de la captura de huecos por grupos $-\text{OH}$ de moléculas de agua adsorbidas. Los radicales reaccionan con el agente de sacrificio, dejando libre los protones del agua para ser reducidos por los electrones. Que se lleve a cabo uno u otro

método depende de si el agua o el agente de sacrificio es la especie dominante en la superficie del fotocatalizador. En ambos casos, el compuesto orgánico aporta más moléculas de hidrógeno al reaccionar con el agua, resultando con una producción de hidrógeno mayor a la que habría si sólo se redujera a partir de los electrones fotogenerados [57]. Sin embargo, alcoholes como el metanol y etanol son combustibles valiosos en la industria. Si son usados como combustibles para producir hidrógeno, las pérdidas superan las ganancias, considerando que se consumen con cada reacción [58].

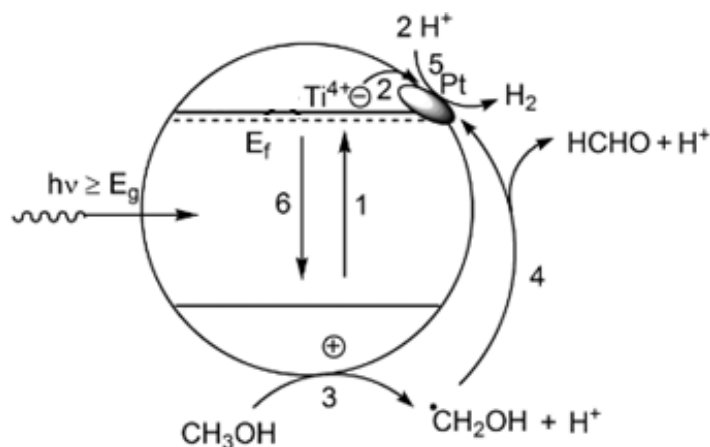


Imagen 2-5: Generación de H_2 en catalizador TiO_2 -Pt, usando metanol como scavenger [59].

Muchos contaminantes en aguas residuales son buenos donadores de electrones, y pueden ser usados como scavengers para la evolución de hidrógeno. Es, por lo tanto, de sumo interés combinar la producción fotocatalítica de hidrógeno con la degradación de contaminantes, ya que realizar este proceso de manera eficiente significaría una opción económica y ambientalmente viable [60].

En el caso de los donadores de electrones inorgánicos, como el NaS_2 o el Na_2SO_3 , su oxidación puede ocurrir a través de un proceso de transferencia de dos electrones directamente con los huecos, o bien una transferencia de un electrón involucrando radicales libres intermediarios [61]. Este tipo de scavengers son preferibles a ser utilizados para estudiar el comportamiento de los catalizadores, ya que no producen hidrógeno durante su proceso de oxidación, por lo tanto, todo el hidrógeno generado se produce por la reducción de los protones por parte de los electrones [62].

2.5 Reactores fotocatalíticos

La implementación de procesos fotocatalíticos, tanto de laboratorio como a mayor escala, requieren el uso de un fotorreactor: un dispositivo que permite a los fotones, fotocatalizador y reactivos ponerse en contacto y reaccionar, así como también recolectar los productos de la reacción [63].

Diversos tipos de fotorreactores han sido reportados, los que varían en su geometría, materiales, disposición del fotocatalizador, forma de iluminación, dimensiones, entre otros. Debido a la cantidad de factores que influyen en el proceso, muchas veces los estudios no son comparables unos con los otros, y a menudo se encuentran discrepancias entre resultados. Cada laboratorio alrededor del mundo posee una configuración de fotorreactor única, por lo que sus condiciones operacionales y de carga óptimas serán diferentes. Sin embargo, la eficiencia fotónica debería ser la misma con una intensidad de luz y condiciones similares [64].

Por esta razón, y como en cualquier otro sistema de reacción química, se espera que los investigadores puedan describir sus condiciones experimentales con todo detalle, incluyendo condiciones de reacción como la temperatura y presión de su sistema o el tipo de fuente de luz utilizada. La adición de esquemas y fotografías con dimensiones del montaje experimental son también muy útiles para la reproducción de resultados [65].

Por otro lado, pocos reactores fotocatalíticos han sido reportados a mayor escala, siendo la gran mayoría de las investigaciones realizadas a escala de laboratorio. Para dar este paso, es importante generar fotorreactores que puedan ser replicados en el escalamiento, considerando las limitaciones físicas y económicas que esto implica.

Si bien los reactores presentan discrepancias unos con los otros, comparten características basadas en ciertos principios en común que deben ser tomados en cuenta a la hora de realizar un diseño, los que serán revisados a continuación.

2.5.1 Reactores fotocatalíticos a escala de laboratorio

Convencionalmente, la fotocatalisis para disociación de agua se ha estudiado utilizando matraces de laboratorio y cilindros Pyrex, típicamente conectados a un colector de gas o directamente a un cromatógrafo de gases [66]. En la imagen 2-6 se observa un esquema para una conexión directa al cromatógrafo (GC).

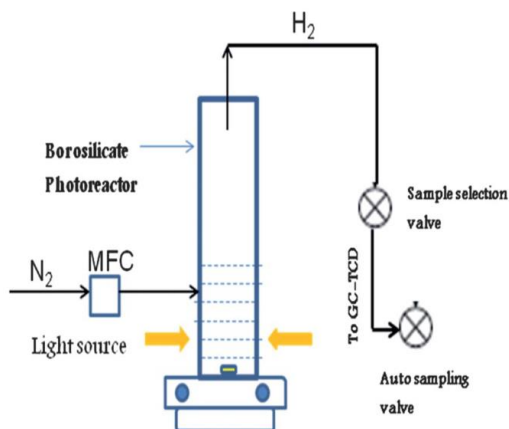


Imagen 2-6: Una configuración de fotorreactor simple conectando un cilindro Pyrex con un cromatógrafo de gases [67].

Sin embargo, a la hora de diseñar un fotorreactor, los reactores tipo batch (por lote o discontinuo) son los más utilizados. La configuración típica de estos es mostrada en la Imagen 2-7, en la que, como en el caso de los cilindros, se cuenta con fotocatalizador en forma granular o de polvo que debe ser mantenido en suspensión para evitar su sedimentación en la base del reactor [68].

La sedimentación ocurre cuando las partículas del fotocatalizador precipitan por su propio peso, formando una capa en la base donde se aglomeran montándose una sobre la otra, generando sombra y evitando que la luz llegue a las partículas que quedan tapadas. Esto es fuente de ineficiencia, ya que provoca que muchas partículas de fotocatalizador no sean sometidas a irradiación. Para superar esto, y lograr mantener el fotocatalizador suspendido, se presentan dos opciones: utilizar un agitador magnético para agitar la solución, como en el caso de la imagen, o mantener la solución en circulación a través de una bomba [69].

A menudo, con tal de mantener constante la temperatura de la reacción, se utiliza una camisa de enfriamiento de agua, considerando que el interior del reactor puede calentarse por efectos de la fuente de luz. Es importante mantener condiciones estables en los experimentos para obtener resultados consistentes [70].

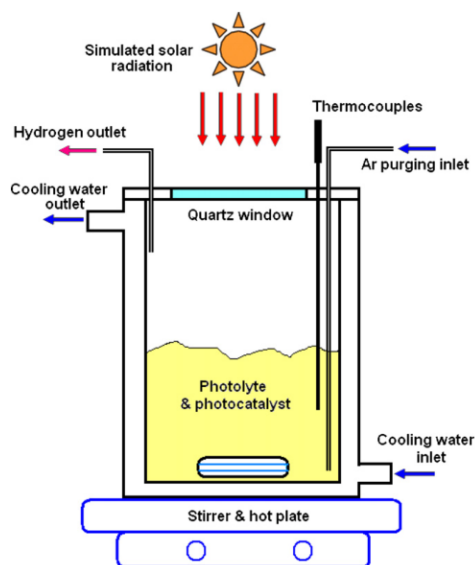


Imagen 2-7: Esquema típico de un reactor fotocatalítico tipo batch con iluminación superior, catalizador en polvo, agitación, camisa de agua y ventana de cuarzo [71].

Típicamente, la iluminación se realiza desde la parte superior, con tal de poseer condiciones similares a la solar. Sin embargo, existen configuraciones de reactores que son iluminados desde el lado, o incluso desde adentro, como se muestra en la Imagen 2-8.

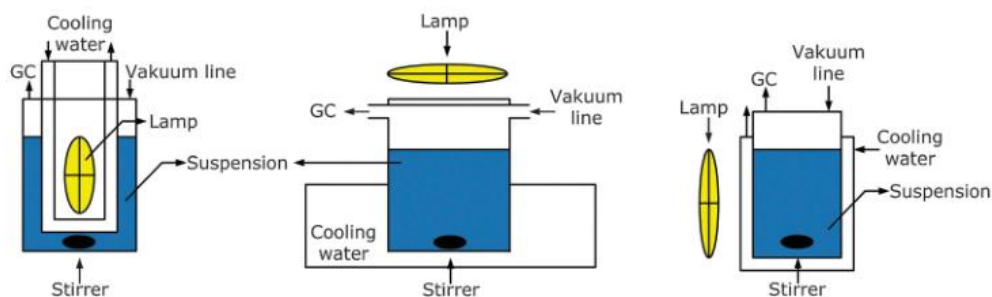


Imagen 2-8: Esquema de reactores de prueba típicos para reacciones fotocatalíticas (de izquierda a derecha: irradiación interna, irradiación superior, irradiación lateral) [72].

En 2013, Schwarze y su equipo de la Universidad Técnica de Berlín reportaron el diseño de un reactor fotocatalítico con iluminación lateral capaz de ser operado en dos modos: suspensión del catalizador por bombeo y por agitación [72].

Para el primer modo, se dispuso la solución de agua-scavenger con el fotocatalizador en un recipiente que se mantuvo agitado para evitar la decantación de partículas. Luego, se puso en marcha una bomba de engranajes para mantener la solución circulando entre el recipiente y el fotorreactor. En el segundo modo, la solución de reacción se agitó directamente dentro del fotorreactor sin la necesidad de una bomba.

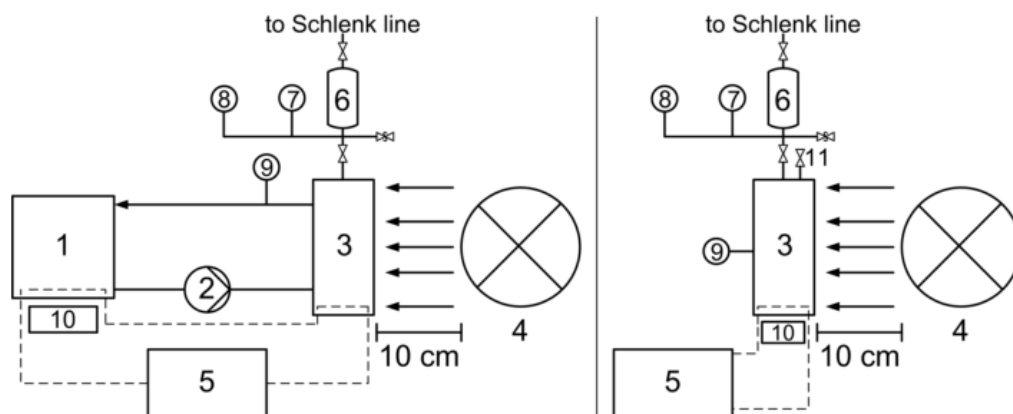


Imagen 2-9: Modos 1 y 2 (izquierda y derecha.): (1) recipiente, (2) bomba, (3) fotorreactor, (4) lámpara, (5) termostato, (6) tanque de gas, (7) manómetro, (8) sensor de presión, (9) termocupla, (10) agitador magnético, (11) válvula dosificadora [72].

Para lograr esto, se realizó un diseño modular del fotorreactor, mostrado en la Imagen 2-10. Contó con un bloque de acero inoxidable para aislar térmicamente el sistema, y en su interior una cámara de teflón para la reacción, cuyo diseño varió para cada modo de operación, con ambos cerrados por una ventana de cuarzo. En experimentos con solución agitada, el reactor se cargó con los líquidos en la posición (1), y se instaló una termocupla en la posición (4). En el modo de bombeo, la solución circuló entre el reactor y el recipiente entre las posiciones (5) y (3). En (2) se conectó una línea de gas conectada a un manómetro, sensor de presión y una línea Schlenk con un estanque de argón para trabajar en condiciones inertes. En (6) y (7) se conectó un termostato.

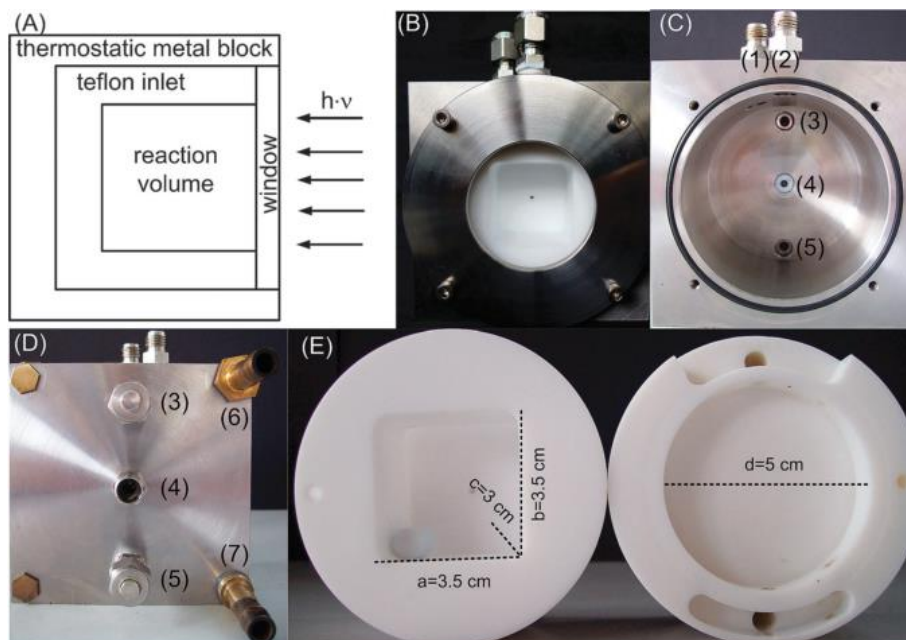


Imagen 2-10: (A) esquema fotorreactor, (B) vista frontal, (C) vista frontal bloque metálico (D) vista posterior, (E) cámaras de teflón para agitación (izq.) y bombeo (der) [72].

De los dos modos, solo pudieron obtener una tasa de generación de hidrógeno estable con la agitación directa, cuyo valor fue de $0,41 \text{ [L m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$, con una eficiencia STH (solar to hydrogen) menor al 0,1%, utilizando nitruro de carbono dopado con platino como fotocatalizador y trietanolamina como agente de sacrificio.

En 2011, Huang et al., de la Universidad de Florida Central, diseñaron dos configuraciones de fotorreactores: un diseño tipo batch con agitación (Tipo I, esquema Imagen 2-7, fotografía Imagen 2-11), y otro con circulación (Tipo II, diagrama Imagen 2-12, fotografía Imagen 2-13) [71].

El reactor Tipo I, hecho de acero inoxidable, tuvo un diámetro interno de 125 [mm] y 140 [mm] de altura. Se rodeó de una camisa de agua, y fue cerrado con una ventana de cuarzo de 65 [mm] de diámetro exterior y una superficie para ingreso de luz de $33,2 \text{ [cm}^2]$.

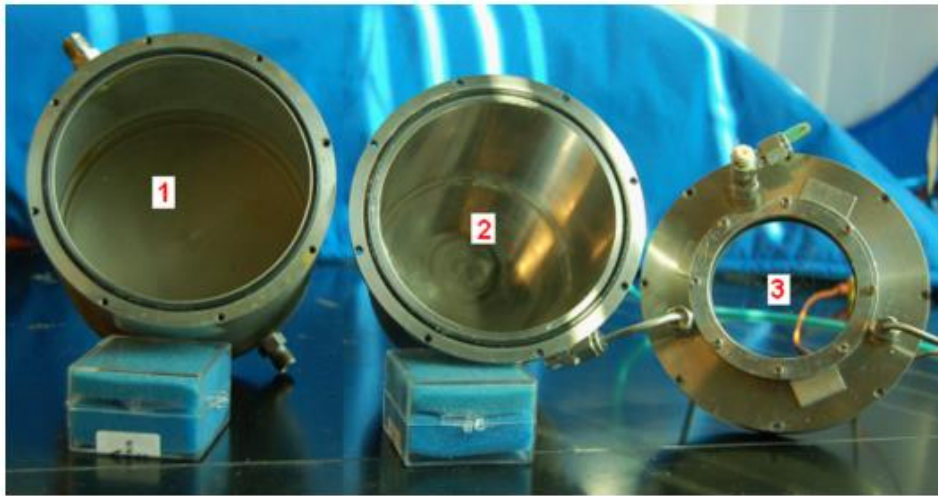


Imagen 2-11: Fotorreactor Tipo I: (1) camisa de agua, (2) fotorreactor, (3) ventana [71].

Por otro lado, el diseño del fotorreactor Tipo II buscó generar turbulencia suficiente para impedir que el fotocatalizador decante, para lo que se utilizó una bomba que circuló continuamente la solución acuosa y el fotocatalizador entre el reactor y un frasco de tres cuellos. Dado que la salida de la solución se realizó por la parte inferior, se mecanizó y pulió el reactor con una pendiente de entre $10^\circ - 15^\circ$, con tal de prevenir que las partículas del fotocatalizador queden acumuladas en la base.

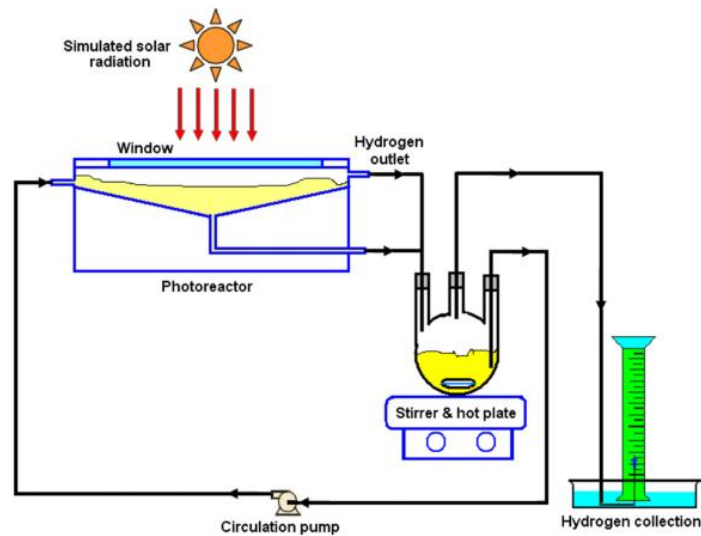


Imagen 2-12: Diagrama de flujo del reactor Tipo II con circulación [71].



Imagen 2-13: Fotorreactor Tipo II. (1) fotorreactor; (2) empaquetadura; (3) brida; (4) ventana; (5) puerto de entrada; (6) puerto de salida [71].

Para el reactor Tipo I, obtuvieron distintos resultados al variar parámetros como la profundidad de la solución, su temperatura, la carga del fotocatalizador, y la concentración de scavenger. Notaron que la tasa de generación aumentó con la máxima profundidad de solución (3,5 [cm]) y disminuyó a medida que se aumentó la temperatura. Además, la actividad fotocatalítica dejó de aumentar significativamente después de cierta concentración de fotocatalizador, ya que una mayor cantidad de este generó más dispersión de la luz por partículas. En el caso del scavenger, la tasa disminuyó después de cierta concentración debido a su influencia en la filtración de luz y en la separación de moléculas de hidrógeno por el aumento de la viscosidad de la solución. Para el Tipo II, se varió el material de la ventana, llegando a probar ocho materiales distintos, de los cuales se obtuvo para el cuarzo el mejor desempeño. Por otro lado, al variar la carga de fotocatalizador, se obtuvieron las mismas conclusiones que para el Tipo I.

Utilizando sulfuro de cadmio (CdS) como fotocatalizador, sulfito de amonio como scavenger y un simulador solar de 1000 [W] como fuente de luz, para el Tipo I la máxima tasa de generación de hidrógeno alcanzada fue de 58 [mL/h], mientras que para el Tipo II fue de 177,6 [mL/h], con un área de ventana 3,7 veces más grande.

En 2018, Goto et al., de la Universidad de Tokio, realizaron un prototipo en miniatura de un reactor tipo panel de 50 x 50 [mm] (Imagen 2-14), con el objetivo de experimentar con él para llevarlo posteriormente a mayor escala [73].

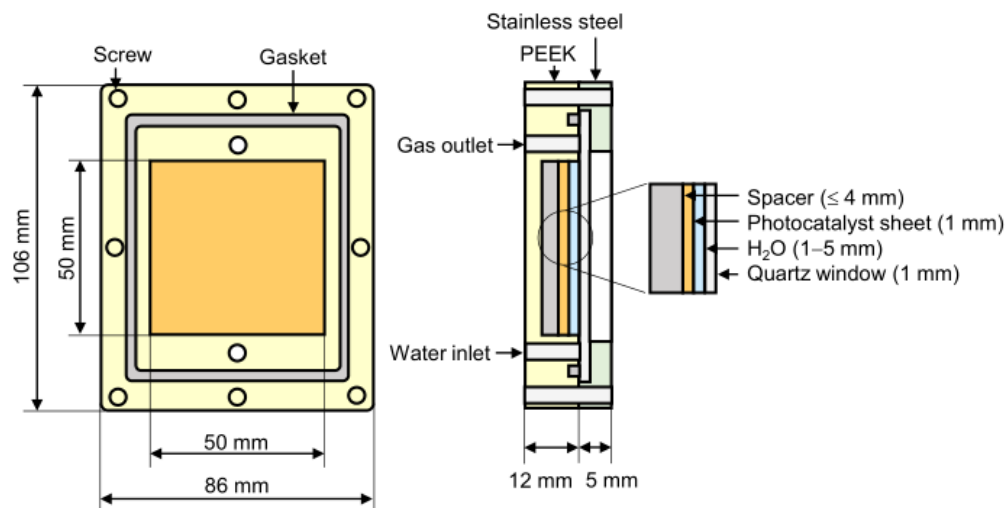


Imagen 2-14: Esquema de panel para water-splitting de 5 x 5 [cm] [73].

A diferencia de los reactores mostrados anteriormente, que contaban con el fotocatalizador en suspensión, este reactor contó con el fotocatalizador fijado en forma de lámina, con la ventaja de no necesitar agitación ni bombeo, mientras mantiene una actividad fotocatalítica similar a la del fotocatalizador suspendido. Sin embargo, el método para fijar el fotocatalizador es complejo de implementar, generalmente a través de drop-casting. En este caso, titanato de estroncio dopado con aluminio, como catalizador particulado ($\text{SrTiO}_3:\text{Al}$), se fijó en un sustrato de vidrio por drop-casting, utilizando un aglutinante inorgánico.

Para la reacción no se consideró el uso de agentes de sacrificio, generando directamente H_2 y O_2 como productos. Para la evacuación de estos gases, el panel contó con una inclinación de entre 10° a 20° para asegurar la salida adecuada de los gases por fuerza de empuje, para luego ser analizados con un cromatógrafo de gases.

Como se muestra en el Gráfico 2-1, la tasa de generación de gas bajo iluminación de luz solar simulada AM 1.5G con una lámpara de arco de xenón de 1.500 [W], y con una profundidad de agua destilada de 1 [mm] fue de $3.7 [\text{mL cm}^{-2} \text{hr}^{-1}]$, correspondiente a una eficiencia STH del 10%.

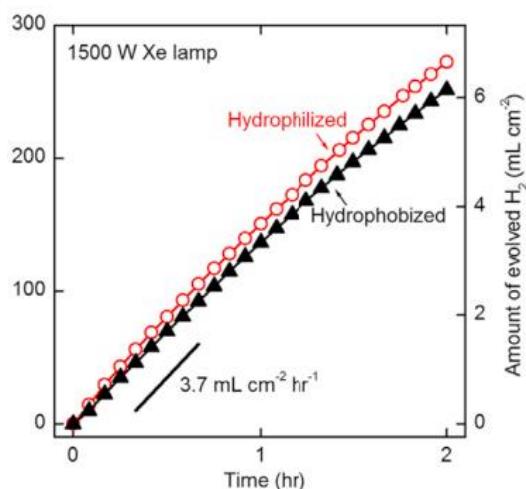


Gráfico 2-1: Cantidad de hidrógeno generado en el tiempo [73].

Pese a las diferencias observadas en los fotorreactores mostrados, se pueden identificar semejanzas tanto en la disposición de los fotocatalizadores, como en el posicionamiento de puertos de entrada y salida de gases y fluidos. Además, se considera siempre un sistema de purga e instrumentos de medición. Una vez que se ha determinado la disposición del fotorreactor, se deben tener en cuenta características para llevarlo a cabo como los materiales a utilizar, y un sistema de iluminación adecuado.

2.5.2 Materiales

2.5.2.1 Materiales para fotorreactor

Un fotorreactor debe buscar absorber la luz incidente con una pérdida mínima de fotones para beneficiar la reacción fotocatalítica. En este sentido, los materiales juegan un papel importante al determinar la transmisión de luz. El cuarzo, evidentemente, es el material ideal desde el punto de vista óptico por su altísima transmisividad para luz ultravioleta, pero debido a su alto costo no es frecuentemente utilizado para el cuerpo del reactor. Como se mencionó anteriormente, Pyrex, un tipo de vidrio de borosilicato, también es muy utilizado para reactores más simples debido a su bajo índice refractivo, buenas propiedades ópticas y físicas. Sin embargo, para aplicaciones de laboratorio, donde se requiere un análisis más preciso de la reacción fotocatalítica, puede permitir el paso de luz exterior no contemplada al sistema. El acero inoxidable, por otro lado, puede bloquear efectivamente la

luz de los alrededores que pueda interferir con los experimentos, con tal de controlar el área de iluminación de manera más precisa. Sin embargo, su uso para el escalamiento de los reactores no es viable debido al precio que conlleva y a sus carencias en la transmisión de la luz [74][71].

Otros materiales como plásticos y metales son susceptibles a permear las partículas de hidrógeno debido a su pequeño tamaño. Además, en algunos metales como el acero o hierro fundido, puede producirse el fenómeno de fragilización por hidrógeno o embrittlement. Esto sucede cuando se acumula hidrógeno irreversiblemente en los espacios vacíos del intersticio de la red atómica de los materiales, provocando pérdida de ductilidad del material e inhibiendo su capacidad elástica, volviéndolo frágil y vulnerable a la aparición de grietas [75].

La Tabla A-1 muestra un resumen de compatibilidad de materiales comunes de ingeniería para servicios de hidrógeno [76].

2.5.2.2 *Materiales para sellos*

Los fotorreactores requieren estar herméticamente sellados para evitar que los reactantes puedan entrar en contacto con aire, y para prevenir fugas del hidrógeno generado [68].

Como se puede apreciar en los fotorreactores estudiados, se ha utilizado o-ring o empaquetadura para lograr el sello. Existe un buen número de productos industriales capaces de cubrir un amplio rango de temperaturas y presiones de trabajo de hidrógeno, incluyendo materiales comunes como teflón o nitrilo, como indica la Tabla A-1 [76].

2.5.2.3 *Materiales para ventana*

Es importante que la ventana del fotorreactor posea una alta transmisibilidad de la luz visible y ultravioleta. El cuarzo es usualmente utilizado debido a estas propiedades, como es el caso de [72] y [73], siendo un material ideal para la ventana de un reactor fotocatalítico. pero su alto precio lo hace poco viable para un escalamiento.

Huang et al. (2011) evaluaron distintos polímeros utilizados en ingeniería como potenciales ventanas de bajo costo: Aclar, Kynar PVDF, DuPont Teijin Mylar, PET y PVC. La tasa de generación de hidrógeno para cada material se obtuvo a partir del Gráfico 2-2 [71].

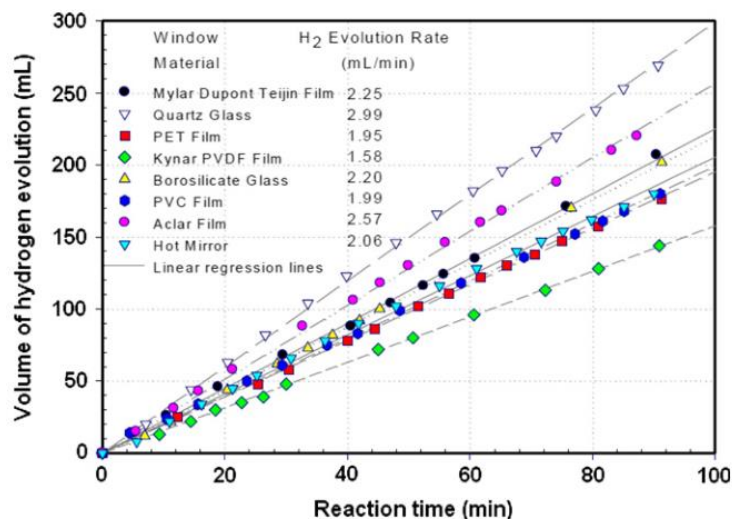


Gráfico 2-2: Volumen de hidrógeno acumulado para distintos materiales de ventana [71].

Se observó, como era de esperar, que el cuarzo obtuvo una mayor tasa de generación. No obstante, las tasas de Aclar y Mylar son incluso mejores que el Pyrex, lo que indicaría que existen polímeros de ingeniería comercialmente disponibles que pueden ser usados como materiales de ventana costo efectivas en un escalamiento.

También han sido reportados reactores con ventana de acrílico [77], contando con una transmisión de luz del 92% [78]. Schröder et al. (2015), con tal de encontrar una ventana adecuada para su reactor de mayor escala, analizaron la absorción de ventanas de plexiglás (un tipo de acrílico) y policarbonato de 8 [mm] [79].

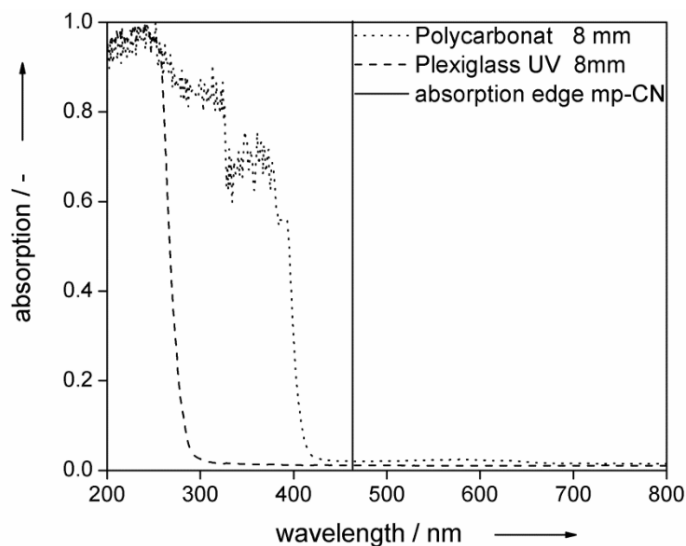


Gráfico 2-3: Absorción de luz de acrílico plexiglás y policarbonato para distintas longitudes de onda [79].

Estos resultados indican que el uso de materiales poliméricos puede entregar buenos resultados a la hora de un escalamiento, al mismo tiempo que presentan buena disponibilidad y bajo precio.

2.5.3 Fuentes de iluminación

A la larga, se espera que los fotocatalizadores puedan trabajar bajo iluminación de luz solar. Sin embargo, llevar a cabo experimentos y mediciones bajo luz natural no es adecuado, debido a que la intensidad y la distribución espectral de esta varían de acuerdo a factores no controlables como la localización geográfica, hora del día, época del año, condiciones climáticas, composición de la atmosfera, variación en altitud y condiciones climáticas, imposibilitando la reproducción de resultados y generando resultados inconsistentes. Por esto, es preferible realizar experimentos a puertas cerradas con la ayuda de un simulador solar, los que están regulados por estándares internacionales para cuantificar el desempeño en tres aspectos: coincidencia espectral, irradiación no uniforme e inestabilidad temporal [80].

Generalmente, los simuladores buscan reproducir el espectro solar AM 1.5, aceptado por la ASTM. El coeficiente AM (air mass) hace referencia a la distancia del camino de la luz a

través de la atmósfera relativo al camino vertical (Imagen 2-15). Cuando el sol se encuentra directamente sobre nosotros (en el zenith), la longitud es 1.0 (AM 1.0). Cuando el ángulo entre el sol y el zenith aumenta (ángulo zenith), aumenta el AM. Al alcanzar los 48.2° desde la vertical se alcanza el AM 1.5, y a los 60° el AM 2 [81].

La irradiancia, es decir, la cantidad de energía solar por unidad de área en la superficie de la tierra, varía espacial y temporalmente, dependiendo del ángulo que forma el sol con la superficie. También depende de si la radiación es difusa (viniendo de todas direcciones), como en un día nublado, o directa. En general, existe una mezcla de los dos, ya que incluso sin nubes, los rayos se reflejan y dispersan en la tierra. De aquí es que se pueden diferenciar los espectros AM global (AM 1.5G), que incluye tanto la irradiación directa como la irradiación difusa, y el AM directo (AM 1.5D) [82].

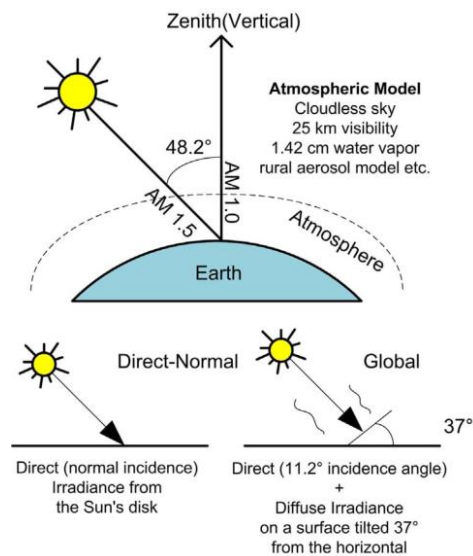


Imagen 2-15: Esquema de condiciones del espectro de referencia AM 1.5 [80].

La mayoría de simuladores solares utilizan una lámpara de arco de xenón como fuente de luz. A pesar de su buena distribución espectral, cercana a la luz solar, tiene un muy alto costo, mantenimiento y corto tiempo de vida [83]. Esen et al. (2017), realizaron una comparación de simuladores solares con distintas fuentes de luz: lámparas de arco de carbón, vapor de sodio, arco de argón, halógena de cuarzo-tungsteno, mercurio-xenón, arco de xenón, flash de xenón, haluro metálico, LED y luz laser super continua. El resumen de

las ventajas y desventajas encontradas para cada tipo de iluminación se encuentra en la Tabla B-1.

Además de los simuladores solares, otros tipos de fuentes de luz han sido utilizadas para la investigación fotocatalítica. Dado que diferentes fuentes producirán un espectro diferente, para su elección es importante que tenga buena compatibilidad con las propiedades de absorción del semiconductor, con tal de promover la eficiencia de descomposición del agua [74]. Por ejemplo, algunas investigaciones han utilizado lámparas de descarga de alta intensidad de xenón de 35 [W], comúnmente utilizadas para autos [84][85][86]. Pese a no ser comparables unos estudios con otros, obtuvo resultados de generación similares a otras investigaciones que utilizaban lámparas de arco de xenón, aún cuando consumen casi 10 veces menos corriente.

2.5.4 Reactores a mayor escala

Pocos escalamientos de fotorreactores PWS han sido reportados, lo que deja de manifiesto la dificultad que existe para lograr utilizar luz solar con eficiencias STH apreciables. Esto se debe a tres principales razones. Para empezar, considerando que se requiere agua en grandes volúmenes, es un desafío minimizar el costo de los reactores. Con una profundidad de 1 [cm] de agua, se alcanzarían 10 [kg/m²], haciendo los reactores pesados y costosos. Tomando en cuenta el máximo costo permitido para los sistemas de producción de hidrógeno, estimado en 102 USD por metro cuadrado, lo hace inviable a gran escala. En segundo lugar, el fotocatalizador particulado caería a la parte inferior de reactores inclinados, a menos que se encuentre perfectamente nivelado o agitado. Por último, recuperar el fotocatalizador utilizado por filtración o bombeo para su reemplazo es un proceso que consume energía y tiempo. Para solucionar todos estos problemas, el uso de reactores de placa plana con fotocatalizador fijado ha sido recomendado para mayor escala [87].

En 2014, Schröder et al. [88] reportaron un reactor fotocatalítico para generación de hidrógeno de 1 [m²] (Imagen 2-16). En él, se utilizó una solución acuosa con trietanolamina como scavenger y mp-CN dopado con Pt como fotocatalizador. Esta solución fue circulada

continuamente entre el fotorreactor y un reservorio agitado para evitar la sedimentación mediante una bomba peristáltica. La superficie iluminada fue cerrada por una ventana de policarbonato de 8 [mm] de espesor.

En su experimentación, observaron que no fue posible mantener el catalizador dispersado todo el tiempo, ya que una gran parte de este sedimentó sin poder volver a ser dispersado por la bomba. Además, el material de la ventana absorbió parte del espectro ultravioleta del sol.

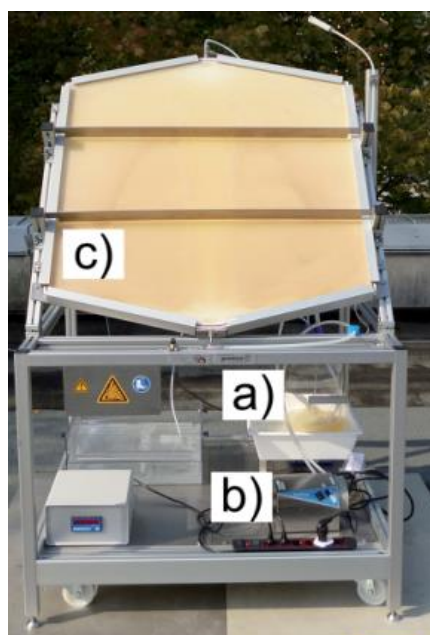


Imagen 2-16: a) Reservorio, b) bomba peristáltica, c) fotorreactor [88].

Obtuvieron una tasa de generación de hidrógeno de 80 [mL h⁻¹]. Un mes después, repitieron la experiencia obteniendo 40 [mL h⁻¹]. Pese a que lograron obtener hidrógeno a partir de luz solar, consideraron necesario realizar modificaciones a la configuración para alcanzar las tasas esperadas: entre 2.5 a 5 veces lo obtenido.

En 2015, el mismo equipo de trabajo reportó un reactor optimizado a gran escala, similar al anterior, con el que obtuvieron tasas de generación mucho más altas [79]. Esta vez, su área total de irradiación fue de 0,756 [m²], pero la gran diferencia fue el uso de fotocatalizador fijado, con tal de evitar la sedimentación. Lograron inmovilizar el mismo fotocatalizador

que en el fotorreactor anterior a través de drop coating, disponiéndolo en nueve placas de acero inoxidable sobre un cuerpo de teflón, con Nafion como aglutinante polimérico. Además, se cambió el material de la ventana por plexiglás, permitiendo transmisión de luz ultravioleta con longitudes de onda por sobre los 300 [nm].

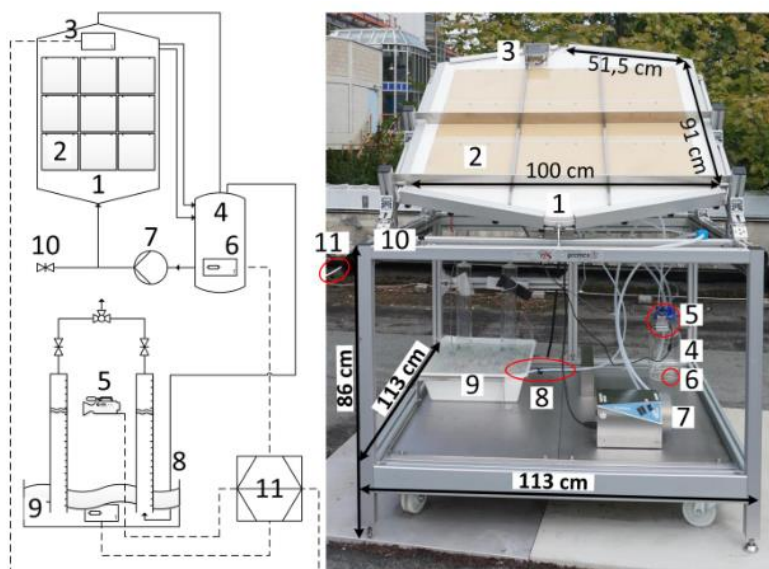


Imagen 2-17: Diagrama de flujo (izquierda) y fotografía de fotorreactor a gran escala con fotocatalizador fijado (derecha) [79].

El cuerpo de teflón contó con un grosor de 6 [mm], con cada una de las placas de acero inoxidable sobre él con medidas de 28 [cm] x 30 [cm] x 0,1 [cm], mientras que la ventana tuvo 8 [mm] de grosor, formando la cámara de reacción (2). Durante la generación fotocatalítica, se circuló con una bomba peristáltica (7) la solución acuosa de reacción de 10 [L], con un 10% de trietanolamina, entre un estanque (4) y la parte superior del reactor, ingresando por la parte inferior (1). Por otro lado, el gas generado se llevó por una línea de gas (8) hasta los cilindros graduados (9) para cuantificar el volumen obtenido a través de una cámara (5). Para determinar la irradiancia, se dispuso un sensor de luz (3) en la cima de la ventana, mientras que la temperatura se registró en un computador (11) con una termocupla (6). En (10) se conectó una válvula para purgar el sistema con argón previo a los experimentos.

En el Gráfico 2-4, se muestran los valores promedios de la tasa de generación de hidrógeno obtenida para cada intensidad de la luz en diferentes periodos de tiempo. Se observa que para una irradiancia típica de 600 [W/m²], se obtiene una tasa de cercana a los 150 [mL m⁻² h⁻¹], mayor a lo obtenido en el caso del reactor anterior. En un periodo de 30 días, obtuvieron un total de 18,2 [L] de hidrógeno. Además, con la tasa máxima alcanzada de 0,44 [L kWh⁻¹] calcularon una eficiencia STH del 0,12%. Por otro lado, no se observó generación de hidrógeno por debajo de los 200 [W/m²], posiblemente atribuido a menor temperatura y presión dentro del reactor, cayendo por debajo del límite de detección de hidrógeno en la configuración. El equipo de investigación notó que la producción de hidrógeno también ocurre con luz solar difusa.

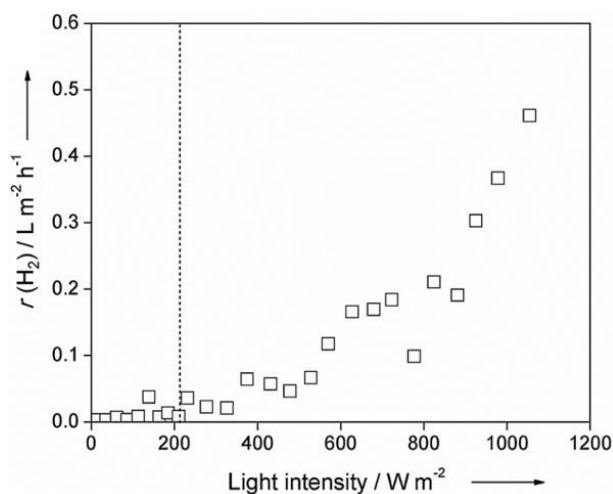


Gráfico 2-4: Tasa de generación de hidrógeno en función de la intensidad de luz promedio [79].

La dependencia no lineal registrada en la tasa de generación con respecto a la irradiancia, abre opciones para una mayor productividad con la aplicación de sistemas de colección solar alrededor del fotocatalizador. Sin embargo, el uso de agente de sacrificio implica que la disociación fotocatalítica completa de agua a mayor escala bajo irradiación solar no fue demostrada en esta oportunidad.

En 2018, el equipo de la Universidad de Tokio [73] llevó su prototipo de escala de laboratorio, previamente detallado, a un reactor de 1 x 1 [m], conceptualmente igual al de

Schröder. Con SrTiO_3 dopado con Al y RhCrOx como fotocatalizador, llevaron a cabo por primera vez disociación completa del agua a través de la luz del sol a mayor escala.

Nueve láminas de fotocatalizador fijado de 33 x 33 [cm] se dispusieron en el reactor, con una ventana de acrílico hidrofiliado. El panel contó con una inclinación de 10° , con tal de que los gases generados subieran por flotabilidad hasta la salida de gas del panel. La cantidad de hidrógeno generado fue estimada asumiendo una relación estequiométrica de 2:1 entre el hidrógeno y oxígeno en el gas.

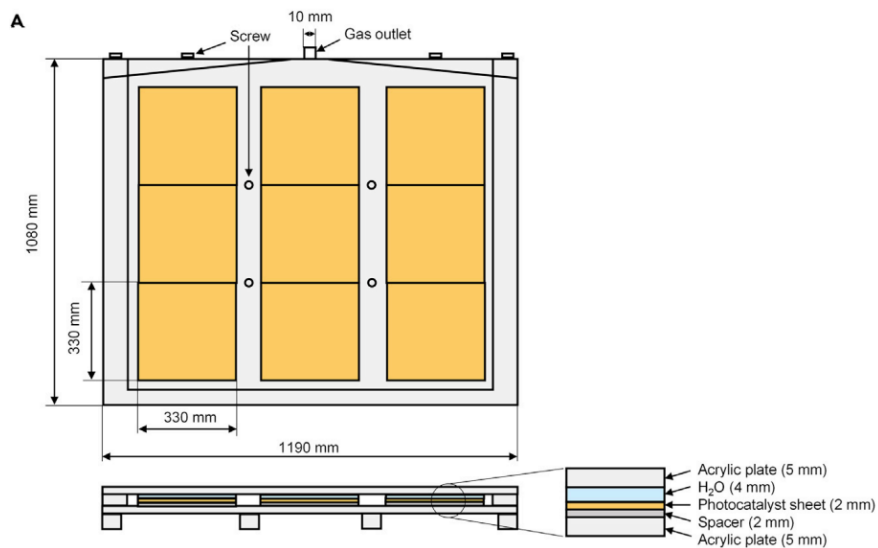


Imagen 2-18: Esquema del fotorreactor de Goto et al. [73].

Se describe también en su artículo el diseño conceptual de un módulo para separación de gases utilizando membranas cerámicas. Sin embargo, en el gas generado existe presencia de vapor de agua a presión de saturación, lo que disminuye el desempeño de las membranas, señalando que es necesario desarrollar e integrar sistemas para compresión del gas producto y remoción de agua para los reactores tipo panel.

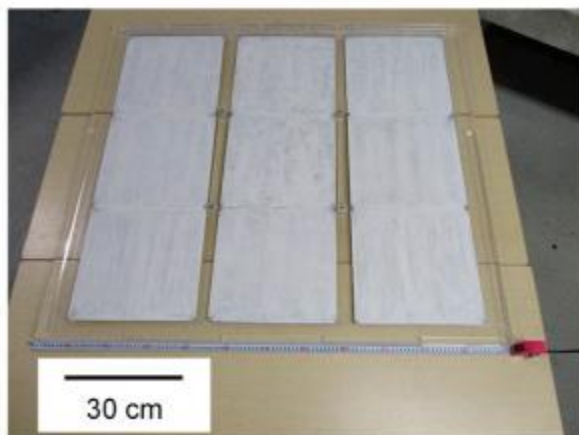


Imagen 2-19: Fotografía del fotorreactor de Goto et al. [73].

Con una intensidad de entre 650 – 750 [W/m²], se generaron 508 [mL] de hidrógeno en 30 minutos de prueba, equivalente a una eficiencia STH de 0,4; la más alta alcanzada para un reactor PWS en la escala del metro cuadrado. Sin embargo, la actividad fotocatalítica disminuyó al 60% luego de 6 horas de operación bajo las mismas condiciones de iluminación, probablemente debido a la disolución del contenido de Cr del co-catalizador RhCrOx.

2.6 Eficiencia de sistemas PWS

La eficiencia de conversión solar a hidrógeno STH corresponde a la relación entre la energía química contenida en el hidrógeno producido, y la energía solar incidente (Ecuación 9) [89]. Como se observó en los reactores referenciados, los valores promedios difícilmente superan el 1%, debido a la dificultad en controlar la estructura de los fotocatalizadores con tamaños de partícula muy pequeños. Es necesario mejorar el STH por sobre el 5% en sistemas fotocatalíticos para considerar una aplicación práctica de manera realista [90].

$$\%STH = \frac{\text{energía obtenida como } H_2}{\text{energía de luz solar incidente}} \quad (9)$$

Algunas investigaciones han cuestionado incluso la factibilidad de la industrialización del PWS, argumentando limitaciones intrínsecas como la imposibilidad de limitar la

recombinación de cargas [91]. Ng et al. (2021) analizaron nueve investigaciones recientes con experimentos bajo distintas condiciones (Tabla 2-1), teniendo todas ellas eficiencias STH lejanas al umbral del 10% necesario para industrialización, aun cuando fueron llevadas a cabo bajo condiciones de laboratorio ideales.

Tabla 2-1: Eficiencia STH de nueve estudios recientes de PWS [91].

Photocatalyst	Light source	Scavenger	STH %
CoO	AM1.5G solar simulator	-	0,6
Pt/TiO ₂	300 W Xe lamp	-	0,45
CDots/C ₃ N ₄	AM1.5G solar simulator	-	2,0
CuO-Ag/TiO ₂ core-shell	450 W Hg lamp	Methanol	0,031-0,464
Hexagonal CdS	300 W Xe lamp	Na ₂ S & Na ₂ SO ₃	0,5 – 3,32
CuO/TiO ₂	AM 1.5G	-	2,0
Al/SrTiO ₃	Sunlight	-	0,4
3D-g-C ₃ N ₄ nanosheet	300 W Xe lamp	-	0,06
Na ₂ Zr _x Ti _{6-x} O ₁₃	4400 uW cm ⁻² UV pen-ray lamp	-	2,83
CDots/NCN	AM 1.5G solar simulator	-	0,1
M/AgTaO ₃ (M = Ag or Cu)	4400 uW cm ⁻² UV pen-ray lamp	Na ₂ SO ₃	0,14 (bare)
			0,04 – 1,51 (Ag)
			0,68 – 4,19 (Cu)
Pt/Co-Pi/AgTa _{0,7} Nb _{0,3} O ₃	HAL-320 solar simulator	-	0,005 – 0,024
ATiO ₃ (A = Zn, Cd or Pb)	4400 uW cm ⁻² UV pen-ray lamp	-	0,08 – 0,48 (Zn)
			0,08 – 0,13 (Cd)
			0,14 – 0,41 (Pb)

La eficiencia general de los sistemas fotocatalíticos es controlada principalmente por las propiedades del fotocatalizador [92], pero la configuración del reactor también tiene un papel relevante. El desafío está en mediar estos factores para lograr una implementación práctica para producción de hidrógeno. Se requiere un entendimiento teórico del mecanismo de absorción de luz, separación de cargas y transporte, reacciones de superficie, interfaz semiconductor-líquido y dinámicas de reactor para lograr explicar los hallazgos experimentales y diseñar sistemas fotocatalíticos para uso práctico [93].

3. Diseño del sistema fotocatalítico

A partir de los antecedentes revisados, se tomaron consideraciones para realizar el diseño de un reactor fotocatalítico experimental de hidrógeno verde y de su sistema de iluminación, con tal de permitir su estudio en la Universidad Técnica Federico Santa María.

Para asegurar condiciones experimentales adecuadas, se optó por un reactor tipo batch, con tal de eliminar la interferencia de agentes externos y así controlar, monitorear y comprender de mejor manera las reacciones y el producto de ellas.

Bajo el mismo principio, se decidió por el uso de acero inoxidable SS316 para el cuerpo del reactor, permitiendo bloquear la entrada de luz exterior al sistema. Adicionalmente, permite evitar fugas por permeabilidad, contrario al caso de los polímeros. Comparado con otros metales, es poco susceptible a la fragilización por hidrógeno y no sufre de oxidación, tomando en cuenta además que se trabajará en presencia de una solución acuosa.

Su ventana, con iluminación superior, permite simular de mejor manera el ingreso de la luz solar, en comparación con otras configuraciones quizás más eficientes como la iluminación interna para un reactor anular.

Para la disposición del fotocatalizador, en primera instancia se contemplaron las opciones de fijación y bombeo, pensando en un futuro escalamiento. Sin embargo, la primera opción requiere de un complejo proceso para llevarla a cabo, lo que sale del marco de este trabajo. En el caso de la segunda opción, como se observó en [72] y [88], existió una cantidad importante de fotocatalizador que sedimentó, obteniendo mejores resultados con la agitación y fijación en los respectivos trabajos. Finalmente, se decantó por utilizar un agitador magnético para mantener el fotocatalizador en suspensión, ya que, pese a ser poco viable su escalamiento, la eficiencia obtenida por este método es muy similar a la obtenida con fijación [73], el método más factible para escalar.

En lo que respecta al tipo de disociación de agua buscada, se determinó que el enfoque a utilizar sería la disociación de agua parcial, utilizando un agente de sacrificio. Esto permite estudiar mejor el comportamiento de fotocatalizadores debido a su mayor facilidad para llevar a cabo la reacción. Además, al producirse sólo la semirreacción de reducción de hidrógeno, se evitan los problemas de separación de gases, al mismo tiempo en que se elimina el riesgo de combustión.

3.1 Geometría y dimensiones

Se escogió una geometría cilíndrica para el reactor por dos motivos principales. En primer lugar, su centro de simetría favorece la ausencia de vórtices producidos en los vértices de otras figuras geométricas, reduciendo el momento al que se somete el agitador magnético para girar dentro de la solución acuosa. Cuando la barra magnética del agitador es muy solicitada, es susceptible a saltar y desacomodarse. En segundo lugar, su naturaleza simétrica permite realizar modelados y simulaciones computacionales utilizando menos recursos, favoreciendo los tiempos de simulación.

Se decidió que, para los experimentos a realizar, se trabajaría con un máximo de 1 [L] de solución. Con tal de tener un punto de comparación con otras investigaciones, se consideró la profundidad de solución utilizada por Huang et al. [71] en su reactor Tipo I, a partir de la cual se estableció una altura para la cámara de reacción de 40 [mm], con una profundidad máxima de solución de trabajo de 33 [mm]. Esto deja un espacio de cabeza de 7 [mm] para acumular el hidrógeno generado en la parte superior, y evitar que la solución salpique la ventana producto de la agitación, lo que afectaría al paso de la luz. A partir de esto, para obtener el litro máximo de trabajo se estableció un diámetro interno de la cámara de reacción de 205 [mm].

Para las paredes del reactor, se consideró que contarán con un grosor adecuado para minimizar la transferencia de calor entre la cámara de reacción y el entorno, y así mantener una temperatura estable. Finalmente, este grosor estuvo dado por las características del perfil de acero inoxidable del que se pudo disponer, cuyo diámetro externo es de 250 [mm]. Así, con el diámetro interno estimado anteriormente, el grosor de pared quedó en 22.5

[mm]. Tomando en cuenta la baja conductividad térmica de $13,4 \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ del SS316 [94], se consideró que es suficiente para mantener hermética la cámara de reacción. Por otro lado, el espesor de la base se prefirió mantener lo más delgado posible para facilitar la transferencia de calor entre el fotorreactor y el agitador con placa calefactora sobre el que se montó, para aumentar la temperatura en caso de ser necesario, sin perder de vista que se mantenga mecánicamente estable, dejando 3 [mm] de espesor.

Debido a la agitación, puede existir acumulación de fotocatalizador en las cercanías de la pared de la cámara de reacción producto de la fuerza centrípeta. Con tal de lograr una distribución homogénea de fotocatalizador en el área iluminada, se contempló el uso de deflectores. De esta forma, se pueden generar vórtices que logren distribuir de mejor manera las partículas. Para su diseño, se prefirió que tuvieran una forma en punta de 45° para evitar el estancamiento de las partículas suspendidas en los deflectores, y para disminuir la fuerza de arrastre sobre la barra magnética [95]. A partir de la literatura, se habría obtenido un ancho recomendado para los deflectores de 17 [mm], al calcularse como $D/12$, donde D es el diámetro de la cámara de reacción [96]. Pese a esto, se creyó necesario un diámetro más pequeño, ya que el cálculo está pensado con el uso de un agitador mecánico, sin el riesgo de que la barra magnética se desacomode. Por lo tanto, el ancho se dejó en poco menos de la mitad del valor calculado: 8 [mm].

Se consideró dejar un espacio mínimamente invasivo para insertar medidores de manera vertical. Si bien la geometría simétrica se ve afectada por el espacio dejado, en simulaciones se pudo apreciar que, gracias a los vórtices generados por los deflectores, pocas partículas entran ahí y no afecta en demasía; es suficiente el recambio de líquido que se genera para tomar una medición adecuada. Luego, se contemplaron perforaciones desde la parte superior a partir de los diámetros de los medidores: un termómetro de 3,2 [mm], y un electrodo de pH Hanna FC 240B de 5 [mm]. Se dejó un alojamiento de o-ring para poder sellar las entradas de los medidores y mantener la hermeticidad.

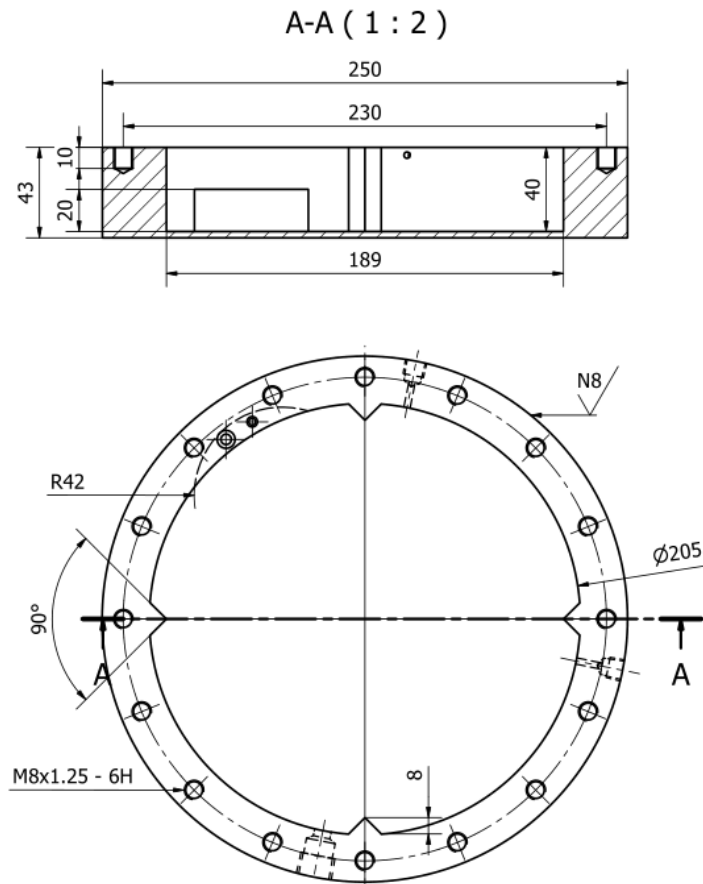


Imagen 3-1: Medidas generales del fotorreactor

3.2 Puertos de entrada y salida

El reactor se diseñó con tres puertos: dos puertos para entrada y salida de gas, ubicados en la parte superior de la pared de la cámara, y uno en la parte inferior de la pared para entrada y salida de la solución acuosa, ubicados en las posiciones 1, 2 y 3 de la Imagen 3-2, respectivamente.

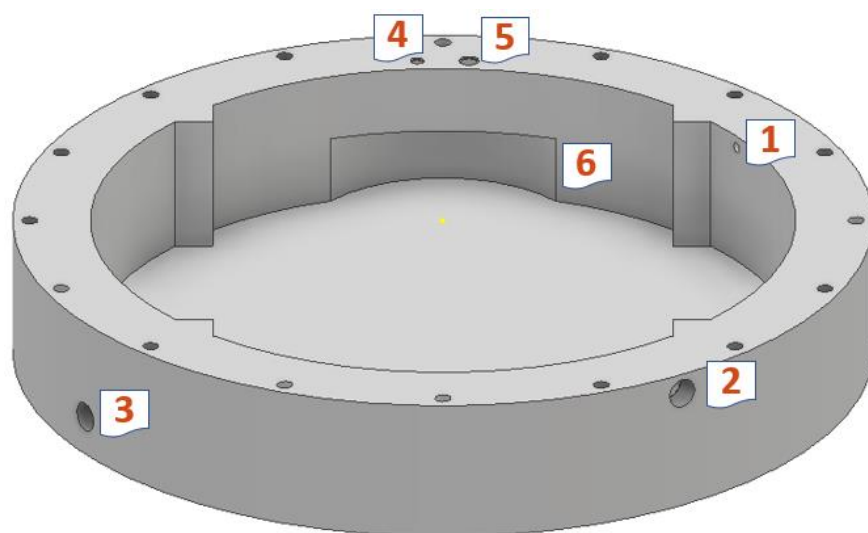


Imagen 3-2: Modelo del reactor fotocatalítico en software Autodesk Inventor. (1) Puerto 1, (2) puerto 2, (3) puerto 3, (4) termómetro, (5) medidor de pH, (6) espacio para medidores

El puerto 1 está pensado para el ingreso de una purga de N_2 para trabajar en condiciones inertes; se retira el aire de la cámara de reacción para evitar contaminación del producto y riesgo de explosión. También, estará conectado a una salida hacia un tubo Pitot, con tal de monitorear la presión dentro del fotorreactor y la generación de H_2 . El uso de una u otra conexión estará dada por la posición de una válvula de 3 vías. Considerando la alta flotabilidad del hidrógeno, el puerto se ubicó en la parte superior de la pared, justo por debajo de la ventana, con un orificio en la parte interior de 3 [mm], el cual cambia de sección para dar paso a una rosca NPT 1/8'' que llega hasta el exterior.

El puerto 2, como el puerto 1, tiene dos funciones a través de una válvula de 3 vías. La primera es dejar pasar el hidrógeno hasta una bolsa acumuladora de gas. La otra es una conexión a un detector de hidrógeno, para comprobar que efectivamente se esté generando. Este puerto tiene las mismas dimensiones y posicionamiento vertical que el primero.

El puerto 3 permite el paso de la solución acuosa, almacenada en un matraz agitado por separado, desde y hacia el fotorreactor a través de una bomba peristáltica. Posee un orificio en la parte inferior al interior de la pared de 8 mm, y rosca de 3/8'' NPT en el exterior.

Los detalles de diseño del cuerpo del fotorreactor y sus dimensiones se encuentran disponibles en el anexo C-1.

3.3 Ventana del fotorreactor

Para la ventana, se prefirió el uso de acrílico por varios factores. En primer lugar, es un material con mayor disponibilidad y más económico que otros materiales como el cuarzo. Sus buenas propiedades ópticas, de un 92% de transmisión de luz, lo han llevado a ser utilizado anteriormente en otros estudios, tanto en reactores de laboratorio como a mayor escala. Además, posee buena resistencia a golpes e impactos, lo que, desde un punto de vista práctico, otorga más seguridad a la hora de manipular, montar y desmontar la ventana.

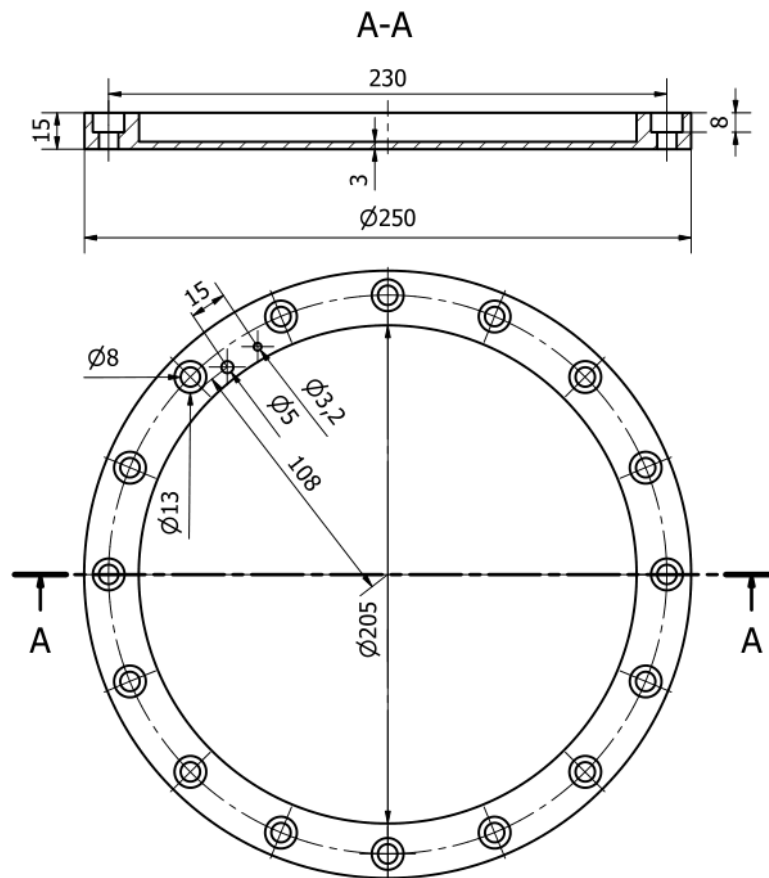


Imagen 3-3: Dimensiones de ventana para fotorreactor

Debido a su naturaleza mecanizable, se decidió utilizar la ventana también como tapa del fotorreactor. Como muestra la Imagen 3-3, se dejó una sección central para la ventana con un ancho de 3 [mm], para lograr buen paso de la luz, mientras que para montar la tapa se dejó una sección anular con un ancho de 15 [mm], con tal de lograr mayor resistencia a la fijación. En la sección anular se perforaron agujeros para permitir el paso de pernos hasta el reactor. Con este diseño, el esfuerzo de compresión que ejercen los pernos sobre la tapa no permitiría el uso de materiales como cuarzo o Pyrex por su fragilidad.

3.4 Empaquetadura

Para evitar fugas entre el reactor y la tapa, es importante utilizar un material resistente a la permeabilidad del hidrógeno. Para esto, muchos proveedores poseen tablas de compatibilidad química de materiales, entre los cuales se decidió por una empaquetadura de nitrilo por su disponibilidad. Para el correcto fijado de sellos no metálicos, el fotorreactor requiere un acabado superficial Ra de 3.2 [μm] (N8) para su cara superior [97][98].

Lograr uniformidad en la presión de la empaquetadura es importante para evitar su arqueo. La ecuación (10) presenta una regla aproximada para el espaciamiento de los pernos alrededor del círculo de pernos. Esta considera una distancia menor a 6 veces el diámetro nominal entre pernos contiguos, y un mínimo de 3 veces esta distancia para dejar espacio para que entre la llave. Db es el diámetro del círculo de pernos, N es el número de pernos y d su diámetro nominal [99].

$$3 \leq \frac{\pi Db}{Nd} \leq 6 \quad (10)$$

Debido a las limitaciones de espacio, se consideró un diámetro nominal de pernos de 8 [mm], y un diámetro para el círculo de pernos de 230 [mm]. A partir de esto, para cumplir las condiciones, se obtiene que la cantidad de pernos debe ser menor a 30 y mayor a 15. Por lo tanto, se determinó utilizar un círculo de 16 pernos. El tipo de pernos seleccionado fue Parker M08-1.25x16 [mm] de acero inoxidable, ya que su cabeza tipo Allen facilita su montaje y desmontaje en espacios reducidos.

3.5 Agitador magnético

Se dispuso un agitador magnético SH-3 con capacidad de agitación máxima de 3 [L], velocidad de agitación de hasta 1.600 [rpm], y una base de apoyo de 11 x 11 [cm]. Además, cuenta con una placa calefactora capaz de llegar hasta los 350 [°C]. Para su uso, se contó con una barra magnética de 73,75 [mm] de largo. Debido al ancho de la cámara de reacción, de 205 [mm], se decidió diseñar un soporte para la barra, con tal de aumentar el área de líquido arrastrado y la turbulencia.

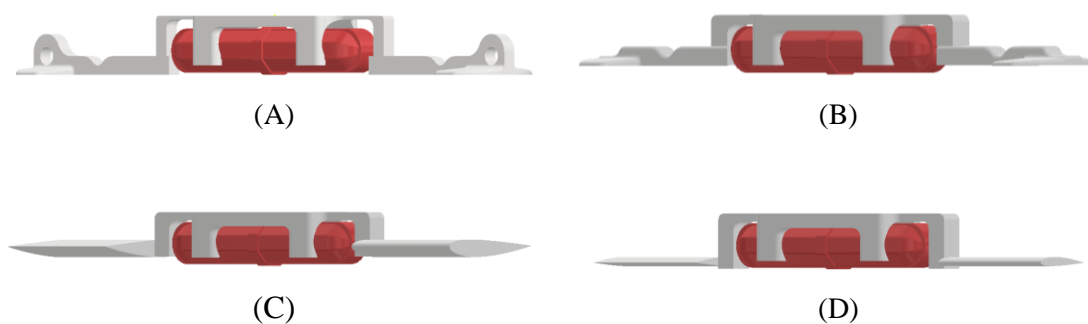
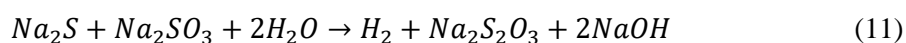


Imagen 3-4: Diseños realizados para soporte de barra magnética.

Los modelos mostrados en la Imagen 3-4 fueron diseñados, impresos en una impresora 3D y probados en el fotorreactor una vez instalado.

3.6 Solución acuosa

Una vez montado el sistema, se considera conveniente que se utilice una solución acuosa con un agente de sacrificio no orgánico, con tal de que todo el hidrógeno generado provenga de la semirreacción de reducción de protones a través del electrón fotogenerado. Una mezcla de Na_2S y Na_2SO_3 ha sido ampliamente investigada como donador de electrones para generación de hidrógeno fotocatalítico. [100] Debido a esto, hay cierta claridad en la influencia de sus parámetros operacionales, lo que hace adecuado para su uso. La ecuación (11) corresponde a la reacción general para la generación de hidrógeno fotocatalítico en presencia de esta solución acuosa [101].



El Cu_2O ha sido reconocido como uno de los semiconductores más prometedores por su favorable ancho de banda prohibida de aproximadamente 2,1 [eV], y por su bajo costo de producción [102]. Su banda de conducción, con una energía de -1,4 [eV] vs NHE, logra realizar la reducción de protones sin problemas, pero por la misma razón, posee escaso sobrepotencial para la oxidación del agua. Además, como es común para los fotocatalizadores activos con luz visible, posee problemas de fotocorrosión [103]. Pese a esto, en este caso la fotocorrosión no representa un problema, ya que los electrones del scavenger son rápidamente oxidados por los huecos, y no se requiere de la oxidación del agua por el fotocatalizador. De esta forma, el uso del Cu_2O permite aprovechar un mayor espectro de luz visible que otras opciones, manteniendo una buena performance en la reducción de protones. Cabe mencionar que no se consideró el uso de co-catalizador debido al alto costo que esto conlleva.

4. Sistema de iluminación

Para el sistema de iluminación, se decidió utilizar lámparas de alta intensidad de descarga de xenón (Xenón HID) de 35 [W] y 6000 [K], generalmente utilizadas para autos, debido a su disponibilidad, bajo precio y buenos resultados obtenidos en otras investigaciones [84][85][86].

Para poder comparar los resultados obtenidos en los experimentos, es de vital importancia caracterizar completamente la luz incidente sobre las partículas de fotocatalizador. Por lo tanto, se requirió determinar el espectro de luz y la irradiancia sobre la cámara de reacción. También, se requirió diseñar una pantalla que logre concentrar los rayos de luz en la cámara de reacción. Por otro lado, se verificó la potencia real consumida, para diseñar un sistema eléctrico seguro.

4.1.1 Funcionamiento lámparas Xenón HID

Se buscó encender una lámpara con diferentes fuentes de poder, pero su comportamiento no fue el esperado, ya que no logró estabilizarse y se apagó dentro de los primeros segundos. Esto se debió a que las fuentes usadas poseían selector de corriente, mientras que la lámpara requiere de un suministro eléctrico variable. Esto podría solucionarse con una fuente de poder que otorgue la corriente solicitada por las lámparas. En este caso, se conectó a una batería de auto, y al cabo de unos segundos la lámpara ya estabilizó su intensidad; la batería es capaz de otorgar la corriente que la lámpara necesita en cada momento.

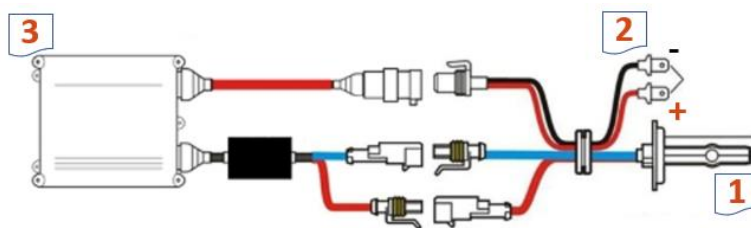


Imagen 4-1: Esquema de lámpara de xenón HID. (1) Bulbo, (2) conectores eléctricos positivo y negativo (3) balasto.

Se midió la corriente consumida en el tiempo por cuatro lámparas con un multímetro Protek 506 (Gráfico 4-1). Se observó que el consumo inicial de cada una rodea los 5 [A], disminuyendo rápidamente. A los 5 segundos la curva se comienza a estabilizar alrededor de los 3,5 [A].

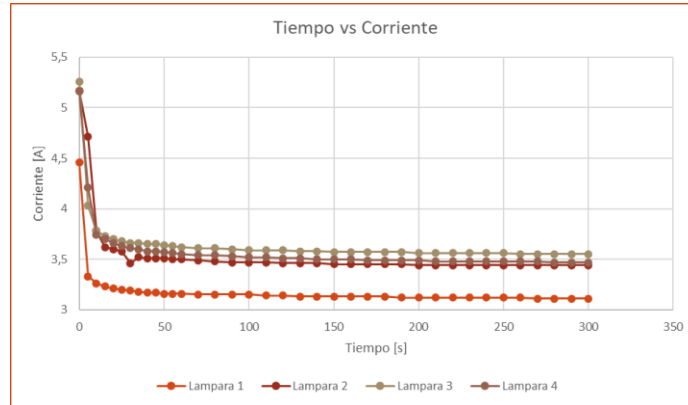


Gráfico 4-1: Consumo de corriente en el tiempo de cuatro lámparas de xenón HID.

Para obtener una mayor potencia de iluminación, y un espectro experimental más amplio, se decidió utilizar un máximo de 3 lámparas simultáneamente, lo que consumiría alrededor de 10,5 [A] luego de estabilizarse. Para encender las lámparas, se requiere una fuente de poder de 12 [V] capaz de suministrar corriente variable, o bien una batería de 12 [V], como las de auto. A partir de los 10,5 [A] requeridos para utilizar las 3 lámparas, se adquirieron cables adecuados AWG 10.

4.1.2 Arreglo eléctrico

Se dispuso una fuente de poder Michtech ATX520W que, trabajando a 12 [V], es capaz de suministrar una corriente máxima de 18 [A], superior a los 10,5 [A] estimados que se requieren para las 3 lámparas. En la Imagen 4-2 se puede observar un esquema del arreglo eléctrico realizado. La fuente de poder (6) se conectó a una toma de corriente (4) a través de una regleta (5) para suministrar energía (Conexión 1). Por otro lado, los terminales positivo y negativo de las lámparas fueron conectados a través de una regleta (1) a cables trifásicos. Con tal de variar la cantidad de luces encendidas en simultaneo, se conectaron a un interruptor (2), y luego a la toma de corriente a través de unos enchufes (3). Además, como

alternativa a la fuente de poder, se contó con una batería de auto (7) que fue conectada permanentemente a un cargador (8) para evitar su consumo mientras fuera utilizada (Conexión 2).

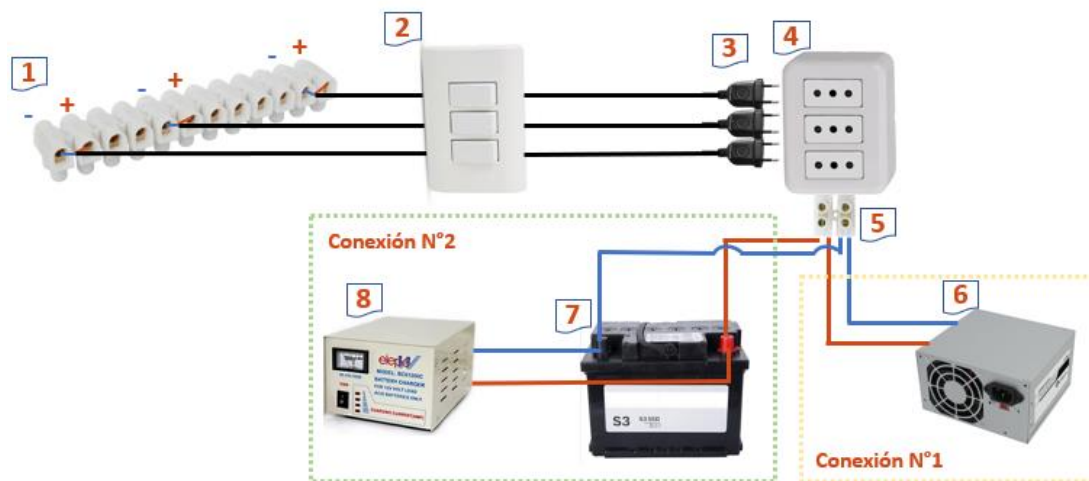


Imagen 4-2: Arreglo eléctrico para conexiones 1 y 2. (1) Regleta para conectar lámparas, (2) interruptor, (3) enchufes, (4) toma de corriente, (5) regleta conexión fuente de poder-toma de corriente, (6) fuente de poder, (7) batería, (8) cargador de batería.

4.1.3 Determinación del espectro de luz

Para determinar el espectro de luz de las lámparas, se realizó un experimento en el laboratorio de física moderna de la UTFSM. Para este, se contó con un espectrómetro Vernier Emissions y una interfaz recolectora de datos Vernier Labquest 2. El laboratorio cuenta con protección en las ventanas para evitar la entrada de luz externa, y se encuentra bien aislado de esta.

Se montó la lámpara en un soporte y se realizó la conexión a la batería de auto. Se encendió una lámpara, y se apagó el resto de las luces del laboratorio. En ausencia de luces externas, se acercó la sonda del espectrómetro a la luz para obtener el gráfico de intensidad relativa de sus longitudes de onda (Gráfico 4-2). Cabe destacar que el ángulo de incidencia de la luz sobre la sonda afectaba la intensidad, pero no la distribución de las longitudes de onda.

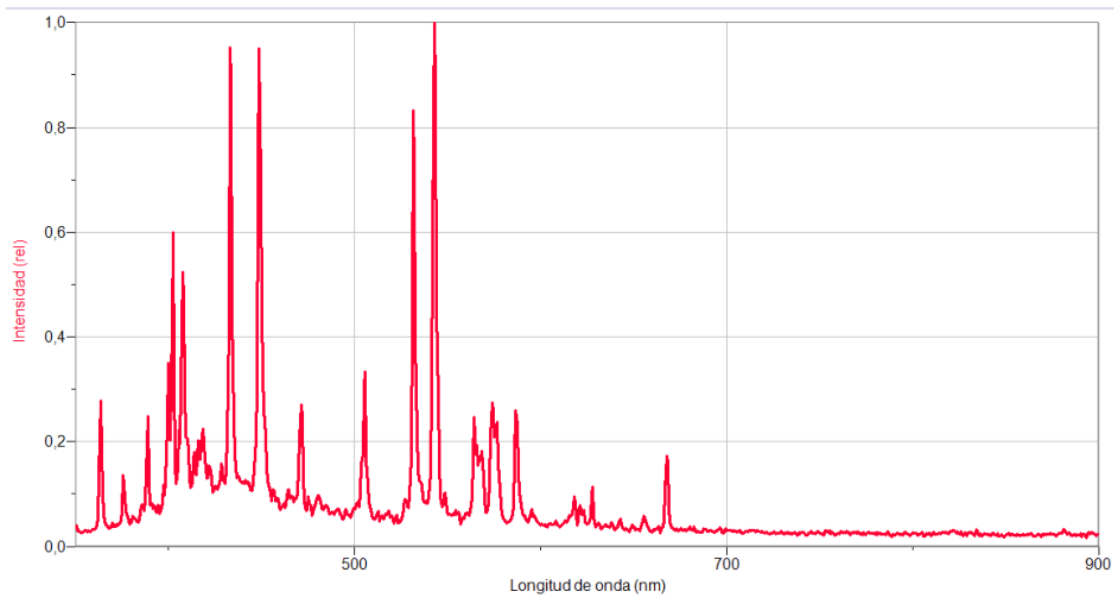


Gráfico 4-2: Espectro de luz de lámpara de Xenón HID de 35 [W] y 6000 [K]. Obtenido en laboratorio de física moderna UTFSM CC.

En el gráfico se pueden apreciar 4 picos de intensidad, correspondientes a 432, 448, 531 y 542 [nm]. Se observa que existe un alto nivel de ultravioleta, por lo que se debe tener cuidado de no mirar de manera directa la luz por seguridad. Con respecto al espectro solar, no se aprecia similitud, pero sí se observa que hay una buena presencia de longitudes de onda del espectro de luz visible (entre 400 – 750 [nm]).

4.1.4 Diseño de pantalla

Para determinar una geometría de pantalla que logre concentrar los rayos de luz en el área a iluminar, se realizaron simulaciones con el software libre Ray Optics Simulation. En este, se utilizaron 2 fuentes de luz, probando distintas geometrías para ver cual tenía mejores resultados, entre las que se incluyeron parábolas, semicírculos y conos, cambiando características como el largo, ancho, inclinación, entre otros. En la Imagen 4-3 se pueden observar algunas de las simulaciones realizadas. Cabe mencionar que el área de la ventana del reactor está representada entre las posiciones 0 y 200 [mm] del eje horizontal.

Para la selección del modelo a utilizar, se consideró la geometría con menor cantidad de rayos que cayeran fuera del área de la ventana, evitando una altura excesiva. Así, se eligió

la geometría (E), que se procedió a modelar con orificios para el ingreso de las lámparas, y un agujero central para su acople a un soporte (Imagen 4-4). Su fabricación se contempló de acero inoxidable brillante para maximizar la reflexión de los rayos de luz.

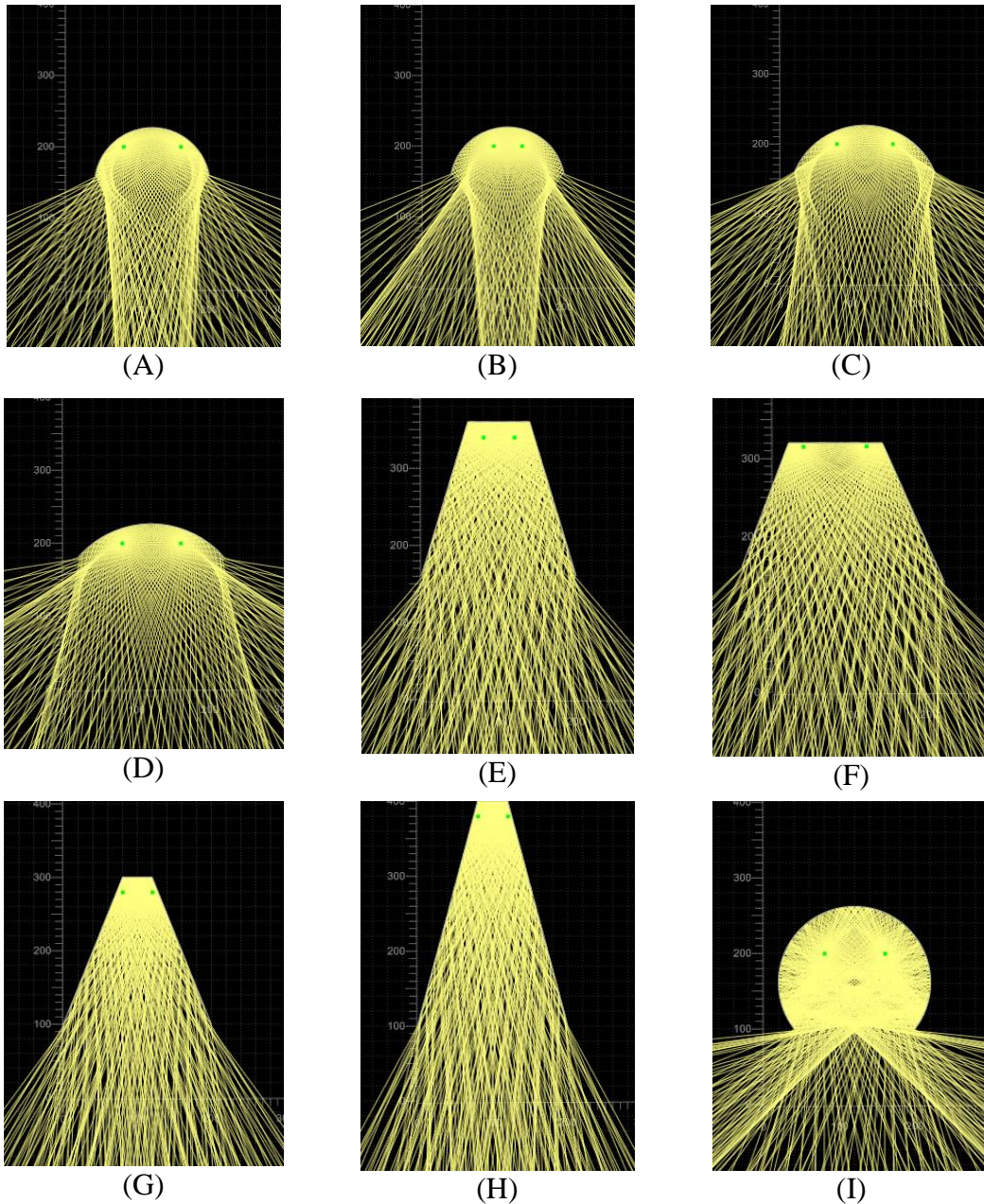


Imagen 4-3: Simulación de algunas geometrías para pantalla de iluminación con software Ray Optics Simulation

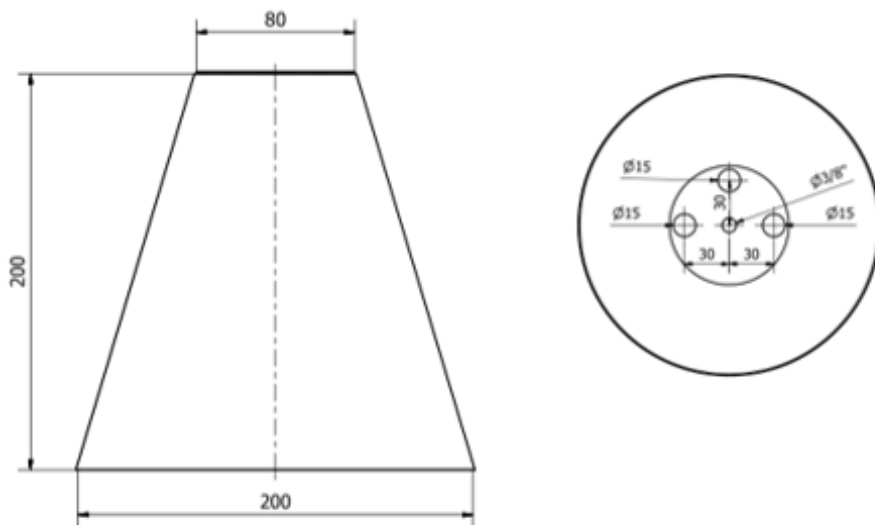


Imagen 4-4: Dimensiones de pantalla de iluminación.

4.1.5 Soporte de iluminación

Para mantener las lámparas y la pantalla suspendidas sobre el fotorreactor, se diseñó un pedestal con altura ajustable. Su diseño estuvo pensado para variar la altura entre la base de la pantalla de iluminación y la ventana del fotorreactor entre 13 [cm], para evitar sobrecalentamiento, y 20 [cm], con tal de variar la intensidad de la luz incidente.

El pedestal cuenta con una base circular donde va apoyado el fotorreactor sobre el agitador magnético. Desde esta base sale un tubo vertical de 60 [cm] de largo. Por otro lado, un brazo con un orificio de 3/8", para la sujeción de la pantalla, se encuentra soldado a un pequeño tubo de 30 [mm] de alto que se monta concéntrico sobre el tubo vertical con cierta holgura. Para fijarlos, se realiza bajo presión apretando un tornillo que pasa por un orificio de 5 [mm] ubicado en la parte trasera del tubo pequeño.

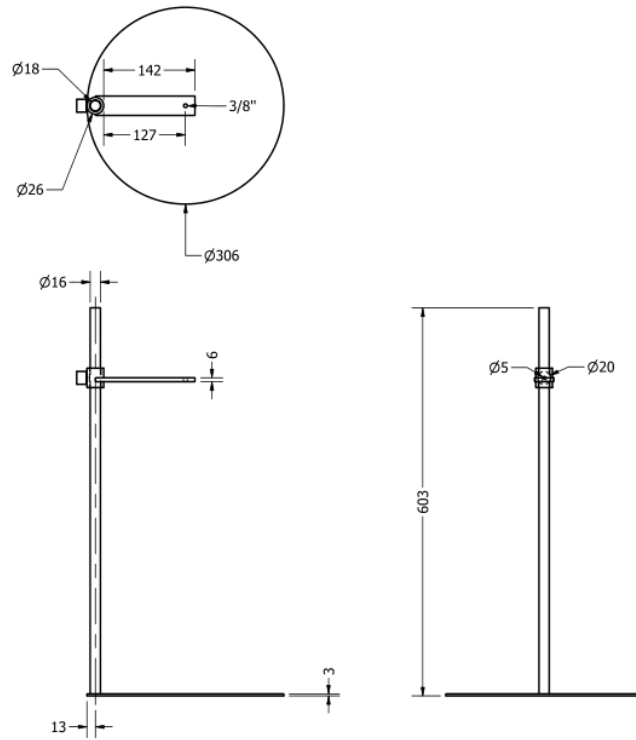


Imagen 4-5: Dimensiones de pedestal para iluminación

Para verificar que la estructura no vuelque, se realiza un diagrama de cuerpo libre, donde P es el peso de la pantalla, B el peso de la base, R el peso del reactor, T el peso del tubo principal y N la fuerza normal (Imagen 4-6). El resto de las fuerzas, como el peso del brazo o las lámparas, no se consideran para el análisis por su menor influencia y por simplicidad. La condición de no volcamiento es que la posición de la fuerza normal se encuentre dentro del pedestal. Para calcular la posición de la fuerza normal, se realizan un equilibrio de fuerzas verticales y un equilibrio de momentos con respecto a B. Los volúmenes fueron obtenidos a partir del software de modelación Autodesk Inventor, y la densidad para cada uno de los elementos corresponde a la del acero inoxidable; alrededor de los $8 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$.

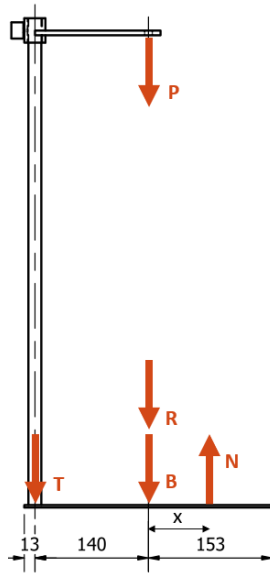


Imagen 4-6: Diagrama de cuerpo libre de fuerzas externas que actúan sobre el pedestal.

$$\sum F_y = 0$$

$$-T - B - P - R + N = 0$$

$$-8 [g \text{ cm}^{-3}] \cdot (120,63 + 220,62 + 93,02 + 735,8) [\text{cm}^3] + N = 0$$

$$N = 965,09 + 1764,99 + 744,16 + 5886,54 [gf]$$

$$N = 9,36 [kgf]$$

$$\sum M_B = 0$$

$$T \cdot 140 + N \cdot x = 0$$

$$965,09 \cdot 140 + 9360 \cdot x = 0$$

$$x = -14,43 [mm]$$

Para esta condición de carga, la fuerza normal se ubica 14,43 [mm] a la izquierda de B, lejos de los 153 [mm] hasta el límite de la base, por lo que no existe riesgo de volcamiento.

5. Implementación y resultados de la puesta en marcha del sistema fotocatalítico

5.1 Fabricación

5.1.1 Fotorreactor

El fotorreactor fue fabricado a partir de un perfil de acero inoxidable SS316 de 250 [mm] de diámetro exterior y 205 [mm] de diámetro interior. Para la base, se soldó una plancha de acero inoxidable de 2.5 [mm] en una de las caras. Los planos de construcción se encuentran en el Anexo C-4.

En general, la construcción cumple con las dimensiones de diseño, pese a algunas diferencias menores como la altura exacta y el diámetro interno de los puertos. Sin embargo, una gran diferencia con el diseño radica en el diámetro de la rosca hembra para los pernos, que se realizó de 3/16'' en vez de los 8 [mm], al igual que en el caso de la ventana. Se debe verificar que esto no afecte a la uniformidad de la empaquetadura que, en caso de producir fugas, se podría de modificar de manera relativamente sencilla ampliando el diámetro de los orificios.

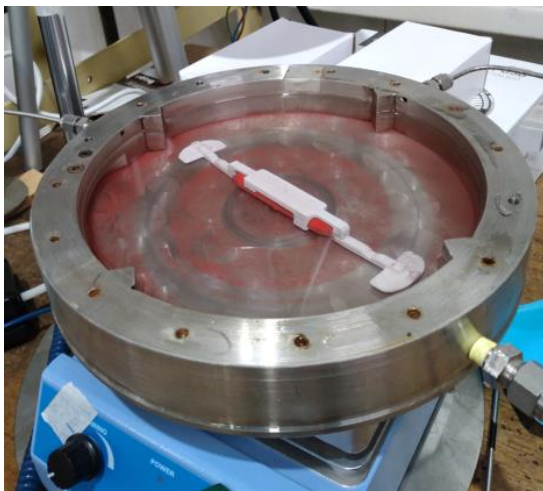


Imagen 5-1: Fotorreactor con agitador magnético (izquierda), ventana (derecha).

5.1.2 Pantalla y soporte de iluminación

La pantalla se fabricó a partir una plancha de acero inoxidable brillante, con la cara superior emballetada. Luego, se le realizaron perforaciones para el ingreso de las lámparas y para la fijación al soporte en el taller del laboratorio de energías renovables UTFSM. Por otro lado, el pedestal se fabricó en su totalidad de acero inoxidable, a excepción del brazo de acero galvanizado.

Se graduó el tubo del pedestal para determinar la altura de la pantalla por sobre el fotorreactor. Además, se le hicieron marcas para poder centrar correctamente el fotorreactor y el agitador magnético por debajo de la pantalla.

Como muestra la Imagen 5-2, se colocaron las lámparas (1) sobre la pantalla (2), y se apretó una tuerca para fijarla al brazo del pedestal (3). Las lámparas quedan estabilizadas por la presión entre el brazo y la pantalla sobre su base. Los cortos cables de las lámparas fueron amarrados mediante un pasacables a un atril para darles estabilidad.

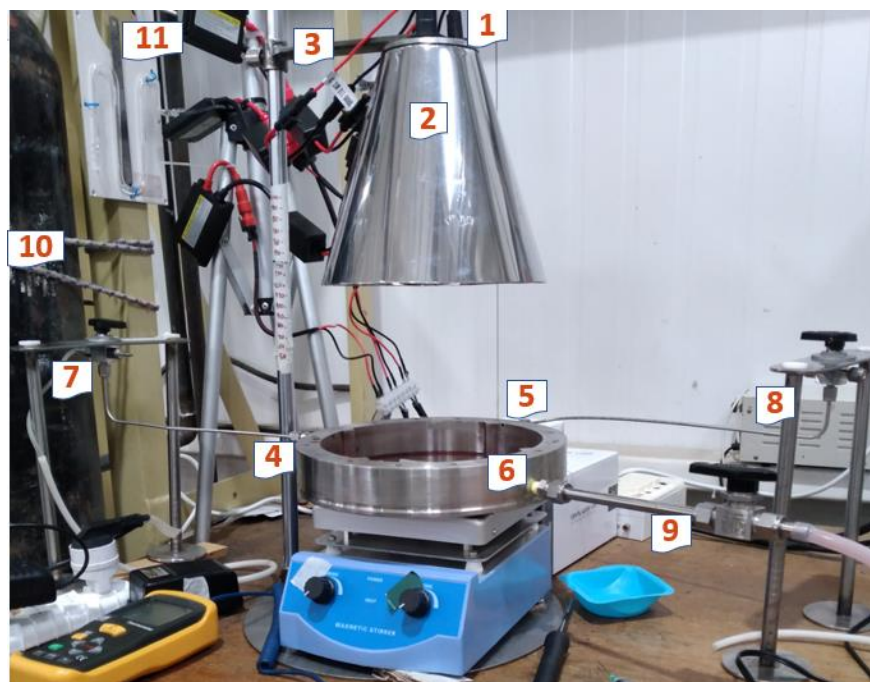


Imagen 5-2: Montaje del sistema fotocatalítico.

5.1.3 Conexiones

En la Imagen 5-2 se pueden observar los elementos usados en la conexión. Se utilizaron conectores machos NPT 1/8''- 1/8'' OD para los puertos 1 y 2 (4 y 5), y un conector NPT 1/8''- 3/8'' OD para el puerto 3 (6). Los puertos 1 y 2 se conectaron a válvulas de 3 vías de 1/8'' (7 y 8), mientras que el puerto 3 se conectó a una válvula de 2 vías de 3/8'' (9). Todos los elementos fueron adquiridos en Swagelok y son de acero inoxidable para evitar fugas y oxidación.

Se fabricaron soportes para apoyar las válvulas de 3 vías, ya que se generaba gran deflexión en los tubos de 1/8'' por el esfuerzo de flexión que produce el peso de las válvulas sobre estos. Por otro lado, en la imagen también se puede observar el estanque para purga de N₂ (10) y el tubo de Pitot (11), a ser conectados mediante mangueras a la válvula.

5.2 Pruebas realizadas

5.2.1 Sistema eléctrico

Se montó el sistema eléctrico, y se realizaron pruebas para verificar el funcionamiento y la seguridad de la conexión eléctrica.

En primer lugar, se hicieron funcionar las lámparas con la fuente de poder Michtech considerada para la Conexión N°1 (Imagen 4-2). La fuente, originalmente para uso computacional, fue modificada con tal de utilizar los cables adquiridos de manera directa. Se notó, luego de hacer algunas pruebas de encendido, que en ocasiones las lámparas encendían sin problemas, pero en la mayoría de los intentos la fuente de poder detuvo su funcionamiento, y difícilmente se pudo poner en marcha nuevamente. Este comportamiento aparentemente aleatorio pudo haberse debido a alguna conexión a tierra, o a problemas en su modificación. Debido a esto, se prefirió el uso de la Conexión N°2 (Imagen 5-3), ya que anteriormente se había observado un comportamiento más favorable con la batería de auto.

Una vez hecha la conexión con la batería y el cargador, se encendieron las 3 lámparas. Se monitoreó la temperatura de los cables y componentes del sistema eléctrico a partir del

tacto para verificar que no alcanzaran temperaturas riesgosas, no notando fluctuaciones en las 6 horas en que se mantuvieron encendidas. Además, se confirmó que la batería conectada al cargador de 10 [A] logra suministrar electricidad constante por el tiempo total considerado para los experimentos.



Imagen 5-3: Disposición del sistema eléctrico. (1) Cargador de batería, (2) conexión batería-toma de corriente, (3) batería de auto, (4) conexión lámpara-cable trifásico.

5.2.2 Irradiancia

Dado que la distribución de la luz no es homogénea sobre el fotorreactor, la irradiancia sobre este varía en toda su área. Por ende, para lograr caracterizar completamente la luz, se requiere medir cómo cambia la irradiancia a lo largo y ancho de la cámara de reacción. Para esto, se utilizó una cuadrícula sobre la ventana para dividirla en zonas cuadradas de 2 x 2 [cm], generando 88 zonas. Se montó la cuadrícula sobre la ventana, y se midió en cada zona la irradiancia con un piranómetro SP Lite 2 y un multímetro Microlab MCL 4547. Para abarcar un espectro experimental más amplio, se utilizaron tres casos de iluminación diferentes: el caso 1, con pantalla a 130 [mm] de la ventana y 3 lámparas encendidas, el

caso 2, con pantalla a 130 [mm] de la ventana y 2 lámparas encendidas, y el caso 3, con pantalla a una altura máxima de 200 [mm] de la ventana y 1 lámpara encendida.



Imagen 5-4: Medición de irradiancia con piranómetro conectado a multímetro sobre ventana de fotorreactor.

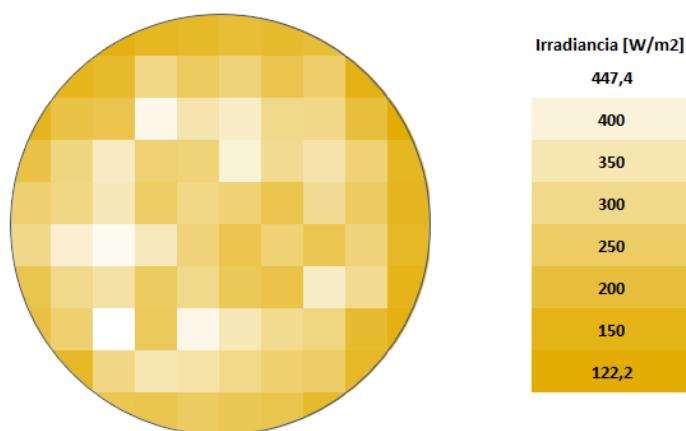


Imagen 5-5: Irradiancia sobre la ventana en el caso 1.

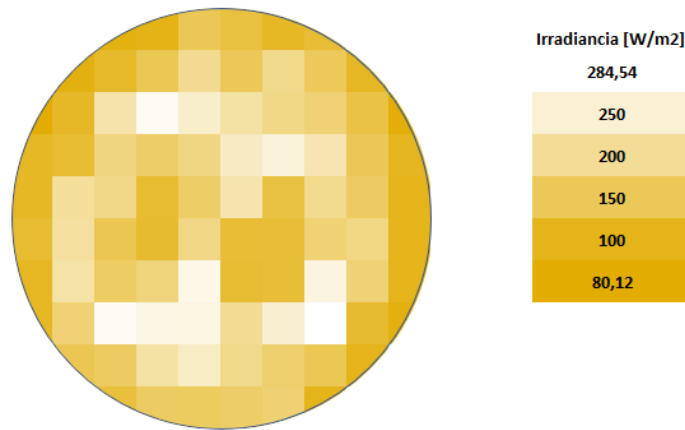


Imagen 5-6: Irradiancia sobre la ventana en el caso 2.

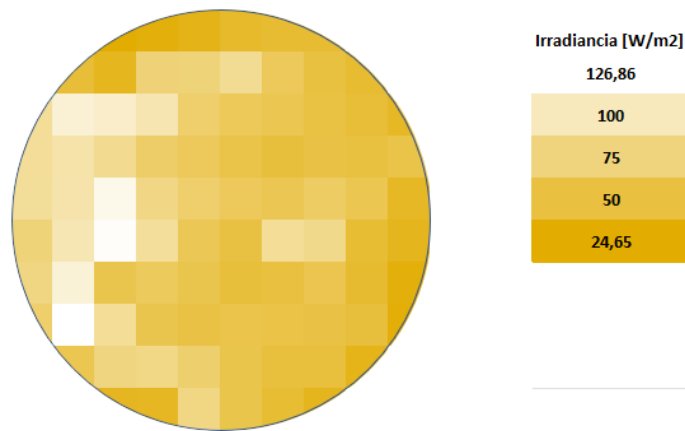


Imagen 5-7: Irradiancia sobre la ventana en el caso 3.

Con estos resultados, se hizo una ponderación para la irradiancia incidente con respecto al área de cada zona, obteniendo para los casos 1, 2 y 3 un ponderado de 267,5 [W m⁻²], 167,4 [W m⁻²], y 63,7 [W m⁻²], respectivamente.

5.2.3 Hermeticidad

Para verificar que no se generaran fugas de hidrógeno hacia el exterior, se utilizó un electrolizador para hacer ingresar hidrógeno al reactor por el puerto 1. Dado que la cantidad de H₂ generada por el electrolizador supera ampliamente la cantidad esperada de hidrógeno

a obtener mediante los experimentos fotocatalíticos, superar esta prueba con éxito se puede considerar suficiente para determinar la hermeticidad del fotorreactor.

Se utilizó una solución de agua con jabón para generar burbujas, la que fue dispuesta en todas las conexiones y acoples susceptibles a fugas. En caso de existir alguna, las burbujas de la zona afectada crecen y revientan, siendo de fácil detección.

Afortunadamente, pese al menor diámetro nominal de pernos existente con respecto al diseño, no se registró ninguna fuga, pasando el hidrógeno hasta el final del sistema sin problemas.

5.2.4 Calentamiento

Para verificar la necesidad de un sistema de enfriamiento, se encendió el sistema con 2 lámparas mientras se monitoreó la temperatura de la solución, la temperatura sobre la ventana y la temperatura ambiente cada 10 minutos, mientras la solución era agitada suavemente por el agitador sin soporte.

Se observó inmediatamente que las lámparas calentaban el exterior de la pantalla, alcanzando altas temperaturas, por lo que cualquier movimiento descuidado podría significar algún tipo de quemadura. Además, la temperatura de la ventana comenzó a subir poco a poco hasta los 40 [°C], implicando que la transferencia de calor desde la ventana hacia el fotorreactor sería solo cosa de tiempo.

Con tal de desplazar la masa de aire tibio entre la pantalla y el fotorreactor, se dispusieron dos ventiladores, los que mueven el aire en dirección paralela a la ventana. El efecto fue inmediato, ya que la temperatura de la ventana disminuyó hasta los 22 [°C], y la pantalla comenzó a bajar su temperatura a tal punto en que se podía tocar sin peligro.

En un segundo experimento, ya con los dos ventiladores encendidos, se encendieron las tres lámparas, y se monitoreó la temperatura de la solución y la temperatura ambiente durante 4,5 horas, tomando mediciones cada 10 minutos. Se observó que, habiéndose mantenido la temperatura ambiente alrededor de los 17,5 [°C] durante todo el experimento, la

temperatura de la solución aumentó progresivamente a medida que pasaron las horas, para finalmente estabilizarse en 25,2 [°C] luego de 3 horas de iniciado. Se infiere que, para estas condiciones ambientales, se puede encender el calefactor para alcanzar la temperatura de estabilización de manera más rápida, con tal de mantener una temperatura constante de experimentación.

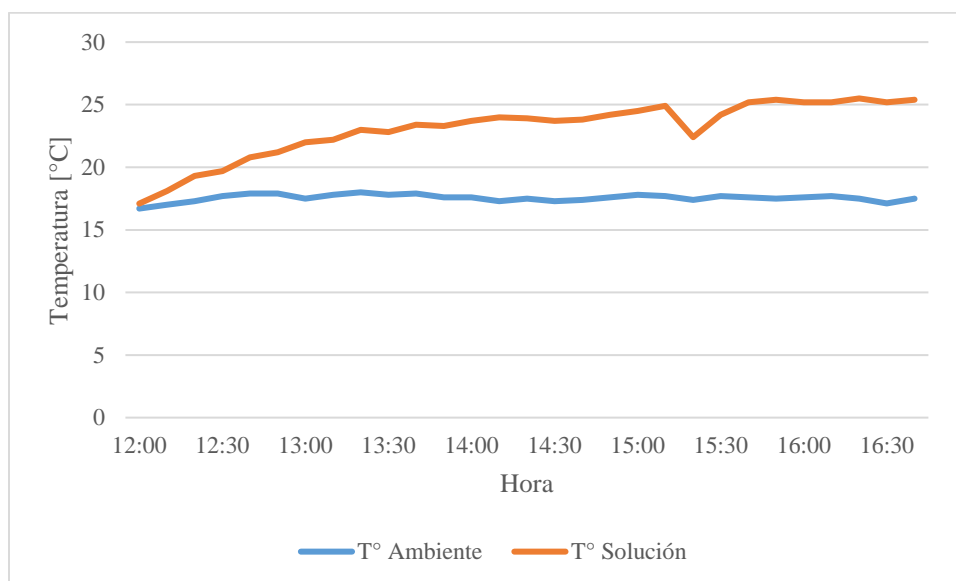


Gráfico 5-1: Temperatura del ambiente y de la solución a lo largo del día.

5.2.5 Agitación

En primera instancia, se montó la barra magnética dentro del fotorreactor sin ninguno de los soportes fabricados, con una concentración de fotocatalizador de 1 [g L⁻¹]. Al agitar la solución, se notó que el fotocatalizador no lograba mantenerse en suspensión, precipitando en la base.

Para aumentar la turbulencia de agitación, la barra magnética se montó en el soporte A, de 183 [mm] de largo (Imagen 3-4). Este modelo causó demasiada turbulencia debido a su concentración de masa en sus extremos, levantando agua que entró en los puertos de gas y salpicó la ventana con la solución. Adicionalmente, no pudo mantenerse en rotación por

más de 20 segundos debido a que ciertas fluctuaciones en su movimiento, producto de los vórtices, lo hacían golpear con los deflectores, descolocándolo definitivamente.

El modelo B, de 170 [mm] de largo, con menor masa en los extremos, logró mantenerse en rotación por algo más de tiempo, con una turbulencia más controlada. Se observó que las partículas de fotocatalizador precipitaban en los extremos del reactor, y difícilmente se superaron los 5 minutos de operación hasta que la barra magnética se desacomodó; la fuerza magnética de la barra no logró vencer la fuerza de arrastre provocada por los vórtices.

Se probó el soporte D con un perfil aerodinámico NACA, con tal de que la fuerza de sustentación en dirección inferior evite que la barra magnética se levante, disminuyendo la distancia entre la barra magnética y el imán rotatorio, maximizando la fuerza magnética. Se probaron dos concentraciones diferentes: 1 [g L⁻¹] y 4 [g L⁻¹]. En el primer caso, ocurrió la misma situación con las partículas precipitadas alrededor de las paredes. Al aumentar la concentración a 4 [g L⁻¹], se logró mantener las partículas suspendidas de manera homogénea, pero con mucho fotocatalizador en el fondo que no reacciona. En ambos casos se alcanzaron cerca de 4 horas de operación en algunas oportunidades, pero en otras solo algunos minutos hasta que la barra magnética saltaba. Esta aleatoriedad en el tiempo de operación no permite mantener condiciones de experimentación adecuadas. Se requiere un mínimo de 6 horas de operación continua para lograr una producción de hidrógeno medible.

5.2.6 Generación de hidrógeno

En un experimento con 3 lámparas encendidas y a altura mínima, el sistema se mantuvo en operación por 30 minutos hasta que la barra magnética saltó. Se utilizó un detector de hidrógeno JUMTEC GS-400 para verificar si se produjo algún producto, pero lamentablemente, no hubo indicios de este.

6. Análisis de resultados

El fotorreactor cumple con las características típicas de un reactor fotocatalítico tipo batch, y se verificó que las diferencias existentes en la construcción con respecto a su diseño no logran interferir con su funcionamiento. Por otro lado, el sistema de iluminación logra una irradiación suficiente para llevar a cabo los experimentos, tomando como referencia la obtenida en otras investigaciones.

La incorporación de deflectores fue un arma de doble filo. Aunque se cumplió de forma parcial con el efecto deseado de distribuir de manera homogénea las partículas de fotocatalizador, la fuerza de arrastre causada por los vórtices generados causó que la barra magnética no tenga la fuerza magnética suficiente en determinados momentos para vencerla, culminando en su descolocación y en la consecuente precipitación de las partículas.

Aunque se pudo tener el sistema completo en funcionamiento, nunca se logró una operación constante por más de 3 horas, haciendo cualquier producto obtenido en ese intervalo de tiempo difícil de cuantificar debido a la baja producción de hidrógeno en este tipo de sistemas. El detector de hidrógeno utilizado tiene una sensibilidad de 1 [ppm], por lo tanto, debido al poco tiempo de reacción, y considerando las bajas cantidades de hidrógeno que se han obtenido en otras investigaciones, es muy probable que la concentración de hidrógeno haya estado por debajo de esta cantidad mínima necesaria para que se lograra detectar. Se requiere un tiempo mayor de operación para lograr resultados considerables y medibles.

7. Conclusiones y recomendaciones

Se diseñó, fabricó e implementó un sistema para la producción de hidrógeno a partir de la disociación fotocatalítica parcial del agua. Se acopló un fotorreactor a un sistema de iluminación para irradiar fotocatalizador particulado en suspensión en una solución acuosa en la cámara de reacción, y se realizaron las primeras pruebas de puesta en marcha.

Se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica para permitir reconocer los parámetros de diseño más relevantes para un reactor fotocatalítico de hidrógeno, como la geometría adecuada para dispersión del fotocatalizador, posiciones de puertos de entrada y salida de líquidos y gases, materiales para el cuerpo y la ventana del fotorreactor o las fuentes de iluminación apropiadas para la activación del fotocatalizador. A partir de esto, se realizó el diseño de un fotorreactor con características típicas de un reactor tipo batch, generando planos y modelos CAD del fotorreactor y de su ventana para su fabricación.

El fotorreactor fabricado, cuenta con un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable SS316 de 250 [mm] de diámetro, con una cámara de reacción de 205 [mm] de diámetro y 40 [mm] de altura, pensada para trabajar con una profundidad máxima de solución acuosa de 33 [mm], que equivale a 1 [L] de trabajo. Posee dos puertos para entrada y salida de gas en la parte superior de su pared para conexiones a tubo Pitot, purga de nitrógeno, detector de gas y recolección en bolsa acumuladora de gas, y un puerto para entrada y salida de la solución acuosa en la parte inferior de la pared. Se instalaron cuatro deflectores en 45° para una mayor homogeneidad de agitación de las partículas suspendidas. Además, se contempló el ingreso de dos medidores en posición vertical para monitorear la temperatura y el pH de la solución. La ventana fue fabricada de acrílico, que permite un 92% del paso de la luz, y se mecanizó de manera tal que permita su uso como tapa, fijada de forma hermética con una empaquetadura de nitrilo. Se utilizó un agitador magnético para mantener suspendidas las partículas de fotocatalizador.

Para el sistema de iluminación, se insertaron tres lámparas de xenón HID en un cono concentrador de luz montado en un pedestal con altura ajustable, conectadas a un interruptor con tal de variar la intensidad de la luz sobre el reactor a partir de la altura y la cantidad de luces encendidas. Las lámparas cuentan con luz en el espectro visible y ultravioleta, permitiendo el uso de un amplio rango de fotocatalizadores. Se determinó con un piranómetro que la máxima irradiancia ponderada en el reactor es de $267,5 \text{ [W m}^{-2}\text{]}$, cuyo valor es comparable al de otras investigaciones.

A partir de pruebas experimentales en distintos componentes del sistema, se verificó que el sistema eléctrico para la iluminación es seguro y confiable, que no existieron fugas de gas en el reactor ni en las conexiones, y que se pudo alcanzar una temperatura estable de operación. Por otro lado, se notó que la fuerza magnética del agitador no es capaz de superar las fuerzas de arrastre en la solución producto de los deflectores de manera constante, lo que deriva en la descolocación de la barra magnética y sedimentación de las partículas después de un tiempo de trabajo insuficiente para obtener resultados medibles, por lo que se requieren modificaciones en el diseño.

Una opción a considerar es la implementación de un agitador mecánico en lugar del agitador magnético. Para esto, se debe perforar el reactor en su base para dar paso a un eje conectado a un impeler. Esto permitiría una agitación constante, sin depender de la fuerza magnética que limita actualmente la estabilidad del proceso. Viendo el problema desde otro punto de vista, también podría ser posible disminuir el ancho de los deflectores para que la fuerza de arrastre provocada por los vórtices sea menor, logrando eventualmente que la barra magnética gire sin problemas. Por otro lado, podría ser interesante implementar un método para utilizar fotocatalizador particulado fijado en placas sobre la base del reactor, lo que además de permitir prescindir de la agitación, lograría simular condiciones más parecidas a reactores a mayor escala, dando pasos para un escalamiento en el laboratorio de energías renovables UTFSM.

Por otra parte, el uso de otros tipos de fuentes de luz con espectros de iluminación más parecidos al solar es recomendado, como lámparas de mercurio o de arco de xenón. El uso de un simulador solar, si bien representaría un elevado costo, permitiría conocer el comportamiento de fotocatalizadores bajo la luz natural, dando una mejor idea sobre qué se puede esperar a la hora de escalar.

En el futuro, este fotorreactor puede utilizarse como apoyo para investigaciones relacionadas con el campo más estudiado en el área de la fotocatálisis para la producción de hidrógeno: el desarrollo de nuevos tipos de fotocatalizadores por medio de procesos de modificación estructural, técnicas de doping, entre otras.

Para ampliar la capacidad de investigación del fotorreactor, sería de interés el acople a un sistema de membranas para separación de gases. De esta forma, no estaría limitado su uso al estudio de la reacción parcial de reducción de protones, y en conjunto con otras medidas, como el uso de fotocatalizador fijado, se podrían fijar las directrices para llevar a cabo la disociación de agua completa en un reactor a gran escala.

Referencias

- [1] IPCC, “Technical Summary. In Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” United Kingdom and New York, 2021. doi: 10.1017/9781009157896.002.
- [2] British Petroleum, “Statistical Review of World Energy,” London, 2020. [Online]. Available: www.bp.com/statisticalreview.
- [3] H. Ritchie and M. Roser, “Energy mix,” *Our World in Data*. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/energy-mix>
- [4] G. R. Timilsina, “Are renewable energy technologies cost competitive for electricity generation?,” *Renew Energy*, vol. 180, pp. 658–672, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.08.088.
- [5] Generadoras de Chile, “Boletín Mercado Eléctrico Sector Generación Enero 2022,” 2022.
- [6] T. Molina, “Jobet anuncia nuevo ajuste en plan de descarbonización Se adelanta para 2025 el cierre de cuatro centrales de AES Andes,” *Emol*, 2021.
- [7] “Ataque de Rusia a Ucrania: Estos precios subirán todavía más,” *CNN Chile*. Feb. 24, 2022.
- [8] Á. de la Cuadra and J. Muñoz, “Economistas prevén que precios de bencinas aumentarán ante alzas del petróleo a nivel internacional,” *Bio-Bio Chile*, 2022. [Online]. Available: <https://www.biobiochile.cl/noticias/economia/tu-bolsillo/2022/01/31/economistas-preven-que-precios...>

- [9] S. Reed, “Oil prices soar and worries mount about future energy supplies.,” *The New York Times*, 2022. [Online]. Available: <https://www.nytimes.com/2022/02/24/business/oil-gas-energy-supplies-russia.html>
- [10] K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, *Solar Hydrogen Generation*. New York: Springer Science, 2008.
- [11] R. Vásquez, F. Salinas, and Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, “Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile,” 2019.
- [12] M. Florencia Zabaloy, C. Guzowski, and L. Didriksen, “Hidrógeno verde en Argentina: desarrollo actual y perspectivas a futuro,” *Boletín Energía y desarrollo sustentable*, vol. 6, no. 3, Aug. 2021.
- [13] Y. Ma, X. R. Wang, T. Li, J. Zhang, J. Gao, and Z. Y. Sun, “Hydrogen and ethanol: Production, storage, and transportation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 54. Elsevier Ltd, pp. 27330–27348, Aug. 05, 2021. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.027.
- [14] L. Zhou, “Progress and problems in hydrogen storage methods,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 395–408, 2005. doi: 10.1016/j.rser.2004.05.005.
- [15] S. P. Shet, S. Shanmuga Priya, K. Sudhakar, and M. Tahir, “A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21. Elsevier Ltd, pp. 11782–11803, Mar. 23, 2021. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.020.
- [16] E. Boateng and A. Chen, “Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage,” *Mater Today Adv*, vol. 6, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100022.

- [17] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood, and A. K. Azad, "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 165. Elsevier Ltd, pp. 602–627, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- [18] A. Rödl, C. Wulf, and M. Kaltschmitt, "Assessment of selected hydrogen supply chains-factors determining the overall GHG emissions," in *Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation*, Elsevier, 2018, pp. 81–109. doi: 10.1016/B978-0-12-811197-0.00003-8.
- [19] O. Faye, J. Szpunar, and U. Eduok, "A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 29. Elsevier Ltd, pp. 13771–13802, Apr. 05, 2022. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
- [20] Ministerio de Energía del Gobierno de Chile, "Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde," Santiago de Chile, 2020.
- [21] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," in *International Journal of Hydrogen Energy*, Jan. 2012, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [22] I. Dincer and A. S. Joshi, *Solar Based Hydrogen Production Systems*. New York: Springer, 2013. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8903>
- [23] O. K. Alexeeva, "Hydrogen production from thermo catalytic hydrogen sulfide decomposition," 2002.
- [24] A. Yilanci, I. Dincer, and H. K. Ozturk, "A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, no. 3. pp. 231–244, Jun. 2009. doi: 10.1016/j.pecs.2008.07.004.

- [25] D. Das and T. N. Veziroglu, “Advances in biological hydrogen production processes,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 6046–6057, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.098.
- [26] R. Łukajtis *et al.*, “Hydrogen production from biomass using dark fermentation,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91. Elsevier Ltd, pp. 665–694, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.04.043.
- [27] K. Honda, “One and Two-dimensional Structure of Alpha-Helix and Beta-Sheet Forms of Poly(L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low Temperatures (1.5-20 K),” 1910.
- [28] S. Cao, L. Piao, and X. Chen, “Emerging Photocatalysts for Hydrogen Evolution,” *Trends Chem*, vol. 2, no. 1, pp. 57–70, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.trechm.2019.06.009.
- [29] N. Serpone, A. v. Emeline, V. K. Ryabchuk, V. N. Kuznetsov, Y. M. Artem’Ev, and S. Horikoshi, “Why do Hydrogen and Oxygen Yields from Semiconductor-Based Photocatalyzed Water Splitting Remain Disappointingly Low? Intrinsic and Extrinsic Factors Impacting Surface Redox Reactions,” *ACS Energy Letters*, vol. 1, no. 5. American Chemical Society, pp. 931–948, Nov. 11, 2016. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00391.
- [30] C. Ottone, S. Hernández, M. Armandi, and B. Bonelli, “Introduction to the Water Splitting Reaction,” in *PoliTO Springer Series*, Springer, 2019, pp. 1–18. doi: 10.1007/978-3-030-12712-1_1.
- [31] S. Cao *et al.*, “Photocatalytic pure water splitting with high efficiency and value by Pt/porous brookite TiO₂ nanoflutes,” *Nano Energy*, vol. 67, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104287.
- [32] L. Wang, S. Cao, K. Guo, Z. Wu, Z. Ma, and L. Piao, “Simultaneous hydrogen and peroxide production by photocatalytic water splitting,” 2019. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>

- [33] A. Mills and S. le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," 1997.
- [34] L. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, and D. Bahnemann, "Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 4, pp. 263–276, Dec. 2012. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.002.
- [35] R. Qian *et al.*, "Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview," *Catal Today*, vol. 335, pp. 78–90, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.053.
- [36] B. Y. Alfaifi, H. Ullah, S. Alfaifi, A. A. Tahir, and T. K. Mallick, "Photoelectrochemical solar water splitting: From basic principles to advanced devices," *Veruscript Functional Nanomaterials*, vol. 2, p. BDJOC3, Feb. 2018, doi: 10.22261/fnan.bdjoc3.
- [37] M. A. Nadeem, M. A. Khan, A. A. Ziani, and H. Idriss, "An overview of the photocatalytic water splitting over suspended particles," *Catalysts*, vol. 11, no. 1, pp. 1–25, Jan. 2021, doi: 10.3390/catal11010060.
- [38] K. Kakinoki, K. Yamane, R. Teraoka, M. Otsuka, and Y. Matsuda, "Effect of Relative Humidity on the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Photostability of Famotidine," *J Pharm Sci*, vol. 93, no. 3, 2003.
- [39] Y. Li and S. C. E. Tsang, "Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting," *Materials Today Sustainability*, vol. 9. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mtsust.2020.100032.
- [40] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," 2000.
- [41] J. H. Pan, Q. Wang, and D. W. Bahnemann, "Hydrous TiO₂ spheres: An excellent platform for the rational design of mesoporous anatase spheres for

- photoelectrochemical applications,” *Catal Today*, vol. 230, pp. 197–204, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.08.007.
- [42] V. Etacheri, C. di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, “Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25. Elsevier, pp. 1–29, Dec. 01, 2015. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [43] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [44] F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. van Sittert, and P. P. Govender, “Recent Progress in the Development of Semiconductor-Based Photocatalyst Materials for Applications in Photocatalytic Water Splitting and Degradation of Pollutants,” *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 7. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2017. doi: 10.1002/adsu.201700006.
- [45] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. N. Su, and B. J. Hwang, “Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges,” *Nanoscale Horizons*, vol. 1, no. 4. Royal Society of Chemistry, pp. 243–267, Jul. 01, 2016. doi: 10.1039/c5nh00098j.
- [46] A. J. Bard and M. A. Fox, “Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen,” 1995.
- [47] A. J. Bard, “Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: The challenge,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 22. pp. 7559–7567, Jun. 09, 2010. doi: 10.1021/ja101578m.
- [48] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, and X. Chen, “Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3,

- no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 2485–2534, Feb. 14, 2015. doi: 10.1039/c4ta04461d.
- [49] N. Fajrina and M. Tahir, “A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 540–577, Jan. 08, 2019. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [50] R. Marschall and L. Wang, “Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis,” *Catal Today*, vol. 225, pp. 111–135, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.088.
- [51] H. Liu, K. Tian, J. Ning, Y. Zhong, Z. Zhang, and Y. Hu, “One-Step Solvothermal Formation of Pt Nanoparticles Decorated Pt²⁺-Doped α -Fe₂O₃ Nanoplates with Enhanced Photocatalytic O₂ Evolution,” *ACS Catal*, vol. 9, no. 2, pp. 1211–1219, Feb. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b03819.
- [52] F. Huang, A. Yan, and H. Zhao, “Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst,” in *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, InTech, 2016. doi: 10.5772/63234.
- [53] J. Xing *et al.*, “Active sites on hydrogen evolution photocatalyst,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 48, pp. 15258–15264, Dec. 2013, doi: 10.1039/c3ta13167j.
- [54] J. Yang, D. Wang, H. Han, and C. Li, “Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis,” *Acc Chem Res*, vol. 46, no. 8, pp. 1900–1909, Aug. 2013, doi: 10.1021/ar300227e.
- [55] J. Moma and J. Baloyi, “Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications,” in *Photocatalysts - Applications and Attributes*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.79374.

- [56] G. L. Chiarello and E. Selli, "Photocatalytic production of hydrogen," in *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, Elsevier Inc., 2014, pp. 216–247. doi: 10.1533/9780857097736.2.216.
- [57] J. Schneider and D. W. Bahnemann, "Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 20. pp. 3479–3483, Oct. 17, 2013. doi: 10.1021/jz4018199.
- [58] Q. Li, X. Li, and J. Yu, "Surface and interface modification strategies of CdS-based photocatalysts," in *Interface Science and Technology*, vol. 31, Elsevier B.V., 2020, pp. 313–348. doi: 10.1016/B978-0-08-102890-2.00010-5.
- [59] D. Naturwissenschaftlichen, M. S. Tarek, A.-S. Abdel, and R. Kandiel, "Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Nanomaterials for Photocatalytic Hydrogen Production."
- [60] Y. Li, G. Lu, and S. Li, "Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy," *Chemosphere*, vol. 52, no. 5, pp. 843–850, 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00297-2.
- [61] P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, and S. Kaneco, "Photocatalytic hydrogen production from aqueous Na₂S + Na₂SO₃ solution with B-doped ZnO," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 1, no. 8, pp. 982–988, Aug. 2013, doi: 10.1021/sc400061w.
- [62] F. Costantino and P. v. Kamat, "Do Sacrificial Donors Donate H₂ in Photocatalysis?," *ACS Energy Lett*, vol. 7, no. 1, pp. 242–246, Jan. 2022, doi: 10.1021/acsenerylett.1c02487.
- [63] R. J. Braham and A. T. Harris, "Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 19. pp. 8890–8905, Oct. 07, 2009. doi: 10.1021/ie900859z.

- [64] M. Qureshi and K. Takanahe, “Insights on measuring and reporting heterogeneous photocatalysis: Efficiency definitions and setup examples,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1. American Chemical Society, pp. 158–167, Jan. 10, 2017. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02907.
- [65] J. M. Buriak, P. v. Kamat, and K. S. Schanze, “Best practices for reporting on heterogeneous photocatalysis,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 15. American Chemical Society, pp. 11815–11816, Aug. 13, 2014. doi: 10.1021/am504389z.
- [66] A. Kudo and Y. Miseki, “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting,” *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009, doi: 10.1039/b800489g.
- [67] P. A. Mangrulkar, V. Polshettiwar, N. K. Labhsetwar, R. S. Varma, and S. S. Rayalu, “Nano-ferrites for water splitting: Unprecedented high photocatalytic hydrogen production under visible light,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, pp. 5202–5209, Aug. 2012, doi: 10.1039/c2nr30819c.
- [68] F. Deng, J. P. Zou, L. N. Zhao, G. Zhou, X. B. Luo, and S. L. Luo, “Nanomaterial-Based Photocatalytic Hydrogen Production,” in *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Elsevier, 2018, pp. 59–82. doi: 10.1016/B978-0-12-814837-2.00003-2.
- [69] P. Chowdhury, G. Malekshoar, and A. K. Ray, “Dye-sensitized photocatalytic water splitting and sacrificial hydrogen generation: Current status and future prospects,” *Inorganics*, vol. 5, no. 2. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Jun. 01, 2017. doi: 10.3390/inorganics5020034.
- [70] H. Yang, L. Guo, W. Yan, and H. Liu, “A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production,” *J Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1305–1309, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.106.

- [71] C. Huang, W. Yao, A. T-Raissi, and N. Muradov, "Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production," *Solar Energy*, vol. 85, no. 1, pp. 19–27, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2010.11.004.
- [72] M. Schwarze *et al.*, "Quantification of photocatalytic hydrogen evolution," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 10, pp. 3466–3472, Mar. 2013, doi: 10.1039/c3cp50168j.
- [73] Y. Goto *et al.*, "A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 509–520, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2017.12.009.
- [74] Z. Xing, X. Zong, J. Pan, and L. Wang, "On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design," *Chemical Engineering Science*, vol. 104. Elsevier Ltd, pp. 125–146, Dec. 18, 2013. doi: 10.1016/j.ces.2013.08.039.
- [75] B. N. Popov, J. W. Lee, and M. B. Djukic, "Hydrogen permeation and hydrogen-induced cracking," in *Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition*, Elsevier Inc., 2018, pp. 133–162. doi: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1.
- [76] NASA, "Safety standard for hydrogen and hydrogen systems," Washington, DC, 1997.
- [77] M. Anthony Raja and V. Preethi, "Photocatalytic hydrogen production using bench-scale trapezoidal photocatalytic reactor," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7574–7583, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.204.
- [78] L. McKeen, "Polyvinyls and Acrylics," in *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2012, pp. 227–259. doi: 10.1016/b978-1-4557-2598-4.00009-5.

- [79] M. Schröder *et al.*, “Hydrogen Evolution Reaction in a Large-Scale Reactor using a Carbon Nitride Photocatalyst under Natural Sunlight Irradiation,” *Energy Technology*, vol. 3, no. 10, pp. 1014–1017, Oct. 2015, doi: 10.1002/ente.201500142.
- [80] V. Esen, Ş. Sağlam, and B. Oral, “Light sources of solar simulators for photovoltaic devices: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77. Elsevier Ltd, pp. 1240–1250, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.062.
- [81] C. Riordan and R. Hulstrom, “What is an air mass 1.5 spectrum?,” 1990.
- [82] R. Ehrlich, *Renewable Energy: A First Course*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2013.
- [83] G. Grandi and Ienina Anastasiia, “Analysis and Realization of a Low-Cost Hybrid LED-Halogen Solar Simulator,” in *International Conference on Renewable Energy Research and Applications*, Oct. 2013, pp. 794–799.
- [84] M. Umer, M. Tahir, M. Usman Azam, S. Tasleem, T. Abbas, and A. Muhammad, “Synergistic effects of single/multi-walls carbon nanotubes in TiO₂ and process optimization using response surface methodology for photo-catalytic H₂ evolution,” *J Environ Chem Eng*, vol. 7, no. 5, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103361.
- [85] B. Tahir and M. Tahir, “Morphological effect of 1D/1D In₂O₃/TiO₂ NRs/NWs heterojunction photo-embedded with Cu-NPs for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light,” *Appl Surf Sci*, vol. 506, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145034.
- [86] N. Fajrina and M. Tahir, “2D-montmorillonite-dispersed g-C₃N₄/TiO₂ 2D/0Dnanocomposite for enhanced photo-induced H₂ evolution from glycerol-water mixture,” *Appl Surf Sci*, vol. 471, pp. 1053–1064, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.076.

- [87] T. Hisatomi and K. Domen, "Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts," *Nature Catalysis*, vol. 2, no. 5. Nature Publishing Group, pp. 387–399, May 01, 2019. doi: 10.1038/s41929-019-0242-6.
- [88] M. Schröder *et al.*, "Applying thermo-destabilization of microemulsions as a new method for co-catalyst loading on mesoporous polymeric carbon nitride-towards large scale applications," *RSC Adv*, vol. 4, no. 91, pp. 50017–50026, 2014, doi: 10.1039/c4ra10814k.
- [89] Q. Wang and K. Domen, "Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies," *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 2. American Chemical Society, pp. 919–985, Jan. 22, 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.
- [90] T. Takata and K. Domen, "Particulate Photocatalysts for Water Splitting: Recent Advances and Future Prospects," *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 2. American Chemical Society, pp. 542–549, Feb. 08, 2019. doi: 10.1021/acsenerylett.8b02209.
- [91] K. H. Ng, S. Y. Lai, C. K. Cheng, Y. W. Cheng, and C. C. Chong, "Photocatalytic water splitting for solving energy crisis: Myth, Fact or Busted?," *Chemical Engineering Journal*, vol. 417. Elsevier B.V., Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2021.128847.
- [92] L. Lin, T. Hisatomi, S. Chen, T. Takata, and K. Domen, "Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Challenges," *Trends in Chemistry*, vol. 2, no. 9. Cell Press, pp. 813–824, Sep. 01, 2020. doi: 10.1016/j.trechm.2020.06.006.
- [93] R. D. Tentu and S. Basu, "Photocatalytic water splitting for hydrogen production," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 5, no. 1. Elsevier B.V., pp. 56–62, Oct. 01, 2017. doi: 10.1016/j.coelec.2017.10.019.

- [94] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Termodinámica*, 7th ed. New York : McGraw-Hill, 2011.
- [95] G. Pogal and R. O. Kehn, “Fluid Handling Mixers: Don’t Let Baffles Baffle You,” 2018. [Online]. Available: <https://www.chemicalprocessing.com/articles/2018/mixers-dont-let-baff...>
- [96] E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, and S. M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*. Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, 2004. [Online]. Available: www.copyright.com.
- [97] The American Society of Mechanical Engineers, “ASME PCC-1-2019 (Revision of ASME PCC-1-2013) Guidelines for Pressure Boundary Bolted Flange Joint Assembly,” 2019. [Online]. Available: <http://cstools.asme.org/>
- [98] British Standards Institution., *BS EN ISO 1302: 2002 Geometrical product specifications (GPS) - indication of surface texture in technical product documentation*. British Standards Institution, 2002.
- [99] R. Budynas and J. K. Nisbett, *Diseño en Ingeniería Mecánica de Shigley*, 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [100] L. Wang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, S. Sun, and L. Zhang, “Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.084.
- [101] D. v. Markovskaya, S. v. Cherepanova, A. A. Saraev, E. Y. Gerasimov, and E. A. Kozlova, “Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na₂S/Na₂SO₃ under visible light irradiation on CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S and Ni₃Cd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z},” *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 146–155, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.09.090.

- [102] M. Zou, H. Liu, L. Feng, T. Thomas, and M. Yang, “Enhanced visible light photocatalytic activity in N-doped edge- and corner-truncated octahedral Cu₂O,” *Solid State Sci*, vol. 65, pp. 22–28, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.021.
- [103] M. E. Aguirre, R. Zhou, A. J. Eugene, M. I. Guzman, and M. A. Grela, “Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion,” *Appl Catal B*, vol. 217, pp. 485–493, 2017.

ANEXOS

ANEXO A: COMPATIBILIDAD DE MATERIALES CON HIDRÓGENO

Tabla A-1: Resumen de compatibilidad de materiales para servicios de hidrógeno en estado gaseoso, líquido y pastoso [76].

Material	Service			Remarks
	GH ₂	LH ₂	SLH ₂	
Aluminum and its alloys	Yes	Yes	Yes	
Austenitic stainless steels with > 7% nickel (such as, 304, 304L, 308, 316, 321, 347)	Yes	Yes	Yes	Some make martensitic conversion if stressed above yield point at low temperature.
Carbon steels	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Copper and its alloys (such as, brass, bronze, and copper-nickel)	Yes	Yes	Yes	
Gray, ductile, or cast iron	No	No	No	Not permitted for hydrogen service.
Low-alloy steels	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Nickel and its alloys (such as, Inconel [®] and Monel [®])	No	Yes	Yes	Susceptible to hydrogen embrittlement
Nickel steels (such as, 2.25, 3.5, 5, and 9 % Ni)	No	No	No	Ductility lost at LH ₂ and SLH ₂ temperatures.
Titanium and its alloys	Yes	Yes	Yes	
Asbestos impregnated with Teflon [®]	Yes	Yes	Yes	Avoid use because of carcinogenic hazard.
Chloroprene rubber (Neoprene [®])	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Dacron [®]	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Fluorocarbon rubber (Viton [®])	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Mylar [®]	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Nitrile (Buna-N [®])	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Polyamides (Nylon [®])	Yes	No	No	Too brittle for cryogenic service.
Polychlorotrifluoroethylene (Kel-F [®])	Yes	Yes	Yes	
Polytetrafluoroethylene (Teflon [®])	Yes	Yes	Yes	

ANEXO B: COMPARACIÓN DE FUENTES DE LUZ

Tabla B-1: Comparación de fuentes de luz de simulador solar [80].

LIGHT SOURCE	ADVANTAGES	DISADVANTAGES
Carbon Arc Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mismatch with AM 0 2. Suitable for Early Space Solar Simulators 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Limited wavelength 2. Instability 3. Short life 4. Blue radiation emission
High Pressure Sodium Vapor Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. High efficiency 2. Long life 3. Broad spectral range 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High cost 2. Need for auxiliary electronic elements for power regulation
Argon Arc Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Broad spectral range 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Need for optical filter
Quartz-Tungsten Halogen Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. High light intensity 2. Low cost 3. Spectral range close to natural sunlight 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Overheating
Mercury Xenon Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Broad spectral range 2. Sharp and dense UV spectrum 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High power consumption 2. Need for care 3. Short life
Xenon Arc Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. High output power 2. Stability 3. Spectral range close to natural sunlight 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High power consumption 2. Need for care 3. Short life
Xenon Flash Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Concentration in a short time 2. Non-heating 3. Stability 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Need for optical filter 2. High cost
Metal Halide Lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Low cost 2. High light intensity 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High power consumption 2. Short life 3. Cost of auxiliary electronic element
LED	<ol style="list-style-type: none"> 1. Low cost 2. Low power consumption 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Limited spectral range (350–1100 nm)
Super Continuum Laser	<ol style="list-style-type: none"> 1. High power 2. Broadband range 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Narrow spectrum

ANEXO C: PLANOS FOTORREACTOR

Anexo C-1: PL-D-1 Diseño del fotorreactor

Anexo C-2: PL-D-2 Diseño ventana del fotorreactor

Anexo C-3: PL-D-3 Diseño conjunto fotorreactor

Anexo C-4: PL-C-1 Construcción del fotorreactor

Anexo C-5: PL-C-2 Construcción ventana del fotorreactor

Anexo C-6: PL-C-3 Construcción conjunto fotorreactor