

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DIRECCIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ENERGÍA POSGRADO EN INGENIERÍA AREA EN ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE

DESARROLLO DEL BALANCE DE ENERGÍA EN UNA PLANTA DE COGENERACIÓN CON BIOGÁS PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂, MEDIANTE LA REFORMACIÓN CATALITICA.

TESIS POR: IRMA PAZ HERNÁNDEZ ROSALES

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

TESIS PARA OBTENER AL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERIA EN EL
CAMPO DEL CONOCIMIENTO ENERGÍA



NOVIEMBRE 2005.

0349953





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

DESARROLLO DEL BALANCE DE ENERGÍA EN UNA PLANTA DE COGENERACIÓN CON BIOGÁS PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂, MEDIANTE LA REFORMACIÓN CATALITICA.

IRMA PAZ HERNÁNDEZ ROSALES

JURADO:

PRESIDENTE:

DR. JORGE ISLAS SAMPERIO

VOCAL:

DRA, LUZ GARCIA SERRANO

SECRETARIO:

DR. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL

SUPLENTE:

DR. FABIO MANZINI POLI

SUPLENTE:

M. EN. I. CONSOLACION MEDRANO VACA

TESIS PARA OBTENER AL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERIA EN EL CAMPO DEL CONOCIMIENTO ENERGÍA

> TEMIXCO - MÉXICO NOVIEMBRE 2005

RESUMEN DE LA TESIS:

"DESARROLLO DEL BALANCE DE ENERGÍA EN UNA PLANTA DE COGENERACIÓN CON BIOGÁS PARA LA PRODUCCIÓN DE H_2 , MEDIANTE LA REFORMACIÓN CATALITICA."

El principal objetivo de esta investigación es desarrollar técnicamente un balance de masa y energía en una planta de cogeneración de energía con excretas de ganado bovino lechero, teniendo como combustible: biogás + gas natural. El cual se utilizara como materia prima para producir hidrógeno. A su vez evaluar la prefactibilidad económica de la planta de reformación con vapor, utilizando como combustible GN y la mezcla de Biogás + GN.

La intuición de Julio Verne sobre un futuro basado en el hidrógeno es motivo de encendidos debates en los consejos de dirección de las principales compañías energéticas, de transportes y de servicios públicos de todo el mundo, así como entre los líderes políticos y un número cada vez mayor de organizaciones no gubernamentales, tanto en los países industrializados como en el tercer Mundo.

En la actualidad la infraestructura global creada para explotar los combustibles fósiles y para gestionar la actividad industrial está comenzando a envejecer y amenaza con desmoronarse. Las fisuras aparecen por todas partes y crece la preocupación ante la posibilidad de que dicha infraestructura no aguante mucho tiempo más. Algunos geólogos comienzan a apuntar la posibilidad de que el propio sistema entre en colapso. Por lo que hay que estar preparados.

Se realizó un análisis de una planta de cogeneración de energía eléctrica, la cual utilizará biogás y GN. En base a estos combustibles se fijo una escala industrial significativa para el estudio, lo que permitió elegir una potencia instalada de 75 MW. Sobre la base de dicha capacidad, se efectuaron los balances de masa y energía.

Antes de efectuar los balances de masa y energía, se obtuvo la reacción biológica del estiércol. Lo que nos permitió desarrollar las reacciones químicas en el proceso de la reformación con vapor; ya que se manejaron tres supuestos como posibles combustibles en el reformado.

En el que se obtuvo que la mezcla de 70% de biogás + 30% GN nos arroja la misma cantidad de producción de hidrogeno de (29.683.500 kg/año), con respecto de utilizar 100% de GN, en el proceso de reformación con vapor.

En términos de la evaluación económica, la rentabilidad del proyecto, medida sobre la base de los indicadores económicos VPN y TIR, resultó ser similar, tanto para la mezcla de combustible [biogás + GN], como para GN como combustible en el proceso de reformación con vapor. Resaltando que los costos variables nos muestran la diferencia entre utilizar la mezcla de biogás + GN, con respecto a utilizar solo GN, e inclusive de utilizar solo biogás. Dando como resultado una marcada diferencia en el Costo total unitario:

Supuestos:	Costo total unitario US\$kg H ₂		
GN	0.469		
Biogás	0.084		
Mezcla 70%Biogás + 30% GN	0.1994		

Con relación al costo nivelado de generación, el obtenido para la mezcla de biogás + GN resulta ser 2.64 veces menor.

Desde la perspectiva técnica y económica, resulta factible construir una planta de producción de fermentación anaerobia de hidrógeno con capacidad de 29.683.500 kg/año si se dispone de una producción continua de biogás así como sus características físicas y químicas en el digestor; y se satisfacen los parámetros de diseño supuestos del reformador con vapor.

A mi madre y mi pequeña calabacita...

Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano (Isaac Newton)

AGRADECIMIENTOS.

Si tan sólo unas gracias fueran suficientes..., empiezo por agradecer a las siguientes personas quienes fueron parte importante para realizar esta tesis:

Gracias al Dr. Arturo Fernández Madrigal, por haberme permitido trabajar con él, en un tema que pocas personas le tienen fe, por su manera de ver las cosas tan diferentes a numerosos investigadores.

A la M. en I. Consuelo Medrano Vaca y a la Dra. Luz García Serrano; quienes me brindaron su confianza y sus conocimientos sin reparo; y cuyos comentarios y críticas me enseñaron más allá de lo académico. El trabajar con investigadoras tan excelentes, solo nos exige a los alumnos, tratar de ser algún día como ellas. Y agregó, que ellas vinieron a darle el matiz a mi trabajo. Y que fue para mí un orgullo haber trabajado con ellas.

A los miembros integrantes del jurado Dr. Jorge Islas Samperio y Dr. Fabio Manzini Poli, por aceptar ser parte de mi jurado y por las observaciones y críticas que me aportaron.

Gracias, Sarabel por el apoyo personal e incondicional que siempre me brindaste.

Agradezco a la creadora de mis días mi madre, quien es parte fundamental de que logre esta meta y a mi hermana Rosa María quien siempre me ha brindado todo su apoyo, así como a todos lo miembros de mi familia.

Gracias a esa fuerza sobrenatural que siempre ha cuidado mi camino, y que ha permitido la llegada a mi vida de mis grandes amores: Cali, Carlos y mi pequeña calabacita Marifer; gracias porque en ocasiones los seres humanos debemos crear nuestra utopía.

T	ABLA DE SIMBOLOGÍA	i
	VTECEDENTES	ii
C	A PÍTULO 1	
	INTRODUCCIÓN	
	1.1 Energía y medio ambiente	
	1.1.1 Fuentes y formas de energía	1
	1.1.2 Transformaciones de energía	2
	1.1.3 Cambio climático	
	1.1.4 El panel intergubernamental sobre el cambio climático (IPCC)	2
	1.1.5 Los impactos del cambio climático	3
	1.2 Demanda y politica energética mundial	5
	1.2.1 El hidrógeno el combustible del futuro	5
	1.3 Energías renovables	6
	1.3.1 Energía solar térmica	
	1.3.2 Hidráulica	
	1.3.3 Energía eólica	
	1.3.4 Energia geotérmica.	8
	1.3.5 Energía de Biomasa.	8
	1.4 Antecedentes de uso de energía de biomasa en méxico	8
	1.4.1 Gasificación de RSM en Aguascalientes	10
	1.4.2 Generación de Energía a partir de biogás	11
	1.4.3 Generación de Energía a partir de biogás de relleno sanitario	11
	1.4.4 Cogeneración de Energía con Excretas Ganado Bovino Lechero	11
	1.5 Utilizar biogás como combustible para producir hidrógeno	12
	1.6 Justificación	12
	1.7 Objetivo general	
	1.7.1 Objetivos específicos.	
	1.8 Metodología	13
	1.8.1 Plan de Trabajo	
c	A PÍTULO 2 BIOGÁS	. 13
•	INTRODUCCIÓN	16
	2.1 Características del biogás	
	2.1.1 Obtención de Biogás	
	2.1.2 Principales variables	19
	2.1.3 Biogás	
	2.1.4 Utilización del biogás	
	2.1.4.1 Generación de electricidad.	
	2.1.5 Tecnologías para la generación eléctrica con biogás	22
	2.1.6Características del Biogás	. 25
	2.2 Plantas de biogás	. 25
	2.2.1 Planta Tizayuca 3.3 Elementos de una instalación de biogás	. 20
	2.3.1 Digestor	
	2.3.2 Sistema de calefacción	
	2.3.3 Preparación del estiercol	
	2.3.4 Tiempo de retención	
	2.3.5 Manejo del gas	. 29
	2.3.6 2.3.6 Almacenamiento	
	2.3.7 Seguridad	
	2.3.8 Características de la Planta en estudio	. 31
	2.4 Reacción biológica del estiércol	
_	2.5 Conclusión	. 54
C	A PÍT U L O 3 HIDRÓGENO INTRODUCCIÓN	25
	3.1 Propiedades del hidrógeno	
	3.2 Usos del hidrógeno y areas de consumo	
	3.2 USUS UCI ITUI OGCITO Y AI CAS UC CONSUMO	. 30

	3.3 Precios y formas de comercialización	. 40
	3.4 Selección de procesos	. 41
	3.4.1 Producción clásica de hidrógeno	
	3.4.2 Reformación con vapor	
	3.4.2.1 Reformado con vapor de hidrocarburos	. 41
	3.4.2.2 Descripción del RV	
	3.4.3 Electrólisis	. 44
	3.4.4 Producción biotecnológica de hidrógeno	. 44
	3.4.5 Fermentación anaeróbica de biomasa	
	3.4.6 Fotoproducción de hidrógeno	
	3.4.6.1 Procesos Fotoquímicos	. 46
	3.4.6.2 Procesos Fotoelectroquímicos	. 47
	3.4.6.3 Procesos fotobiológicos	. 47
	3.5 SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS	. 48
	3.6 Reformación a partir de gas natural, biogas (metano) y mezcla de gn + biogas	. 49
C	A PÍTULO 4 BALANCES	
	INTRODUCCIÓN	. 52
	4.1 Reformación	
	4. 1.1 Combustibles potenciales para la reformación	. 53
	4.1.1. A Metanol (Gas natural)	. 53
	4.1.1. B Metanol	
	4.1.1. C Gasolina y Diesel	. 54
	4.1.1. D Carbón	
	4.1.1. E Comparación de la composición de reformadores	
	4.2 Tipos de Reformadores	. 55
	4.2. A -Reformadores de oxidación parcial	. 56
	4.2.1 Reformador de vapor.	57
	4.2.2 Shift reactor	
	4.2.3 PSA	
C	A PÍTULO 5 EVALUACIÓN ECONÓMICA	
	5.1 Suposición de la evaluación	62
	5.1.1 Indicadores económicos	62
	5.1.1.2 Valor Presente Neto VPN.	63
	5.1.1.3 Tasa Interna de Retorno TIR	63
	5.2 Estimación de inversiones	
	5.3 Reformación de metano con vapor	65
	5.4 Inversiones	65
	5.5 Análisis de costos	
C	A PÍTULO 6 ANÁLISIS Y CONCLUSIONES	. 0 /
	6.1 Análisis	76
	6.1.1 Biogás como combustible alterno	70
	6.1.2 Hidrógeno el combustible del futuro	70
	6.1.3 Balances	71
	6.1.4 Evaluación económica	71
	6.2 Conclusiones	72
R	EFERENCIAS.	
	NEXOS	. /-
	ANEXO: A - BIOGÁS	75
	ANEXO 2.3.1.A Esquemas de tipos de digestores	
	ANEXO 2.3.1.B Tabla comparativa de tecnologías	. / 6
	ANEXO: B - Esquema y balance del tratamiento eficiente del estiercol	01
	ANEXO: C - Balances de masa y energía para el proceso de reformación de metano con vapor	. 04
	ANEXO: D - Diagramas con respecto a la RV	. 02
	ANEXO: E - Evaluación económica	
	ANEXO: F - Flujo de caja para el proceso de Reformación de metano con vapor.	
	ANEXO: G - Apéndice: unidades de medida	
	ATTENO. G - Applicate, uniques de inedida	. 70

TABLA DE SIMBOLOGÍA

TABLA DE SIMI	DOLOGIA
CH ₄	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
C/N	Relación carbono-nitrógeno
CSP	Colectores solares planos
FOB	Abreviatura empleada en el comercio para indicar la locución inglesa free on board
	(franco a bordo) de uso universal y que significa que la mercancía es puesta a bordo por
	el expedidor, libre de todo gasto, siendo de cuenta del destinatario los fletes, aduanas, etc
GN	Gas natural
HHV	Valor calorífico alto (High Heating Value)
IPCC	El panel intergubernamental sobre el cambio climático.
LHV	Valor calorífico bajo (Lower Heating Value)
POX	Reformación parcial de oxidación
PSA	Unidad principal de la sección de purificación del hidrógeno.
MCD	
MSR	Reformación de metano con vapor.
RSM	Residuos sólidos municipales
RV	Reformación con vapor
Shift reaction	Reacción de conversión
OPEP	La Organización de Países Exportadores de Petróleo
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico

ANTECEDENTES

Sin los gases de invernadero como el dióxido de carbono (CO₂) y el metano, que crean un efecto invernadero natural, la vida sobre este planeta, tal como la conocemos, no existiría. Pero la actividad humana está añadiendo un exceso de gases de invernadero a la atmósfera al quemar combustibles como el petróleo, el carbón y el gas, que contienen carbono. Las concentraciones de CO₂ en la atmósfera a lo largo de los últimos 200 años han aumentado en casi una tercera parte [1], principalmente debido al empleo de combustibles fósiles y a la tala de bosques (la deforestación libera a la atmósfera el carbono almacenado en las plantas y los árboles de los bosques). Más de la mitad del efecto invernadero creado por el ser humano se puede atribuir al CO₂ y más de las tres cuartas partes de este CO₂ procede de la producción y uso de los combustibles fósiles, es decir, del consumo de energía [1]

Por lo que es una fuerte razón para impulsar la investigación en fuentes de energía alterna, como por ejemplo el hidrógeno. Este elemento simple y común del universo, conocido como la energía del siglo XXI.

En la actualidad, el 99% del hidrógeno que se produce en el mundo, se extrae de quema de combustibles fósiles, principalmente del gas natural, mediante el proceso conocido como reformación catalítica [2]; que contaminan el aire y contribuyen al cambio climático. Por lo que a largo plazo, el hidrógeno procederá de fuentes de energía renovables que, mediante la fotólisis, usarán la energía procedente del sol, del viento, de la biomasa o de cualquier otra fuente, para separar el agua en hidrógeno y oxígeno.

Las energías renovables (solar, eólica, hidráulica y biomasa) podrían solucionar muchos de los problemas ambientales, como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación atmosférica.

Los países desarrollados, al darse cuenta de que los yacimientos de combustibles fósiles se agotan y de que dependen fuertemente de los países suministradores, se han visto obligados a extremar la utilización de sus propios recursos. Ello ha conducido a volver a contemplar fuentes energéticas renovables cuya utilización general se había olvidado hace ya muchos años. De estas fuentes ha cobrado especial interés en los últimos años el aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía.

La biomasa es la materia orgánica viva o muerta procedente de la Naturaleza o de cualquier proceso de transformación de la misma. Esta materia viene caracterizada por el contenido energético de moléculas tales como carbohidratos, lípidos, proteínas, pigmentos, etc. La primera causa de formación de materia orgánica se encuentra en el aprovechamiento de las radiaciones solares mediante el proceso fotosintético; de esta manera se origina la materia vegetal base del proceso biológico de formación de biomasa.

La utilización de la biomasa es tan antigua como el descubrimiento del fuego. La biomasa ha sido utilizada por los pueblos chinos y persas desde hace miles de años como generador de calor. Como producto de la descomposición químico-biológica de la biomasa resulta el biogás, el cual es una mezcla de gases cuyos principales componentes son el metano y el bióxido de carbono, que se produce como resultado de dicha descomposición de la materia orgánica en ausencia de aire, por la acción de un grupo de microorganismos.

Tuvieron que pasar muchos años hasta que se encontró que el metano no sólo se encontraba en el gas natural fósil, sino que se producía constantemente. En el año 1776 el científico italiano Volta descubrió que el principal compuesto del gas natural era metano.

Sólo 100 años después se descubrió el origen microbiológico de la formación de metano. En el año 1887 el científico Hoppe-Seyler pudo comprobar la formación de metano a partir de acetato. La misma observación hizo Omelianski en 1886 con estiércol de vacas.[3]

En 1888 Gayon obtuvo gas al mezclar estiércol y agua, a una temperatura de 35°C.

Soehngen descubrió en 1906 la formación de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono.

Mediante el empleo adecuado de las tecnologías se puede llegar aprovechar en toda su extensión la capacidad energética de la biomasa. Tal es el caso de la reformación del metano, obtenido a partir de biogás, para obtener, mediante algún proceso de reformacion el hidrógeno, el cuál constituye el energético más viable en el futuro cercano. Dicho gas podrá ser transportado de manera segura, asi como por sus virtudes de: renovabilidad; por la limpieza de su combustión (no produce el principal "gas de efecto invernadero", el CO₂, generando sólo agua como desecho); por su enorme relación energía a peso (39,4 Kw/h por Kg de H₂). [3]

INTRODUCCIÓN

En el presente capitulo se abordaran puntos generales y específicos de que es la energía, del cambio climático y sus consecuencias mundiales, así como la demanda y política energética actual que vive el mundo. En este punto, la Biomasa como una alternativa de energía renovable, puede ser candidata para sustituir a las energías convencionales en la generación de energía. Y por consiguientes reducir la contaminación. Así mismo al utilizar biomasa producimos un biogás como el metano el cual al aplicarle un proceso denominado reformación catalítica nos da como producto hidrógeno. De esta manera, se presenta una descripción general de los fundamentos de la biomasa, así como algunos sistemas que utilizan como combustible la biomasa, y otros proyectos que se están desarrollando. Y al final de este capitulo, se expone el objetivo principal, los objetivos específicos y la justificación para la presente investigación.

1.1 ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE

La energía es parte de todos los ciclos de la vida y es un elemento esencial para prácticamente todas las actividades. Ella es un concepto que se relaciona con varios procesos (como quemar combustibles o propulsar máquinas), así como con las observaciones de dichos procesos. La energía se define científicamente como la capacidad de hacer trabajo.

La energía no se puede ver, no se puede tocar, no se puede pesar, no ocupa lugar. Ver, tocar, pesar, etc., son acciones que podemos realizar sobre una manzana, un bolígrafo, un coche.., en definitiva, sobre sistemas materiales y la energía no es un sistema material. La energía (del griego *enérgueia*, "que contiene trabajo") es una propiedad asociada a los sistemas materiales. Gracias a esta propiedad los cuerpos tienen capacidad para producir cambios en otros cuerpos o en ellos mismos.

1.1.1 Fuentes y formas de energía

Existen diferentes fuentes de energía, las cuales se pueden clasificar en dos grupos:

- Fuentes renovables: Se define como aquellas que prácticamente no se agotan por su
 uso, como la energía del viento y del sol. El agua y la biomasa también se incluyen en
 esta categoría, aunque son renovables bajo la condición de que la fuente se maneje en
 forma apropiada, por ejemplo, las cuencas hidrológicas y plantaciones de árboles.
- Fuentes no-renovables: están disponibles en cantidades limitadas y se agotan por su
 uso, como los combustibles fósiles (carbón mineral, petróleo, gas natural). Estas tienen
 la característica de que, una vez utilizadas para la generación de energía, no se pueden
 volver a usar.

La capacidad para producir cambios se manifiesta de muchas formas ya que puede tener diferentes orígenes. Para tener esto en cuenta, se le pone a la energía un "apellido" que nos informa con qué está asociado cada tipo de energía: energía cinética, potencial gravitatoria; la suma de estas dos nos da la energía mecánica; energía eléctrica. La naturaleza,

temperatura y masa de un cuerpo también define un tipo de energía denominado "energía interna".

1.1.2 Transformación de energía

Otro hecho importante respecto a la energía es su transformación. La energía asociada a un sistema puede aumentar o disminuir en él cuando se realiza un cambio. Esta transformación de la energía es total, no hay pérdidas y permite establecer el conocido principio de conservación de la energía: "la energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma".

"Utilizar" la energía significa, transformar una forma de ella en otra. Por ejemplo, aprovechando la fuerza del viento, se convierte la energía cinética en mecánica, la cual, luego se puede convertir en eléctrica. Para obtener iluminación, se convierte la eléctrica en electromagnética o radiación. Igualmente, "generar" energía significa convertir una forma de ella en otra; por ejemplo, la cinética de agua en movimiento a mecánica, en un sistema hidráulico

1.1.3 Cambio climático

El clima ejerce una gran influencia, no por cotidiana e inadvertida es menos poderosa, sobre nuestras vidas y la Naturaleza. La fauna y la flora de cada lugar, el agua, los cultivos y, en último término, la manera de ser y la cultura de cada rincón del mundo, dependen, entre otros factores, del clima local. Las adaptaciones al clima dan lugar a distintos ecosistemas e influyen en la configuración de los diferentes sistemas socioeconómicos. La influencia del clima es fácilmente perceptible en las actividades humanas basadas directamente en los ecosistemas, sobre las que descansa nuestra existencia y toda nuestra economía (agricultura, ganadería, silvicultura), y menos aparente, aunque igualmente importante en otras actividades como el turismo y otras industrias. Se comprende, por tanto, que el cambio climático, que afecta o puede afectar de forma importante a las condiciones físicas en las que existen los ecosistemas terrestres y marinos, pueda convertirse en el problema ambiental más complejo y más grave de los próximos años.

A lo largo del último siglo la temperatura del mundo va en aumento: la década de los ochenta fue la más calurosa desde que se empezaron a tomar mediciones (hace unos 130 años). Los científicos creen que las temperaturas medias a nivel mundial seguirán subiendo. [4]

1.1.4 El panel intergubernamental sobre el cambio climático (IPCC)

Un foro internacional de científicos expertos en materia de clima, (IPCC por sus siglas en ingles), asesora a las negociaciones sobre el clima en los aspectos científicos y socio-económicos del cambio climático. El IPCC editó un informe completo en 1990 y otro a finales de 1995. En dicho informe se afirma que si seguimos exactamente como hasta ahora, la concentración atmosférica de CO₂ hacia mediados del próximo siglo será más de dos veces la que era antes de la revolución industrial. Según el IPCC, las temperaturas medias a nivel planetario aumentarán entre 0,8 grados Celsius y 3,5 grados Celsius desde ahora hasta el 2100 si se duplican las concentraciones atmosféricas de CO₂. El aumento de

las temperaturas será mayor en latitudes altas, y estará influido local y regionalmente por otros factores como la presencia de aerosoles. La velocidad de este calentamiento sería mucho más rápida que cualquiera experimentada durante la historia de la civilización (desde hace 10.000 años). El calentamiento no sería sino una manifestación más de un cambio climático generalizado (cambios en los patrones de precipitación, vientos, circulación atmosférica, o humedad del suelo).

En este sentido aparece un modelo de balance de CO₂ denominado ecuación de Kaya (Kaya et al., 1989), que permite acotar la búsqueda de soluciones, en función de los parámetros considerados.

[CO₂] =
$$\Phi(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \xi)$$

α: población

β : PIB per cápita generado

γ : energía generada/PIB

δ : CO₂ emitido/energía

 ξ : sumideros

Del modelo planteado se desprenden las siguientes soluciones:

- Utilizar combustibles y/o fuentes energéticas con menor contenido de carbono o carentes de él, soluciones en las que el hidrógeno y las fuentes energéticas alternativas (no fósiles) desempeñan un rol fundamental.
- Aumentar la eficiencia energética y/o incentivar el ahorro de energía, ambas soluciones consideradas en las políticas estratégicas que se han desarrollado desde la década del 80.
- Limitar el crecimiento poblacional y/o detener el crecimiento económico, soluciones que se descartan de antemano por resultar poco factibles en la práctica.
- 4. Aumentar los sumideros de CO₂ de modo de no emitirlo a la atmósfera, lo que puede lograrse mediante el secuestro del mismo ya sea antes de la combustión o después de ésta, si se han utilizado combustibles fósiles; y el incremento de organismos fijadores de CO₂, es decir organismos fotosintéticos como árboles y/o fitoplancton.

1.1.5 Los impactos del cambio climático

Los efectos e impactos del cambio climático son múltiples y complejos, y se producirán en muchos casos conjuntamente con otros problemas ambientales -contaminación, desertización, destrucción de la capa de ozono, destrucción de hábitat y pérdida de diversidad biológica-. Esto puede hacer que el impacto global sea mucho más grave que los impactos de cada uno de los anteriores problemas considerados aisladamente.

Contradiciendo la imagen espectacular que a veces se da del problema en los medios de comunicación, las manifestaciones más probables del cambio climático no serán catástrofes bíblicas, sino un empeoramiento en la situación ambiental y en el nivel de recursos que necesita el ser humano, especialmente en los países pobres. Este empeoramiento se sumará a las tendencias desintegradoras que son patentes en muchos países; las causas inmediatas de las catástrofes subsiguientes, tales como guerras, hambrunas y desplazamientos masivos se verán como políticas y sociales, pero la situación ambiental y el cambio climático habrán tenido una influencia decisiva.[4]

La vida humana, los ecosistemas terrestres y acuáticos y las actividades socioeconómicas básicas (agricultura, pesca, silvicultura...) son vitales para el bienestar humano. Todos ellos son sensibles a cambios en el clima.

La composición y distribución geográfica de muchos ecosistemas se desplazará hacia altitudes y latitudes mayores, al responder las especies individuales a los cambios de clima. Esto causará una reducción en la biodiversidad, al aumentar las probabilidades de extinción de muchas especies, con lo que se reducirá la producción de bienes y servicios procedentes de tales ecosistemas.

Especialmente se encuentran amenazados los ecosistemas frágiles o en condiciones límite (corales, humedales en regiones áridas, semiáridas y costeras...), así como aquellos que experimentarán un cambio mayor en el clima. Se estima que de una quinta parte al 65% de los bosques boreales pueden desaparecer [4]. A corto plazo, la sustitución de los bosques por otra vegetación con menor biomasa provocaría una pérdida masiva de carbono desde los suelos y la vegetación, lo que contribuiría a aumentar el calentamiento.

Se estima que el rendimiento agrícola aumentará en latitudes medias y altas (debido al efecto beneficioso del aumento de la temperatura en zonas frías y al incremento de la fotosíntesis por esta causa y por el aumento de la concentración de CO_2), pero disminuirá en latitudes bajas (donde casi todos los países son pobres). La producción agrícola en su conjunto podría no resentirse de los efectos del cambio climático, pero la adaptación al mismo será problemática en países pobres con mucha agricultura de subsistencia y con escasez de agua. En dichos países, las consecuencias para la seguridad alimentaría serían adversas, con un aumento de las hambrunas.

La subida del nivel del mar causará más inundaciones y obligará a gastos enormes de protección de costas o de traslado de infraestructuras. Para algunos países insulares podría significar su desaparición. Más de 100 millones de personas pueden verse afectadas directamente de aquí a 100 años.[5]

La salud humana se verá afectada adversamente por el aumento de las enfermedades infecciosas. Los casos de malaria podrían sumar de 50 a 80 millones mas al año (con cientos de miles más de muertos) en los próximos 100 años. Además de los impactos anteriores, algunos de los problemas más serios en el futuro pueden ser los más difíciles de prever, y pueden derivarse de una ruptura brusca y general de los equilibrios dentro de los ecosistemas que favorezcan a especies más adaptables

(muchas de ellas insectos dañinos). El IPCC concluye que «el cambio climático global afectará la economía y la calidad de vida de ésta y de futuras generaciones». [5]

1.2 DEMANDA Y POLÍTICA ENERGÉTICA MUNDIAL

El modelo energético basado en los combustibles fósiles se está agotando. Ilay razones de carácter ambiental (cambio climático) y de seguridad (no es posible garantizar el suministro a medio y largo plazo), problema de este último de clara índole económica.

Existe una demanda de petróleo creciente que va a dar lugar, si se mantienen los precios, a un incremento del consumo del 50% para 2020. Como los descubrimientos de nuevos yacimientos están descendiendo desde 1962, en este momento se están consumiendo dos barriles por cada barril nuevo descubierto. Esta proporción se irá ampliando en la medida en que suba el consumo y se sigan realizando los nuevos descubrimientos. Como los yacimientos fuera del golfo Pérsico se están explotando muy rápidamente, su capacidad de suministro va a alcanzar su límite en la presente década, y a partir de entonces las reservas de petróleo se concentrarán aún más en el golfo Pérsico (que ya suponen el 70%, según la Unión Europea), lo que incrementará la cuota de mercado controlada por la OPEP y su capacidad para fijar los precios. Los incrementos de precios derivados de esta situación se van a ver reforzados por la escala de los costes de extracción, al encontrarse los nuevos yacimientos en lugares cada vez menos accesibles. Exxon estima que es necesaria una inversión de un billón de dólares para satisfacer la demanda en 2010. Estas tendencias alcistas en los precios se van a agudizar en el momento en que se alcance una escasez absoluta. Aunque no hay unanimidad, cada vez son más los expertos que estiman que la extracción de petróleo alcanzará su techo entre 2010 y 2020. Lo mismo opinan la Agencia Internacional de Energía y la OCDE.

Ante este panorama, la posición de la Unión Europea resulta particularmente delicada. De seguir las tendencias actuales, su dependencia energética va a pasar del 50% actual al 70% para 2020-2030 (para el petróleo será del 90%), debido al incremento de la demanda y al agotamiento de los recursos comunitarios (el gas natural y el petróleo del mar del Norte) en las dos próximas décadas. Además, preocupa la dependencia de países suministradores inestables: «dependencia centrada en Oriente Medio para el petróleo y en Rusia para el gas natural». La Comisión Europea ve una clara solución a este problema: «sólo los recursos renovables de alta tecnología pueden limitar la tendencia hacia una dependencia cuantitativa energética creciente».

Es indudable que aquellas empresas y países que apuesten por seguir con el modelo energético tradicional van a encontrarse (aparte de ampliar su contribución al cambio climático) con crecientes problemas en los costos de producción y de seguridad de suministros y al margen de los mercados emergentes de la energía y de la automoción. Los que opten por el nuevo modelo harán una contribución inestimable a la paz y al bienestar sostenible de la Humanidad.

1.2.1 El hidrógeno el combustible del futuro

Estamos entrando en una revolución energética. Esto lo afirman incluso algunas de las mayores empresas petroleras. Jeroen van der Veer, director gerente de Shell, declara que «estamos siendo testigos de un cambio histórico que va del petróleo al gas y de éste a las formas renovables de energía». El modelo energético emergente se basa, sobre todo, en la producción eléctrica renovable y en el uso del hidrógeno como combustible (producido a partir de la electricidad de origen renovable), asociado a la tecnología de celdas de combustible.

Se producen cada año aproximadamente 400.000 millones de metros cúbicos de hidrógeno, lo que supone un potencial energético equivalente al 10% del petróleo consumido. La mayor parte es producido y utilizado por la industria petroquímica y por la de abonos nitrogenados. Además, se emplea en la industria espacial. Normalmente se obtiene a partir del metano, pero para muchos la técnica más prometedora es la electrólisis del agua, aunque sólo el 4% del hidrógeno se produce con esta técnica.

Que el hidrógeno se produzca a partir de electricidad de origen renovable es un requisito de sostenibilidad: «El binomio hidrógeno y electricidad constituye un concepto verdaderamente sostenible, cuando es utilizado en conjunción con recursos energéticos primarios sostenibles» [2].

1.3 ENERGIAS RENOVABLES

1. Las energías renovables podrían solucionar muchos de los problemas ambientales, como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación atmosférica. Las energías renovables podrían cubrir un tercio del consumo de electricidad y reducir las emisiones de dióxido de carbono en un 20% para el año 2005. [Manuales sobre euergia renovable: Biomasa/ Biomasa Users Network (BUN-CA). -1 ed. -San José. C.R. Biomass Users Network (BUN-CA), 2002. 42 p. il.; 28x22 cm.]

1.3.1 Energía solar térmica

La energía solar absorbida por la Tierra en un año es equivalente a 20 veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y diez mil veces superior al consumo actual.

Una forma de aprovechar todo este potencial energético proveniente del sol es mediante su uso con dispositivos denominados colectores solares, en particular los colectores solares planos CSP. El CSP, utilizado desde principios de siglo para calentar el agua hasta temperaturas de 80 grados Celsius, es la aplicación más común de la energía térmica del sol. Países como Japón, Israel, Chipre o Grecia han instalado varios millones de unidades, si bien el momento actual de bajos precios del petróleo no es precisamente el más favorable. Cada metro cuadrado de colector puede producir anualmente una cantidad de energía equivalente a cien kilogramos de petróleo. Las aplicaciones más extendidas son la generación de agua caliente para hogares, piscinas, hospitales, hoteles y procesos industriales, y la calefacción, empleos en los que se requiere calor a bajas temperaturas y que pueden llegar a representar más de una décima parte del consumo.

A diferencia de las tecnologías convencionales para calentar el agua, las inversiones iniciales son elevadas y requieren un período de amortización comprendido entre 5 y 7 años, si bien, como es fácil deducir, el combustible es gratuito y los gastos de mantenimiento son bajos.

1.3.2 Hidráulica

La energía hidroeléctrica se genera haciendo pasar una corriente de agua a través de una turbina. La electricidad generada por una caída de agua depende de la cantidad y de la velocidad del agua que pasa a través de la turbina, cuya eficiencia puede llegar al 90%.

El aprovechamiento eléctrico del agua no produce un consumo físico de ésta, pero puede entrar en contradicción con otros usos agrícolas o de abastecimiento urbano, y sobre todo, las grandes centrales tienen un gran impacto ambiental. Las centrales hidroeléctricas en sí mismas no son contaminantes; sin embargo, su construcción produce numerosas alteraciones del territorio y de la fauna y flora: dificulta la migración de peces, la navegación fluvial y el transporte de elementos nutritivos aguas abajo, provoca una disminución del caudal del río, modifica el nivel de las capas freáticas, la composición del agua embalsada y el microclima, y origina la sumersión de tierras cultivables y el desplazamiento forzado de los habitantes de las zonas anegadas. En la mayoría de los casos es la forma más barata de producir electricidad, aunque los costos ambientales no han sido seriamente considerados.

1.3.3 Energía eólica

La energía eólica es una variante de la energía solar, pues se deriva del calentamiento diferencial de la atmósfera y de las irregularidades de relieve de la superficie terrestre. Sólo una pequeña fracción de la energía solar recibida por la Tierra se convierte en energía cinética del viento y sin embargo ésta alcanza cifras enormes, superiores a todas las necesidades actuales de electricidad.

La potencia que se puede obtener con un generador eólico es proporcional al cubo de la velocidad del viento; al duplicarse la velocidad del viento la potencia se multiplica por ocho, y de ahí que la velocidad media del viento sea un factor determinante a la hora de analizar la posible viabilidad de un sistema eólico. La energía eólica es un recurso muy variable, tanto en el tiempo como en el lugar, pudiendo cambiar mucho en distancias muy reducidas. En general, las zonas costeras y las cumbres de las montañas son las más favorables y mejor dotadas para el aprovechamiento del viento con fines energéticos. La conversión de la energía del viento en electricidad se realiza por medio de aerogeneradores, con tamaños que abarcan desde algunos vatios hasta los 4.000 kilovatios (4 MW).

La energía eólica no contamina y su impacto ambiental es muy pequeño comparado con otras fuentes energéticas. De ahí la necesidad de acelerar su implantación en todas las localizaciones favorables, aunque procurando reducir las posibles repercusiones negativas, especialmente en las aves.

1.3.4 Energía geotérmica

El gradiente térmico resultante de las altas temperaturas del centro de la Tierra genera una corriente de calor hacia la superficie, corriente que es la fuente de la energía geotérmica. El valor promedio del gradiente térmico es de 25 grados Celsius por cada kilómetro, siendo superior en algunas zonas sísmicas o volcánicas. El potencial geotérmico almacenado en los diez kilómetros exteriores de la corteza terrestre supera en 2.000 veces a las reservas mundiales de carbón.

Actualmente, una profundidad de perforación de 3.000 metros constituye el máximo económicamente viable; otra de las limitaciones de la geotermia es que las aplicaciones de ésta, electricidad o calor para calefacciones e invernaderos, deben encontrarse en las proximidades del yacimiento en explotación. La geotermia puede causar algún deterioro al ambiente, aunque la reinyección del agua empleada en la generación de electricidad minimiza los posibles riesgos.

1.3.5 Energía de Biomasa

Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía porque su valor proviene del Sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el dióxido de carbono (CO₂) del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica. Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía que contienen. De esta forma, la biomasa funciona como una especie de batería que almacena la energía solar. Entonces, se produce en forma sostenida o sea - en el mismo nivel en que se consume - esa batería durará indefinidamente.

El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros). Esta es la fuente de energía renovable más antigua conocida por el ser humano, pues ha sido usada desde que nuestros ancestros descubrieron el secreto del fuego.

Hoy en día, la biomasa es la principal fuente de energía para usos domésticos empleada por más de 2.500 millones de personas en el Tercer Mundo datos oficiales [1] que revelan que tan sólo en América Latina 90 millones de habitantes de las áreas rurales presentan carencias importantes en cuanto a la disponibilidad de energía útil para fines domésticos y agroindustriales. Por su parte en África (para el 85% de la población) y en la región sur de Asia (para el 70% de sus habitantes) se presenta el mismo tipo de problema.[6]

1.4 ANTECEDENTES DE USO DE ENERGIA DE BIOMASA EN MÉXICO.

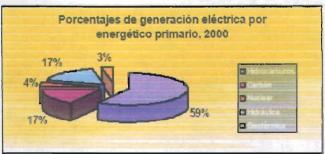
A diferencia de otros países como Brasil, Cuba, Japón, China, Alemania entre otros mas, México no se ha caracterizado por utilizar las energías no convencionales, como una gran alternativa para la generación de energía o combustibles que sirvan a la industria, al transporte y al uso domestico, ante la crisis energética que se vive a nivel mundial.

A continuación se mencionan algunas acciones para promover el suministro y uso de la energía bajo un esquema de desarrollo tecnológico sustentable en nuestro país.

El crecimiento continúo de la demanda de energía requiere ir de la mano de un uso más eficiente de ésta y un respeto por el medio ambiente.

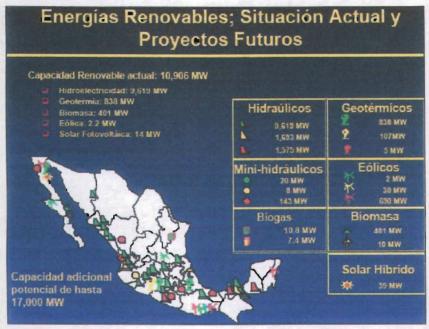
Política centrada en las siguientes acciones:

- Utilizar tecnologías más limpias para la generación de electricidad y otras formas de energía.
- Acelerar las inversiones en tecnologías para producir combustibles más limpios.
- Promover programas y tecnologías para ahorrar y hacer un uso más eficiente de la energía.
- Incrementar el suministro de energía por fuentes renovables.
- Necesidad de Diversificación Energética: Más del 75% de la electricidad se genera a partir de combustibles fósiles como se muestra en el siguiente esquema.



Fuentes: Secretaria de Energia/2003;http://www.bioenergy.lamnet.org/publications/source/mex

A continuación se presentan los proyectos que están en desarrollo y otros que ya están trabajando en nuestro país.



Fuentes: Secretaria de Energia/2003;http://www.bioenergy lamnet.org/publications/source/mex

Compromisos y Resultados Logrados

Compromiso: incrementar en 1000 MW la capacidad de generación con energías renovables, adicional a la que contemplaban los programas originales de la CFE.

CFE (1,743 MW):

- Hidroeléctricas en Chicoasén, Chis. (936 MW) y el Cajón, Nayarit (680MW).
- Central geotérmica de los Azufres, Mich. (107 MW).
- Central eólica en la Ventosa, Oax. (50MW) nuevo.

PRODUCTORES INDEPENDIENTES (173 MW):

- Eólicos en la Ventosa, Oax. (107 MW) y Sta. Catarina, NL (10 MW).
- Biogás de estiércol en Tizayuca, Hgo (8 12 MW), y de RSM en Monterrey, NL (7.4 MW).
- Termo-solar en Baja California (39 MW).

Fuentes: Secretaria de Energía/2003;http://www.bioenergy lamnet.org/publications/source/mex

1.4.1 Gasificación de RSM en Aguascalientes (Proyecto Futuro)*

Relleno Sanitario San Nicolás, recibe los RSM de todo el Estado: 800 Toneladas al Día

- Mediante procesos de Gasificación de los RSM, se puede obtener: 15 MW de capacidad por cada 250 Tons. de RSM.
- Posibilidad de Establecer una planta de 48 MW, la cual proporcionaría prácticamente el 75% de la demanda de servicios de todo el estado.

- Costo promedio del manejo y disposición final de RSM, por tonelada en un relleno Sanitario: \$70.0 pesos Tonelada.
- Costo aproximado mensual por manejo de los RSM en el Relleno Sanitario del Estado: \$1.7 millones de pesos.
- Realizando un proyecto de gasificación a través de los RSM se podrían reducir el manejo de los RSM a alrededor de: \$30.00 pesos tonelada, además de prolongar la vida del Relleno Sanitario de 15 a más de 50 años.

1.4.2 Generación de Energía a partir de biogás en Plantas de Tratamiento de Aguas (Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, NL; en Operación)*

PLANTA DULCES NOMBRES

- 26.1 millones m3 biogás/año (aprox. 9,000 ton CH₄/año)
- 8 motores (biogás o gas) 1.15 MW c/u
- Total = 9.2 MW
- Electricidad producida = 40 GW h /año
- Costo de Inversión = US\$ 7.0 Millones

1.4.3 Generación de Energía a partir de biogás de relleno sanitario (Salinas, Victoria N.L.; en Construcción)*

- 8 Millones ton RSM en relleno sanitario
- Combustible primario = biogás
- 36.2 millones m3 biogás/año (aprox. 12,200 ton CH₄/año)
- motores reciprocantes de 1 MW
- Total = 7.42 MW (ampliable hasta 25 MW)
- Electricidad producida = 58.25 GW h/año
- Costo de Inversión estimado = US\$ 10.8 Millones (5.3 millones GEF-BM)

1.4.4 Cogeneración de Energía con Excretas Ganado Bovino Lechero (Proyecto Tizayuca, Hgo; en Construcción) *

- 30,000 vacas
- 547,500 toneladas de estiércol/año
- 36.1 millones m3 biogás/año (aprox. 12,500 ton CH₄/año)
- Combustible = biogás + gas natural + combustóleo
- motorcs (biogás o gas) 2.1 MW c/u
- motores Diesel (combustóleo) 18.9 MW c/u
- Turbina de vapor 7.8 MW
- Total = 75 MW
- Electricidad producida = 592 GW h/año
- Costo de Inversión estimado = US\$ 61 Millones

http://www.cre.gob.mx/english/press/1997/elecpower.pdf http://www.cre.gob.mx/english/press/1997/monte1.pdf

^{*}Fuente: CRE

1.5 UTILIZAR BIOGAS COMO COMBUSTIBLE PARA PRODUCIR HIDRÓGENO.

El hidrógeno puede producirse en grandes cantidades a partir de fuentes de energía primarias, tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), de diferentes intermediarios (productos de refinería, amoniaco, metanol) y de fuentes alternativas como biomasa, biogás y materiales de deshecho. El reformado con vapor de agua del gas natural representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción total de hidrógeno. El proceso se basa en la reacción del vapor de agua y el metano a alta temperatura sobre un catalizador. Otros gases que contienen hidrocarburos también son adecuados para la producción de hidrógeno; tal es el caso de diferentes gases (biogases) procedentes de la fermentación anaerobia de biomasa y residuos.

En este sentido un proyecto que contempla la producción del Hidrógeno mediante la reformación de gases, producto de la descomposición de la biomasa constituye el caso de la planta de cogeneración de Tizayuca HidaIgo. En esta planta se tiene contemplado obtener Biogás, abono orgánico y planta de tratamiento de aguas. Pero también se puede obtener por medio de reformado catalítico, hidrógeno a partir del biogás obtenido de los desechos del estiércol bovino; por lo que se realizara el balance de energía de la planta de biogás; este balance partirá del proceso de la planta el cual constará de las siguientes etapas: Recepción de estiércol, tratamiento anaerobio (digestores), separación líquido/ sólido, obtención de biogás, motores, recuperación térmica, para darnos electricidad y calor. Estos resultados nos permitirán determinar a través de la reformación del biogás, la cantidad producida de hidrógeno, el cual puede utilizarse como combustible para los motores de la unidad de cogeneración.*

1.6 JUSTIFICACIÓN

Por ello a partir de los antecedentes antes mencionados nace la idea de realizar este trabajo desde el marco ambiental y energético, de un modo pragmático, relacionando la ciencia y la ingeniería con el quehacer de la industria. Así como los problemas ambientales que poco a poco van eliminando nuestros ecosistemas. Y que en otras palabras nos lleva a desarrollar propuestas de producción de hidrógeno utilizando la biomasa es decir evaluar desde una perspectiva técnica una aplicación biotecnológica capaz de satisfacer las siguientes necesidades:

Se combatirá las toneladas diarias de estiércol que han provocado desde hace más de 30 años contaminación ambiental, como es la contaminación de los suelos y del manto freático, problemas de salud, asolvamiento de drenajes, mal olor, etc. (En la localidad de Tizayuca Hidalgo).

⁵ motores Otto (biogás o gas) marca Jenbacher tipo Jes-620 GS-BL, producción 2.1 MW cada uno

- Los alcances de este tipo de plantas es que la obtención de biogás en digestores a partir de residuos ganaderos reducirá las emisiones de metano, y debe ser promocionada, con el fin de reducir la contaminación, obtener fertilizantes y producir energía limpia y barata.
- Hacer una comparación entre biogás y GN para la producción de hidrógeno, como combustibles siendo este el más utilizado y con el método de producción más utilizado en la industria. (RV)
- Dejar una propuesta factible, para que en lo futuro las empresas contemplen un Reformador catalítico, que trabaje con GN, Biogas o GN + Biogas o en utilizar un método de producción de hidrógeno alterno que también utilice combustibles renovables o mezclas entre los más conocidos. De donde ese hidrógeno derivado, pueda utilizarse como combustible para los motores de la unidad de cogeneración.

1.7 Objetivo general.

El principal objetivo de esta investigación es desarrollar un balance de masa y energía en una planta de cogeneración de energía con excretas de ganado bovino lechero, teniendo como combustible: biogas + gas natural; de donde 36.1 millones m³ biogas/año (aprox. 12,500 ton CH4/año). Estos resultados nos permitirán determinar a través de la reformación del biogás, la cantidad producida de hidrógeno utilizando: biogás, GN y GN + Biogás.

1.7.1 Objetivos específicos

- 1. La caracterización de las principales variables que intervienen en el proceso para la obtención del Biogás. (Etapa de la planta de tratamiento de estiércol).
- Condensar datos sobre las distintas tecnologías existentes en la actualidad para obtener hidrógeno.
 - El desempeño de este objetivo permite crear la perspectiva técnica de elección del proceso biotecnológico para producir hidrógeno, además del proceso usual llevado a igualdad de condiciones, que permita realizar los balances de materia y energía de los procesos.
- 3. El análisis técnico económico y comparación de los balances de masa y energía teniendo tres opciones de combustible para la reformación catalítica: Gas Natural, Biogás y GN + Biogás.

1.8. Metodología y Plan de trabajo.

Dado que el presente trabajo corresponde al balance de materia y de energía para comparar GN y biogás como combustibles en un reformador catalítico y producir hidrógeno a partir de estos combustibles, entonces lo que se pretende contestar es si habría interés por parte de empresas de la iniciativa privada en construir y operar una planta de producción biotecnológica de gas hidrógeno en los proyectos, tal es el caso del proyecto de la planta de cogeneración en Tizayuca Hidalgo. Es necesario señalar que dicho interés estaría supeditado primordialmente a dos motivaciones; que:

- 1. El privado se encuentre produciendo hidrógeno mediante un combustible distinto al que se está planteando, de modo que la propuesta resulte ser una situación alternativa.
- 2. El hidrógeno sea un insumo susceptible de ser utilizado en una aplicación específica que resulte factible técnica y económicamente.

Si se cumple alguna o ambas de las situaciones planteadas anteriormente, es justificada la elaboración del balance de masa y energía del proyecto de producción biotecnológica de gas hidrógeno al nivel de prefactibilidad técnica. Sin embargo, dado que la elaboración del estudio está siendo realizada para el caso mexicano en que ninguna de las motivaciones previamente planteadas se verifica, fue necesario suponer al hidrógeno como algún insumo, además de la existencia de una situación base, a fin de establecer los beneficios económicos asociados a la implementación del proyecto.

A continuación se señala la hipótesis planteada para la elaboración del balance de masa y energía para la producción biotecnológica de gas hidrógeno.

Hipótesis:

1. Se supone que al utilizar un combustible renovable como el biogás en el proceso de reformación con vapor, se obtendrá la misma producción de hidrógeno, como si se utilizará GN como combustible en el mismo proceso de reformación con vapor.

El planteamiento de esta hipótesis permite suponer que motivara al inversionista privado para realizar la evaluación del proyecto de producir gas hidrógeno a partir de producción biotecnológica a nivel de estudio de prefactibilidad técnica y económica.

En términos muy concisos el desarrollo del balance de masa y energía se basa en la obtención del hidrógeno a partir de los siguientes combustible: Gas Natural, Biogás y la mezcla de Gas Natural + Biogás; en el proceso de reformación de metano con vapor.

Para lograr responder la interrogante planteada se debe en primer lugar, identificar y disponer de toda la información necesaria para los balances de masa y energía; esta se obtiene a partir de las bases de la Planta de cogeneración de energía Tizayuca, que sirve como base para los cálculos de los balances.

Entonces para poder desarrollar el principal objetivo, el desarrollo de los balances de masa y energía se recurre, antes que nada a conocer en que consiste un proceso anaerobio para producir biogás (metano), sus principales variables, para conocer la estequiometria de la reacción del estiércol vacuno que se empleara en la planta de Tizayuca Hidalgo, para lo

cual nosotros utilizamos la ecuación de Buswell,[7] y en que consiste la acción fermentadora de una bacteria anaeróbica llamada "METANOGENICA", la cual nos permite conocer sus dos etapas, para que después se conozca la estequiometria de la reacción y poder llevar a cabo una relación estequiometrica molar en el Reformador.

1.8.1 Plan de Trabajo

El procedimiento de trabajo encaminado al cumplimiento de los objetivos anteriormente explicados se detalla a continuación:

1. Recopilación bibliográfica.

La recopilación bibliográfica trata principalmente sobre dos aspectos:

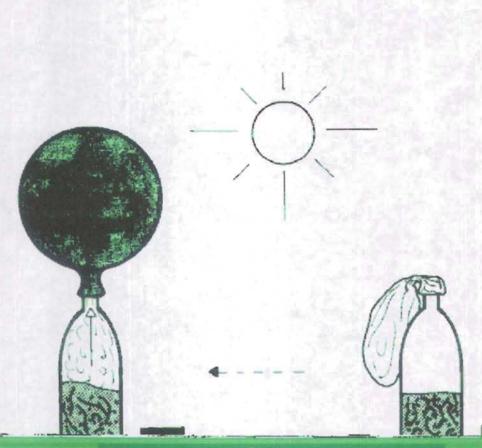
a) Aspectos Tecnológicos

Producción de hidrógeno, con especial énfasis en la producción química y biotecnológica, además de su almacenamiento, transporte y utilización.

b) Aspectos Ambientales Uso del hidrógeno como combustible.

Impacto de la utilización de combustibles fósiles.

- 2. Desarrollo de la parte técnica.
 - Resolver los balances de masa y energía, basados en los modelos matemáticos que gobiernan las operaciones unitarias involucradas. (En la Planta de Tizayuca Hidalgo)
- 3. Evaluación económica.



CAPÍTULO 2: BIOGAS

INTRODUCCIÓN.

Con el término biogás se designa a la mezcla de gases resultantes de la descomposición de la materia orgánica realizada por acción bacteriana en condiciones anaerobias.

El biogás se produce en un recipiente cerrado o tanque denominado biodigestor el cual puede ser construido con diversos materiales como ladrillo y cemento, metal o plástico. El biodigestor de forma cilíndrica o esférica posee un ducto de entrada a través del cual se suministra la materia orgánica (por ejemplo, estiércol animal o humano, las aguas sucias de las ciudades, residuos de rastro) en forma conjunta con agua, y un ducto de salida en el cual el material ya digerido por acción bacteriana abandona el biodigestor. Los materiales que ingresan y abandonan el biodigestor se denominan afluente y efluente respectivamente.

El proceso de digestión que ocurre en el interior del biodigestor libera la energía química contenida en la materia orgánica, la cual se convierte en biogás.

El objetivo de la biogasificación es la transformación en ausencia de oxígeno de la materia orgánica en biogás. Este gas está compuesto principalmente por metano, además de agua, dióxido de carbono, hidrógeno, organohalogenados, etc. Debido al alto contenido en metano y dióxido de carbono, el biogás tiene un alto valor energético y es apto, principalmente para la obtención de energía eléctrica utilizando motores o turbinas de gas, tecnología que se encuentra en desarrollo por diversos países, como una fuente de generación de energía. Otros usos menos habituales son como combustible para vehículos, producción de calor en calderas y uso como gas en la red general.

La producción de biogás por fermentación anaerobia de los residuos ganaderos no es más que una entre otras posibilidades de recuperación de la energía, que puede ser importante en ciertas condiciones y remarcada mucho más por los problemas energéticos que existen en nuestra sociedad.

Un aspecto importante a considerar en el aprovechamiento de los residuos ganaderos es la lucha contra la contaminación. El cambio de los sistemas de explotación extensiva a intensiva contra la contaminación. El cambio de los sistemas de explotación extensiva ha traído como consecuencia una gran concentración animal, en muchos casos explotaciones sin suelo en zonas densamente pobladas y con sistemas de manejo cada vez más mecanizados.

En una proporción ciertamente elevada este subproducto es vertido en los ríos y arroyos y provoca una fuerte contaminación sobre todo orgánica en los cursos de agua, dando lugar a situaciones de eutrofización del agua.

Entonces se observa claramente la necesidad de crear plantas de biogás, que operen a partir de casi toda la materia orgánica, como son residuos agrícolas y basuras, así como de desechos de animales; por medio de este proceso se obtiene gas y fertilizantes. Pero además a partir de este biogás, podemos obtener a través de la reformación catalítica hidrógeno, y otros procesos que se describen en el capitulo 3.

2.1 CARACTERÍSTICAS DEL BIOGAS

2.1.1 Obtención de Biogás

El biogás es un producto del metabolismo de bacterias metanogénicas que participan en la descomposición de tejidos orgánicos en ambiente húmedo y carente de oxígeno. A su vez, durante el proceso de descomposición, algunos compuestos orgánicos son transformados a minerales, los cuales pueden ser utilizados fácilmente como fertilizante para los cultivos. [10]

La producción de biogás depende, principalmente, de los materiales utilizados, de la temperatura y tiempo de descomposición. Existe una estrecha relación entre la temperatura y tiempo de descomposición del material en el biodigestor. A mayor temperatura, más rápido es el proceso de descomposición; esto significa que el material requiere menos tiempo dentro del fermentador.

La digestión anaerobia es una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que da lugar a una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono), conocida como "biogás" y a una suspensión acuosa o "lodo" que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa.[3][7]

La materia prima preferentemente utilizada para someterla a este tratamiento es la biomasa residual con alto contenido en humedad, especialmente los residuos ganaderos y los lodos de depuradora de aguas residuales urbanas. Aunque la digestión anaerobia es un proceso ampliamente conocido en la práctica, se posee en la actualidad una información muy limitada sobre su química y su microbiología.

Sin embargo, se puede afirmar en líneas generales que la digestión anaerobia se desarrolla en tres etapas durante las cuáles la biomasa se descompone en moléculas más pequeñas para dar biogás como producto final, por la acción de diferentes tipos de bacterias.

Para la realización de la digestión anaeróbica se cuenta con dos tipos de proceso, que a continuación se describen:

- Metanización de la materia orgánica para la obtención de composta en un proceso anaerobio controlado en el propio vertedero o en el interior de túneles o en digestores de fermentación anaerobia de sólidos en baja o alta concentración. Al final resultan dos productos, uno gaseoso, el biogás, y una materia orgánica descompuesta, composta, estable y casi preparada para ser aplicada en la agricultura.[3][9]
- En vertederos controlados de residuos, en los que se ha depositado materia orgánica y en los que se han dispuesto redes de tuberías para la captación, recogida y almacenado del biogás.

2.1.2. Principales variables

Temperatura. Es una de las principales variables en este proceso, se encuentra que un óptimo de funcionamiento ocurre en alrededor de los 35 ° C.

El proceso se lleva a acabo en un amplio rango de temperaturas, desde 15 hasta 60°C. Sin embrago, para que las bacterias formadoras de metano trabajen en forma óptima, se requiere mantenerlas a temperaturas que oscilen entre 30 y 60°C dependiendo del tipo de bacterias que se adapten y desarrollen.

En la practica, sobre todo en pequeños sistemas instalados en el medio rural, no se controla la temperatura del proceso, y se trabaja a temperatura ambiente sin proporcionar calor al digestor. Una forma simple de aumentar la temperatura de operación y con ello la cantidad de biogás producido es calentar el agua con la que se va efectuar la mezcla, por ejemplo con calentadores solares. En la mayoría de los casos los digestores se construyen enterrados para evitar que se pierda mucho calor.

Para el desarrollo óptimo del proceso, se distinguen dos rangos de temperatura, el mesofilico de 30 a 40 °C y el termofilico de 55 a 60 °C.

- Rango mesofílico (30-40°C). Las bacterias que se desarrollan en este rango de temperatura se reproducen fácilmente y pueden permanecer activas si no ocurren cambios súbitos de temperatura. La temperatura óptima es de 35°C y la mayoría de los desechos orgánicos se pueden digerir a esta temperatura produciendo biogás.[3][9]
- Rango termofilico (55-60°C). Este rango de temperatura, en el que se produce mayor cantidad de biogás en el interior y en tiempos más cortos, en general sólo es usado en las grandes instalaciones a nivel industrial, ya que se requiere de un control muy preciso. Las bacterias termofilicas son muy sensibles a los cambios de temperatura y en pequeños sistemas resulta antieconómico mantener esta temperatura controlada, especialmente en climas fríos.[3][9]
- Tiempo de retención. Las bacterias requieren de un cierto tiempo para degradar la materia orgánica. La velocidad de degradación depende en gran parte de la temperatura, ya que a mayores temperaturas el tiempo de retención requerido para obtener una buena producción de gas es menor.[3][9]

En un digestor que trabaja a régimen estacionario o sea de "lote", el tiempo de retención es el que transcurre entre la carga del sistema y su descarga.

En un sistema de carga diaria, el tiempo de retención va a determinar el volumen diario de carga que será necesario alimentar al digestor, ya que se tiene la siguiente relación:

<u>Volumen del digestor (m³)</u> = volumen de cargas diaria (m³/día) Tiempo de retención (días) Es decir, por ejemplo para un tiempo de retención de 30 días, cada día se carga 1/30 del volumen total del digestor, y en promedio la materia orgánica y la masa microbiana permanece 30 días dentro del sistema. La cantidad de biogás producido por una planta dependerá, entre otras cosas, de la cantidad de desecho alimentado diariamente. Usualmente se trabaja con tiempos de retención entre 20 y 55 días y la alimentación diaria varía entre 1 y 5 kg de sólidos por metro cúbico del digestor

Acidez: determina la cantidad y el porcentaje de metano en el biogás, habiéndose encontrado que el valor óptimo de pH oscila entre 6,6 y 7,6. el, pH se mantiene en ese rango sólo, si el digestor está operando correctamente. Si se pierde el equilibrio tornándose demasiado ácido, las bacterias formadoras de metano se inhiben aumentando la proporción de bióxido de carbono en el biogás.

Las causas por las cuales pueden variar los valores del pH son, entre otras:

- Aumento repentino de la carga
- Presencia de elementos tóxicos en la materia prima
- Cambio de la temperatura
- Contenido en sólidos: Toda la materia orgánica está compuesta de agua y una fracción sólida, esta última es llamada "sólidos totales". Se suele operar en mejores condiciones con menos de un 10% en sólidos, lo que explica que la biomasa más adecuada sea la de alto contenido en humedad.

Para calcular el volumen de agua que debe ser mezclada con la materia prima para dar la proporción deseada, es indispensable conocer el porcentaje de sólidos de ésta. En el caso de estiércol de bovino fresco, que tiene de 17 a 20 % de sólidos totales, se deberán agregar de 1 a 1.5 litros de agua por cada kilogramo de estiércol para así obtener una mezcla de alrededor de 8% de sólidos totales.

- Nutrientes: para el crecimiento y la actividad de las bacterias, éstas tienen que disponer de carbono, nitrógeno, fósforo, azufre y algunas sales minerales.
- Tóxicos: aparte del oxígeno, inhiben la digestión concentraciones elevadas de amoníaco, sales minerales y algunas sustancias orgánicas como detergentes y pesticidas.
- Agitación. La generación de biogás depende totalmente de que las bacterias cumplan en forma óptima su ciclo biológico y de ahí la importancia de darles las mejores condiciones para que esto ocurra. Los microorganismos y la materia prima o sustrato deben estar en íntimo contacto, por lo que es necesario agitar la masa interna del digestor.

Con plantas de gas operando a nivel mesofilico, la agitación requerida es muy leve siendo suficiente la que provoca la carga diaria al entrar el digestor. En el caso de digestores que trabajan a nivel termofilico, la agitación requerida es continua para establecer un mejor contacto entre bacterias y sustrato, proporcionando además una temperatura interna más uniforme.

En la superficie de la mezcla se tiende a formar una "nata" debido al material fibroso no digerible, la cual se debe romper por medios mecánicos para que el biogás salga libremente del seno de la mezcla.

2.1.3. Biogás.

El biogás es una mezcla de gases compuesto básicamente por:[15]

- Metano (CH₄): 40-70% en volumen
- Dióxido de carbono (CO2): 30-60% en volumen
- · Otros gases: 1-5% en volumen
 - o Hidrógeno (H2): 0-1% en volumen
 - o Sulfuro de hidrógeno (H,S): 0-3% en volumen
 - o Vapor de agua en saturación

Al igual que cualquier gas, las propiedades características dependen de la presión y la temperatura. Así mismo se ve afectado también por el contenido de humedad. Los principales factores de interés son: [15]

- el volumen varia en función de la presión y la temperatura
- el poder calorífico varia en función de la temperatura, la presión y el contenido en vapor de agua
- cambia el contenido de vapor de agua como función de la temperatura y la presión.

El poder calorífico del biogás es aproximadamente de 6 kWh/m³, siendo un combustible potencial. El poder calorífico neto dependerá del porcentaje de metano, de la aplicación que le demos y del sistema de aprovechamiento. [15]

El uso del biogás como combustible podrá precisar de tratamientos o condicionamientos, como podría ser la eliminación del sulfuro de hidrógeno. El sulfuro puede eliminarse mediante la introducción de limaduras de fierro en la cañería. Cuando el fierro entra en contacto con el biogás, oxida el ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno y se forma sulfato ferroso como precipitado. Esta sencilla forma de eliminar el ácido sulfhídrico ayuda a poder hacer un mejor aprovechamiento del biogás. Si no se eliminase, la mayor parte de los componentes del sistema de aprovechamiento se corroerían con gran facilidad. Los elementos más dañados serán aquellos que están en contacto directo con la llama de biogás, puesto que cuando se quema o oxida el biogás también se oxida el ácido sulfhídrico a ácido sulfúrico, que es altamente corrosivo. [15]

Cuando el biogás se mezcla con aire en una razón de 1:20 se forma un gas potencialmente explosivo, así que las canalizaciones podrán ser peligrosas en lugares cerrados. Aún así no se han conocido casos de explosiones causadas por biogás. [15]

2.1.4 Utilización del biogás

El biogás es pues un gas combustible que puede usarse a nivel doméstico o industrial, especialmente para: fogones de cocina o estufas, lámparas de biogás, estufas radiantes, incubadoras, refrigeradores o motores. [15]

ESTUFAS: el quemadero deberá ajustarse de forma precisa para obtener una llama compacta y continua; la llama, compuesta por un cono interno y otro externo, deberá tocar el bote con el cono externo pero no con el interno; la llama debe estar estabilizada, es decir que las zonas sin llama deben volver a prenderse de forma automática en un período de 2 o 3 segundos. [15]

LÁMPARAS: no son el uso más eficiente del biogás, puesto que se calientan mucho. Las lámparas funcionan con una camisa de materiales llamados de tierras extrañas, que quedan incandescentes. Las lámparas disponibles comercialmente ideadas para gas no se adaptan demasiado bien al uso del biogás por su dificultad de adaptación de la premezcla de gas y aire. La luminosidad máxima de las lámparas estará en 400-500 lm, equivalente a una bombilla de 25-75W. El rendimiento lumínico será de 1,2 a 2 lm/W, muy por debajo de los 3-5 lm/W de las bombillas de resistencia o de los 10-15 lm/W de los fluorescentes. [15]

ESTUFAS RADIANTES: en la agricultura se usan para mejorar las condiciones de las crías de animales. Así deberá de asegurarse una buena ventilación para el establo, para evitar la acumulación de monóxido y dióxido de carbono. La capacidad de calefacción se obtiene de la multiplicación del caudal de gas por su poder calorífico y un rendimiento del 95%. [15]

INCUBADORAS: son para mantener las condiciones ideales para el desarrollo de los embriones en los huevos de las aves criadas. [15]

NEVERAS: pueden alimentarse aquellas que funcionen con el sistema de absorción del ciclo del amonio y agua. [15]

MOTORES: deberá disponerse de plantas que generen de un mínimo de 10 m de biogás al día, siendo una aplicación no apta para digestores pequeños, de tamaño familiar. Los tipos de motores que podemos adaptar para usar el biogás son motores diesel de cuatro tiempos, motores de ignición de cuatro tiempos, motores de ignición adaptados. [15]

En la mayoría de las aplicaciones deberá ajustarse el sistema para usar el biogás como combustible. Los factores que influyen en esta variación son básicamente: razón de mezcla gas/aire, velocidad de la llama, temperatura de ignición y presión del gas. La adaptación puede efectuarse de forma sencilla en estufas, quemaderos, lámparas. [19]

La eficiencia que se obtiene del uso del biogás sería de un 55% en estufas, de un 24% en quemaderos, pero es sólo de un 3% en lámparas. Se tiene pues que una lámpara de biogás es la mitad de eficiente que una de queroseno. A nivel familiar, la mejor opción serán las estufas.

Si no se desea usar el gas como combustible directo, y existen posibilidades de generación eléctrica, esta puede ser una buena opción. En un motor de combustión interna, variando los volúmenes de admisión de combustible y aire, puede quemarse el biogás, y si el eje motriz del motor se acopla a un alternador, se genera energía eléctrica que se puede vender a la red. La mejor aplicación es sin duda la cogeneración de electricidad y calor, con la que se pueden alcanzar rendimientos de hasta un 88%. Esta afirmación se cumple únicamente si se aprovecha todo el calor residual generado, y se aplica sobretodo en instalaciones grandes.

La última opción seria filtrar el gas e introducirlo en la red de suministro de la zona, si es que esta existe, con las debidas depuraciones para no variar las propiedades del gas distribuido. Esta es una manera de amortizar la instalación de forma más rápida.

2.1.4.1 Generación de electricidad

La tendencia generalizada en países europeos es la de promover un sistema de generación eléctrica más sostenible y distribuido que el actual, consistente en producir electricidad en el mismo lugar o muy próximo al del consumo con menores impactos ambientales.

La tecnología que parece más adecuada actualmente para este cambio en el sistema energético son las centrales de gas natural, que pasarían a sustituir las actuales centrales térmicas que funcionan con carbón y gasóleo. Y es que las ventajas de estas primeras respecto a las centrales convencionales son diversas:[18]

- Mejor rendimiento de la instalación.
- · Mejor consumo energético de la planta
- Menores emisiones de contaminantes a la atmósfera.
- Menores periodos de construcción.
- · Menor costo de la instalación.

Es interesante notar que dichas instalaciones son aceptables solamente si su puesta en marcha se da en un proceso de transición hacia un modelo de generación de electricidad sostenible (que no use recursos agotables, que no contamine,...). Este objetivo podría cumplirse en parte sustituyendo el gas natural de origen fósil por gas metano resultado de la digestión anaerobia. El efecto invernadero esta causado por el dióxido de carbono presente en la atmósfera debido al consumo de combustibles fósiles. El carbono liberado por estos combustibles fue fijado hace millones de años por las plantas cerrando el ciclo del carbono y desestabilizando la composición atmosférica. El biogás generado a partir de la digestión

anaerobia tiene un ciclo más bajo (10 años) y crea el llamado balance cero de emisiones de efecto invernadero.

2.1.5 Tecnologías para la generación eléctrica con biogás (gas metano) [15]

Actualmente existen dos tecnologías ampliamente desarrolladas para la utilización del gas metano como fuente de energía primaria: motores alternos o turbinas de gas. No se trata de dos opciones opuestas, pues cada una tiene definidos unos rangos de utilización y unas condiciones óptimas. Con tal de poder escoger entre una u otra según unas necesidades concretas será útil la siguiente tabla comparativa:

- Ventajas del Motor Alterno

CARACTERÍSTICA	MOTOR ALTERNO	TURBINA DE GAS
Rendimiento eléctrico (para la misma potencia)	35 % – 45 %	25 % - 32 % (mejorables en ciclos regenerativos y combinados)
Rendimiento a carga parcial (por debajo de las condiciones normales de consumo de combustible)	Alto. Se adaptan bien a cargas parciales. (al 50% de carga de combustible tiene rendimientos del 87% del valor del rendimiento a plena carga)	Bajo. Deben trabajar cerca del valor de carga de diseño.
Comportamiento en arranques y paradas continuas	Asumible disminución de la vida media por arranque	Malo. Disminución considerable de la vida media por cada arranque

Tabla 2.1.5.1 Ventajas del motor alterno

Los motores alternos tienen mejor aplicación para condiciones de cargas parciales con posibles paradas (esto es, que el suministro de gas natural no sea siempre constante y cercano al valor de diseño). Por el contrario, las turbinas de gas las aplicaremos en procesos continuos con consumos próximos a los nominales.

- Ventajas de la turbina de gas

CARACTERÍSTICA	MOTOR ALTERNO	TURBINA DE GAS	
Temperatura salida gases	350-425°C	Más elevada: 450-550°C	
Caudal de gases de combustión	7 kg/h por kW	Mayor: alrededor de 12kg/h por kW	
Costes de mantenimiento	Mayores	Menores	
Paradas por mantenimiento	Mayor frecuencia	Menor frecuencia	
Vida útil	Menor	Mayor	

Tabla 2.1.5.2 Ventajas de la turbina de gas

Las dos primeras características influyen en la cantidad de energía que podremos aprovechar de los gases de combustión para producir agua caliente, vapor o electricidad. A mayor caudal y temperatura, mayor será la energía de dichos gases, y tanto mayores las posibilidades de aprovecharla.

Si nosotros queremos vapor a alta temperatura y presión (para venderlo, para generar electricidad, para cocinar,...) deberemos usar una turbina. Si por el contrario tan sólo necesitamos agua caliente (para calefacción), ya nos servirá un motor alternativo.

A continuación se exponen los costos para diferentes centrales de generación de energía eléctrica:

COST	COSTOS VARIABLES			
TIPO DE CENTRAL	INVERSIÓN (s\./kW instalado)	COSTO GENERACIÓN (s\./kWh producido)		COSTO COMBUSTIBLE (s\./kWh) 0.03 - 0.04
COGENERACIÓN CON MOTORES	2.020 - 3.030			
COGENERACIÓN CON TURBINAS	2.250 - 2.750	0.16	-0.17	0.01 - 0.02

1 euro = 166,386 ptas = 4,2 s\.

Tabla 2.1.5.3 Costos de centrales de generación eléctrica

Estos costos son aproximados, y obtenidos a partir de experiencias europeas. Los costos en México deberían ser contrastados.

2.1.6 Características del Biogás

El biogás es un poco más liviano que el aire y posee una temperatura de inflamación de alrededor de los 700 ° C (en forma comparativo se tiene que el Diesel tiene su temperatura de inflamación en 350 ° C, la gasolina y propano cerca de los 500 ° C). La temperatura de la llama alcanza 870 ° C. El biogás está compuesto por alrededor de 60 % de metano (CII₄) y 40% de dióxido de carbono (CO₂). El biogás contiene mínimas cantidades de otros gases, entre otros, 1% de ácido sulfhídrico (H₂S).

Entre más largo es el tiempo de retención, más alto es el contenido de metano, y con esto el poder calorífico. Con tiempos de retención cortos el contenido de metano puede disminuir hasta en un 50%. Con un contenido de metano mucho menor del 50%, el biogás deja de ser inflamable

El primer gas de una planta recién cargada contiene muy poco metano, por esa razón el gas producido en los primeros 3 a 5 días se debe dejar escapar sin utilizarlo.[11]

El contenido de metano depende de la temperatura de fermentación. Con bajas temperaturas de fermentación se obtiene un alto porcentaje de gas metano, pero las cantidades de gas son menores. El porcentaje de metano depende del material de fermentación.

Algunos dato	s de la t	tecnología	del biogá	s: [3][9]

Temperatura adecuada de funcionamiento	20-35 ℃
Tiempo de retención	40-100 días
Contenido energético del gas	6 kWh /m
Generación de biogás	0.3-0.5 m/m de digestor y día
Razón para una vaca	9-15 kg estiércol /día = 0.4 m gas /día
Razón para un cerdo	2-3 kg de estiércol /día = 0.15 m gas/ día
Gas usado para cocinar	0.1-0.3 m /persona
Para una lámpara	0.1-0.15 m / h
Para motores	0.6 m /kWh

2.2. Plantas de biogás

Una planta de biogás consiste básicamente de un tanque o pozo llamado digestor donde ocurre la fermentación y un contenedor hermético que tiene como función almacenar el biogás producido; las dos partes pueden estar juntas o separadas y el tanque de almacenamiento puede ser rígido o flotante. La carga y descarga del sistema puede ser por gravedad o por bombeo.[9][10]

El procesamiento de desechos en el digestor permite generar biogás y como residuo del proceso se tiene un excelente abono flotante que lleva el nombre de bioabono. En China se encuentran operando actualmente más de 8 millones de digestores y cerca de 80.000 en la India, mismos que suplen de biogás y bioabono al mismo número de familias.[6]

Una planta de biogás de carga diaria tipo hindú, de 4m³ de volumen, puede producir 3m³ de biogás por día, a partir de todo el desecho producido diariamente por unas 3 vacas y 75 litros de agua caliente. Esta cantidad de biogás normalmente es suficiente para cocinar los alimentos de una familia de 5 a 6 miembros. [13]

Las plantas para la producción de biogás se pueden clasificar en:

- Discontinuas o de Batch, estas son cargadas una vez y vaciadas por completo después de un tiempo de retención; el abastecimiento continuo de gas con estas plantas se logra con depósitos de gas o con varios digestores funcionando a la vez.
- Continuas, estas se cargan y descargan en forma periódica, por lo general diariamente, el material de fermentación debe ser fluido y uniforme.

Las plantas continuas son apropiadas para viviendas rurales donde el mantenimiento necesario se integra a las labores cotidianas y la producción de gas es mayor y uniforme. Estas últimas también tienen la ventaja de adaptarse al uso industrial, por ejemplo en criaderos donde se deben tratar grandes cantidades de estiércol y en donde no importa tanto la producción de gas como el tratamiento de la patogenidad de estos desechos.

Una planta de tamaño familiar, de un volumen aproximado de 8 a 10 m puede producir entre 1.5 y 2 m de biogás y unos 100 litros diarios de fertilizante, a partir del estiércol de 3-5 cabezas de ganado o 8-12 cerdos. Con este biogás, una familia de 6-8 miembros puede: cocinar 2-3 comidas o hacer funcionar un refrigerador todo el día y una lámpara durante 3 horas o alimentar un motor generador de 3 kW durante una hora. [3]

El diseño y la construcción de la planta, así como los materiales a utilizar, deberán ser bien elegidos en función de la producción deseada, las características del suelo, el tipo de carga y la inversión que se desea hacer.

Se debe tener en cuenta también las características climáticas del lugar, ya que como hemos visto, la digestión anaerobia es muy sensible a los cambios de temperatura y necesita de por lo menos 30 ° C para tener una producción aceptable.

2.2.1 Planta Tizayuca: Un ejemplo de este tipo de plantas se describirá a continuación, la cual será utilizada en el presente trabajo.

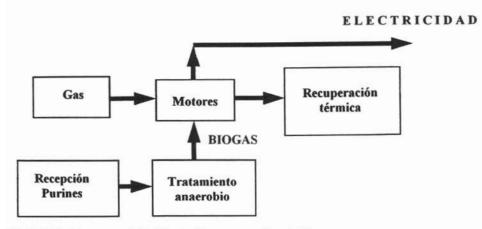


Fig.2.2.1.A Diagrama de la Planta de cogeneración de Tizayuca.

La planta de Tratamiento de Estiércol de vaca, que ha sido diseñada para Tizayuca, permite tratar 547,500 toneladas al año de estiércol fresco (con un 25.28% de materia seca total) en un régimen de operación equivalente a 8,322 horas al año, lo que corresponde aproximadamente a 347 días al año y 24 horas al día. Estas condiciones hacen que el caudal medio diario a tratarse sea de 1,579 toneladas al día, puesto que se paran 18 días al año para hacer el mantenimiento anual y la disponibilidad de la plata es de un 95%. (En el punto 2.3.8 se describen las características de la planta en estudio)

2.3 ELEMENTOS DE UNA INSTALACIÓN DE BIOGAS

2.3.1 Digestor

Puede ser de múltiples formas y materiales pero debe tener la propiedad de ser hermético, con objeto de conseguir la fermentación anaerobia y la metanogénesis, y de estar bien aislados, por ejemplo con una capa de 15 a 20 cm de espesor de uretano para evitar las pérdidas de calor.

Los digestores anaerobios pueden ser de tipo batch, en los que se logra una digestión muy deficiente, y de tipo continuo que son los comúnmente empleados.

El digestor continuo, debe disponer de tuberías de entrada y salida del estiércol líquido, tubería de salida de gas, serpentín intercambiador de calor para mantener el digestor a la temperatura deseada y dispositivo agitador que puede ser mecánico, hidráulico y gaseoso, con objeto de evitar que se forme una capa de residuos flotantes que impida la salida de gas. En el ANEXO: BIOGAS-2.3.1.A se muestran diferentes tipos de digestores [13][15].

En el biodigestor se deben mantener las siguientes condiciones:

Equilibrio de las cepas bacterianas para no alterar o detener el proceso fermentativo.

- La actividad enzimática alcanza su óptimo a los 35°C. Para escoger la temperatura de trabajo del digestor es necesario tener en cuanta la producción diaria de gas, el grado de fermentación y el tiempo de retención del estiércol en el digestor.
- El pH es otro factor importante pues en medio ácido (pH<6.2) la actividad enzimática de las bacterias se bloquea. En medio alcalino las fermentaciones producen sulfuro de hidrógeno.
- La digestión se ha de efectuar entre un pH de 6.6 a 7.6 con un óptimo entre 7 y 7.2.
- Las condiciones para el mantenimiento de un crecimiento biológico óptimo exige la existencia de elementos tales como, magnesio, zinc, hierro, etc. Asimismo la relación carbono nitrógeno (C/N) es importante y no debe ser nunca superior a 35 con un óptimo alrededor de 30.
- Otro fenómeno interesante es el de sinergia. Se ha comprobado que mezclando distintos tipos de estiércol, por ejemplo de cerdo y vaca, la producción de biogás aumenta en m3/kg de sólidos volátiles es superior a la media realizada por ambos residuos por separado, consiguiéndose incrementarse del orden del 10 por ciento.[3][7][9]
- En el ANEXO: BIOGAS 2.3.1.B se muestra un cuadro comparativo de tecnologías para los diseños de digestores, que existen actualmente. [13][15]

2.3.2 Sistema de calefacción.

El sistema de calefacción se emplea para mantener el digestor a la temperatura deseada, 35°C para una fermentación mesófila y 50°C en el caso de que sea termófila. Se recomienda que el equipo sea de agua caliente y disponga de un quemador, utilizando el propio biogás pero previendo que pueda utilizarse propano en caso de emergencia, y además un intercambiador de calor con las bombas asociadas y los controles para mantener la temperatura del digestor. El calor aportado se necesita sobre todo para calentar el estiércol nuevo que entra en el digestor. Para un digestor mesofilico se necesita para calefacción alrededor del 20 por ciento del biogás producido en verano y alrededor del 35 por ciento en los meses más fríos.

2.3.3. Preparación del estiércol.

En general el estiércol debe homogeneizarse y diluirse con agua antes de entrar en el digestor. El porcentaje de sólidos totales, que son los residuos de evaporación a 103°C, varía según el estiércol utilizando de acuerdo con la Tabla 2.1[9][11]

TABLA 2.1 Sólidos totales según el estiércol (%)			
Estiércol	Antes de diluir	Después de diluir	Dilución
			m³ agua / m³ estiércol
Vacuno de ordeño	13	10	0.3
Vacuno de engorda	12	10	0.25
Gallinas ponedoras	25	6	3.2
Cerdos de engorda	9	4.5	1.0

2.3.4 Tiempo de retención.

El volumen del digestor dividido por la cantidad de estiércol aportada al día determina el tiempo de retención, valor crítico para su explotación con éxito. Este parámetro depende de la composición del estiércol a tratar y se necesita conocer los sólidos totales que contiene así como sólidos volátiles por combustión a 550°C, ya que los sólidos volátiles representan la fracción biodegradable del estiércol. La "tasa de carga" es la cantidad de sólidos volátiles en kg añadida por m³ de digestor y día.

Para las especies señaladas en la Tabla 2.1 la tasa de carga, tiempo de retención y volumen del digestor en m³/t de estiércol antes de la dilución son los que exponen en la Tabla 2.2.[11][12]

TABLA 2.2 Características de diseño de digestores			
Estiércol	Tasa de carga	Tiempo de retención (días)	Volumen digestor
Vacuno de ordeño	3.5	20	2.1
Vacuno de engorda	3.5	20	1.7
Gallinas ponedoras	2.0	22	4.8
Cerdos de engorda	2.0	17	2.4

2.3.5 Manejo del gas.

Mediante la depuración del biogás por eliminación del CO₂ contenido se puede elevar el poder calorífico de 6.000 a 8.500 kcal / m³ N[31]. Por otra parte el SH₂ que resulta en el biogás puede tener un fuerte poder corrosivo por lo cual su eliminación es prácticamente indispensable para cualquier uso del biogás, lo cual se consigue pasando el biogás a través de limaduras de hierro, produciéndose sulfuro de hierro que por oxidación directa al aire se regenera. El CO₂ se elimina pasando el biogás a través de sosa o potasa.

La transferencia del biogás desde el digestor hasta el punto de destino debe ser segura y económica. Tuberías, válvulas, condensadores, filtros, compresores y gasómetros deben ser de material anticorrosivo por lo menos hasta los filtros de limaduras donde se elimina el SH₂. En general, la instalación debe disponer de las mismas medidas de seguridad de una instalación de gas natural.[33]

2.3.6 Almacenamiento.

Idealmente, los requerimientos de energías del biogás deben acoplarse con la producción de biogás de modo que no necesite almacenarse, pero en la práctica siempre es necesario disponer de un almacén temporal. En teoría, el biogás puede almacenarse a cualquier presión; para presiones de hasta 14 bar se puede utilizar un compresor de una instalación frigorífica convencional, presiones más altas en general no son recomendadas. Los gasómetros de alta presión, mayor de 200bar, necesitan de un sistema de compresores capaces de alcanzar estas presiones. Este tipo de gasómetro es el utilizado para el llenado de tanques, con las cuales el biogás podrá ser utilizado en motores de combustión interna sobre vehículos móviles.[33,34]

2.3.7 Seguridad

Durante el trabajo con los biodigestores se deben tener en cuenta diferentes condiciones de seguridad: [18]

- Respirar biogás en altas concentraciones y en periodos grandes de tiempo puede causar envenenamiento y muerto por ahogo. El contenido de sulfhídrico es altamente venenoso. El gas no purificado tiene el olor típico de huevos podridos. Todas las áreas con operaciones de biogás deben estar bien ventiladas.
- Después de vaciar las plantas de biogás para mantenimiento o reparación, estas deben estar suficientemente ventiladas antes de acceder al interior.
- El llenado inicial de la planta de biogás presenta un peligro particular, cuando el primer biogás formado se mezcla con el aire que queda dentro. Esto puede provocar explosiones si no se lleva cuidado.
- El digestor de la planta de biogás y el almacenamiento del biol se deberán construir en una localización donde no pueda ser posible que humanos o animales caigan en su interior.
- Las cañerías deben estar como mínimo a 30 cm bajo tierra para que no se puedan pisar.

Para el manejo del biogás es preciso definir las distintas zonas de riesgo que habrá en la planta y tener especial esmera en asegurar la ventilación de todo el sistema de biogás para que no se formen bolsas, con peligros de explosión. El biogás está formado por elementos más pesados que el aire, lo que propicia su acumulación. Se pueden clasificar las zonas en tres grados de riesgo de explosión, y en función de cada grado tomaremos las medidas

necesarias. Definir un plan de operación y control, disponer de un plan de emergencias y un poco de formación del usuario en este aspecto, así como realizar previamente un análisis de riesgos disminuirá las consecuencias en caso de accidente. [28]

2.3.8. Características de la Planta en estudio.

Las operaciones que abarca este proceso de tratamiento eficiente de estiércol, son las que se mencionan a continuación:

- 1. Recepción de estiércol fresco
- 2. Dilución con agua bruta y mezcla con el fango digerido del proceso de depuración.
- 3. Tratamiento anaerobio de la mezcla.
- Separación sólido-líquido.
- 5. Secado térmico de la fracción sólida resultante de la separación.

Se representa el balance de materia y energía, de acuerdo a la composición que se especifica en los datos, siendo el valor de partida el 25.28% en contenido de materia seca total.

 Recepción de estiércol fresco. La composición del estiércol que llegue a la planta diariamente será lo más homogénea posible.

A la entrada de la instalación, habrá una báscula para pesar las cantidades de estiércol que cada ganadero aportará a la instalación. Después, el estiércol se almacenará en los depósitos, los cuales tiene una capacidad total de 2.000m³. El margen de almacén de estos depósitos es de 1.2 días. Estas unidades estarán cerradas para evitar la dispersión de olores desagradables, con venteo conducido al sistema de biofiltro. Serán unidades de almacenaje agitadas, para evitar el posible inicio de la fermentación anaerobia dentro de ellos.

2. Mezcla y dilución del estiércol fresco. El estiércol fresco almacenado, se pasará a unas unidades mezcladoras, donde con aporte de aguas bruta de cabecera de planta de depuración y fango digerido aerobiamente del proceso de depuración, se conseguirá una mezcla con las propiedades necesarias para garantizar el funcionamiento del digestor anaerobio.

El estiércol fresco con 2.58% de sequedad, se convierte tras las mezcladoras en un producto de concentración 15%, lo cual propicia el buen funcionamiento del proceso de digestión anaerobia.

Las mezcladoras tendrán una capacidad de tratamiento de 2,701 Tn/d.

El producto a digerir, se almacenará previamente a ese tratamiento en unos tanques de homogeneización, donde se preverá un volumen de almacenaje equivalente al material pretratado en 4 días, para actuar de pulmón frente al resto del proceso de tratamiento.

El volumen total de almacenaje con el que cuenta la zona de homogeneización son 11,000m³. Para mantener la mezcla perfectamente homogeneizada e impedir que decante la fracción sólida de la mezcla, estos tanques dispondrán de un sistema de agitación.

 Tratamiento anaerobio. La base de funcionamiento de los reactores, es una digestión anaerobia en régimen termófilico a 55C y mezcla total.

En el interior de los reactores, se producirá la reacción de la descomposición del estiércol. La digestión anaerobia de la materia orgánica se puede esquematizar según las reacciones químicas siguientes:

$$C_xH_yO_zN_1$$
 $xCH_4 + zH_2O + tNH_3$ $C_xH_yO_zN_1 + (2x-z)H_2O$ $xCO_2 + tNH_3$

Notar a partir de estas ecuaciones, en primer lugar, que la degradación anaerobia de la materia orgánica produce biogás con aproximadamente un 65% de CH₄ y un 35% de CO₂, de poder calorífico inferior de 5,500 Kcal/m³ el cual será utilizado como combustible en los motores de cogeneración en la planta, y en segundo lugar, que el N_{org} (que forma parte de la materia orgánica degradada) se transforma en NH₃.

La calidad del biogás podrá probablemente estar ligeramente modificada con la presencia de SH₂, pero en cantidades tan pequeñas (del orden de 500 ppm), que no hacen necesario el tratamiento de este biogás de forma particular y especial. Al mezclar el biogás con el gas natural, las trazas de SH₂ quedan diluidas por lo que no afectan en ningún caso al motor de cogeneración que use como combustible este gas, ni tampoco se apreciará en los gases generados en dichos motores.

Para calentar la alimentación hasta los 55°C de operación, se necesita una fuente de calor externa, apta para calentar el estiércol desde los 15°C de temperatura media exterior (que es la que se considera como temperatura de diseño para el suministro de estiércol) hasta dicha temperatura, teniendo en cuenta además la pérdida de calor por radiación a través de las paredes del reactor así como las pérdidas por conducción a través de las mismas. El calor que se necesita para esto se ha determinado en 4,840,940 Kcal/h lo que equivale a 5,629 KWh/h.

4. Separación sólido-líquido. Una vez que el estiércol ya este digerido y por consiguiente reducida la materia orgánica y los volátiles, el producto resultante se pasará por unas centrifugas con el objetivo de separar la fracción sólida de la fracción líquida. Para favorecer dicha separación. Se dosificará floculante al producto en línea, antes de entrar en las centrifugas, con la idea de favorecer la formación de flóculos y de mayor tamaño que aumente el rendimiento de la separación.

Para la dosificación de agente coagulante, se contará con una instalación de preparación de floculante, la cual contará con un depósito de preparación y almacenaje de la disolución del producto y una bomba dosificadora.

La corriente líquida, será la portadora de NH₃ formado en la etapa de digestión, por lo que hay que hacerle un tratamiento específico y especial para poder fijar dicho amoniaco y evitar la contaminación por vertido de esta agua. Este tratamiento se da en la estación depuradora que completa esta planta de procesamiento de estiércol.

La corriente sólida, ya esta en condiciones de secado, por lo que tras almacenaje intermedio con la idea de dosificar el producto de forma constante y continua, se introduce en el secador térmico que aprovecha el agua caliente del circuito de refrigeración de los motores como agente calefactor.

5. Secado. La fracción sólida procedente de la etapa de separación sólido-líquido servirá para alimentar el secador. Se trata de un secador indirecto por contacto, que usa como fuente de calor para el agente calefactor los gases de escape de los motores de cogeneración.

En el ANEXO: B, se muestra el esquema del tratamiento eficiente del estiércol.

2.4 REACCIÓN BIOLÓGICA DEL ESTIÉRCOL

Aproximadamente, un 70 por 100 del metano proviene de la descomposición del ácido acético producido en los procesos fermentativo y degradativo y un 30 por 100 provienen del proceso metanogénico con absorción del H₂ liberado en los procesos de oxidación. El CO₂ es junto con el metano el producto final de la descomposición anaerobia de la materia orgánica carbonatada, en ausencia de sulfato y nitrato la proporción teórica de los dos gases de acuerdo con la estequiometría de la ecuación de Buswell [3]es:

$$C_n H_a O_b + (n - a/4 - b/2) H_2 O = (n/2 - a/8 + b/4) CO_2 + (n/2 + a/8 - b/4) CH_4$$

En los procesos naturales la producción es del 60-70 por 100 CH₄ y 40-30 por 100 CO₂ y es prácticamente constante para cada tipo de biomasa. Este producto final gaseoso de la reacción se denomina comúnmente biogás.

Para cada tipo de biomasa es posible determinar la producción potencial teórica de biogás, suponiendo una degradación total y basándose en la reacción de Buswell y Mueller anteriormente expresada. En la Tabla 2.4.1 se dan las producciones teóricas de acuerdo con el sustrato, donde se puede ver que todo tipo de materia orgánica es susceptible de producir metano por fermentación anaerobia.

	TABLA 2.4.1		
PRODUCCIÓN I	DE BIOGÁS SEGÚN EL SUSTRATO DE I	LA BIOMASA [65]	
Sustrato	Biogás (m3 / kg de materia orgánica)	Metano (%)	
Hidratos de carbono			
(C ₆ H ₁₀ O ₅) n	0.89	50	
Lípidos			
C ₅₀ H ₉₀ O ₆	1.54	70	
Prótidos			
5C, 2NH ₃ , 3H ₂ O	0.59	84	

Las condiciones que requiere un proceso estable de fermentación anaerobia son: pH comprendido entre 6.8 y 7.5 temperatura de unos 35°C y una relación C/N próxima a 30 /1. Por otra parte, es necesario que en el sustrato no existan cuerpos tóxicos tales como metales pesados. Asimismo, es interesante que en el sustrato existan elementos nutritivos (N, P, K), si bien estos elementos no suelen faltar en las aguas residuales ganaderas. Otros parámetros a considerar son la disolución óptima del sustrato, la agitación a que debe someterse con objeto de manejar la mezcla homogénea y el tiempo de retención óptimo o de mayor productividad.

2.5 CONCLUSIÓN

En este capitulo se describieron los principios y condiciones para producir Biogás, se detallaron también las características de la planta en estudio, conociendo las condiciones de trabajo de la planta de biogás.

Así como la reacción la cual es de un material orgánico a condiciones constantes de temperatura, presión y humedad, el cual produce biogás, por medio de la acción fermentadora de una bacteria anaeróbica llamada "METANOGENICA".

Esta fermentación se realiza a través de las siguientes etapas Ver Fig.2.5:

- I. Bacterias hidroliticas- acidogénicas
- 2. Bacterias acetogénicas
- 3. Bacterias homoacetogénicas
- 4 .Bacterias metanogénicas hidrogenófilas
- 5. Bacterias metanogénicas acetoclásticas

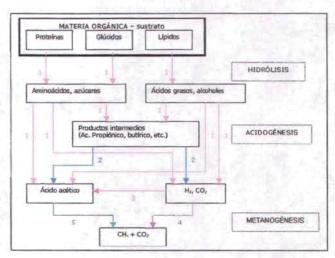


Fig. 2.5 Fases de la fermentación anaerobia y poblaciones bacterianas [12]

Primera etapa:

Las bacterias transforman los complejos orgánicos en ácidos grasos y también en algunos compuestos inorgánicos.

Carbohidratos

Acción

Proteínas Grasas

Bacteriana

Ácidos grasos

Compuestos inorgánicos:

Bióxido de carbono Nitrógeno

Acido sulfhídrico

Las bacterias activas en esta etapa se llaman:

Bactérias transformadoras de celulosa

Bactérias transformadoras de lipidos

Bactérias transformadoras de proteínas Bactérias transformadoras de carbohidratos, etc...

Segunda etapa:

La bacteria oxida o reduce a la materia orgánica y al agua de la primera etapa, y las transforma en metano y bióxido de carbono, las bacterias activas en este proceso reciben el nombre de:

> METANAE BACILLI METANAE COCCI

De donde se desprende la Formula general del estiercol:

$$(C_6H_{10}O_5)_{n(s)} + NH_2O_{(1)} \longrightarrow 3nCH_{4(g)} + 3nCO_{2(g)} + calor$$

Descomposición de ácidos a metano:

$$2 C_3H_3COOH_{(1)} + 2H_2O_{(1)}$$
 5CH_{4g}+ 3CO_{2(g)}

$$CH_3COOH_{(1)}$$
 \longrightarrow $CH_{4(g)} + CO_{2(g)}$

Reducción de bióxido de carbono:

$$CO_{2(g)} + 4H_{2(g)}$$
 \longrightarrow $CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)}$

Las dos etapas anteriores deben ser balanceadas, ya que si la velocidad de la primera excede a la velocidad de la segunda, se tendría una acumulación de ácidos orgánicos que puede tener como consecuencia que en la segunda etapa disminuya la producción del metano, o bien sea suprimida totalmente.

Lo cual en el tratamiento del estiércol en la planta de Tizayuca se tiene contemplado, de acuerdo a la descripción de su proceso, y de acuerdo a las características de su tratamiento en el diseño de su biodigestor.

Ya que en el proceso de digestión anaerobia notamos que sirve para tratar la materia orgánica y obtener dos productos de valor: fertilizante orgánico (biol) y biogás. El primero tiene grandes propiedades para la agricultura y la regeneración de suelos. El segundo es un combustible gaseoso que puede usarse con facilidad para distintos usos: cocinar, dar calor, alumbrar...

También se concluye que con el biogás, se consigue un combustible fiable y respetuoso con el medio ambiente. Este biogás se obtiene de la degradación de la materia orgánica, con lo que es considerado energía de la biomasa, y como tal una energía renovable que genera un balance cero de emisiones de gases invernadero. La disponibilidad de combustible hace también que las comunidades sean autosuficientes y se autoabastezcan para no depender nuevamente de los mercados internacionales energéticos.

CAPÍTULO3

"... algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o en forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor"

(JULIO VERNE: "La Isla Misteriosa")

INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se abordaran las características fisicoquímicas del hidrógeno, las principales tecnologías para la producción de hidrógeno, para conocer cual es la que nos permitirá hacer uso de su metodología para llevar a cabo balances de energía utilizando tres combustibles, y hacer las comparaciones entre ellos. Los cuales se reportarán en el capitulo 4, de esta tesis.

También en este capitulo se abordara al hidrógeno como "el combustible del futuro" y preguntarnos ¿podrá sustituir el hidrógeno al petróleo en unas décadas?...; y así encontrar la forma de explotarlo, efectivamente proporcionaría a la humanidad una fuente de energía virtualmente ilimitada, la clase de elixir de la energía que durante tanto tiempo ha escapado a los esfuerzos de alquimistas y químicos.

El hidrógeno fue descubierto por Henry Cavendish en Gran Bretaña en 1766. Etimológicamente los términos: "Hydro" y "gen" significan que forma agua. Es el elemento más abundante del universo; constituye el 75% de la masa del universo y el 90% de sus moléculas [20]. En cierto sentido, la premonición que tuvo Verne de un futuro basado en el hidrógeno ya estaba comenzando a anunciarse en el último cuarto del siglo XIX. En menos de un siglo, el uso de la madera como combustible había dejado paso al carbón y éste estaba comenzando a verse amenazado por un recién llegado, el petróleo. Había comenzado ya el proceso de "descarbonización" de la energía que llevaría inevitablemente a un futuro basado en el hidrógeno.[20]

3.1 PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

Desde hace muchos años el hidrógeno ha sido objeto de gran interés por parte de la comunidad científica y en el último tiempo en el círculo político, al ser considerado el más atractivo de los potenciales combustibles a usar en el futuro, pues al combustionar libera gran cantidad de energía por unidad de masa (más del doble que el gas natural y que el triple que la gasolina) sin emisión de gases contaminantes y aportando indirectamente a una disminución del calentamiento global del planeta causado por gases invernaderos antropogénicos; es considerado además una fuente de energía renovable al* igual que el viento, el sol, las caídas de agua y la biomasa, sin embargo a diferencia de éstas, el hidrógeno tiene la posibilidad de ser almacenado, transportado y utilizado cuando sea requerido, principal desventaja que presentan las energías renovables tradicionales, confinadas a ser utilizadas en forma estacional, llegando a ser esta característica la principal limitante en su desarrollo.

El hidrógeno se comercializa en forma gaseosa o líquida, siendo esta última la más rentable.

A continuación se presenta una tabla que resume las principales propiedades fisicoquímicas del gas hidrógeno.

Hay que aclarar que esta afirmación será verdadera sólo si el hidrógeno ha sido producido en forma renovable.

Tabla 3.2.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno

Propiedad	Magnitud	Unidad
Pto. Ebullición	-252.7	°C
Pto. Crítico	-239.7	°C
Pto. Fusión	-259.0	°C
Densidad gas STD)	0.08995	Kg/m ³
Líquido (-253C)	70.8	Kg/m ³
Sólido (-262C)	76.0	Kg/m ³
Peso molecular	2.016	g/gmol
PCI(LHV)	120.20	MJ/kg
	10.76	MJ/Nm ³
	241.00	Kg/mol
PCS (HHV)	141.00	MJ/kg
	12.71	MJ/Nm ³
	285.00	kJ/mol

Fuente: Lide CRC Handbook of chemistry and physics, 2001

Para una lista más detallada de las propiedades del hidrógeno, así como de otros combustibles, revisar TECHNICAL APPENDIX [on line] (Socolow, 1997).

Finalmente hay que decir en relación a la forma de comercializar el hidrógeno que ésta dependerá del uso al que esté destinado y por tanto de las especificaciones pertinentes que se hagan en relación a su pureza.

3.2 Usos del hidrógeno y áreas de consumo

El hidrógeno es un elemento esencial en la industria actual y su producción mundial se estima en unos 20 millones de toneladas anuales. La mayoría del hidrógeno se obtiene a partir del reformado con vapor de hidrocarburos (gas natural o destilados ligeros). En lo que se refiere al consumo, los principales destinatarios están representados por las industrias petroquímicas y de refinado; como se observa en la Fig. 3.3.1. En estos casos, la planta de hidrógeno es una de las principales unidades, estrechamente integrada en el conjunto. Todas las plantas comparten una tecnología similar en la cual el reformador compuesto por tubos rellenos de catalizador constituye el elemento esencial. [2] [22]



Fig. 3.3.1Consumo de hidrógeno

El hidrógeno ha sido durante muchos años una materia prima importante para la industria química y del petróleo, destinándose para ello más del 70% del hidrógeno producido. En 1990 en USA se utilizó alrededor de 9 millones de toneladas métricas de hidrógeno, de las cuales el 60% estuvo destinado a las refinerías de petróleo, en procesos de hidrotratamientos, un 30% a las plantas de amoniaco y un 10% para la manufactura de numerosos productos de alta tecnología como aleaciones para la industria aeroespacial y circuitos integrados en la industria de la electrónica. [23]

Las refinerías en particular, demandarán más hidrógeno para un intenso hidrotratamiento del crudo y combustibles, debido principalmente a tres tendencias mundiales, a saber:

- 1. Un incremento en la proporción de crudos pesados y de alto contenido en sulfuros.
- Estricta legislación en los países para regular el contenido de azufre en las gasolinas y diesel
- Necesidad de productos refinados más ligeros, con una mayor razón hidrógeno/carbono para ser utilizados en modernas máquinas.

En relación a la industria química hay que decir que el hidrógeno es utilizado como insumo de variados productos, sin embargo la escala de producción de los mismos varía significativamente, como se observa en la tabla siguiente.

Tabla 3.3.1 Productos químicos formados a partir de hidrógeno

Tabla 5.5.1 1 Toductos quinicos formados a partir de merogeno				
Pequeña escala	Mediana escala	Gran escala		
Hidrogenación de aceites y grasas	Acrilamida	Amoniaco		
Anilina	Adiponitrilo	metanol		
1,4 Butaneidol	Oxo-alcoholes			
ciclohexano	Buteno-1			
ácido clorhídrico	aminas			
peróxido de hidrógeno	ciclohexanol, ciclohexanone			
producción de metales	químicos finos			
industria electrónica	farmaceuticos			

Por otro lado, en la tabla presentada a continuación se muestra el requerimiento de hidrógeno para la obtención de algunos productos seleccionados.

Tabla 3.3.2 Volumen de hidrógeno requerido para la obtención de productos seleccionados

Materia prima para ser hidrogenada	Producto*	Hidrógeno requerido a 150°C, m ³
Fenol	Ciclohexanol	787
Nitrógeno	Amoniaco	2.645
Naftaleno	Tetralina	348
Oleína	Estearina	82
Diisobutileno	Isooctano	1.600
Monóxido de carbono	Metanol	1.715

Fuente: Austin, Manual de procesos químicos en la industria, 2000

^(*) Todos los productos de hidrógeno están expresados por tonelada métrica de producto, excepto el metanol sintético y el isooctano. dados por metro cúbico.

Es necesario distinguir entre el hidrógeno producido como una finalidad en sí, del que se obtiene como subproducto de las refinerías de petróleo liberado en el proceso de cracking catalítico, similar a otros hidrocarburos livianos obtenidos mediante este proceso. Como producto, es fabricado primordialmente a partir de gas natural utilizando la reformación con vapor.

En los últimos años ha surgido una nueva aplicación para el hidrógeno, la que proyecta incrementar su demanda. Esta aplicación corresponde a la celda de combustible.

3.3 Precio y formas de comercialización

El precio FOB del hidrógeno es US\$0.6/Nm3.[36]

El hidrógeno se comercializa como gas comprimido, que puede encontrarse en cilindros de alta presión transportados por camiones, en cilindros propiamente tales o en sistemas de cañerías; otra forma de comercializarlo es como líquido criogénico en tanques, que pueden ser transportados por camiones. En el cuadro 3.4.2 se muestra el costo de producción de hidrógeno para algunas tecnologías. Donde se observa que con la tecnología de Reformación de metano es el más bajo de 5-8 \$/GJ. [22][23]

A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH			
Cuadro 3.4.2.	COSTOS	DE PRODUCCIÓN	DE HIDROGENO

TECNOLOGIA	PRECIO (\$/GJ)
Reformado metano	5-8
Gasificación	10 -12
Oxidación Parcial	7-10
Gasificación de biomasa	9-17
Pirólisis de biomasa	9 - 14

En el gráfico 3.4.2 Producción de hidrógeno, se observa claramente que el gas natural es el que presenta el porcentaje más alto, para ser utilizado para producir hidrógeno. Y eso también se refleja en el cuadro de los costos de producción de hidrógeno.

Producción de hidrógeno

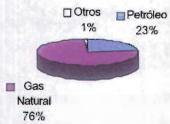


Fig. 3.4.2 Producción de hidrógeno

3.4 Selección de procesos

El hidrógeno puede ser producido a partir de diversos insumos y procesos. A continuación se describen los más utilizados y que conforman las distintas alternativas de diseño

3.4.1 Producción clásica de hidrógeno

- A partir de combustibles fósiles, mediante el proceso denominado reformación de metano con vapor (methane steam reforming – MSR¹).[22]
- A partir de electricidad, mediante electrólisis. Hay que considerar si la electricidad se ha
 obtenido utilizando energías renovables (viento, sol, etc.) o combustibles fósiles, para
 determinar si es o no renovable.
- 3. A partir de biomasa, mediante los procesos correspondientes a:
 - a. Gasificación
 - b. Fermentación anaeróbica
- 4. A partir del sol, mediante el proceso denominado en forma genérica como fotoproducción de hidrógeno, dentro del cual se encuentran los procesos:
 - a. Fotoquímico
 - b. Fotoelectroquímico
 - c. Fotobiológico

3.4.2 Reformación con vapor

3.4.2.1 Reformado con vapor de hidrocarburos.

El reformado con vapor es el método usado de forma más habitual para producir gases enriquecidos en hidrógeno. El metano, principal componente del gas natural, reacciona con el vapor de agua de acuerdo con el siguiente equilibrio:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Esta reacción es endotérmica cuando transcurre de izquierda a derecha.

Las altas temperaturas y las bajas presiones favorecen la producción de monóxido de carbono e hidrógeno. Si bien la presión suele venir determinada por los requerimientos del uso final del hidrógeno, siempre se precisan elevadas temperaturas para alcanzar una conversión aceptable. Para alcanzar tales temperaturas (800-900°C) en la zona gaseosa del proceso, los tubos rellenos de catalizador donde tiene lugar la reacción se encuentran inmersos dentro de la sección radiante de un horno (reformador primario), en el cual el calor se intercambia directamente entre la llama y la superficie del tubo. [21]

¹ Si bien este es uno de los 3 procesos químicos (los otros dos corresponden a oxidación parcial y gasificación de carbón) que utilizan combustibles fósiles en la elaboración de H₂, se ha seleccionado éste por representar más del 90% de la producción de hidrógeno en los Estados Unidos.

Para el reformado, el gas libre de azufre se mezcla con el vapor y la mezcla alimenta de forma uniforme los tubos de reformado paralelos por medio de un sistema de entrada múltiple ("manifolds"). Los tubos de reformado se encuentran conectados al sistema de entrada por medio de conducciones flexibles denominadas "colas de cerdo" ("pigtails"). La caída de presión del gas en estas colas de cerdo garantiza una distribución uniforme de la mezcla gas-vapor a través de todos los tubos. Éstos están compuestos de un acero enriquecido con cromo y níquel y que reúne los requerimientos de temperatura y presión. El proceso en el tubo de reformado puede dividirse en tres fases: precalentamiento, reacción y sobrecalentamiento.

En primer lugar, la mezcla de vapor y gas se calienta a la temperatura de reacción. Dicha reacción es, como ya se ha señalado, altamente endotérmica y el calor necesario debe generarse por combustión. La tercera fase del proceso, que tiene lugar en la parte más baja del tubo de reformado, está constituida por el sobrecalentamiento de los productos y por el ajuste de las condiciones de equilibrio en el gas resultante. Este gas procedente de todos los tubos es recogido por medio de un sistema de salida múltiple y alimenta los convertidores.

Los tubos del reformador realizan una doble misión. Por un lado, se encargan de retener el catalizador y los gases de reacción bajo presión y, por otro, aseguran una transferencia de calor eficiente desde el gas quemado al gas de proceso y al catalizador para promover la reacción. El diseño final resulta de un compromiso entre los requerimientos señalados ya que ambas funciones sólo pueden ser satisfechas mediante criterios opuestos de diseño. Así, por ejemplo, mientras para soportar las presiones y temperaturas elevadas se requieren paredes gruesas, la transferencia de calor se ve favorecida por paredes delgadas. Las tendencias actuales hacia unas temperaturas más elevadas del gas de proceso a la entrada y a la salida del reformador y hacia presiones y cargas más elevadas han planteado exigencias crecientes en los aspectos metalúrgicos. El desarrollo de nuevos materiales ha permitido, hasta cierto punto, hacer frente a estos retos.

3.4.2.2 Descripción del RV

Comprende 2 etapas. En la primera, una mezcla estequiómetrica de hidrocarburos/agua es sometida a altas temperaturas en un reactor multitubular, obteniéndose en el caso que se utilice CH₄ los productos H₂ y CO, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CH_4 + H_20 \longrightarrow CO + 3H_2$$

En la tabla 3.4.2.A mostrada a continuación se presentan las características de la reacción de reformación:

Tabla 3.4.2.A Características de la reacción de reformación

Ítem	Característica
Reacción	Endotérmica
Reactor	Multibular
Fase	gas
Catalizador	Níquel
T	790°C
P	13 atm

Fuente: Rease, Chemical Design for Process Plants, 1987

Son posibles otras reacciones bajo las condiciones de operación en la reformación, sin embargo la experiencia ha demostrado que estas reacciones pueden ser despreciadas. En los reactores multitubulares comerciales se puede alcanzar un alto grado de aproximación al equilibrio, siendo la transferencia de calor en lugar de la cinética, la etapa limitante del proceso.

Los mecanismos y la cinética de las reacciones de reformación no se conocen con exactitud, pero no son esenciales para predecir los resultados.

La segunda etapa comprende la transformación del CO en CO₂ e H₂, en un reactor tubular (shift reactor), de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

En la tabla 3.4.2.B se presentan las características y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción.

Tabla 3.4.2.B Características de la reacción de conversión (shift reaction)

Tabla 5.4.2.6 Caracteristicas de la reacción de conversión (smy reaction)		
Ítem	Característica	
Reacción	Exotérmica	
Reactor	tubular	
Fase	gas	
Catalizador	Cu-Zn/Fe2O3	
T	320-220° C	
P	26 atm	

Fuente: Rease, Chemical Design for Process Plants, 1987

El equilibrio de esta reacción se ve favorecido por menores temperaturas que para el caso de la reformación. En relación con la presión hay que decir que no tiene efecto en el equilibrio, al no existir cambios de volumen apreciables.

Los catalizadores de Fe₂O₃ con promotores de cromo tienen altas actividades en el rango de temperaturas de 315-480°C. Estos catalizadores son relativamente insensibles al envenenamiento con azufre. Además se han desarrollado catalizadores con alta actividad a baja temperatura (alrededor de 200°C), a la cual es más favorable alcanzar el equilibrio y corresponden al tipo Cu-Zn. Dado que en general los catalizadores con alta actividad a bajas temperaturas tienen un mayor costo que los otros, el proceso se lleva a cabo en dos etapas: en la primera se utiliza Fe₂O₃, donde se logra una conversión entre un 75-95%, mientras que en la segunda se remueve casi todo el resto de CO (<0.5%molar base seca) haciendo uso de los del tipo Cu-Zn. [20][21]

A partir de las entalpías de reacción (Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 2001) puede apreciarse que la reacción de reformación es endotérmica y exotérmica la de transformación, siendo la reacción neta altamente endotérmica.

De acuerdo con lo visto hasta el momento, la tecnología para el reformado con vapor se encuentra bien establecida. Existen, al menos, seis áreas principales para posibles mejoras:

metalurgia, transferencia de calor, geometría, integración del proceso, combustión y catálisis.

3.4.3 Electrólisis

La fabricación de hidrógeno electrolítico normalmente está limitada a pequeñas plantas, o bien es realizada en aquellos lugares donde el costo de energía eléctrica es muy bajo.

El proceso consiste en alimentar agua como materia prima a una celda electrolítica por la que se hace circular una corriente eléctrica. En el interior de la celda, se produce la disociación de agua con la consecuente generación de hidrógeno y oxígeno en forma separada, de acuerdo a la siguiente reacción:

A la salida de las celdas electrolíticas, el flujo gaseoso de hidrógeno sale a la presión de 1 psi y su composición es 99.7% H₂ y 0.3% O₂.

El flujo gaseoso pasa a la etapa de remoción del O2 mediante un calentamiento previo en un intercambiador de calor y luego en un horno, pasando posteriormente a través de un lecho catalítico en donde se retira el oxígeno totalmente. [19]

Parte del calor con que sale el flujo de hidrógeno, es utilizado en el intercambiador de calor mencionado anteriormente.

Mediante la utilización de este proceso, se obtiene H₂ con una pureza del 100%.

El voltaje requerido para separar el hidrógeno del oxígeno a 25°C y 1 atm es de 1.24 V, el que puede ser reducido al manipular las condiciones de operación. De acuerdo a esto, la mínima cantidad de energía eléctrica necesaria para hidrolizar 1 mol de agua es 65.3 kWh, por lo que producir 1 m³ de hidrógeno requerirá 4.8 kWh.

El principal cuidado que debe tenerse en este proceso dado el gasto energético que conlleva, es de carácter económico y guarda relación con la elección de un adecuado tipo de celda, de modo de evitar grandes costos en mantenimiento.

3.4.4 Producción biotecnológica de hidrógeno

Según la cantidad de agua que posea la biomasa, ésta puede ser destinada a gasificación (humedad < 20%) o fermentación (humedad > 30%).

La gasificación de biomasa (proceso análogo a la gasificación de carbón), corresponde a un proceso que en términos generales se denomina oxidación parcial, que consiste en hacer

reaccionar en un horno de oxidación, hidrocarburos y oxígeno en presencia de vapor de agua. La descripción del proceso se hará tomando como base hidrocarburos.

Los mecanismos químicos que intervienen en la oxidación parcial son bastante complejos, por lo que los estudios termodinámicos han sido realizados considerando metano como insumo.

Existen tres versiones comerciales del proceso, las desarrolladas por Texaco, Shell y Montecatini. Todos se caracterizan por emplear la combustión parcial no catalítica de los hidrocarburos alimentados con oxígeno y en presencia de vapor en una cámara de combustión, con temperaturas de llama entre 1300 -1500°C. Cuando el metano es el principal componente de la alimentación, las reacciones que se llevan a cabo son (Austin, Manual de procesos químicos en la industria, 1988):

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$
 $CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$
 $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$

La primera reacción es muy exotérmica y produce calor suficiente para mantener las otras dos reacciones, que son endotérmicas. La reacción neta es la siguiente:

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

El gas producido tiene una composición que depende de la relación hidrógeno/carbono del hidrocarburo utilizado como de la relación hidrocarburo/agua alimentada. La presión no tiene un efecto significativo sobre la composición y por lo general el proceso se realiza entre 2-4 MPa, lo que permite el empleo de equipo más compacto y reduce los costos de compresión. [18]

El producto gaseoso producido debe ser luego sometido a un proceso de conversión del CO a H₂, similar al proceso de *shift reaction* descrito para la reformación con vapor.

Reacción de la transformación del combustible por la que el combustible se oxida parcialmente hasta producir monóxido de carbono e hidrógeno en lugar de oxidarse completamente y producir dióxido de carbono y agua. Esto se realiza por medio de una inyección de aire en el flujo de combustible antes del reformador. La ventaja de la oxidación parcial del combustible frente a la reforma del combustible por vapor es que se trata de una reacción exotérmica más que de una reacción endotérmica y, por lo tanto, genera su propio calor.

3.4.5 Fermentación anaeróbica de biomasa

El biogás generado por bacterias anaeróbicas que digieren materia orgánica (biomasa) en ausencia de oxígeno, está constituido principalmente por metano, el que antes de ser metabolizado por dichas bacterias se encuentra en equilibrio con el gas H₂.

De acuerdo a lo anterior, el hidrógeno puede ser producido utilizando metano proveniente de la fermentación anaeróbica de la biomasa mediante alguno de los procesos descritos anteriormente (reformación con vapor u oxidación parcial) o bien, interrumpiendo alguna de las vías metabólicas que las bacterias utilizan para generar el metano, de modo que el biogás sea una mezcla gaseosa rica en H₂. (En el capitulo 2 se describió el proceso anaerobio para producir metano)

En el cuadro 3.5.5.A se r	presentan los valores caloríficos	del hidrógeno y del metano.
---------------------------	-----------------------------------	-----------------------------

(a 1 bar, 25°C)					
HHV H ₂ : 11.7 kJ / litro					
LHV H ₂ :	9.9 kJ / litro				
ННV СН₄:	36.5 kJ / litro				
LHV CH ₄ :	32.9 kJ / litro				

Cuadro 3.5.5.A Valor calorífico de hidrógeno y metano

3.4.6 Fotoproducción de hidrógeno.

La fotoproducción de hidrógeno mediante el uso de energía solar ha sido objeto de mucha investigación y desarrollo desde la década del 70 cuando Fujishima y Honda (1972) reportaron la generación de hidrógeno y oxígeno en una celda fotoelectroquímica usando un electrodo de dióxido de titanio iluminado con luz cercana al UV. Los fotones provenientes de la luz solar son absorbidos en un absorbedor, el que puede convertir parte de la energía a electricidad (como en el caso de una celda fotovoltaica) o bien almacenarla como energía química mediante alguna reacción endergónica, siendo esta energía posteriormente utilizada en la producción de hidrógeno.[51]

Dentro de la categoría de procesos de fotoproducción de hidrógeno se encuentran los procesos fotoelectroquímicos, fotoquímicos y fotobiológicos (Bolton J., 1978, 1985, 1995) que serán descritos a continuación.

3.4.6.1 Procesos Fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos para producir hidrógeno están basados en la siguiente reacción (hidrólisis):

$$H_2O_{(1)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2$$

El agua pura absorbe en el rango del IR (razón por la cual es considerada un gas invernadero), donde la energía de los fotones es insuficiente para producir la hidrólisis,

siendo necesario adicionar alguna molécula o semiconductor capaz de absorber en otra región y permitir que se lleve a cabo la reacción..

Dado que la absorción de un fotón permite la transferencia de un electrón en el proceso redox, será necesario utilizar además un catalizador para permitir el almacenamiento de los equivalentes electroquímicos, debido a que la reacción requiere dos electrones.

El único sistema fotoquímico en el que la reacción completa ha sido estudiada corresponde al trabajo de Katakis (1992, 1994), quien ha reportado una producción sostenida de hidrógeno en razón molar H₂:O₂ de 2:1, con una eficiencia en el almacenamiento de la energía de un 7%. El resto de los trabajos que se hallan en la literatura están referidos al estudio de alguna de las semireacciones involucradas, con eficiencias menores a un 1%.

3.4.6.2 Procesos Fotoelectroquímicos

El proceso consiste en términos simples, en producir hidrógeno mediante electrólisis como se describió anteriormente, utilizando para ello energía eléctrica generada a partir del sol, mediante el uso de paneles fotovoltaicos. Estos paneles están constituidos de un material semiconductor en el que los fotones son absorbidos, creando un exceso de electrones en la banda de conducción y un exceso de vacancias en la banda de valencia del mismo. Si el semiconductor contiene una unión n-p, el potencial químico puede ser convertido a electricidad.

3.4.6.3 Procesos fotobiológicos

En condiciones naturales los microorganismos fotosintéticos no sintetizan hidrógeno, sino que reducen el CO2 a carbohidratos de acuerdo a la reacción genérica de fotosíntesis:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow CH_2O + O_2$$

Sin embargo estos microorganismos tienen la capacidad de sintetizar hidrógeno mediante la transformación de la energía bioquímica que poseen, energía que ha sido obtenida a partir del sol. Para ello hay que modificar las condiciones de crecimiento de modo tal que el reductor final del proceso fotosintético (fotosistema I) esté acoplado a una enzima que catalice la síntesis de hidrógeno, sea ésta una hidrogenasa o nitrogenasa. Benemann (1994a, 1994b), Melis (1999, 2000) y Ghirardi (1999, 2000), han cubierto esta área muy bien y han puesto de manifiesto que el más efectivo sistema para producir H₂ (con la consecuente producción de O2) está basado en la utilización de algas verdes y/o cianobacterias (algas verde-azules)

Las algas verdes producen hidrógeno después de haber sido sometidas a condiciones de anaerobiosis y oscuridad (Boichenko, 1994; Schulz, 1996), en donde se induce la síntesis y actividad de la hidrogenasa. Cuando estas algas son sometidas nuevamente a la luz,

producen H₂ y O₂ con una eficiencia inicial del orden de un 12% (Greenbaum, 1988), la que decae en el tiempo tras restablecerse la fotosíntesis.

Por otro lado, las cianobacterias que pueden fijar nitrógeno –no todas las cianobacterias presentan esta característica-, son capaces de producir hidrógeno (Benneman, 1974; Mitsui

et al., 1986), actuando la nitrogenasa como catalizador cuando éstas son sometidas a un medio de cultivo carente de N₂.

Entre ambos sistemas, se ha dado menor énfasis a la producción de hidrógeno mediante cianobacterias, pues la nitrogenasa requiere gran cantidad de energía metabólica, reduciendo a la mitad la eficiencia fotosintética alcanzable (Benneman, 1998).

En relación con la eficiencia del sistema que utiliza algas, hay que señalar que en condiciones ideales es cercana al 10%, sin embargo la principal dificultad que presenta dicho sistema es la saturación de su maquinaria fotosintética a irradiancias superiores a 0.03 suns. Esto plantea un desafio interesante a la biotecnología, en donde la ingeniería genética sería requerida para reducir el tamaño del *pool* de clorofila del complejo antena de estos microorganismos, de modo de permitir el uso de mayores irradiancias. Greenbaum (1995) señala que se han alcanzado eficiencias del orden del 15-20% al utilizar una especie mutante de *Chlamydomonas reindhardtii* (alga verde) carente del fotosistema I, resultado debatido por parte de la comunidad científica (Redding, 1999).

3.5 Selección de alternativas

Una vez que han sido planteadas las diversas soluciones para satisfacer el requisito de diseño, es necesario seleccionar mediante algún criterio simple, el o los procesos que serán objeto de estudio. En este sentido, el criterio aplicado consiste en identificar cuál de los estudios realizados aportaría al acervo de conocimientos, objetivo específico establecido en este trabajo.

A modo de resumen y para fijar ideas, se tiene que las soluciones planteadas corresponden a producir hidrógeno mediante:

- 1. Procesos químicos tradicionales
- 2. Procesos alternativos, entre los que destacan los procesos de Fermentación anaeróbica de biomasa ya que los balances de masa y energía se proponen en una futura planta de cogeneración de energía utilizando estiércol para producir biogás.

Como ya se ha visto en los diversos métodos para producir hidrógeno, existen desde tecnologías maduras y comercializadas hasta aquellas que se encuentran aún en etapa de investigación; de acuerdo a esto, y aplicando el criterio de selección establecido, se escoge como solución al problema planteado en los requisitos de diseño, la producción de fermentación anaeróbica de biomasa para producir hidrógeno, mediante la tecnología establecida citada en el capítulo 2.

Al ser el objetivo general de este estudio el realizar una evaluación técnica a nivel de prefactibilidad a partir de los balances de masa y energía de un proceso de producción de hidrógeno y dado que el proceso seleccionado no se encuentra disponible a escala industrial, éste deberá ser contrastado a fin de que los balances tengan sentido. De este modo, el planteamiento de alternativas químicas tradicionales de producción de hidrógeno surge de la necesidad, como ha sido mencionado, de comparar el proceso biotecnológico seleccionado con una tecnología comercializada y madura.

A fin de seleccionar dicho proceso se presenta a continuación la tabla 3.5.1 que resume ventajas y estado del arte de los procesos tradicionales de producción de hidrógeno.

Tabla 3.5.1 Comparación de distintos procesos químicos para producir gas hidrógeno.

	Reformación con vapor	E ectrólisis	Ox-dación parcial
Eficiencia termica globar, %	70	30	55
Estado de la tecnología	muy conocida y comercializada	orobada y confiable	madura
Efectos amicientales	agotamiento del gas natural	oroblemas asociados a la generación de electricidad	agotamiento del gas natura
Ventajas	método muy económico	planta compacta	puede ocupar combustible no fósē (bxomasa)
Costos estimados de la producción de H ₂ USS/GJ H ₂ *	7,17	21	n/d

JS\$ de 1983

Fuerte: Cheer Eng. 87 /44/50 /1940/

A partir de la información presentada en la tabla 3.5.1 resulta claro que el proceso seleccionado para contrastar la producción biotecnológica de hidrógeno será la reformación con vapor, en particular de metano.

3.6 Reformación a partir de Gas Natural, Biogás (metano) y mezcla de GN+Biogás.

En este apartado se presenta que a partir de haber escogido el proceso de reformación con vapor para producir hidrógeno, se trabajaran los balances de energía ha partir de estas tres posibilidades de combustibles, para conocer la producción de hidrógeno. Con las características proporcionadas por la planta en estudio, y con las características del reformador proporcionadas por la empresa AXSIA HOWMAR, Pensacola, FL 32504. Donde en el apéndice 3A, se describen todas las características del mismo.

En la Fig.3.6.A se presentan las tres posibilidades de los combustibles a utilizar en el reformador de vapor, utilizando el diagrama de la planta de Tizayuca, sólo que en este esquema ya se adiciono el reformador de vapor, para producir hidrógeno a partir de los tres posibles combustibles para realizar los balances de materia y energía; en la siguiente tabla se reportan los cálculos con respecto a los porcentajes en lo que se trabajara el RV.

Tabla 3.6.1 Porcentajes de las composiciones de los combustibles

	GN	Biogás	Mezcla Biogás + GN
Composición original (ton/d)	10.14	70.2	80.34
Composición original (m3/d)	13170	58,500	71670
%	18.38	81.62	100

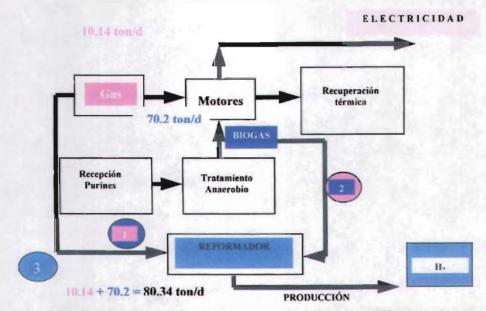


Fig.3.6.A Diagrama de los diferentes combustibles para alimentar el RV para producir hidrógeno en la Planta de Tizayuca

En el capítulo 2 se describieron las reacciones para la obtención del biogás (metano) a partir de la fermentación anaerobia, en este capitulo se describieron las reacciones químicas que se producen en el RV, estas reacciones nos permiten a partir de cálculos estequiometricos conocer cuantos moles de hidrógeno se producirán a partir de los moles de alimentación del combustible a utilizar

El siguiente diagrama Fig. 3.6.B nos muestra el comportamiento molar de los diferentes combustibles a utilizar en el RV, para producir hidrógeno.

Así como que la composición del biogás es 70% metano y el resto diferentes gases, los cuales son tratados en el proceso del tratamiento eficiente del estiércol por la planta de Tizayuca.

En este diagrama se observa que la reacción para el supuesto 1, se tiene 1 mol de metano (GN) para producir 3 moles de hidrógeno.

Para el supuesto 2, se tienen 3 moles de metano (biogás), para producir 7 moles de hidrógeno.

Para el supuesto 3, se tienen 4 moles de metano (mezcla de GN + Biogás), para producir 10 moles de hidrógeno.

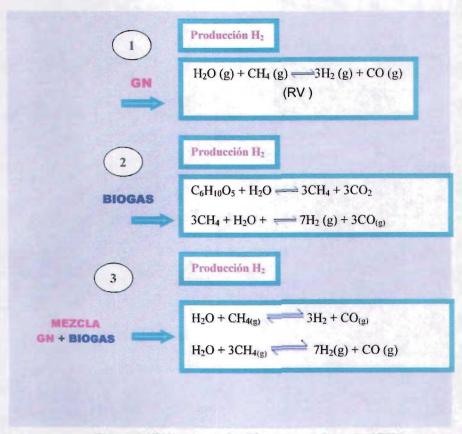


Figura. 3.6.B Esquema de las diferentes reacciones en el RV

Estos tres supuestos son los que se utilizarán en los balances de materia y energía en el proceso de reformación con vapor.

INTRODUCCIÓN

En el presente capitulo se describen los balances de materia y energía, de la reformación de vapor, de la planta de producción de energía, la cual ya se describió en el capitulo 2. Así como la explicación mas definida de los diferentes tipos de reformación. Terminando con las conclusiones

4.1 Reformación.

La reformación es un proceso químico que contiene hidrógeno como combustible en presencia de vapor, oxígeno, o ambos en un flujo de gas rico en hidrógeno. Cuando es aplicado a combustible sólido el proceso de reformación es llamado gasificación. El resultado de la mezcla del gas rico en hidrógeno es llamado reformado. El equipo usado para producir el reformado es conocido como reformador o procesador de combustible.

La composición especifica del reformado depende de la fuente de combustible y del proceso usado, pero siempre contiene otros componentes tales como nitrógeno, bióxido de carbono, monóxido de carbono y otros.

Cuando el hidrógeno es retirado del reformado, la mezcla del gas restante es llamado (raffinate).

En esencia, reformando un combustible fósil consiste en los siguientes pasos:

- 1. (Feedstock)Purificación de la fuente del suministro (incluyendo la remoción de sulfuro)
- La reformación del vapor u oxidación de la fuente de suministro para formar hidrógeno y óxidos de carbono.
- 3. purificación primaria conversión de monóxido de carbono a bióxido de carbono.
- 4. Purificación secundaria favorece la reducción del monóxido de carbono.

La reacción de la reformación requiere la entrada de agua y calor.

La eficiencia total del reformador termal es calculada como la LHV (LHV: (Lower Heating Value) del producto de hidrógeno divido por la LHV de la entrada total de combustible. Esta eficiencia térmica depende en las eficiencias de los proceso individuales, la efectividad del calor puede ser transferida de un proceso a otro, y la cantidad de energía que puede ser recuperada a través de medios tales como turbo cargadores al final, las eficiencias del reformador de alta temperatura son aproximadamente 65% y los reformadores de metanol de baja temperatura pueden lograr de 70 a 75%.

Las ventajas en reformar combustible fósil son que ellas:

- Usan infraestructura de combustible existente.
- Reducen la necesidad de transportar y almacenar hidrógeno
- No necesitan la entrada de grandes cantidades de energía como en la electrolisis.

• Es menos caro que otro método de producción de hidrógeno.

Las desventajas de los reformadores son que ellos:

- Pueden tener tiempo relativamente largos de calentamiento.
- Son difíciles de aplicar a vehículos de motor por las demandas irregulares de potencia (respuesta temporal).
- Son complejos, grandes y caros.
- Generan perdidas adicionales en los procesos de conversión de energía, especialmente aquellos que tienen pequeña masa (calorífica o térmica).
- Usa combustible de fósiles no renovables.
- Genera contaminación.

La contaminación generada por los reformadores genera tres formas:

- Emisiones de bióxido de carbono
- Reacciones incompletas dejando el monóxido de carbono y algunas de las fuentes de combustible en el reformador.
- Producción de contaminantes a través de la combustión, tales como óxidos nitrosos.

La reformación del combustible fósil sólo tiene sentido si el hidrógeno es requerido directamente, tal como en un motor de celda de combustible. Para los motores de combustión interna es siempre más eficiente utilizar el combustible fósil directamente sin pasarlo primero al reformador.

Los reformadores de tamaño medio o grande pueden ser instalados en estaciones para vehículos de celdas de combustibles. En esta escala, la complejidad del equipo, el tiempo de calentamiento y la respuesta temporal no son problema, los contaminantes pueden ser controlados más efectivamente, y las infraestructuras de potencia existentes pueden ser usadas. El dispositivo debe almacenar sólo pequeñas cantidades de hidrógeno, y la transportación de hidrógeno es evitada.

Los reformadores de tamaño pequeño pueden ser instalados en vehículos de celdas de combustible para eliminar totalmente los problemas asociados directamente con el suministro, el almacenamiento y control de hidrógeno. De hecho, muchos expertos en celdas de combustible piensan que el verdadero reto en el diseño del motor de celdas de combustible ahora se basa en el desarrollo de un procesador de combustible altamente integrado, eficiente, compacto y fiable. Otros expertos piensan que el uso de reformadores abordo nunca planteara una solución real debido a su tamaño, complejidad y costo.

4.1.1. Combustibles potenciales para la reformación

En teoría, cualquier hidrocarburo o combustible de alcohol puede servir como una fuente de suministro en el proceso de reformación. Naturalmente, los combustibles con infraestructura de distribución existente son los más comúnmente usados. A continuación se describirán los más usados:

4.1.1.A Metano (Gas Natural)

El gas natural tiene una infraestructura bien establecida y es la más económica de todas las fuentes de suministro de reformación. El GN contiene bajos niveles de componentes de sulfuro (principalmente mercaptanos) que deben ser retirados, al momento que ellos puedan bloquear los sitios del catalizador activo en el reformador y en las celdas de combustible. Estos componentes de sulfuro requieren purificación de combustible (Hidrodesulfurización) previo a la reformación.

Ya que el metano es un gas de condiciones atmosféricas, no puede ser usado para aventajar un procesador de combustible vehicular a bordo, aunque es una fuente excelente para los reformadores de combustible estacionario. El propano tiene características de reformación similares para el GN.

4.1.1.B Metanol

El metanol es fácilmente disponible y es un favorito para el procesador de combustible vehicular a bordo ya que puede ser recuperado a temperaturas relativamente bajas de 200 a 300°C (390 a 570 F). Sin embrago, el metanol tiene una capacidad energética y una densidad energética mas baja que los combustible de hidrocarburos líquidos.

4.1.1.C Gasolina y Diesel.

La gasolina y el diesel tienen una infraestructura muy bien establecida pero tienen una razón de hidrógeno/carbón más baja que otras fuentes de suministro. Esto resulta en un rendimiento de hidrógeno más bajo relativo a la cantidad del gasto del gas. En general, los hidrocarburos más pesados también contienen sulfuro atrapado en largas cadenas y componentes cíclicos que comúnmente requieren para ser retirado altas presiones del proceso de 6 a 45 bar (90 a 650 psig).

Además, los productos del petróleo incluyen componentes llamado olefinas y aromáticos que resultan del proceso de refinación. Las olefinas son altamente reactivas y tienden a formar gomas de polímeros o carbono. Lo aromáticos son muy estables, difíciles de reformar y pueden formar carbono. Ambos la goma y la formación de carbono bloquean los sitios de catalizadores activos y sus formaciones son altamente dependientes del proceso de temperatura. La presencia de sulfuros, olefinas y componentes aromáticos requieren purificación de combustible y un proceso de reformación previo a la reformación.

4.1.1.D Carbón

El carbón tiene un enorme potencial de suministro pero sufre de altos niveles de contaminación, bajo rendimiento de hidrógeno y es difícil de manejar. El carbón sólo puede ser reformado en grandes dispositivos y por lo tanto enfrenta los problemas asociados con la transportación y el almacenamiento de hidrógeno. Actualmente, la reformación del carbón es el método más caro de reformación.

4.1.1. E Comparación de la composición de reformados.

Las composiciones comunes del reformado son indicadas en la Tabla 4.B5.

Por cada fuente de combustible el rendimiento esta calculado basado en las técnicas de reformación del vapor y la reformación parcial de oxidación (POX). En ambos casos, el monóxido de carbono resultante es entonces convertido a bióxido de carbono usando una reacción de cambio agua/gas seguido por una reacción de oxidación selectiva.

Todo el oxígeno es añadido en forma de aire. Cualquier exceso de agua usado en la reformación o la reacción de la purificación puede contribuir a la humidificación de la mezcla del gas, pero no esta indicado como una porción de la mezcla total.

El reformado puede ser directamente usado en (PEM) celdas de combustible en lugar de hidrógeno puro aunque esto tiene cinco importantes implicaciones:

- Primero, el monóxido de carbono y las impurezas de las fuentes de combustible debe ser reducidas a niveles aceptables ya que son dañinos para las celdas de combustible.
- Segundo, cualquier fuente de combustible líquido no reactivo que pase a las celdas de combustible obstruyen la reacción de generación de potencia.
- Tercero, aunque el nitrógeno, bióxido de carbono y fuentes de combustible gaseosas pasen a través de las celdas de combustible sin efectos dañinos, estos diluyen la cantidad de hidrógeno presente de manera que las celdas de combustible se amontonan y el equipo del sistema afiliado debe ser mas grande si se corre con hidrógeno puro.

Tabla 4.B5. Composición típica de Reformados

	Met	ano	Meta	nol	Gasolina	/Diesel	Car	bón
	Vapor	POX	Vapor	POX	Vapor	POX	Vapor	POX
	(%)	(%)	(%)	(%a)	(%)	(%)	(%)	(%)
Hidrogeno	75.7	47.3	71.1	37.8	71.1	37.8	63.1	23.6
Nitrógeno	1.9	33.5	1.9	39.8	1.9	39.8	1.9	49.2
Bióxido de carbono	19.9	16.7	24.5	19.9	24.5	19.9	32.5	24.7
Fuente	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Combustible/Otro								

4.2 Tipos de Reformadores.

Los reformadores son de tres tipos básicos: Reformadores de vapor, Reactores de oxidación parcial y Reactores de descomposición calorífica. Un cuarto tipo resulta de la combinación de la oxidación parcial y reformación de vapor en un solo reactor, llamado reformador auto calorífico.

Reformador de vapor.

Los reformadores de vapor son comúnmente los mas eficientes, económicos y generalmente usan técnicas para la producción de hidrogeno. La reformación de vapor esta basada en el principio de descomposición del combustible contenido de hidrogeno en presencia de vapor sobre catalizadores en base níquel para producir una mezcla de hidrogeno y monóxido de carbono. El proceso de reformación de vapor es ilustrado el la Fig. B6. La reacción total para generar hidrocarburos es:

Cn Hm + n H₂O + heat
$$nCO + (n + m/2) H_2$$

Cuando aplicamos metano, la reacción total se reduce a:

$$CH_4 + H_2O + heat ____ CO_2 + 2H_2$$

Los productos de salida también contienen alguna fuente no reactiva de combustible y agua. Además, sólo los hidrocarburos ligeros pueden ser completamente vaporizados sin dejar residuos de carbono. El monóxido de carbono debe ser convertido a dióxido de carbono usando procesos suplementarios.

Un gran benefició de la reformación de vapor es que el hidrógeno presente en el agua es liberado durante la reacción y contribuye al rendimiento total del hidrógeno.

El proceso de reformación de vapor comúnmente requiere temperaturas de 450°C a 925°C (840 a 1700 F) y presiones de aproximadamente 20 a 35 bar (290 a 500 psig). Estas temperaturas se logran mediante la combustión de una porción del reformado. Estas temperaturas de flama son demasiado bajas para formar óxidos nitrosos, los cuales son formados a temperaturas arriba de 1480°C (2700 F).

Ya que la reacción de la reformación de vapor total es endotérmica (usa calor), la mayoría de la energía de calor puede ser recuperada retroalimentándola en el proceso. La extensión donde la energía de calor es recuperada determina la eficiencia calorífica del reformador, y puede ser tan alta como el 85%. Esta eficiencia calorífica alta es la principal característica de los reformadores de vapor.

Las eficiencias caloríficas pueden alcanzar 90% cuando la reformación de vapor es metanol. Esto es porque la reacción de descomposición ocurre a muy bajas temperaturas de 200 a 300°C (390 a 570 F), en consecuencia se perdería el decrecimiento calorífico.

Además de la temperatura y la presión, la razón combustible-agua juega un rol significativo en promover la formación de hidrógeno mientras las reacciones de supresión son indeseables. Esta agua debe ser llevada desde una fuente externa o, si es usada en conjunto con una celda de combustible.

4.2.A Reformadores de oxidación parcial.

Los reformadores de oxidación parcial (o reformadores POX) reaccionan en una mezcla de oxígeno (aire) con combustible para producir una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El proceso de oxidación parcial es ilustrado esquemáticamente en la fig. B7. La reacción total para generar hidrocarburos es

$$CnHm + n/2 O_2$$
 $nCO + m/2 H_2 + calor$

Ya que los reformadores de oxidación parcial usan oxígeno del aire, el nitrógeno pasa a través del reactor juntos con los productos de la reacción, por eso se diluye el flujo de combustible. Los productos de salida también contienen alguna fuente de combustible no reactiva. El monóxido de carbono debe ser convertido a dióxido de carbono usando procesos suplementarios.

A diferencia del flujo de los reformadores los reformadores POX son comúnmente usados para reformar hidrocarburos más pesados tales como gasolina, diesel y aceite pesado. Una forma de la oxidación parcial es usada para gasificar carbón a través de la presencia de sulfuro y grandes cantidades de ceniza, ambas deben ser removidas más allá de complicar este proceso. Estos procesos no usan catalizadores y ocurren a una temperatura de 1150 a 1350°C (2100 a 2400 F) y en el orden de 60 bar (880 psig) hidrocarburos más ligeros tales como el metano pueden ser parcialmente oxidados usando catalizadores a 590°C (1090 F).

Los reformadores POX ofrecen desventajas y ventajas comparadas con los reformadores de flujo. La desventaja clave de los reformadores POX es que operan temperaturas y presiones más altas con baja eficiencia calorífica y bajo rendimiento de hidrógeno. La baja eficiencia calorífica detiene básicamente el hecho de que el proceso de oxidación exotérmica (libera calor). Esto significa que una porción significativa de la entrada de la energía de combustible termine como calor la cual no puede ser utilizada por el reactor en si mismo sino por la celda de combustible. El bajo rendimiento resulta del hecho de que el hidrógeno adicional no es añadido a la reacción en forma de agua. El rendimiento de hidrógeno es tan bien diluido por largas cantidades de nitrógeno cuando el oxígeno es añadido en forma de aire.

El proceso seleccionado para llevar a cabo los balances de masa y energía para los tres casos de mezclas de combustibles (mencionados en el capitulo 3) para la producción de hidrógeno corresponde al de reformación de metano con vapor.

En relación con el proceso hay que decir que la planta está dividida en tres secciones: sección de reformación (la que incluye la conversión del CO a CO₂), sección de purificación del hidrógeno y sección de tratamiento del CO₂, de modo de evitar su liberación a la atmósfera. Se ha dejado afuera de la planta la sección de preparación de la alimentación, que consiste principalmente en desulfurizar el hidrocarburo que será utilizado en la reformación (pues los compuestos sulfurados envenenan el catalizador), bajo el supuesto de obtener una materia prima ya tratada y pagando por tanto un precio por el servicio prestado.

El gas natural alimentado a la planta es provisto por Gas TRATIMEX y está a 20°C y 50 psi, el que para efectos del análisis técnico ha sido considerado tener una composición de 100% metano (CH₄).

A continuación se darán los fundamentos, mediante ecuaciones de diseño y de balances de masa y energía, de los equipos principales que intervienen en el proceso. Ver ANEXO D: Fig.4.1

4.2.1 Reformador con vapor

En el reformador con vapor se lleva a cabo la siguiente reacción molar

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Como bases de diseño se han supuesto los valores presentados en la tabla 4.2.1, presentada a continuación.

Parámetros de diseño (símbolo)	Parámetros de diseño (definición)	Bases de diseño Unidad		
P2	Presión de salida	400 psig		
T2	Temperatura de salida	850 C		
TI	Temperatura de entrada	540C		
Agua: carbono	Razón molar agua/carbono	3:1		
Qm	Flujo medio de calor	63.092 W/m ²		
Qmax	Flujo máximo de calor	110.411 W/m ²		
Qmin	flujo mínimo de calor	15.773W/m2		
Dp	caída de presión en el sistema global	50 psi		
	catalizador	Ni		
	conversión	94%		
	vida del catalizador	5 años		
	vida tubos	100.000h		
razón Ni:Cr	razón molar Ni/Cr	35/25		
Di	diámetro interno tubos	11.5 cm		
e	espesor de los tubos	0.7 cm		
L	longitud de los tubos	13 m		
U	coeficiente global de transferencia de calor	600 W/(m2 C)		
Fuente (1) Perry Manual del Ingeni	tiempo de residencia	5.4 s		

Fuente (1) Perry, Manual del Ingeniero Químico, 2002

Se ha seleccionado como modelo del reactor uno de tipo flujo pistón, el que corresponde a una gran cañería rellena con catalizador y donde se supone no hay problemas de transferencia de masa ni de cinéticas. De acuerdo a este modelo, se tendrá que el volumen del reactor estará dado por:

$$V = F * \tau$$

donde,

t: tiempo de residencia en el reactor, h

V: volumen del reformador, m³

F: flujo volumétrico a tratar (mezcla gaseosa de CH₄ y H₂O), m³/h

* (Mezcla gaseosa de GN + Biogás)

4.2.2 Shift reactor

El caso del shift reactor es similar al del reformador, puesto que también ha sido modelado como un reactor tipo flujo pistón, en el que interviene para su dimensionamiento la misma ecuación de diseño:

$$V = F * \tau$$

donde.

t : tiempo de residencia en el reactor, h

V: volumen del reactor, m3

F: flujo volumétrico de entrada, m³/h

La reacción de transformación expresada en términos molares y los parámetros de diseño utilizados en el dimensionamiento se muestran a continuación:

$$CO + H_2O$$
 $CO_2 + H_2$

Tabla 4.2.2 Parámetros de diseño del shift reactor

Parámetros de diseño	Parámetros de	Bases de diseño	Unidad	
(simbolo)	diseño (definición)			
T ₁	temperatura de	220 °C		
	entrada			
T ₂	temperatura de	220 °C		
	salida			
p_1	presión de entrada	400 psig		
p_2	presión de salida	380 psig		
	conversión	94%		
	catalizador	Cu-Zn/Fe ₃ O ₂		
t	tiempo de	4.5s		
	residencia			

Fuente: Perry, manual del ingeniero químico, 2002

4.2.3 PSA (pressure swing adsorption)

Este equipo corresponde a la unidad principal de la sección de purificación del hidrógeno.

Dado que es una columna de adsorción que opera a temperatura constante, las ecuaciones que modelan su comportamiento son del tipo isotermas de adsorción:

$$n_i = n_i (C_i)$$

Donde,

n_i: concentración en la fase adsorbida, mol/kg de adsorbente

C_i: concentración en la fase fluida, mol/m3 de fluido

En el caso de adsorción de un componente son bien conocidas las isotermas de Langmuir, Freundlich y las desarrolladas por Brunauer, Emmett y Teller (isoterma de BET).

Para el caso de dos componentes suele utilizarse la teoría de la solución adsorbida (basada en la isoterma de adsorción de Gibbs) o alguna relación del tipo Freundlich o Langmuir.

****Sin embargo, para tres o más componentes no existe una teoría fenomenológica adecuada y simple que modele el proceso, por lo que se recurre a determinar los coeficientes de partición de la mezcla en forma empírica para luego dimensionar la columna

4.2.4 Reacción global de la planta de RV:

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$$

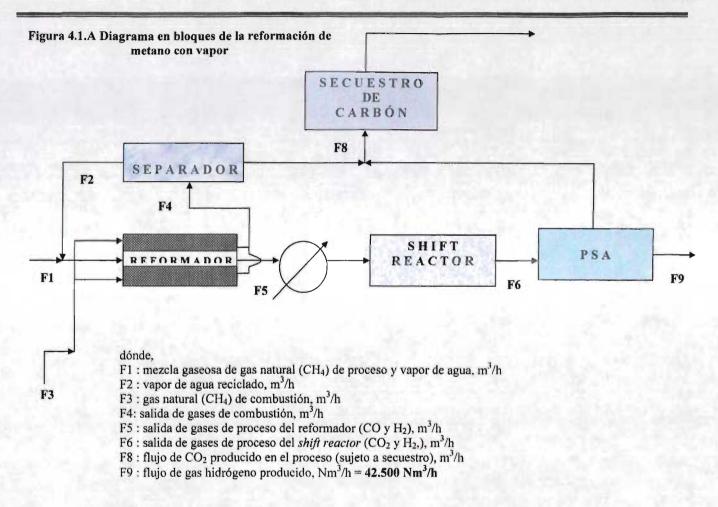
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Tras realizar un balance de masa y energía en estado estacionario, se obtendrá la siguiente reacción global del proceso, expresada en términos molares (volumétricos) y cuyo desarrollo se encuentra en el ANEXO: C

$$1.000\text{CH}_4 + 0.446\text{O}_2 + 1.120\text{H}_2\text{O}$$
 $1.000\text{CO}_2 + 3.120\text{H}_2$

En la figura 4.1.A del **ANEXO: D**, se presenta el diagrama en bloques de la reformación de metano con vapor. Los balances de masa pueden ser revisados en el **ANEXO**: **C**, cuya base de calculo se encuentra en dicho anexo.

En la siguiente figura 4.1.A, se presenta el diagrama cualitativo del proceso de reformación de metano con vapor, en donde se indican los principales equipos y se definen las corrientes para la realización de los balances de masa:



Evaluación económica

5.1 Suposición de la evaluación

1. Se considera una vida útil de la planta de 15 años

2. La planta se construye en el año 0 y comienza a operar desde el año 1 al 15

3. Condiciones del préstamo:

Monto: 60% del costo físico total de la planta

Plazo: 10 años, con 2 años de gracia

Interés : 10% interés real Cuotas : anuales e iguales

4. El préstamo se solicita en el año 0 y se invierte en el mismo año

5. La inversión en capital propio se realiza en el año 0

6. La producción anual durante el período de operación de la planta se programa de la siguiente forma:

25% de la capacidad instalada el primer año (año 1) 50% de la capacidad instalada el segundo año (año 2) 75% de la capacidad instalada el tercer año (año 3) 100% de la capacidad instalada desde el año 4 al 15

- 7. Desde el año 11 al 15 se deprecian sólo las obras civiles
- La tasa de descuento aplicada al proyecto será de un 9%

El programa de producción de la planta para los años de evaluación (15 años) se muestra a continuación:

Tabla 5.1 Programa de producción de la planta de hidrógeno

	Planta Productora de Hidrógeno			
Año	Capacidad de	Producción de E/d	Producción de H ₂ /d	
	producción %	MJ (efic = 0.5)	Nm³/d	Nm³/año
0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
1	25	3.24E+06	2.55E+0.5	8.41E+07
2	50	6.4E+06	5.10E+0.5	1.68E+08
3	75	9.72E+06	7.65E+05	2.52E+08
4-15	100	1.30E+07	1.02+E06	3.36E+08

5.1.1 Indicadores económicos

Si bien la planta para producir hidrógeno utilizando como combustible 70% biogás (metano) + 30% GN, puede considerarse como un proyecto arriesgado dado que corresponde a una innovación tecnológica, la tasa de descuento aplicada será la de un proyecto consolidado (8 – 9%). El criterio aplicado en la selección de la tasa de descuento está basado en los alcances que tiene el estudio, dado que si la planta es evaluada como un proyecto riesgoso, deben ser estudiados con gran detalle los riesgos de mercado, riesgos tecnológicos y riesgo país, perdiendo sentido el cálculo del VPN o de la TIR.

Los indicadores económicos aplicados para ver la rentabilidad del proyecto corresponden al valor actual neto (VPN) y a la tasa interna de retorno (TIR).

5.1.1.2 Valor Presente Neto (VPN)

Corresponde a la suma actualizada de todos los flujos de caja netos a lo largo de la vida útil del proyecto y está dado por:

$$VPN = \sum_{j=0}^{n} \frac{I_{j} - C_{j}}{(1+r)^{j}}$$

donde,

Ij: ingreso total que se obtiene en el año j

Cj: costo total en que se incurre el año j

r: tasa de actualización del proyecto

n: vida útil del proyecto

j: año que se está considerando.

En este indicador económico se considera la inversión dentro de los costos del año en el que se realiza.

Existen tres alternativas posibles una vez calculado el VPN:

VPN < 0, entonces el proyecto no es rentable

VPN = **0**, entonces el proyecto es indiferente (la utilidad es cero)

VPN > 0, entonces el proyecto es rentable

5.1.1.3 Tasa Interna de Retorno (TIR)

Corresponde a la tasa de actualización para la cual el VPN es cero. La TIR se determina a prueba y error con la siguiente ecuación

$$\sum_{j=0}^{n} \frac{I_{j} - C_{j}}{(1 + TIR)^{j}} = 0$$

Una vez que se ha calculado la TIR, ésta debe ser comparada con la tasa de descuento aplicada al proyecto (r), obteniéndose alguno de los siguientes casos:

TIR > r, entonces se obtienen beneficios.

TIR < r, entonces se obtienen pérdidas.

Es decir, la TIR es la máxima tasa de descuento aplicable para que el proyecto sea rentable.

5.2. Estimación de inversiones

El capital total necesario para la instalación de una industria está compuesto de dos componentes principales: capital fijo y capital de trabajo. El capital fijo se refiere a las inversiones necesarias para la adquisición del terreno, los equipos y su instalación y todos los gastos necesarios para que la planta quede en condiciones de operar; mientras que el capital de trabajo es aquel que se necesita para que la planta ya instalada pueda operar y comprende las necesidades para la adquisición de materias primas, insumos diversos, pago de sueldos y salarios y todo gasto operacional, determinándose para un cierto período de tiempo.

Para determinar el monto de las inversiones en capital fijo existen varios procedimientos, según sea la profundidad y el tiempo destinado al estudio, que resultan en distintos grados de exactitud en las estimaciones. Es así como se tiene:

- 1. Estimación de orden de magnitud
- 2. Estimación preliminar para estudios de prefactibilidad.
- 3. Estimación para presupuestos
- 4. Estimación definitiva
- 5. Estimación detallada

Para efectos de este estudio, se considerará una estimación preliminar. El método consiste en estimar los distintos ítems del costo fijo basándose en el costo de los equipos instalados e inversión fija (Perry, Manual del Ingeniero Ouímico, 2003).

En la tabla 5.2.1 mostrada a continuación, se indican los distintos valores que pueden ser aplicados sobre cierta base a fin de obtener dichas estimaciones.

Ítem	Estimación	Base
Montaje	30-40	Costo de los equipos
Canalización de proceso	30-60	Equipos instalados
Instrumentación	7-12	Equipos instalados
Obras civiles	10-25	Costo de los equipos
Ingeniería	10-20	Costo de los equipos
Licencias	20-30	Costo de los equipos
Imprevistos	10-30	Suma de los ítems anteriores

Tabla 5.2.1 Estimación de costos fijos e inversión fija

En relación con el capital de trabajo, hay que señalar que existen diversos métodos para determinarlo, siendo los más utilizados dos de ellos

1. Estimación en orden de magnitud:

Se estima como un 10 - 20% del valor del capital fijo

2. Estimación detallada:

Se debe estimar los costos, para un determinado período de producción, de los ítems mostrados en la tabla 5.2.2

Tabla 5.2.2. Costos del capital de trabajo

Ítem

- Materias primas para puesta en marcha de la planta
- Inventario para materias primas, productos intermedios y productos terminados
- Maneio v transporte de materiales desde v hacia la planta
- Control de inventario

Se debe además estimar la cantidad de dinero en efectivo que se debe manejar en caja, necesaria para pagar créditos a los proveedores, usar en caso de emergencia, operar el proceso o la planta, entre otros.

Para efectos de este estudio se hará uso de la estimación en orden de dimensión.

5.3 Reformación de metano con vapor

5.3.1 Precio de las materias primas:

Se considerarán los siguientes precios de las materias primas y servicios puestos en planta:

Gas natural:

US\$144/ton (US\$0.103/Nm3)

Agua de enfriamiento: Agua de proceso: US\$0.5/ton (US\$0.5/m³) US\$1/ton (US\$1/m³)

Electricidad:

US\$0.016/kWh (precio nudo)

5.3.2 Precio de venta del producto

Precio del hidrógeno (FOB):

 $(US\$0.6/Nm^3) = (US\$6.7/kg)$

5.3.3 Préstamo

El préstamo tiene las siguientes condiciones:

Monto:

60% de la inversión física de la planta

Plazo:

10 años con 2 años de gracia

Interés real anual:

10%

Cuotas:

anuales e iguales

5.4 Inversiones

5.4.1 Equipos

De acuerdo a la cotización realizada a Total Energy para una planta de hidrógeno con capacidad de 1x10⁶ Nm³/d, se tiene que el costo FOB es de MMUS\$28.

5.4.2 Montaje

Este ítem se estima como un 30% del costo FOB de los equipos:

Montaie:

MMUS\$8.4

Costo de los equipos instalados:

MMUS\$36.4

5.4.3 Canalización de proceso

Se estima como un 40% del costo de los equipos de proceso instalados:

Canalización:

MMUS\$14.6

5.4.4 Instrumentación

Si se considera que la planta posee una automatización mediana, se estima el costo de instrumentación equivalente al 10% del costo de los equipos instalados:

Instrumentación:

MMUS\$3.7

5.4.5 Obras civiles

Se estima como un 15% del costo FOB de los equipos:

Obra civil:

MMUS\$4.2

5.4.6 Ingeniería

El costo de la ingeniería del proyecto se estima como un 15% del costo FOB de los equipos:

Ingeniería:

MMUS\$4.2

5.4.7 Licencias

Se estima como un 20% sobre el valor FOB de los equipos:

Licencias:

MMUS\$5.6

5.4.8 Imprevistos

Se estiman como un 10% respecto a la suma de los ítems anteriores:

Imprevistos:

MMUS\$7

A continuación se resume la inversión fija:

Tabla 5.4.8.1 Resumen inversión fija - reformación de metano con vapor

Ítem	Costo MMUS\$
Equipos	28.00
Montaje	8.40
Canalización	14.56
Instrumentación	3.64
Obra civil	4.20
Ingeniería	4.20
Licencias	5.60
Imprevistos	6.86
Total inversión fija	75.46

5.4.9 Capital de trabajo

Se estima como un 15% de la inversión total fija, dado que la industria a la que pertenece el proceso es bastante tradicional:

Capital de trabajo:

MMUS\$11.3

5.4.10 Resumen de inversiones

A continuación se presenta una tabla que resume el total de las inversiones:

Tabla 5.4.10.1 Resumen de inversión total - reformación de metano con vapor

Ítem	Costo MMUS\$	
Capital fijo	75.5	
Capital de trabajo	11.3	
Capital total	86.8	

5.5 Análisis de costos

5.5.1 Costos fijos: A continuación se resumen los costos fijos del proyecto.

Tabla 5.5.1.1 Resumen de los costos fijos - reformación de metano con vapor

Variable	Costo US\$/año
Mano de obra y supervisión	123.710
Depreciación	6.608.000
Mantención	2.263.800
Seguro	754.600
Gastos generales	74.226
Interés del préstamo	3.121.984
Total costos fijos	12.946.320

5.5.2 Costos variables

Estos costos se calculan con respecto a 1 kg de hidrógeno producido y enviado fuera de la planta. En la tabla siguiente se presenta un resumen de los costos variables del proyecto.

Tabla 5.5.2.1 Resumen de costos variables - reformación de metano con vapor. Gas natural 100%.

Insumo	Unidad base (UB)	Consumo unitario UB/kg H ₂	Precio unitario US\$UB	Costo unitario US\$kg H ₂
Gas natural	Kg	2.56	0.150	0.3846
Agua de proceso	Kg	9.62	0.001	0.0096
Agua de enfriamiento	Kg	0.22	0.001	0.0001
Electricidad	kW/h	4.64	0.016	0.0743
		Costo total unitario	US\$kg H ₂	0.469
		Costo total de producción*	US\$/año*	13.910.086

Donde,

1 [año] = 330 [d]

Requerimiento de hidrógeno [kg/d]:

89.950

Requerimiento de hidrógeno [kg/año]: 2

29.683.500

Tabla 5.5.2.2 Resumen de costos variables – reformación de metano con vapor. Mezcla biogás 100%.

Insumo	Unidad base (UB)	Consumo unitario UB/kg H ₂	Precio unitario US\$UB	Costo unitario US\$kg H ₂
Gas natural	Kg	2.56	0.150	0.0
Agua de proceso	Kg	9.62	0.001	0.0096
Agua de enfriamiento	Kg	0.22	0.001	0.0001
Electricidad	kW/h	4.64	0.016	0.0743
		Costo total unitario	US\$kg H ₂	0.084
		Costo total de producción*	US\$/año*	2.493.414

Donde,

1 [año] = 330 [d]

Requerimiento de hidrógeno [kg/d]:

Requerimiento de hidrógeno [kg/año]:

89.950

29.683.500

Tabla 5.5.2.3 Resumen de costos variables – reformación de metano con vapor. Mezcla biogás 70% + gas natural 30%.

Insumo	Unidad base (UB)	Consumo unitario UB/kg H ₂	Precio unitario US\$UB	Costo unitario US\$kg H ₂
Gas natural	Kg	2.56	0.150	0.1154
Agua de proceso	Kg	9.62	0.001	0.0096
Agua de enfriamiento	Kg	0.22	0.001	0.0001
Electricidad	kW/h	4.64	0.016	0.0743
		Costo total unitario	US\$kg H ₂	0.1994
		Costo total de producción*	US\$/año*	5.918.890

Donde,

Costo unitario de GN = [0.3846 * 30%] = 0.1154

1 [año] = 330 [d]

Requerimiento de hidrógeno [kg/d]:

89.950

Requerimiento de hidrógeno [kg/año]:

29.683.500

5.6 Ingresos

El ingreso anual de la planta se calcula a partir del precio de venta del hidrógeno y de la cantidad anual producida, asumiendo que todo lo que se produce es vendido, de acuerdo a la siguiente relación:

$$I = P_{H2} * Q$$

Donde

I: ingreso, US\$/año

Q: producción anual de hidrógeno, Nm³/año
 PH2: precio de venta del hidrógeno, US\$/Nm³

5. 7 Resultados

A continuación se muestran los indicadores económicos obtenidos para la reformación de metano con vapor, al utilizar una tasa de descuento para el proyecto r = 9%

Tabla 5.6.1 Indicadores económicos obtenidos para el proceso de reformación de metano con vapor.

	RV	RV
	100% GN	70%Biogás + 30%GN
VPN (miles de US\$)	\$885.292	924.557
TIR	152%	152%

El costo nivelado de generación es el cociente del VPN de costos y el VPN de producción de electricidad:

	RV	RV
Costo nivelado de	100% GN	70%Biogás + 30%GN
generación US\$/kW	4.066	1.539

Con relación al costo nivelado de generación, el emanado para la mezcla de biogás + GN resulta ser 2.64 veces menor.

En el ANEXO F se encuentra los flujos de caja de los procesos para la obtención de los indicadores económicos, los cuales se realizaron en Excel.

Análisis y conclusiones

6. 1 Análisis

6.1.1 Biogás como combustible alterno.

La obtención de hidrógeno puede ser considerada, hoy en día, desde dos perspectivas: la primera con los combustibles tradicionales de hidrocarburos, o la segunda con combustibles renovables como el biogás.

La segunda perspectiva nos mostró que hay una gran rama de investigación y desarrollo, propenso sobre todo al estudio de la acción fermentadora de una bacteria anaeróbica llamada metanogenica, vinculada específicamente con la bioquímica de los mismos; así como el diseño y optimización de la ingeniería de los biodigestores; el cual está intrínsecamente ligado con las características de la bacteria metanogénica.

Con lo que se ratifica que el biogás, es un combustible confiable, tanto para el medio ambiente como para la parte económica de la sociedad, que requiere de disponibilidad de combustible y no depender de los mercados internacionales energéticos, o sea de los hidrocarburos que contaminan y están próximos ha acabarse.

6.1.2 Hidrógeno el combustible del futuro.

La principal industria que existe en nuestro país es la petrolera, y esta industria utiliza los hidrocarburos como el GN para producir hidrógeno, porque lo requiere para sus diferentes plantas. El proceso que utiliza es el de Reformación de vapor.

En esta tesis se manejaron tres supuestos, el primero se refería a producir hidrógeno por el proceso de Reformación de vapor utilizando 100% GN como combustible, en una planta de cogeneración eléctrica.

El segundo supuesto se refirió a producir hidrógeno por el proceso de Reformación de vapor utilizando 100% Biogás como combustible, en una planta de cogeneración eléctrica.

El tercer supuesto se refirió a producir hidrógeno por el proceso de Reformación de vapor utilizando 70% de Biogás + 30% GN, en una planta de cogeneración eléctrica.

El análisis de estos tres supuestos, se realizó por medio de las reacciones estequiométricas, para el proceso de Reformación de vapor, dando como resultado que el primero y tercer supuesto nos arrojan la misma cantidad producida de hidrógeno.

Entonces en base a estos resultados puedo responder la pregunta: ¿Podrá sustituir el hidrógeno al petróleo en unas décadas? Sí, sólo nos queda un camino que recorrer con trabajo e investigación para que también en unas décadas se pueda comparar lo que Edison realizó sobre la luz eléctrica; ya que el inventor de la bombilla incandescente advirtió de que: en realidad, dentro de muy poco tiempo casi nadie podrá permitirse iluminar su

casa con velas. Lo cierto es que algo tendrá que sustituir a los combustibles fósiles, y el hidrógeno es un buen candidato.

6.1.3 Balances

Teniendo ya la composición de la reacción del estiércol, se realizó el balance de masa y energía, donde obtuvimos que en efecto; tras realizar un balance de masa y energía en estado estacionario, se obtuvo el siguiente resultado global del proceso, expresada en términos molares (volumétricos): dando como resultado que el primero y tercer supuesto nos arrojan el mismo resultado, teniendo 3.120 moles de hidrógeno y 2.184 moles de hidrógeno con respecto al segundo supuesto.

Por lo que el biogás puede ser un combustible para el proceso de Reformación de vapor. El cual puede producir la misma cantidad de hidrógeno que al utilizar 100% GN.

También se concluye que de acuerdo a la cantidad de estiércol que se utilizará en la planta, se requeriría incrementar al doble esta cantidad, para que la planta de reformación de vapor, pueda trabajar con 100% biogás como combustible.

Asimismo cabe mencionar, que este biogás puede ser más rico con respecto a su calor calorífico si se manejaran mezclas diferentes de excrementos, ya sea de cerdos, vacas y basura orgánica. Cabe mencionar que este punto también es un nicho para investigaciones posteriores.

6.1.4 Evaluación económica.

En relación a la evaluación económica tenemos que el valor presente neto VPN es mayor que cero en ambos casos, esto es reflejo de sus costos de inversión, ya que resultan ser del mismo orden de magnitud; por lo que indica que es rentable el proyecto. Así mismo la tasa interna de retorno TIR es mayor que la tasa de descuento (9%), por lo que sí presentará altos beneficios utilizar como combustible biogás (metano) en el reformador de vapor.

La principal diferencia registrada en las rentabilidades del proyecto se debe a los costos variables, pues para el caso de utilizar biogás (metano) como combustible sólo influyen económicamente los costos del agua de proceso, agua de enfriamiento y la electricidad, el gasto en materias primas se ve reducido en un 70% del costo, ya que sólo se utiliza un 30% de GN.

6.2 Conclusiones.

Lo primordial que se concluye es que en base a las propiedades del biogás, los balances de masa y energía y bajo las condiciones utilizadas, es factible técnicamente operar una planta biotecnológica combinada de producción de hidrógeno.

Se tiene, que a partir de una cantidad de residuos sólidos (estiércol) se genera biogás, el cual al utilizarlo como combustible, en un reformador de vapor, nos arroja los siguientes porcentajes de los balances de masa y energía para los supuestos manejados en esta tesis:

- Primer supuesto: 100% de GN se tiene un 99% de hidrógeno
- Segundo supuesto: 100% de biogás se tiene un 70% de hidrógeno
- Tercer supuesto: Mezcla 70% de biogás + 30% GN se tiene un 99% de hidrógeno.

Con respecto a la evaluación económica, se concluye que es factible utilizar la mezcla de biogás + GN, ya que el costo de la producción del hidrógeno mediante la tecnología de reformación de metano con vapor, utilizando como combustible la mezcla de Biogás + GN resultó ser más bajo; del orden de US\$0.1994 kg H₂, comparándolo con el costo de la producción del hidrógeno utilizando como combustible GN del orden de US\$0.469 kg H₂. Teniendo como producción anual de H₂ de 29.683.500 kg/año, en los dos casos.

Con relación al costo nivelado de generación, el obtenido para la mezcla de Biogás + GN resulta ser = US\$1,539/kW y el del GN =US\$4.066/kW. Obteniendo que el primero es 2.64 veces menor

Lo que ratifica que, sí es atractivo para el empresario, invertir en este tipo de plantas biotecnológicas combinadas.

6.3 Recomendaciones.

La continuidad de esta tesis, se centraría en la obtención de hidrógeno mediante reformado de biogás. En la primera parte se continuaría con:

- Analizar el problema y los costos, tanto de inversión económica como medioambientales.
- La parte central de la tesis sería el reformado de biogás, donde se tiene un gran campo de actuación para desarrollar un catalizador adecuado y un proceso catalítico eficiente.
- Por último, realizaría el balance energético –ingeniería- de las posibilidades de utilización de ese hidrógeno: integración del reformador en un procesador de combustible para utilización de la corriente gaseosa en una pila de combustible, utilización del gas producido en un motor de combustión interna frente a la utilización directa del biogás en motores, purificación de ese hidrógeno para otros usos.

- Con respecto al reformado de biogás, tendríamos un gas adecuado para alimentar una pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) o de óxido sólido (SOFC) lo que deja un nicho para su estudio.
- Por último también es importante resaltar que en México sólo se tienen proyectos que contemplan la generación de biogás, pero no contemplan que a partir de este biogás, también se puede pensar en producir hidrógeno, por otro proceso que no sea la reformación, tales como la gasificación y procesos biotecnológicos, que sólo utilizarían biogás sin requerir de GN.

REFERENCIAS.

- 1. Gaudemark, B. and Lynum, S. Hydrogen production from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere. Florida, USA, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, 1996, p.511-523.
- Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomasa. Users Network (BUN-CA). -1 ed. -San José, C.R.: Biomass Users Network (BUN-CA), 2002. p. 42 - 54
- 3. Houghton J. T. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Pr., 2001, p.125-175.
- **4.** IPCC. Climate Change 1995: Scientific-Technical Analyses of Impacts, Adaptations, and Mitigation of Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 1996, p. 235-267.
- 5. FAO-WETT. Wood energy information in Africa: Review of TCDC Wood Energy country reports and comparison with the regional WETT study. Rome, Food and Agriculture Organization, 2002 of the UN: 61.
- **6.** OLADE (organización latinoamericana de energía).Biogás energía y fertilizantes a partir de desechos orgánicos. México 1994, p.7-65.
- 7. Antonio Alonso Concheiro y Luis Rodríguez Viqueira. Biomasa, Alternativas Energéticas CoNaCyT y el Fondo de Cultura Económica 1985. p.175
- 8. Biogás.

http://www.ingenieroambiental.com/Biogas http://www.roseworthy.adelaide.edu.au/~pharris/biogas/beginners.html http://www.fao.org/ag/aga/agap/frg/Recycle/biodig/manual.htm http://www.hcm.fpt.vn/inet/~recycle

- Borda Bremen. Biogas plants, building instructions. German Appropriate Technology Exchange, Germany, 1998. p. 225-236
- 10. Information and advisory service on appropriate technology. Biogas Digest. Biogas Basics. 2004. Volume I.

http://www5.gtz.de/gate/id/Download.afp?PubName=../publications/BiogasDigest Vol1.pdf, 12 de abril de 2004.

- 11. Evaluación de mezclas de estiércol de bovino y esquilmos vegetales para obtención de biogás por fermentación anaeróbica. Informe IIE/FE-A2/12. Instituto de investigaciones Eléctricas. Cuernavaca, Mor., México. Junio, 1979.
- 12. Information and advisory service on appropriate technology, gtz project. Biogas Digest. Volume II. Biogas Application and Product Development.

http://www5.gtz.de/gate/id/Download.afp?PubName=../publications/BiogasDigest Vol2.pdf, 12 de abril de 2004

- 13. Gavaldá Oguiu E. Viabilidad técnico-económica del aprovechamiento energético del biogás producido por codigestión de purines de cerdo. Aplicación a una granja de 5000 cerdos situada en Catalunya. Proyecto de final de carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Catalunya, Universidad Politécnica de Catalunya. 2000.
- 14. German federal ministry for economic cooperation and development (gtz). Naturgerechte technologien, bau- und wirtschaftsberatung (tbw) GmbH: Anaerobic Processes for the treatment of Municipal and Industrial Wastewater and Waste. An Overview.

- 15. Ministerio de Economía, Dirección General de Política Energética y Minas. Planificación y desarrollo de las redes de transporte eléctrico y gasista 2002-2011. http://www.mineco.es/transporteelectricoygasista, 15 de julio de 2004.
- 16. Sasse L., Kellner C. & Kimaro A. Improved Biogas Unit For Developing Countries. 1991. Information and advisory service on appropriate technology. gtz project. http://www5.gtz.de/gate/id/Download.afp?PubName=../publications/G33IMe.pdf, 12 de abril de 2004.
- 17. Hydrogen fuel cell engines and related Technologies: Rev 0, December 2001.p. Module 1, 2 and 3.
- 18. Jeremy Rifkin. La economía del hidrógeno. Paidos 2002.
- 19. Marten Ternan. Hydrogen production by steam reforming of methane and other fossil fuels. Energy Research Laboratories/ CANMET Ottawa, Ontario, Canada, 1994. p. Module 2.
- **20.** Tindall B.M. and Crews M.A. Alternative technologies to steam-methane reforming. Hydrocarbon Processing, 1995. p. 325-347
- 21. Tindall, B.M. and King D.L. Designing steam reformers for hydrogen production. Hydrocarbon Processing, 1994. p. 234-238
- 22. Schulz, R. Hydrogenases and hydrogen production in eukaryotic organisms and cyanobacteria. J. Marine Biotechnology, 1996. vol. 4, p.16-22.
- 23. Andrew E. lutz, Robert W. Bradshaw. Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 809-816.
- 24. José Luis Arvizu Fernández; "Anaerobic Treatment Feasibility of Wastewater from Citric Acid Industry"; Biogas Forum, Borda Germany, 1997. p. 13-16.
- 25. Ram Bux Singh. Biogas plant. Gobar Research Station, Ajtmal, Etawah. India. 1995.
- **26.** Bradfer, J.F. Riesgos y Seguridad en el Manejo del Biogás en una Planta de Aguas Servidas. Santiago de Chile.

Htp://www.cepis.ops-oms.org

- Sichuan . Biogas Technology and utilization. Provincial of Biogas development., China, 1995.
- 28. Biomass Technology Group: empresa holandesa de consultoría, investigación e ingeniería, especializada en la producción de energía a partir de la biomasa y sus desechos.

http://www.btgworld.com

- 29. BUN-CA. Tecnologías para la conversión de energía biomásica. Seminario "Proyectos de generación eléctrica a partir de recursos biomásicos", San José, Costa Rica. 1995. Modulo 1.
- **30.** Dynamotive: empresa que se dedica al desarrollo y la comercialización de sistemas de energía basados en biomasa.

http://www.dvnamotive.com

- 31. Estudio, adaptación y pruebas de equipos comerciales para la utilización del biogás. Informe IIE/FE-A2/14. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Cuernavaca, Mor., México. Mayo, 1979.
- 32. Xuesheng, Z., Xiaokang, Z. y Bao Shan, W. An experiment of applied anaerobic digested residues as fertilizer for water melons. Biogas Forum. 1992. p. 8

- 33. Yougfu, Y., Yibo, Q., Yunxuan, G., Hui, Z., Yuansheng, X., Chenyong, X., Guoyuan, F., JieX. Taiming, Z. y Gan, L., 1989. The biogas technology in China. Agricultural Pub. House, Beijing. 1989. p 12-16
- 34. Zhan G,R.H. and Z.Zhang. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. Bioresource Technology. 1999. p.235-245.
- **35.** Carlo N. Hamelinck, André P.C. Faaij. Future prospects for production of metano and hydrogen from biomass. Utrecht University, September 2001.
- **36.** Carbon sequestration: research and development. USA, Office of Science, Office of Fossil Energy and U.S. Department of Energy, Diciembre 2001.
- 37. Navarro, C. Alvarez, I. Dácil González, M.A. Peña Y J.L.G. Construcción de prototipos de generación de Hidrógeno, R.M. Pertenecen al Instituto de catá- lisis y petroleoquímica del CSIC. España, 2001.
- 38. Fausto Gallucci, Luca Patrurzo. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrana reactor. International journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 611-617.
- **39.** Co-provision in sustainable energy systems: the case of micro-generation. Energy Policy 32 (2004) 1981–1990
- 40. Czernik, S.; French, R.; Feik, C; Chornet, E. (1999). Hydrogen from Biomass via Fast Pyrolysis/Catalytic Steam Reforming Process. Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review. Report no. NREL/CP-570-26938. Golden, CO: NREL.
- **41.** Dravo Engineering Companies. Gasification Capital Cost Estimation. Obtained from Mark Paisley, August, 1994. Battelle Columbus Laboratory.
- Future Energy Resources Corporation: desarrollador del proceso de gasificación de biomasa.

http://www.future-energy.com

- Gary J.H., Handwerk G.E.; "Petroleum refining", Dekker Editions, New York (1984).
 p. 76-98
- 44. Glosario de términos de energía de biomasa.

http://rredc.nrel.gov/biomass/states/bio_glossary/glossary.html

- **45.** Henze et altres. Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Second Edition. Springer. 1997. p. 285-333.
- **46.** Hydrogen production from rice winery wastewater in an up'ow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 1359 1365.
- 47. Kaupp A. and Goss J.R.: Small Scale Gas Producer-Engine Systems, Friedr. Vieweg & Sohn, 1984
- **48.** Lewis J Perelman, August W Giebelhaus and Michael D. Yokell, Transiciones de las Fuentes de Energía. Ediciones Aragón, USA. 1983. p.110
- **49.** Mann, M.K. Technical and Economic Assessment of Producing Hydrogen by Reforming Syngas from the Battelle Indirectly-heated Biomass Gasifier. National Renewable Energy Laboratory Report. 1995. No. NREL/TP-431-8143.
- **50.** Bioenergy Information Network.

http://bioenergy.ornl.gov

- **51.** Mata Alvarez, J. Digestión anaerobia de residuos sólidos urbanos. Estudios y monografías 22, Diputación de Barcelona. 2002.
- 52. Methane generation from, animal and agricultural wastes. National Academy of Sciences. Washinton, D.C., U.S.A. 1996.

- 53. P.J. Meynell. Methane, planning a digester. Prism. Great Britain, 1994.
- 54. Perry R.H. Chemical engineer's handbook [CD-ROM], last ed., 2000.
- 55. Peters, M.S. and Timmerhaus, K.D. Plant design and economics for chemical engineers, 4th ed., McGraw Hill, 1991.
- 56. Planta de tratamiento de purines de Andaya, S.L. España 2004.
- **57.** Rase, H. F. Chemical reactor design for process plants. Vol. 2: Case Studies, John Wiley & Sons, 1979.
- 58. Reed T.B. and Das A.: Handbook of Biomass Gasifier Engine Systems, 2nd ed., Biomass Energy Foundation Press.
- 59. Secretaría de Energía (SENER), 2002. "Balance Nacional de Energía". Gobierno de México, Secretaría de Energía, México D.F.
- **60.** Sitio informativo sobre la biomasa, de la Red de Eficiencia Energética y Energía Renovable del Departamento de Energía de EEUU.

http://www.eren.doe.gov/RE/bioenergy.html

61. Sitio informativo sobre aplicaciones, tecnologías y aspectos económicos de la energía de biomasa.

http://solstice.crest.org/renewables/re-kiosk/biomass/index.shtm

62. Sitio del Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los EEUU, enfocado en energía de biomasa.

http://www.nrel.gov/documents/biomass energy.html

- 63. Sitio de proyecto de biomasa de la FAO en Asia, con información variada sobre su producción, procesamiento y uso relevante para Centroamérica. http://www.rwedp.org
- **64.** Smith, K. R., M. A. K. Khalil, et al. (1993). Greenhouse Gases From Biomass and Fossil Fuel Stoves in Developing Countries: A Manila Pilot Study. *Chemosphere* **26** (1-4): 479 505.
- **65.** The Wiley Encyclopedia of energy and the environment. Volume 2. Attilio Bisio, Sharon Boots. Ed. A Wiley-Interscience Publication, 2000.
- **66.** The Steam Reforming Process.

htpp:/www.Hydrogen - Steam Reforming Process.htm htpp://www.Hydrogen - Steam Reforming Process - Feedstock Purification.htm htpp://www.Hydrogen - Steam Reforming Process - Methanation.htm

- 67. Treybal, Robert E.; Operaciones de Transferencia de Masa. Mc. Graw Hill, 10^a edición. México, (1998).
- **68.** Wan, E.I.; Fraser, M.D. Economic Assessment of Advanced Biomass Gasification Systems. Proceedings from Energy from Biomass and Wastes XIII Conference. February 13-17. New Orleans, LA. 1989. p. 791-828.
- **69.** Werner, U., U. Stohr y N. Hees. Biogas plants in animal husbandry. Germany: Vieweg & Sonh. 1989.
- 70. Weyerhaeuser. (1992). Gasification Capital Cost Estimation. Obtained from Mark Paisley, August, 1994. Battelle Columbus Laboratory.