



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO SOBRE LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO POR FERMENTACIÓN ANAEROBIA DE BIOMASA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ERIK VALLADARES PALMA



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: M. en I. Alejandro Anaya Durand**

VOCAL: **Profesor: Dr. Carlos Escobar Toledo**

SECRETARIO: **Profesor: Dra. Alejandra Castro González**

1er. SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Andoni Garritz Ruiz**

2º SUPLENTE: **Profesor: Dr. Jose Agustin Garcia Reynoso**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Ingeniería, Ciudad Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de México; dentro del "Macroproyecto Ciudad Universitaria y la Energía".

Asesor del tema: **Dra. Alejandra Castro González**

Sustentante : **Valladares Palma Erik**

Índice

Índice de Tablas.....	5
Índice de Figuras.....	6
Resumen.....	7
Introducción	8
Objetivo principal	10
Capítulo 1 Antecedentes	
1.1 Energías renovables	12
1.2 Panorama energético de México	12
1.2.1 Fuentes de energía renovable en México.....	13
1.2.1.1 Energía solar.....	13
1.2.1.2 Energía eólica	14
1.2.1.3 Energía hidráulica	14
1.2.1.4 Energía de biomasa	15
1.3 Energía renovable: La biomasa	15
1.3.1 Tipos de biomasa.....	16
1.3.2 Fuentes de biomasa: Cultivos energéticos y residuos orgánicos.....	17
1.3.2.1 Plantaciones energéticas o cultivos energéticos	17
1.3.2.2 Los residuos orgánicos: Un problema ambiental	17
1.3.3 Características de la biomasa	19
1.3.4 Procesos de conversión de la biomasa	21
1.3.4.1 Procesos de combustión directa.....	22
1.3.4.2 Procesos termoquímicos	23
1.3.4.3 Procesos bioquímicos	23
1.3.5 Impacto social y ambiental del uso de la biomasa.....	25
1.3.5.1 Ventajas.....	25
1.3.5.2 Desventajas.....	27
1.3.6 Biomasa para la producción de hidrógeno	28
Capítulo 2 El hidrógeno	
2.1 Historia y generalidades del hidrógeno	30
2.2 El hidrógeno: Un vector de energía	31
2.2.1 Propiedades físicas	35
2.2.2 Propiedades químicas.....	35
2.2.3 Almacenamiento, transportación y distribución.....	36
2.2.3.1 Hidrógeno gaseoso	36
2.2.3.2 Hidrógeno líquido	37
2.2.3.3 Hidrógeno sólido	37
2.3 Tecnologías actuales para la producción de hidrógeno	38
2.3.1 Hidrógeno por reformación catalítica	38
2.3.2 Hidrógeno por oxidación parcial de hidrocarburos	39
2.3.3 Hidrógeno por gasificación del carbón	39
2.3.4 Hidrógeno por electrólisis del agua	39
2.3.5 Análisis de costos y eficiencias	40
2.4 Tecnologías para la producción de hidrógeno con energías renovables.....	40
2.4.1 Binomio solar – hidrógeno	40
2.4.1.1 Producción de hidrógeno por electrólisis con vapor de agua a alta temperatura	42
2.4.1.2 Producción termoquímica de hidrógeno a partir de energía solar	43
2.4.1.3 Hidrógeno a partir de agua por termólisis solar	45
2.4.1.4 Hidrógeno a partir de agua mediante ciclos termoquímicos solares	45
2.4.1.5 Hidrógeno a partir de la descarbonización de combustibles fósiles	46
2.4.2 Gasificación de la biomasa	47
2.5 Ventajas y desventajas del uso del hidrógeno	49
2.5.1 Ventajas.....	49
2.5.2 Desventajas.....	50
2.6 Comparación energética con otros combustibles	50

Capítulo 3 Producción biológica de hidrógeno

3.1 Producción biológica de hidrógeno	51
3.2 Análisis de los parámetros que afectan la producción de hidrógeno por fermentación anaerobia.....	55
3.2.1 Efecto de la temperatura en la producción de H ₂ por fermentación anaerobia.....	55
3.2.1.1 Producción de hidrógeno a partir de desechos de comida bajo condiciones mesofílicas y termofílicas.....	55
3.2.1.2 Efecto de la temperatura en la degradación de sustratos como xilosa empleando un inóculo de cepas mixtas	59
3.2.1.3 Producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas	62
3.2.1.4 Conclusiones sobre el efecto de la temperatura	63
3.2.2 Efecto del tipo de sustrato para la producción de H ₂	64
3.2.2.1 Sustratos sintetizados	64
3.2.2.2 Sustratos provenientes de desechos orgánicos	65
3.2.2.3 Sustratos provenientes de desechos municipales.....	66
3.2.2.4 Sustratos provenientes de efluentes industriales	68
3.2.2.5 Conclusiones sobre el efecto del tipo de sustrato	70
3.2.3 Efecto de la presión en la producción de hidrógeno	70
3.2.3.1 Conclusiones sobre el efecto de la presión para la producción de hidrógeno	70
3.2.4 Efecto del pH y agitación en la producción de hidrógeno	71
3.2.4.1 Conclusión sobre el efecto de pH	71
3.2.5 Efecto sobre la adición de nutrientes	71
3.2.5.1 Efecto de la concentración de hierro	71
3.2.5.2 Efecto de la concentración de Cr, Cu y Zn.....	73
3.2.6 Efecto del pretratamiento del inóculo	75

Capítulo 4 Estudio económico sobre la producción biológica de hidrógeno

4.1 Estudio técnico y económico sobre la producción de hidrógeno por fermentación anaerobia ...	78
4.2 Bases de diseño	79
4.2.1 Materia prima	79
4.2.2 Tipo de proceso.....	80
4.2.3 Capacidad, rendimiento y flexibilidad	80
4.2.3.1 Capacidad	80
4.2.3.2 Rendimientos.....	81
4.2.3.3 Flexibilidad de operación bajo condiciones anormales.....	81
4.2.3.4 Flexibilidad de la planta a diferentes cargas	82
4.2.3.5 Flexibilidad a distintas condiciones de producción	82
4.2.4 Alimentación a la planta	83
4.2.5 Especificaciones de los productos.....	83
4.3 Tecnología para la producción de hidrógeno por fermentación de desechos orgánicos en C.U.	84
4.3.1 Características generales del diseño mecánico para el digestor anaerobio	85
4.3.2 Certificación de capacidad y calibración volumétrica.....	87
4.3.3 Sistema de purificación de hidrógeno	88
4.3.4 Especificaciones para los tanques de hidrógeno	88
4.4 Consideraciones de seguridad para la planta	89
4.4.1 Aspectos de seguridad que deben tomarse en cuenta.....	90
4.4.2 El equipo básico de protección personal.....	90
4.4.3 Manejo de materiales inflamables líquidos y control de fuego	90
4.4.4 Clasificación de áreas peligrosas.....	91
4.4.5 Recomendación del manejo de efluentes	91
4.5 Bases económicas.....	92
4.5.1 Estudio de prefactibilidad.....	97
4.5.2 Resumen económico	98
4.6 Impacto ambiental.....	106
4.7 Conclusiones.....	107
5. Referencias:	109

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Emisiones de CO ₂ evitadas por año y acumuladas al 2010 por generación eoloelectrónica masiva	14
Tabla 1.2 Distribución de la capacidad hidroeléctrica instalada en México.	15
Tabla 1.3 Cantidad de basura que se genera diariamente en México	18
Tabla 1.4 Estados típicos de la biomasa	21
Tabla 1.5 Procesos de combustión directa	22
Tabla 1.6 Litros de biodiesel que se obtienen por hectárea y por año	25
Tabla 1.7 Técnicas fisicoquímicas y bioquímicas para la conversión de biomasa.....	
Tabla 2.1 Resumen de la eficiencia y el costo de los métodos convencionales de la producción de hidrógeno.....	40
Tabla 2.2 Procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno a distintas temperaturas	44
Tabla 2.3 Composición y poder calorífico del gas obtenido después de la gasificación de algunos tipos de biomasa	48
Tabla 2.4 Comparación energética del hidrógeno con otros combustibles	49
Tabla 2.5 Comparación de las propiedades energéticas entre el hidrógeno y los combustibles convencionales	50
Tabla 3.1 Microorganismos utilizados en la producción de hidrógeno	52
Tabla 3.2 Características fisicoquímicas del desperdicio de comida empleado para la generación de hidrógeno	57
Tabla 3.3 Características de los valores promedio obtenidos para los dos reactores en condiciones mesofílicas y termofílicas, en estado intermitente para la producción de hidrógeno	57
Tabla 3.4 Análisis del pH para condiciones mesofílicas y termofílicas para la producción de hidrógeno.....	58
Tabla 3.5 Comparación de la máxima producción de hidrógeno obtenido bajo condiciones distintas de sustrato, pH, temperatura y tiempo de retención hidráulico	59
Tabla 3.6 Resultados experimentales de la producción de H ₂ para distintas temperaturas	60
Tabla 3.7 Concentración de ácidos volátiles y fracción presente, en condiciones de estado estacionario, para cada temperatura.....	60
Tabla 3.8 Comparación de la temperatura óptima y máxima producción de H ₂ para distintos sustratos y tipos de fermentadores anaerobios	62
Tabla 3.9 Caracterización de la mezcla de desecho de cáscaras de frutas	67
Tabla 3.10 Efecto de la concentración de FeSO ₄ en la conversión de H ₂	72
Tabla 3.11 Resumen sobre la producción de hidrógeno con distintos parámetros de operación.....	76
Tabla 4.1 Capacidad de producción de la planta de bio-hidrógeno para C.U.	81
Tabla 4.2 Condiciones en límites de batería	83
Tabla 4.3 Producto: Hidrógeno.....	83
Tabla 4.4 Condiciones de los productos en límites de batería	84
Tabla 4.5 Equipos necesarios para operar la planta de H ₂	86
Tabla 4.7 Clasificación de equipos que contienen atmósferas con H ₂	91
Tabla 4.8 Clave de equipos de proceso que contienen compuestos de baja temperatura de ignición	91
Tabla 4.6 Parámetros de diseño para los fermentadores anaerobios	92
Tabla 4.9 Costos unitarios de materias primas	99
Tabla 4.10 Costo de servicios auxiliares y mano de obra	100
Tabla 4.11 Precio unitario para los tanques de hidrógeno y residuos con alto contenido energético	101
Tabla 4.12 Total de costos directos e indirectos.....	102
Tabla 4.13 Total de ventas anuales	103
Tabla 4.14 Estado proforma de resultados.....	103
Tabla 4.15 Flujo de efectivo.....	104
Tabla 4.16 Comparación de precios del hidrógeno empleando hidrocarburos y biomasa	105

Índice de Figuras

Figura 1.1 Reservas probadas de petróleo en México en miles de millones de barriles	13
Figura 1.2 Diagrama sobre las fuentes principales generadoras de biomasa	16
1.3.2.2.1 Residuos agrarios	18
1.3.2.2.2 Residuos industriales	19
1.3.2.2.3 Residuos urbanos	19
Figura 2.1 Diagrama de producción de hidrógeno y su uso para transportación o como generador de electricidad	32
Figura 2.2 Propiedades físicas del H ₂	35
Figura 2.3 Métodos de producción de hidrógeno solar	41
Figura 2.4 Demanda de energía para la electrólisis del agua y del vapor	42
Figura 2.5 Planta de producción de hidrógeno solar por electrólisis con vapor a alta temperatura	43
Figura 2.6 Ciclos termoquímicos de dos pasos para la producción de hidrógeno	46
Figura 2.7 Producción termoquímica de hidrógeno a partir de combustibles fósiles	47
Figura 3.1 Diagrama que muestra todas las posibilidades de transformación de biomasa a energía eléctrica	51
Figura 3.2 Esquema de reacciones para la obtención biológica de hidrógeno	53
Figura 3.3 Esquema de reacciones para la producción de hidrógeno con bacterias fermentativas y fotosintéticas	54
Figura 3.4 Variaciones diarias en el contenido de hidrógeno, metabolitos líquidos a cada temperatura.	61
Figura 3.5 Variaciones diarias de pH, producción de biogás y contenido de hidrógeno a 50°C, utilizando como sustrato xilosa	62
Figura 3.6 Esquema del diagrama del reactor anaerobio de flujo ascendente, para el tratamiento de cáscara de frutas.....	67
Figura 3.7 Esquema del sistema de fermentación para el hidrógeno	69
Figura 3.8 Volumen de hidrógeno acumulado a diferentes concentraciones de hierro de 0 a 4,000mg/L	72
Figura 3.9 Volumen acumulado de hidrógeno respecto al tiempo de fermentación	73
Figura 3.10 Relación entre la concentración del catión metálico (Cu, Zn y Cr) en la actividad de producción de H ₂	74
Figura 3.11 Respuesta de la producción de H ₂ después de dosificar Cr ⁶⁺	75
Figura 4.1 Consumo de hidrógeno y distribución según el tipo de aplicación	79
Figura 4.2 Diagrama de flujo de proceso para la obtención de hidrógeno por fermentación anaerobia para C.U.....	86
Figura 4.3 Diseño del reactor por lote para C.U.....	87
Figura 4.4 Esquema de purificación del biogás en el filtro FB-01 PSA	89
Figura 4.5 Gráfica de la variación de la densidad volumétrica de hidrógeno Vs Presión	89
Figura 4.6 Esquema general del proyecto para la producción biológica de H ₂	96
Figura 4.7 Grafica del Valor Presente Neto Vs TIR	105

Resumen

Esta tesis presenta un análisis técnico y económico para la generación de hidrógeno por fermentación anaerobia de biomasa en Ciudad Universitaria. Se identificaron los parámetros de operación óptimos para operar un reactor anaerobio para convertir biomasa a hidrógeno como el análisis técnico. La temperatura de operación es de 50°C, pH de 5.5, velocidad de agitación 120 rpm y operación a flujo intermitente. El efecto del tipo de sustrato en la producción de hidrógeno demuestra que existe una gran variedad de sustratos con alto potencial. Se sugieren el tratamiento de desechos de manzana, papa, sandía, piña, papaya, mango, melón, guayaba, kiwi y arroz. La factibilidad del uso de la fracción orgánica de basureros orgánicos en C.U. es posible, ya que se cuenta con depósitos destinados para separar la materia orgánica. Se realizó una proyección a escala semi-industrial para la producción de hidrógeno, con una capacidad de conversión de 25,000 Kg de desechos orgánicos por año a 25,416 m³ de H₂/ año ó 228,744 kg de H₂/año. Esta producción de hidrógeno se puede emplear como combustible para el automóvil del proyecto ECOVIA, que emplea 2 kg de H₂ para moverse a una velocidad de 40 km/h durante 1 hora y media. El impacto ambiental de este proyecto evita la liberación a la atmósfera de 47.88 toneladas métricas de CO₂ por año, que generan los residuos orgánicos en tiraderos municipales.

Introducción

En las últimas dos décadas, la sociedad ha mantenido un consumo energético indiscriminado tanto de recursos no renovables como de los renovables. Al utilizarlos, se añade a la atmósfera un gran exceso de gases tipo invernadero como bióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4), que se producen de la quema de los energéticos (Lucena, 1998). Estas actividades alteran los sistemas ecológicos afectando la biodiversidad y la relación entre sistemas, además de que se modifica nuestra calidad de vida (Toledo, 1988). Se han buscado e impulsado alternativas de fuentes de energía cuyo uso no produzca emisiones contaminantes, con el enfoque dirigido hacia el uso de los recursos renovables de una manera sustentable. De este modo, se pretende obtener la energía necesaria para las actividades humanas y racionalizar el uso de los combustibles fósiles.

Existen diversos escenarios con respecto al tipo y desarrollo de nuevas energías, por mencionar algunas: Solar, eólica, hidroeléctrica; con respecto al presente trabajo, energía a partir de hidrógeno (Piorno, 1997). El hidrógeno es el elemento más simple de la naturaleza, de gran abundancia, ya que al ser componente del agua se encuentra presente en casi toda la superficie del planeta; también se encuentra en el aire y en pequeñas cantidades dentro de la corteza terrestre. El hidrógeno es un elemento que no presenta color, sabor y olor (Adler y Hinke, 2003). Ha estado presente en la historia del hombre, funcionando directa e invisiblemente por medio de reacciones de fusión en el sol, en las combinaciones carbón-hidrógeno del petróleo, del gas natural y la muy importante reacción de fotosíntesis, la cual es responsable de la biomasa sobre la Tierra.

Los usos que tiene el hidrógeno en nuestros días son: En proyectos piloto como combustible líquido de automóviles, camiones y trenes, así también, es empleado en conversión a electricidad mediante una celda de combustible, para calentamiento de ambientes interiores. En la industria se utiliza para hidrogenación de mantecas, aceites, margarina, jabón y en la producción de metanol. En la producción de amoníaco para fertilizantes y polvos metálicos para endurecer el acero inoxidable. En virtud de su peso, 18 veces menor que el aire, se emplea para enfriar generadores eléctricos; en las síntesis de procesos químicos y en la fabricación de nylon, poliuretano y vidrio (Deffis, 1999). Los gases usados como combustibles, al mezclarse con el aire pueden formar una mezcla explosiva, el hidrógeno en su estado gaseoso es flamable cuando llega o rebasa la concentración límite de hidrógeno en el aire; entre 4 % y 75%. En tanto que la concentración límite del gas natural en el aire va de un rango entre 5% y 15%.

La flamabilidad del hidrógeno con el aire permite crear diseños que optimicen el desempeño de la combustión, a la vez que se disminuye la energía de desperdicio. Por esta característica, el hidrógeno es considerado como un combustible peligroso en caso de una fuga. Sin embargo, la baja densidad del hidrógeno (0.09 kg/m^3) permite que se disipe más rápido que un gas de alta densidad como el metano (0.72 kg/m^3). Por otra parte, el hidrógeno también se considera como un

energético limpio, pues su combustión produce únicamente vapor de agua que se incorpora al ciclo hidrológico, por lo que el tiempo de regeneración del hidrógeno es relativamente corto. De esta manera, el hidrógeno no emite gases tóxicos como monóxido o bióxido de carbono a la atmósfera (Fanchi, 2000). Lamentablemente cerca de 96% de la producción mundial del hidrógeno que se utiliza actualmente, proviene de quemar una gran cantidad de combustibles fósiles, mediante el proceso de reformación catalítica, en el cual el metano reacciona con vapor de agua para obtener hidrógeno y bióxido de carbono (Vijayaraghavan y Mohd, 2004). Por tal motivo, se trata de utilizar una fuente de energía limpia tanto en su producción, como en su combustión.

La fermentación anaerobia de biomasa, es un proceso para la obtención de hidrógeno a partir de desechos orgánicos, que pueden ser encontrados en tiraderos municipales o aguas grises e industriales, que con ayuda de las bacterias anaerobias son degradados para formar el hidrógeno.

La investigación sobre este último método ha tenido un gran interés en su desarrollo, pues se visualiza un gran potencial en la generación biológica de hidrógeno, con la capacidad de ser uno de los principales proveedores de esta energía alternativa. Además, estos sistemas de producción biológica son considerados dentro de los generadores de energía limpia como los más viables, tomando en cuenta que se requiere de bajos costos de inversión en su desarrollo y aplicación de los diseños. En años recientes, un dispositivo para transformar hidrógeno en energía, llamado celda de combustible ha sido desarrollado exitosamente, lo que marca un camino para la nueva era del hidrógeno. De acuerdo con el Departamento de Energía de América, el hidrógeno puede marchar dentro de la comercialización en el mercado de energía para el 2020. Desde una perspectiva a largo plazo, el hidrógeno se convertirá en la principal fuente de energía proveniente de materias reciclables (Jiunn, 2005).

Para finales del siglo XIX, los científicos ya habían encontrado que el hidrógeno puede ser obtenido de algas y bacterias. Además, un gran número de microorganismos productores de hidrógeno fueron descubiertos esa década. Desde el año de 1970, la asociación estadounidense "National Science Foundation", empezó a realizar proyectos de investigación en esta área, y se dedicaron a difundir las conclusiones de sus trabajos.

La mayoría de éstos, estaban encaminados al estudio de la producción empleando la luz solar y bacterias capaces de emplear esta energía para generar hidrógeno (producción fotosintética), más que a la producción anaerobia oscura, y estas investigaciones se convirtieron en el mayor campo de estudio en microbiología. Por más de dos décadas de investigación, resultados de la producción biológica de hidrógeno, han tratado los mecanismos fundamentales. Existen muchos tipos de bacterias productoras de hidrógeno, pero la bacteria fotosintética y la bacteria anaerobia formadora de esporas, tienen el mayor potencial.

La investigación sobre la producción fotosintética de hidrógeno en EEUA y Japón es restringida a tamaños medianos y pequeños para el tanque de reacción en el

que se lleva a cabo la fermentación, lejos de ser comercializados en la actualidad, debido al problema de diseño en relación con la luz y la reacción en los tanques. Como el conocimiento sobre la fermentación anaerobia se ha desarrollado ampliamente, es posible desarrollar la técnica de producción de hidrógeno, con factibilidad para grandes volúmenes de producción a diferencia de la producción con bacterias fotosintéticas, y es capaz de alcanzar grandes resultados con poco esfuerzo. En el proceso tradicional de fermentación, además de incluir un gran número de bacterias productoras de hidrógeno, también se tienen bacterias consumidoras de H_2 y debido a esto, se genera muy poco en el biogás. Por ésto, la actividad de la bacteria consumidora de H_2 tiene que ser estudiada para impulsar la producción de hidrógeno. En el presente, un tratamiento anaerobio para desechos orgánicos puede reciclar una gran cantidad de metano, pero con un diseño adecuado, de los factores ambientales y control en la operación, se inhibe la producción de metano y se genera hidrógeno. Después se reutilizan los remanentes orgánicos del fermentador para producir el metano, por lo que, el propósito original de tratar los desechos y generar estos vectores energéticos, se puede lograr al mismo tiempo (Jiunn, 2005).

Por lo anterior se justifica la importancia del tema de esta tesis para la producción de hidrógeno a partir de sistemas anaerobios.

Objetivo principal

Realizar un análisis técnico, económico y ambiental sobre la producción de hidrógeno, para su uso como combustible alternativo; utilizando la tecnología de fermentación obscura de biomasa.

Resumen por capítulos

En el primer capítulo, es destacar la importancia de las energías renovables, del buen manejo para su aprovechamiento en México y de la importancia que su empleo tendrá en la sociedad para un mejor futuro. Se da un amplio panorama, en el que surge la necesidad de explorar nuevas fuentes de energía limpias y sustentables, para el futuro. En este capítulo, se habla del panorama energético de México, que como muchos países, han alcanzado el pico más alto en la producción de petróleo y ahora se encuentra en descenso, puesto que no es muy probable encontrar nuevamente grandes reservas. También se trata el tema del problema ambiental que existe en el planeta por la emisión de los gases de efecto invernadero, se propone un nuevo modelo para la generación de energía a través de un vector energético llamado hidrógeno y se menciona un panorama general de la tecnología para la producción biológica de hidrógeno. El empleo de la biomasa para la producción de hidrógeno, es tratado al final del capítulo. Esta línea de conversión no ha sido estudiada a fondo, por lo cual es donde reside la originalidad de este trabajo.

En el capítulo 2, se realizar un análisis técnico y económico sobre las tecnologías actuales para la producción de hidrógeno a partir de procesos convencionales como: Reformación de hidrocarburos, electrólisis del agua a altas temperaturas, oxidación parcial de hidrocarburos. Se menciona de manera general el

que se lleva a cabo la fermentación, lejos de ser comercializados en la actualidad, debido al problema de diseño en relación con la luz y la reacción en los tanques. Como el conocimiento sobre la fermentación anaerobia se ha desarrollado ampliamente, es posible desarrollar la técnica de producción de hidrógeno, con factibilidad para grandes volúmenes de producción a diferencia de la producción con bacterias fotosintéticas, y es capaz de alcanzar grandes resultados con poco esfuerzo. En el proceso tradicional de fermentación, además de incluir un gran número de bacterias productoras de hidrógeno, también se tienen bacterias consumidoras de H_2 y debido a esto, se genera muy poco en el biogás. Por ésto, la actividad de la bacteria consumidora de H_2 tiene que ser estudiada para impulsar la producción de hidrógeno. En el presente, un tratamiento anaerobio para desechos orgánicos puede reciclar una gran cantidad de metano, pero con un diseño adecuado, de los factores ambientales y control en la operación, se inhibe la producción de metano y se genera hidrógeno. Después se reutilizan los remanentes orgánicos del fermentador para producir el metano, por lo que, el propósito original de tratar los desechos y generar estos vectores energéticos, se puede lograr al mismo tiempo (Jiunn, 2005).

Por lo anterior se justifica la importancia del tema de esta tesis para la producción de hidrógeno a partir de sistemas anaerobios.

Objetivo principal

Realizar un análisis técnico, económico y ambiental sobre la producción de hidrógeno, para su uso como combustible alternativo; utilizando la tecnología de fermentación obscura de biomasa.

Resumen por capítulos

En el primer capítulo, es destacar la importancia de las energías renovables, del buen manejo para su aprovechamiento en México y de la importancia que su empleo tendrá en la sociedad para un mejor futuro. Se da un amplio panorama, en el que surge la necesidad de explorar nuevas fuentes de energía limpias y sustentables, para el futuro. En este capítulo, se habla del panorama energético de México, que como muchos países, han alcanzado el pico más alto en la producción de petróleo y ahora se encuentra en descenso, puesto que no es muy probable encontrar nuevamente grandes reservas. También se trata el tema del problema ambiental que existe en el planeta por la emisión de los gases de efecto invernadero, se propone un nuevo modelo para la generación de energía a través de un vector energético llamado hidrógeno y se menciona un panorama general de la tecnología para la producción biológica de hidrógeno. El empleo de la biomasa para la producción de hidrógeno, es tratado al final del capítulo. Esta línea de conversión no ha sido estudiada a fondo, por lo cual es donde reside la originalidad de este trabajo.

En el capítulo 2, se realizar un análisis técnico y económico sobre las tecnologías actuales para la producción de hidrógeno a partir de procesos convencionales como: Reformación de hidrocarburos, electrólisis del agua a altas temperaturas, oxidación parcial de hidrocarburos. Se menciona de manera general el

funcionamiento de la tecnología solar-hidrógeno. Se lista las ventajas y desventajas que tendrá el uso del hidrógeno dentro de la sociedad, así como su comparación energética con los combustibles convencionales. Se mencionan los dispositivos para el almacenamiento de este gas, para ser implementados en el futuro y se proponen las bases para construir una nueva infraestructura para el transporte y cuidado de este gas, en su empleo en celdas de combustible.

Para el capítulo 3, se explica detalladamente el proceso biológico para la producción de hidrógeno, analizando paso a paso las propiedades que tienen que ser controladas para un mejor rendimiento en la producción. Los parámetros a controlar son el pH, temperatura, tipo de sustrato, presión, velocidad de agitación, adición de nutrientes, tipo de cultivo (mixto ó monocultivo), tiempo de residencia hidráulico (TRH), tratamiento térmico del inóculo y diseño del fermentador anaerobio. Se aborda el tema para eficientar la producción de hidrógeno y dar paso al diseño de un reactor anaerobio para la producción de hidrógeno en Ciudad Universitaria.

El último capítulo hace una evaluación económica para la producción biológica del hidrógeno a mayor escala. Se considera un diseño teórico y los principales costos de inversión que se tendrán para implementar satisfactoriamente esta tecnología en C.U. y las conclusiones finales para esta tesis.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Energías renovables

Las energías renovables tales como la solar, eólica, biomasa, geotérmica, mini y micro hidráulica y oceánica, podrían ser la solución al problema energético de México. En el caso específico de la República Mexicana, se ha calculado que los hidrocarburos existentes se acabarán en los próximos 9 años, por lo que habrá de convencer a la clase política, de la urgencia de generar un cambio en las estrategias energéticas del país. Obviamente se requiere de análisis y de proponer alternativas, pero asegurando que lo planteado se lleve a cabo. La infraestructura energética nacional actual, hace a México altamente dependiente del extranjero, en tecnología e importación de combustibles. Además, 92% de la estructura de la producción primaria, proviene de fuentes fósiles (CIE, 2007).

Las energías renovables, son un recurso abundante en el país, que pueden contribuir a satisfacer la demanda energética de manera sustentable, en las ciudades y el campo. En el 2012, México puede tener un 30% de su generación eléctrica con este origen. Para garantizar el desarrollo, el estado debe comprometerse con una visión a largo plazo del aprovechamiento de las energías renovables; generar políticas, marcos legales y económicos para su crecimiento, es decir, formular un plan nacional estratégico integral. A la fecha, 43 países han definido e implementado políticas de promoción de las energías renovables, de los cuales, 25 de la Unión Europea (UE) han definido como objetivo para el 2010, utilizar energías renovables para generar 25% en electricidad y 12% en energía total, que forman parte del protocolo de Kyoto. El panorama internacional, muestra que, entre el 2007 y 2013, Bélgica invertirá en los estados de la UE 4.8 millones de euros en proyectos que fomenten el desarrollo de las energías renovables y 4.2 millones de euros en la eficiencia energética (FOCER, 2008).

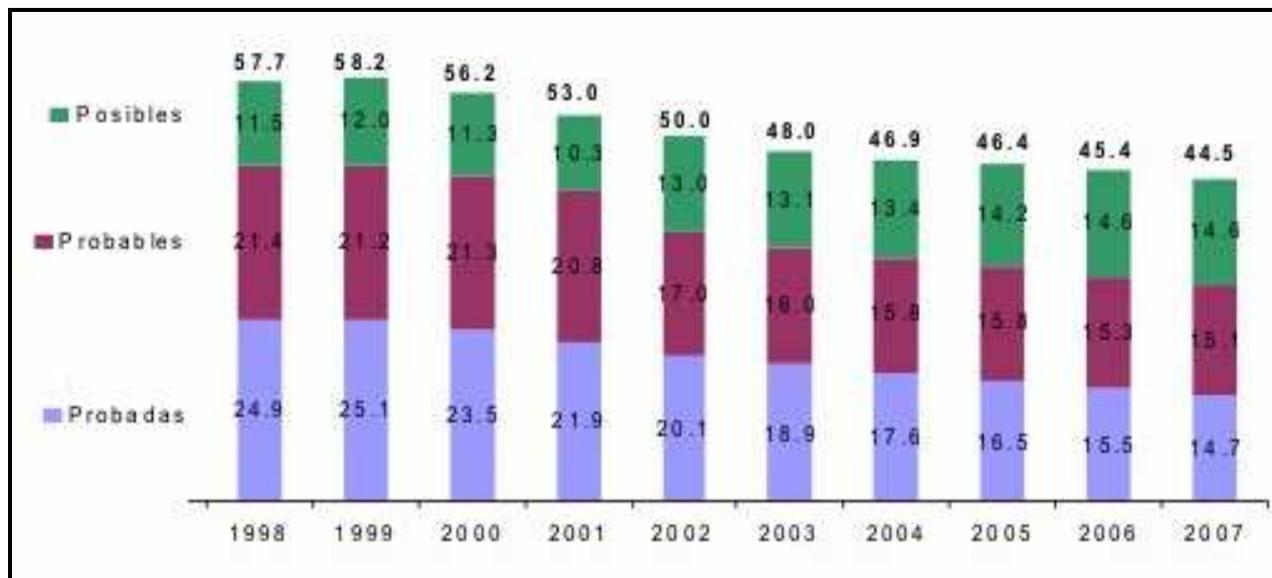
España invertirá más de 315 millones de euros, de los que 147.6 millones se destinarán a promover la eficiencia energética en las comunidades autónomas. En términos globales, las regiones españolas recibirán más de 3.4 millones de euros para invertir en proyectos que potencien la energía eólica, 107.4 millones para energía solar, 46.9 para biomasa y más de 10 millones de euros para fomentar la energía hidroeléctrica y geotérmica. Otros países como China, tienen como meta alcanzar un 15% del consumo energético con energías renovables para el 2020 (EP, 2008).

1.2 Panorama energético de México

Actualmente 55 Estados, de los 65 productores principales de petróleo, como Estados Unidos, Venezuela, Reino Unido, Noruega, China, Dinamarca y México, han rebasado el pico de su producción y están declinando. Las reservas mexicanas probadas de crudo alcanzan 9 años al ritmo actual de acuerdo con la Figura 1.1 y para 2011 se podría importar petróleo, pues han ido bajando constantemente en la última década. Por eso, es importante que se establezca un programa de reducción de consumo de combustibles fósiles a través de la eficiencia, de

incentivos al ahorro, de impulsar el transporte público y eléctrico y del uso de las energías renovables (Luca, 2007).

Figura 1.1 Reservas probadas de petróleo en México en miles de millones de barriles (Luca, 2007)



1.2.1 Fuentes de energía renovable en México

Además de la riqueza en energéticos de origen fósil, México cuenta con un potencial muy importante en cuestión de recursos energéticos renovables. Cuyo desarrollo permitirá al país contar con una mayor diversificación de fuentes de energía, ampliar la base industrial en un área que puede tener valor estratégico en el futuro, y atenuar los impactos ambientales ocasionados por la producción, distribución y uso final de las formas de energía convencionales. En general, dada la dispersión y la baja densidad energética de las fuentes renovables de energía, se requiere de grandes extensiones de tierra para lograr un nivel de aprovechamiento similar al de los sistemas que operan con combustibles fósiles. Igualmente, los sistemas de aprovechamiento de energías renovables tienen que ubicarse en el lugar donde se dispone del recurso, lo que muchas veces ocurre lejos de donde está la necesidad.

1.2.1.1 Energía solar

El conocimiento general que se tiene de la energía solar en México, indica que más de la mitad del territorio nacional presenta una densidad en promedio energética de 5 kWh/m²/día. Esto significa que para un dispositivo de colección y transformación de energía solar a energía eléctrica, que tuviera una eficiencia de 100%, bastaría un metro cuadrado para proporcionar energía eléctrica a un hogar mexicano promedio, que consume 150 kWh por mes. De manera más precisa, considerando eficiencias de 10% para los dispositivos en el mercado, se puede decir que con 200 millones de m² de área de colección de radiación solar igual a un área cuadrada de 14.2 Km por lado, podríamos dar electricidad a todos los hogares mexicanos (ANES, 2007).

1.2.1.2 Energía eólica

Ésta se produce en centrales generadoras eólicas, este tipo de central convierte la energía del viento en energía eléctrica, mediante una aeroturbina que hace girar un generador. La energía eólica está basada en aprovechar un flujo dinámico de duración cambiante y con desplazamiento horizontal. En México se encuentran instaladas dos centrales de este tipo, la Central Eólica de la Venta, Oaxaca con una instalación de 105 aerogeneradores en el 2007, con una capacidad instalada de 84.875 MW y la Central Eólica de Guerrero Negro, Baja California Sur con un solo aerogenerador, con una capacidad de 0.6 MW (CFE, 2007).

Con el fin de establecer un escenario de referencia de contaminantes evitados, consideraremos un factor de planta anual ajustado medio de 0.3, lo cual significa una generación bruta anual de 1,314 GWh por cada 500 MW de capacidad eoloeléctrica instalada. La mitigación resultante se muestra en la Tabla 1.1, se considera un índice de 0.350 KgCO₂/kWh, asumiendo desplazamiento de gas natural.

Tabla 1.1 Emisiones de CO₂ evitadas por año y acumuladas al 2010 por generación eoloeléctrica masiva (CFE, 2007)

Año	Capacidad final MW	Generación Eólica Anual (GWh)	CO ₂ vitado Anual(M ton)	Generación Acumulada (TWh)	CO ₂ evitado Acumulado (M ton)
2000	300	657	0.23	0.657	0.23
2001	500	920	0.322	1.577	0.552
2002	1000	1971	0.69	3.548	1.242
2003	1500	3285	1.15	6.833	2.392
2004	2000	4599	1.61	11.432	4.002
2005	2500	5913	2.07	17.345	6.072
2006	3000	7227	2.53	24.572	8.602
2007	3500	8541	2.99	33.113	11.592
2008	4000	9855	3.45	42.968	15.042
2009	4500	11,169	3.91	54.137	18.952
2010	5000	12,483	4.37	66.620	23.322

1.2.1.3 Energía hidráulica

Los caudales que forman riachuelos y cascadas en las montañas pueden aprovecharse para impulsar turbinas y generar energía eléctrica. México cuenta con recursos hidráulicos muy importantes como son la central hidroeléctrica de Chicoasén en Chiapas, que cuenta actualmente con 8 unidades turbogeneradores de 300 MW cada una, con lo que la central tiene una capacidad instalada de 2,400 MW. El potencial hidroeléctrico aprovechado actualmente para generación de

electricidad asciende a los 9,121 MW en 77 centrales con una generación anual de poco más de 20,000 GWh al año (CONAE, 2008).

El agua como fuente de energía, es un recurso renovable que no contamina, no produce subproductos, su utilización como combustible no limita su aprovechamiento para otras aplicaciones, por lo que es un recurso noble que debería ser explotado con más interés para satisfacer necesidades de electrificación en regiones donde se den las condiciones. En la Tabla 1.2 se presenta una relación de los ríos y su escurrimiento en millones de metros cúbicos al año. La Tabla 1.2 se puede tomar como una referencia del recurso existente, algunos se explotan para fines de energía, sin embargo existen recursos hidrológicos muy ubicados de "baja potencia" donde es factible la instalación de sistemas "Microhidroeléctricos" y que por lo regular se encuentran en la sierra, en las montañas, donde también existen muchos asentamientos humanos con escasos recursos y muy limitados servicios. Se cuenta con potencial hidrológico de al menos 280,000 millones de metros cúbicos al año. Solo entre los ríos Grijalva, Balsas, Santiago e Ixtapantongo se tiene el 89.7% de la potencia hidroeléctrica total instalada.

Tabla 1.2 Distribución de la capacidad hidroeléctrica instalada en México (CONAE, 2008).

Río	Porcentaje de potencia hidroeléctrica total
Grijalva	52.30
Balsas-Santiago	20.60
Ixtapantongo	16.30
Papaloapan	6.40
Yaqui-Mayo	4.40

1.2.1.4 Energía de biomasa

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, macadamia), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros). La forma de aprovechar la biomasa como energético puede ser a través de la combustión directa, como tradicionalmente se ha aprovechado en México. La leña y el bagazo de caña, o mediante la conversión de la biomasa en diferentes hidrocarburos a través de diferentes tipos de procesos como lo es la fermentación anaerobia, para la producción de hidrógeno como una alternativa más para la generación de nuevos combustibles.

1.3 Energía renovable: La biomasa

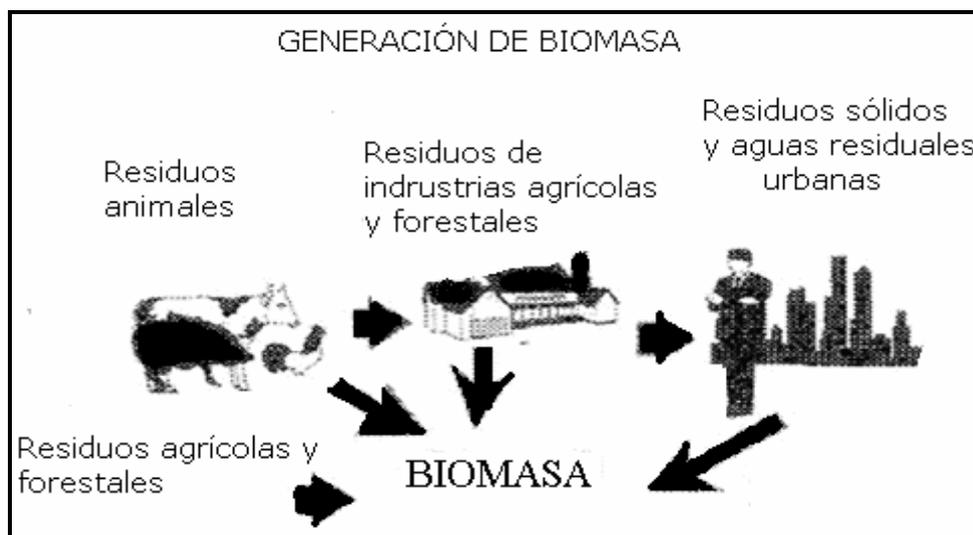
El proceso por el cual las plantas captan y acumulan energía solar, denominado fotosíntesis es la clave para obtener energía de alta calidad o energía química. Este proceso que ha mantenido la vida en la Tierra hasta nuestros días en forma de materia orgánica, que resulta ser energía solar almacenada se denomina

energía de la biomasa. La fotosíntesis es la transformación de dióxido de carbono, algunos minerales sin valor como el carbono, nitrógeno, potasio, fósforo y agua, en materiales orgánicos de alta energía, en el que se producen grandes moléculas de alto contenido energético, cuyo coste de almacenamiento es nulo. La acción de construir macromoléculas de glucosa a partir de elementos suministrados en desorden por la naturaleza exige, de acuerdo a las leyes de la Termodinámica, cantidades muy importantes de energía, como 673 kcal/mol de glucosa. Pero a pesar de que el rendimiento termodinámico de la fotosíntesis es particularmente bajo, la operación resulta, no obstante, rentable, debido a la gratuidad de la energía solar y de la utilidad de los productos finales, principalmente alimentos.

1.3.1 Tipos de biomasa

Existen dos tipos de materiales orgánicos generados a partir de la fotosíntesis. La biomasa vegetal, generada a partir de la fotosíntesis. La otra biomasa es la que producen los seres que no son capaces de elaborar los productos químicos sólo con la ayuda de la energía solar, es decir, que utilizan en su alimentación la biomasa vegetal, la podríamos denominar biomasa animal. Mientras que lo que hoy en día se conoce como combustibles fósiles, (carbón, gas natural y petróleo) no es otra cosa que "biomasa fósil", que se produjo en determinados periodos geológicos y, una vez enterrada, se transforma a través de mecanismos bioquímicos o bien por condiciones fisicoquímicas o por la conjunción de ambos tipos de acciones. Se puede definir el concepto de biomasa como: 1) El conjunto de plantas terrestres y acuáticas, 2) Sus residuos o subproductos; 3) Los residuos o subproductos derivados de la transformación de dichas plantas, bien por los animales que se alimentan de ellas o por los procesos tecnológicos de las industrias alimentarias. Las fuentes generadoras de biomasa se pueden apreciar en la Figura 1.2 (ASADES, 2006).

Figura 1.2 Diagrama sobre las fuentes principales generadoras de biomasa (ASADES, 2006)



1.3.2 Fuentes de biomasa: Cultivos energéticos y residuos orgánicos

Para implementar la biomasa como una fuente de energía, se presentan dos posibilidades para su obtención: Los cultivos energéticos y los residuos orgánicos.

1.3.2.1 Plantaciones energéticas o cultivos energéticos

Estas son grandes plantaciones de árboles o plantas cultivadas con el fin específico de producir energía. Para ello se seleccionan árboles o plantas de crecimiento rápido y bajo mantenimiento, las cuales usualmente se cultivan en tierras de bajo valor productivo. Su período de cosecha varía entre los tres y los diez años, también se utilizan arbustos que pueden ser podados varias veces durante su crecimiento, para extender la capacidad de cosecha de la plantación, existen también muchos cultivos agrícolas que pueden ser utilizados para la generación de energía: Caña de azúcar, maíz, sorgo y trigo. Igualmente, se pueden usar plantas oleaginosas como palma de aceite, girasol o soya y algunas plantas acuáticas como jacinto de agua o las algas, para producir combustibles líquidos como el etanol y el biodiesel. Adicionalmente, este tipo de cultivos sirve para controlar la erosión y la degradación de los suelos; además puede proveer otros beneficios a los agricultores.

Una granja típica, usualmente, sólo genera uno o dos productos de mayor valor comercial como maíz, café, leche o carne y el ingreso neto de ello es, a menudo, vulnerable a las fluctuaciones del mercado, al aumento del costo en los insumos, a las variaciones climáticas y a otros factores. Dado que las plantas de generación de energía requieren un suministro estable de combustible, los cultivos asociados a ellas pueden proveer un ingreso permanente a los granjeros que decidan diversificar su producción (APPA, 2004).

1.3.2.2 Los residuos orgánicos: Un problema ambiental

Durante el segundo conteo de población y vivienda, se contaron 103,263,388 habitantes en México (INEGI, 2005). Por ello, México está entre los once países más poblados del mundo, después de China, India, Estados Unidos de América, Indonesia, Brasil, Pakistán, Rusia, Bangladesh, Nigeria y Japón. En la ciudad de México se generan 12,364 toneladas de basura al día, pero de este volumen sólo el 14.7% (1,817.5 ton) se recicla y, lo que se obtiene, se vuelve a aprovechar en las industrias del vidrio, el aluminio, el papel y otras ramas.

Los residuos son el resultado del desarrollo de la civilización actual, y están creando un problema por su magnitud y sus consecuencias. Como la mayor parte de ellos son de carácter orgánico (biomasa residual), se puede suponer que presentan un enorme potencial para la producción de energía. Teniendo en cuenta que la mayor parte de estos residuos son de carácter orgánico, es decir, constituyen la denominada biomasa residual, se puede llegar a comprender el hecho de que las grandes cantidades de residuos que no se aprovechan y contaminan el ambiente puedan constituir un enorme potencial para la producción de energía (FOCER, 2008).

En líneas generales, si se considera de forma conjunta toda la actividad humana, se puede estimar aproximadamente que se producen una tonelada de residuos de todo tipo, por habitante/año. Por otro lado, y con respecto a las basuras urbanas, es de destacar que cerca de la mitad de su peso está constituido por materia orgánica, y su producción media de habitante/año oscila entre los 600 y los 800 Kg. El tratamiento de residuos es una actividad costosa, pero su posible aprovechamiento con fines energéticos, ha demostrado tener considerables ventajas, debido a los beneficios que generarían (Tabla 1.3).

Tabla 1.3 Cantidad de basura que se genera diariamente en México (Castillo y col., 1990)

Habitantes en México	Habitantes en el Distrito Federal	Promedio de la cantidad de basura que se genera en el D.F.
103,263,388 habitantes	9,000,000 habitantes	12,364,000 Kg/día (promedio) y solo 1,800,000 Kg/día se reciclan

Tres grandes sectores que producen residuos distintos son:

- a) Residuos agrarios
- b) Residuos industriales
- c) Residuos urbanos

1.3.2.2.1 Residuos agrarios

Los residuos agrarios son una consecuencia del sector primario de la actividad humana y entre ellos se puede considerar, a su vez, tres grandes grupos:

a) Residuos agrícolas: Fracción de las plantas cultivadas que es preciso separar para obtener el fruto o para facilitar el cultivo. Destacan las pajas de cereales, los residuos de poda de frutales y viñedo y los tallos de cultivos textiles y de oleaginosas.

b) Residuos forestales: Constituidos por ramas, cortezas, virutas, aserrín, hojas, tocones y raíces que se originan en la elaboración de madera de la limpieza de los montes.

c) Residuos ganaderos: Las granjas producen un elevado volumen de "residuos húmedos" en forma de estiércol de animales. La forma común de tratar estos residuos es esparciéndolos en los campos de cultivo, con el doble interés de disponer de ellos y obtener beneficio de su valor nutritivo. Esta práctica puede provocar una sobre fertilización de los suelos y la contaminación de las cuencas hidrográficas (Aguilar, 1997).

Es importante destacar la importancia del estiércol, en especial del porcino, ya que numerosos estudios revelan que éste contiene la bacteria denominada *Escherichia Choli*, que es capaz de llevar a cabo la degradación de un cierto tipo de sustratos para la producción de hidrógeno a partir de biomasa con alto contenido de

glucosa. En los capítulos siguientes nos enfocaremos especialmente a este tipo de transformación de la biomasa (Jiunn, 2005).

1.3.2.2 Residuos industriales

La industria alimenticia genera una gran cantidad de residuos y subproductos, que pueden ser usados como fuentes de energía, como los provenientes de todo tipo de carnes (avícola, vacuna, porcina) y vegetales (cáscaras, pulpa, producción de aceites, vinos y frutos secos). Aunque localmente pudieran ser importantes industrias de otro tipo, que generan biomasa residual, cuyo tratamiento como desechos representan un costo considerable para la industria. Estos residuos son sólidos y líquidos con un alto contenido de azúcares y carbohidratos, los cuales pueden ser convertidos en combustibles gaseosos como el hidrógeno. La industria mexicana productora de pulpa y papel, genera un estimado de 110,000 toneladas secas por año de lodos de papel y otros desperdicios sólidos, siendo una de las industrias con mayor índice de contaminación. Actualmente, una proporción importante de la corriente de desechos sólidos es desechada en sitios donde no se cumplen los estándares diseñados para los rellenos sanitarios y regulaciones ambientales (Poggi-Varaldo y col., 1999).

1.3.2.3 Residuos urbanos

Finalmente, los residuos urbanos se generan diariamente en grandes cantidades en los núcleos de población, pudiéndose considerar incluidos dentro de dos grandes grupos:

a) Residuos sólidos urbanos: Materiales generados en los procesos de consumo humano que son destinados al abandono. Constituyen la biomasa residual más aprovechable, ya que está concentrada, es imprescindible su recolección y es necesario su transporte.

b) Aguas residuales urbanas: Líquidos procedentes de la actividad humana, cuya fracción sólida contiene una apreciable cantidad de biomasa residual. Su depuración genera unos fangos ó lodos que poseen una alta carga contaminante, que es necesario reducir.

1.3.3 Características de la biomasa

Para evaluar la factibilidad técnica y económica de un proceso de conversión de biomasa en energía, es necesario considerar ciertos parámetros y condiciones que la caracterizan. Estos que se explican a continuación para determinar el proceso de conversión más adecuado y permitir proyecciones de los beneficios económicos y ambientales esperados. Los recursos biomásicos se presentan en diferentes estados físicos que determinan la factibilidad técnica y económica de los procesos de conversión energética que pueden aplicarse a cada tipo en particular. Por ejemplo, los desechos forestales indican el uso de los procesos de combustión directa o procesos termoquímicos. Los residuos animales indican el uso de

procesos anaerobios (bioquímicos). El estado físico de la biomasa puede clasificarse según el tipo de recurso, como se indica a continuación y se muestra en la Tabla 1.4.

a) Composición química y física: Las características químicas y físicas de la biomasa determinan el tipo de combustible o subproducto energético que se puede generar. Por ejemplo, los desechos animales producen altas cantidades de metano, mientras que la madera puede producir el denominado "gas pobre", que es una mezcla rica en monóxido de carbono (CO). Por otro lado, las características físicas influyen en el tratamiento previo que sea necesario aplicar.

b) Contenido de humedad relativa (H.R.): El contenido de humedad de la biomasa es la relación de la masa de agua contenida por kilogramo de materia seca. Para la mayoría de los procesos de conversión energética es imprescindible que la biomasa tenga un contenido de humedad inferior al 30%. Muchas veces, los residuos salen del proceso productivo con un contenido de humedad muy superior, que obliga a implementar operaciones de acondicionamiento, antes de ingresar al proceso de conversión de energía.

c) Porcentaje de cenizas: El porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material. En los procesos que incluyen la combustión de la biomasa, es importante conocer el porcentaje de generación de ceniza y su composición, pues, en algunos casos, ésta puede ser utilizada. Por ejemplo, la ceniza de la cascarilla de arroz es un excelente aditivo en la mezcla de concreto o para la fabricación de filtros de carbón activado.

d) Poder calórico: El contenido calórico por unidad de masa es el parámetro que determina la energía disponible en la biomasa. Su poder calórico está relacionado directamente con su contenido de humedad. Un elevado porcentaje de humedad reduce la eficiencia de la combustión debido a que una gran parte del calor liberado se usa para evaporar el agua y no se aprovecha en la reducción química del material.

e) Densidad aparente: Esta se define como el peso por unidad de volumen del material en el estado físico que presenta, bajo condiciones dadas. Combustibles con alta densidad aparente favorecen la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose menores tamaños de los equipos y aumentando los períodos entre cargas. Por otro lado, materiales con baja densidad aparente necesitan mayor volumen de almacenamiento y transporte y, algunas veces, presentan problemas para fluir por gravedad, lo cual complica el proceso de combustión y eleva los costos del proceso.

f) Recolección, transporte y manejo: Las condiciones para la recolección, el transporte y el manejo en planta de la biomasa son factores determinantes en la estructura de costos de inversión y operación en todo proceso de conversión energética. La ubicación del material con respecto a la planta de procesamiento y la distancia hasta el punto de utilización de la energía convertida, deben analizarse

detalladamente para lograr un nivel de operación del sistema por encima del punto de equilibrio, con relación al proceso convencional.

Tabla 1.4 Estados típicos de la biomasa (Cukierman, 2007)

Recurso de biomasa	Tipo de residuo	Características físicas
Residuos forestales	-Restos de aserrío: Corteza, aserrín, astillas -Restos de ebanistería: Aserrín trozos, astillas -Restos de plantaciones: Ramas, corteza, raíces	-Polvo, sólido, HR>50 % -Polvo, sólido, HR 30-45 % -Sólido, HR>55 %
Residuos agropecuarios	-Cáscara y pulpa de frutas y vegetales -Cáscara y polvo de granos secos (arroz, café) -Estiércol -Residuos de cosechas: Tallos y hojas, cáscaras, maleza y pastura	-Sólido, alto contenido humedad -Polvo, HR < 25% -Sólido, alto contenido de humedad -Sólido, HR>55 %
Residuos industriales	-Pulpa y cáscara de frutas y vegetales -Residuos de procesamiento de carnes -Aguas de lavado y precocido de carnes y vegetales -Grasas y aceites vegetales	-Sólido, humedad moderada -Sólido, alto contenido de humedad -Líquido -Líquido con grasas
Residuos urbanos	-Aguas negras -Desechos domésticos orgánicos (cáscaras de frutas y verduras) -Basura orgánica (madera)	-Líquido -Sólido, alto contenido de humedad -Sólido, alto contenido de humedad

1.3.4 Procesos de conversión de la biomasa

Antes de que la biomasa pueda ser usada para fines energéticos, tiene que ser convertida en una forma más conveniente para su transporte y utilización. A menudo, la biomasa es convertida en formas derivadas tales como carbón vegetal, briquetas, gas, etanol y electricidad. Las tecnologías de conversión incluyen desde procesos simples y tradicionales, como la producción de carbón vegetal en hogueras bajo tierra; hasta procesos de alta eficiencia como la dendro-energía y la cogeneración. A continuación se presentan los procesos de conversión de biomasa más relevantes, los cuales se pueden clasificar en tres categorías:

- Procesos de combustión directa
- Procesos termoquímicos
- Procesos bioquímicos

1.3.4.1 Procesos de combustión directa

Esta es la forma más antigua y más común, hasta hoy, para extraer la energía de la biomasa. Los sistemas de combustión directa son aplicados para generar calor, el cual puede ser utilizado directamente, como por ejemplo, para la cocción de alimentos o para el secado de productos agrícolas. Además, éste se puede aprovechar en la producción de vapor para procesos industriales y electricidad. Las tecnologías de combustión directa van desde sistemas simples, como estufas, hornos y calderas, hasta otros más avanzados como combustión de lecho fluidizado. Se puede apreciar la diferencia del uso de estas distintas tecnologías en la Tabla 1.5.

Los procesos tradicionales de este tipo, generalmente, son muy ineficientes porque mucha de la energía liberada se desperdicia y causa contaminación cuando no se realizan bajo condiciones controladas. Estos resultados se podrían disminuir considerablemente con prácticas mejoradas de operación y un diseño adecuado del equipo. Por ejemplo, secar la biomasa antes de utilizarla, reduce la cantidad de energía perdida por la evaporación del agua y para procesos industriales, usar pequeños pedazos de leña y atender continuamente el fuego supliendo pequeñas cantidades, resulta en una combustión más completa y, en consecuencia, en mayor eficiencia. Asimismo, equipos como los hornos se pueden mejorar con la regulación de la entrada del aire para lograr una combustión más completa y con aislamiento para minimizar las pérdidas de calor.

La densificación se refiere al proceso de compactar la biomasa en "briquetas", para facilitar su utilización, almacenamiento y transporte. Las briquetas son para usos domésticos, comerciales e industriales. La materia prima puede ser aserrín, desechos agrícolas y partículas de carbón vegetal, el cual se compacta bajo presión alta.

Tabla 1.5 Procesos de combustión directa (Cukierman, 2007)

Producto	Tecnología	Usos en América Central	Características
Polvos	Quemadores de polvo	De moderado a bajo	-Costo de inversión elevado -Facilita su empleo, incluyendo la escala doméstica -Mejora la eficiencia y las características de la combustión -El tamaño dificulta el empleo en dispositivos de alta eficiencia, requiere procesamiento
Astillas	Hornos y calderas en suspensión y lecho fluidizado	De moderado a bajo	
Pellets			
Briquetas	Hornos y calderas en parrilla	De moderado a bajo	
Leñosos	Hornos y calderas, estufas domésticas	Amplio	-Disminuye la eficiencia energética total, pero su uso es más conveniente con menos humo
Carbón vegetal	Estufas domésticas		

1.3.4.2 Procesos termoquímicos

Estos procesos transforman la biomasa en un producto de más alto valor, con una densidad y un valor calorífico mayor, los cuales hacen más conveniente su utilización y transporte. Cuando la biomasa se quema bajo condiciones controladas, sin hacerlo completamente, su estructura se rompe en compuestos gaseosos, líquidos y sólidos que pueden ser usados como combustible para generar calor y electricidad. Dependiendo de la tecnología, el producto final es un combustible sólido, gaseoso o líquido. El proceso básico se llama pirólisis o carbonización que se distingue en los términos siguientes:

a) Producción de carbón vegetal: Este proceso es la forma más común de la conversión termoquímica de temperatura media. La biomasa se quema con una disponibilidad restringida de aire, lo cual impide que la combustión sea completa. El residuo sólido se usa como carbón vegetal, el cual tiene mayor densidad energética que la biomasa original, no produce humo y es ideal para uso doméstico. Usualmente, este carbón es producido de la madera, pero también se usan otras fuentes como cáscara de coco y algunos residuos agrícolas.

La forma más antigua, y probablemente aún la más empleada para producirlo, son los hornos de tierra y los de mampostería. El primero es una excavación en el terreno en la que se coloca la biomasa, la cual es luego cubierta con tierra y vegetación para prevenir la combustión completa, los de mampostería son construidos de tierra, arcilla y ladrillo. Los hornos modernos son conocidos como retortas y fabricados en acero; conllevan cierta complejidad por su diseño y operación, lo que incrementa considerablemente los costos de inversión en comparación con los tradicionales, pero eleva su eficiencia y capacidad de producción, así como la calidad del producto (Cukierman, 2007).

b) Gasificación: Tipo de pirólisis en la que se utiliza una mayor proporción de oxígeno a mayores temperaturas, con el objetivo de optimizar la producción del llamado "gas de síntesis". Constituido por una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, con proporciones menores de dióxido de carbono y nitrógeno. Este se puede utilizar para generar calor y electricidad, y se puede aplicar en equipos convencionales, como los motores diesel.

La composición y el valor calorífico del gas dependen de la biomasa utilizada, como por ejemplo: madera, cascarilla de arroz, o cáscara de coco. Existen diferentes tecnologías de gasificación y su aplicación depende de la materia prima y de la escala del sistema (Fierro, 2007). Es importante destacar que en este proceso de conversión de la biomasa, se obtiene H_2 como producto principal, y su porcentaje depende del tipo de biomasa empleado.

1.3.4.3 Procesos bioquímicos

Estos procesos utilizan las características bioquímicas de la biomasa y la acción metabólica de organismos microbianos para producir combustibles gaseosos y

líquidos. Los procesos bioquímicos son más apropiados para la conversión de biomasa húmeda que los procesos termoquímicos. Los más importantes son:

a) Digestión: La digestión por bacterias de biomasa húmeda por bacterias en un ambiente sin oxígeno produce un gas combustible llamado biogás. En el proceso, se coloca la biomasa (generalmente desechos de animales) en un contenedor cerrado (el digestor) y allí se deja fermentar. Después de unos días, dependiendo de la temperatura del ambiente, se habrá producido un gas, que es una mezcla de metano y dióxido de carbono. La materia semisólida remanente dentro del digestor es un buen fertilizante orgánico. Los digestores han sido promovidos fuertemente en China e India para usos domésticos en sustitución de la leña. También se pueden utilizar aguas negras y mieles como materia prima, lo cual sirve, además, para tratar el agua residual.

b) Fermentación alcohólica: A partir de la biomasa se pueden producir combustibles líquidos como etanol y metanol. El etanol se produce por medio de la fermentación de azúcares y, el metanol por la destilación destructiva de madera. Esta tecnología se ha utilizado durante siglos para la producción de licores y más recientemente, para generar sustitutos de combustibles fósiles para transporte, particularmente en Brasil. Estos combustibles se pueden utilizar en forma pura o mezclados con otros, para transporte o para la propulsión de máquinas.

c) Producción de biodiesel: A diferencia del etanol, que es un alcohol etílico, el biodiesel se compone de ácidos grasos y ésteres alcalinos, obtenidos de aceites vegetales, grasa animal y grasas recicladas. A partir de un proceso llamado "transesterificación", los aceites derivados orgánicamente se combinan con alcohol (etanol o metanol) y se alteran químicamente para formar ésteres grasos como el etil o metil éster. Estos pueden ser mezclados con diesel o usados directamente como combustibles en motores comunes.

El biodiesel es utilizado, típicamente, como aditivo del diesel en proporción del 20%, aunque otras cantidades también sirven, dependiendo del costo del combustible base y de los beneficios esperados.

Su gran ventaja es reducir considerablemente las emisiones, el humo negro y el olor. La utilización de todos estos tipos de residuos con fines energéticos será un sistema de eliminación con ventajas medioambientales y que además, podría generar productos valiosos. De ahí el interés que presenta esta fuente de biomasa (Muñoz, 2008).

Dado que el insumo principal es el aceite vegetal, resulta importante conocer las posibilidades agrícolas disponibles para producirlo.

Los litros de aceite o de biodiesel que se obtienen por hectárea y por año, dependerán del cultivo que da origen al aceite vegetal. Se puede ver algunos de los más comunes en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Litros de biodiesel que se obtienen por hectárea y por año (Muñoz, 2008)

Tipo de cultivo	Litros de biodiesel de hectárea/año
Soja	420
Arroz	770
Girasol	890
Maní	990
Colza	1,100
Ricino/tartago	1,320
Piño	1,590
Aguacate	2,460
Coco	2,510
Cocotero	4,200

Existen varias técnicas para la utilización de la biomasa, en la Tabla 1.7 se puede resumir cada una de ellas con las respectivas temperaturas de reacción, presión de trabajo y los productos esperados al finalizar el proceso.

Tabla 1.7 Técnicas fisicoquímicas y bioquímicas para la conversión de biomasa (Cukierman, 2007)

Técnica de conversión	Rango de temperatura	Presión	Productos principales
Combustión	800 a 1200 °C	Atmosférica alta	Calor, CO ₂ , H ₂ O
Pirólisis	400 a 800 °C	Atmosférica alta	Carbón, aceite, gas
Gasificación	650 a 1100 °C	Atmosférica alta	CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂
Fermentación aerobia	<100 °C	atmosférica	Aceite, carbón, gas, CO ₂
Fermentación anaerobia	<100 °C	atmosférica	CH ₄ , H ₂ O, H ₂

1.3.5 Impacto social y ambiental del uso de la biomasa

En este escenario complejo de crecimiento sostenido del consumo energético, la movilidad, aumento de población, explosión urbana, urbanismo disperso, final de la era del petróleo, cambio climático, pérdida de suelos fértiles, importantes impactos sociales y ambientales como consecuencia de todo ello, es preciso analizar el papel que debe jugar la energía obtenida a partir de la biomasa como parte de una alternativa energética.

1.3.5.1 Ventajas

Existen muchas ventajas si se manejan adecuadamente los recursos biomásicos, de las cuales podemos mencionar las siguientes:

a) La biomasa es una fuente renovable de energía y su uso no contribuye a acelerar el calentamiento global; de hecho, permite reducir los niveles de dióxido

de carbono y los residuos de los procesos de conversión, aumentando los contenidos de carbono de la biosfera. El uso de la biomasa, se desenvuelve en un escenario de calentamiento global, cuyas cada vez más inminentes consecuencias, obligan a tomar medidas radicales que reduzcan drásticamente las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Si el calentamiento global continúa profundizándose, se espera un cambio de las condiciones de vida en el planeta de magnitud geológica. Frenar el cambio climático significa dejar de acumular gases de efecto invernadero en la atmósfera y eso implica reducir el consumo energético de manera importante. La captura de los gases una vez vertidos, es realizada por el mar y la vegetación (incluyendo el suelo), que están absorbiendo la mitad del CO₂ emitido.

b) La captura del metano de los desechos agrícolas y los rellenos sanitarios, y la sustitución de derivados del petróleo, ayudan a mitigar el efecto invernadero y la contaminación de los acuíferos.

c) Los combustibles a partir de la biomasa, contienen niveles insignificantes de sulfuro y no contribuyen a las emanaciones que provocan "lluvia ácida".

d) La combustión de biomasa produce menos ceniza que la de carbón mineral y puede usarse como insumo orgánico en los suelos.

e) La conversión de los residuos forestales, agrícolas y urbanos para la generación de energía reduce significativamente los problemas que conlleva el manejo de estos desechos.

f) La biomasa es un recurso local que no está sujeto a las fluctuaciones de precios de la energía, provocadas por las variaciones en el mercado internacional de las importaciones de combustibles. En países en desarrollo, su uso reduciría la presión económica que impone la importación de los derivados del petróleo.

g) El uso de los recursos de biomasa puede incentivar las economías rurales, creando más opciones de trabajo y reduciendo las presiones económicas sobre la producción agropecuaria y forestal.

h) Las plantaciones energéticas pueden reducir la contaminación del agua y la erosión de los suelos. Así como favorecer el mantenimiento de la biodiversidad, suplir un porcentaje significativo de los requerimientos energéticos mundiales y, al mismo tiempo, revitalizar las economías rurales, proveyendo energía en forma independiente y segura, logrando importantes beneficios ambientales. Las comunidades rurales pueden ser energéticamente auto suficientes en un alto grado, a partir del uso racional de los residuos y administrando adecuadamente la biomasa disponible en la localidad.

i) En economías de orientación agrícola, como las de los países centroamericanos, el uso apropiado de la biomasa ofrece una alternativa para reducir los costos de operación por concepto de insumos energéticos. Además, es una solución para los

problemas higiénico-ambientales que, en muchos casos, presentan los desechos orgánicos.

1.3.5.2 Desventajas

También como en otros casos, el uso de la biomasa presenta ciertas desventajas, como las siguientes:

a) Por su naturaleza, la biomasa tiene una baja densidad relativa de energía; es decir, se requiere su disponibilidad en grandes volúmenes para producir potencia, en comparación con los combustibles fósiles, por lo que el transporte y manejo se encarecen y se reduce la producción neta de energía. La clave para este problema es ubicar el proceso de conversión cerca de las fuentes de producción de biomasa, como aserraderos, ingenios azucareros y granjas, donde los desechos de aserrío, el bagazo de caña y las excretas de animales están presentes.

b) Su combustión incompleta produce materia orgánica, monóxido de carbono (CO) y otros gases. Si se usa combustión a altas temperaturas, también se producen óxidos de nitrógeno. A escala doméstica, el impacto de estas emanaciones sobre la salud familiar es importante.

c) La producción y el procesamiento de la biomasa pueden requerir importantes insumos, como combustible para vehículos y fertilizantes, lo que da como resultado un balance energético reducido en el proceso de conversión. Es necesario minimizar el uso de estos insumos y maximizar los procesos de recuperación de energía.

d) Aún no existe una plataforma económica y política generalizada para facilitar el desarrollo de las tecnologías de biomasa, en cuanto a impuestos, subsidios y políticas que cubren, por lo general, el uso de hidrocarburos. Los precios de la energía no compensan los beneficios ambientales de la biomasa o de otros recursos energéticos renovables.

e) El potencial calórico de la biomasa es muy dependiente de las variaciones en el contenido de humedad, clima y la densidad de la materia prima.

f) La producción de biomasa a partir de cultivos energéticos, conlleva necesariamente a un consumo hídrico de cierta entidad, lo que nos obliga a crear marcos legales para la correcta utilización de este recurso. Además, el uso energético de la biomasa conlleva diversas agresiones ambientales que, dado el proceso de pérdida de biodiversidad al que nos enfrentamos a nivel mundial, requiere que estos aprovechamientos no supongan impactos significativos al medio natural.

g) Otro de los problemas asociados a la producción de biomasa es la creciente utilización de agroquímicos, que está provocando problemas ecológicos muy graves, como la muerte de grandes zonas marinas por contaminación por nitratos.

1.3.6 Biomasa para la producción de hidrógeno

En México se generan diariamente 423,000 toneladas de desperdicios sólidos municipales (DSM) y desperdicios sólidos industriales (DSI). El componente principal de DSM son desperdicios orgánicos putrefactibles, en un 60% de la cantidad de desechos. Durante los pasados 10 años, se ha renovado el interés en nuevas tecnologías que puedan proporcionar energía de manera amigable con el ambiente y desde este mismo punto de vista, existe una gran urgencia para un apropiado manejo de los DSM. Cerca de 1,600 millones de toneladas por año de DSM son generados a nivel mundial, de los cuales 43% son contribuidos por Asia y Oceanía, 28% por Norteamérica y la Unión Europea (Bertolini, 2000).

En promedio, la fracción fermentable biodegradable, que producen diariamente los países subdesarrollados, es casi del 50 % de los DSM. La digestión, ha recibido un gran interés en los últimos 15 años para el tratamiento de la fracción orgánica biodegradable, de los desperdicios sólidos municipales (FODSM), para generación de metano y remediación de suelos (Oleszkiewicz y Poggi-Varaldo, 1997). Incluso el uso de metano como combustible puede ser debatible, debido a la producción de CO₂, y por su contribución a los gases de efecto invernadero (Dickinson y Cicerone, 1986). El hidrógeno es un combustible limpio, desde que su combustión con oxígeno, no genera emisiones contaminantes. De acuerdo con expertos en energía, el hidrógeno es seguro, versátil y tiene un alto contenido de energía, alta eficiencia y es la mejor opción para aplicaciones en el transporte (Veziroglu, 2001).

El hidrógeno puede ser producido por microorganismos, en dos enfoques principales, llamados fotoquímica y fermentación. La fotoquímica utiliza organismos fotosintéticos, tales como algas y bacterias fotosintéticas. La fermentación es llevada a cabo por microorganismos fermentativos productores de hidrógeno, tales como anaerobios facultativos y anaerobios obligados (Nanq y col., 1998). Algunas ventajas de la producción fermentativa de hidrógeno, es que muchas bacterias de este tipo son capaces de producir hidrógeno a altas tasas de generación. Asimismo, el hidrógeno es producido a lo largo del día y la noche a una velocidad constante, ya que estas bacterias, no depende de la energía proveniente del sol. La producción de este gas, ha sido investigada utilizando cultivos puros de bacterias en condiciones estériles y también con cultivos mixtos en condiciones no estériles (Liang y col., 2002).

Muchos autores han demostrado que el hidrógeno puede ser producido de la fracción orgánica biodegradable de los tiraderos municipales ó de los desperdicios orgánicos industriales (Joyner y Wunter, 1977). Algunas ventajas de utilizar cultivos mixtos, sobre cultivos puros en la producción de hidrógeno por fermentación, son los bajos costos de operación. Asimismo es posible llevar un control operacional con cinéticas de crecimiento microbiano distintas y el sustrato utilizado pueden ser desperdicios orgánicos. Existe muy poco conocimiento sobre las condiciones bioquímicas adecuadas para las comunidades de este tipo de bacterias y la adaptación se requiere para minimizar los tiempos de residencia,

para que las bacterias inicien con la producción de hidrógeno (Valdéz-Vázquez y col., 2004).

La mayoría de los procesos fermentativos para la obtención de hidrógeno, compiten con la principal causante del consumo de hidrógeno durante su producción, que es la bacteria metanogénica (*Methanogenic archae*). Esta bacteria es la más significativa dentro del grupo anaerobio, que utiliza el hidrógeno producido para convertirlo a metano (Van y col., 2005). Muchos estudios se han realizado para desaparecer o inhibir la fase metanogénica, que es la fase en la que se produce el metano por la bacteria metanogénica. Se han utilizado inhibidores como acetileno y el BES (ácido de bromoetil sulfuro) (Valdéz-Vázquez y col., 2004). Otros inhibidores térmicos como el precalentamiento por choque térmico del inóculo (Lay y col., 2003) y otros manteniendo el pH de los cultivos bacterianos en intervalo acidogénico de 5.8 y 6.5 (Lin y Chang, 1999).

La producción fermentativa de hidrógeno se basa en la inhibición de la bacteria metanogénica y bacterias no formadoras de esporas, para favorecer el crecimiento de la bacteria formadora de esporas, tal como la bacteria *Clostridia E. Choli*.

CAPÍTULO 2 El hidrógeno

2.1 Historia y generalidades del hidrógeno

Las nuevas opciones energéticas deberán tener ciertas cualidades entre las que destacan una alta disponibilidad, una alta densidad energética y no tener un impacto ambiental severo. Las tecnologías alternas que se han estudiado a partir de la mitad del siglo XX, no han tenido las cualidades suficientes para desplazar a los hidrocarburos y ha nacido un gran interés mundial por el hidrógeno. En principio, el hidrógeno cumple con las condiciones de disponibilidad y densidad energética, pero aún está por desarrollarse o madurar las tecnologías que permitan su producción, manejo y distribución estable y segura. Asimismo, es necesario evaluar el impacto que pueda tener su incorporación a la economía.

El hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza aunque se encuentra combinado formando otras sustancias. Los primeros datos relativos a la preparación del hidrógeno son aportados por el físico suizo Paracelso (1493-1541), quien observó que se desprendía un gas cuando mezclaba el fierro con ácido sulfúrico, conjeturando que eran gases inflamables. En 1672, Roberto Boyle, científico irlandés halló que este gas era combustible. No fue intuido hasta el siglo XVII cuando en 1697, el físico alemán Georg Ernes Sthal definió el flogisto como una sustancia que desaparecía durante la combustión. En 1700 en Francia, el profesor Nicolás Lemery, descubrió que una mezcla de este gas con aire se quemaba con explosión. Al francés-británico Henry Cavendish (1731-1810), se le considera como el verdadero descubridor, quien lo separó de otros gases y estudió sus propiedades. Pero no lo identificó como elemento, aunque afirmó que había dos tipos de aire: El aire fijo bióxido de carbono (CO_2) y el aire inflamable hidrógeno (H_2). Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) a partir de las observaciones de Cavendish separó el oxígeno del hidrógeno del agua y a continuación los combinó produciendo 45 gramos de agua. Nombró al oxígeno *aire que sustenta la vida* y al hidrógeno *aire inflamable* que en griego significa productor de agua (Terra, 2003).

La producción de hidrógeno comienza en 1920, cuando se construyeron los primeros sistemas electrolizadores para obtener hidrógeno y oxígeno. Posteriormente, el hidrógeno fue utilizado por los alemanes en los grandes dirigibles para el transporte de personas denominados "zepellins". Entre 1930 y los años cuarenta, uno de los principales entusiastas en el uso del hidrógeno, fue Rudolf Erren que dirigió la fabricación de camiones, autobuses y submarinos que utilizaban el hidrógeno y otros combustibles en motores de combustión interna. Después de la segunda guerra mundial a principios de la década de los cincuentas, el interés por las celdas de combustible por William Grove, que junto con los trabajos del científico inglés Francis T. Bacon, se desarrolló la primera celda de combustible de hidrógeno y aire, la cual tendría una enorme importancia en el programa espacial norteamericano. Sin embargo, la visión de una *economía del hidrógeno* a base de energía solar fue propuesta en 1962 por el electroquímico australiano John Bockris. Este científico también asesoró a la General Motors y

auguró que el hidrógeno sería el combustible de todos los medios de transporte. La era del hidrógeno, primero con la industria del espacio y posteriormente con la automovilística y de la generación distribuida de electricidad ha empezado y se inicia una nueva era energética. Pero la lucha contra la contaminación de los combustibles fósiles y la democratización de la energía depende de cómo se desarrolle la tecnología del hidrógeno como vector energético.

2.2 El hidrógeno: Un vector de energía

Hay un gran número de fuentes primarias de energía disponibles, tales como la energía termonuclear, solar, eólica, hidráulica, geotérmica, corrientes oceánicas, biomasa, entre algunas otras. En contraste con los combustibles fósiles, ninguna de éstas puede ser utilizada directamente como combustible, para transportes aéreos o terrestres. Por consecuencia, estas fuentes primarias deben ser manufacturadas para generar un combustible o varios combustibles o igualmente para generar electricidad. Existen muchas opciones a elegir para este fin, tales como gasolinas sintéticas, gas natural como el metano, metanol, etanol e hidrógeno (Veziroglu y Barbir, 1992).

El combustible a elegir, debe satisfacer las condiciones siguientes:

- a) Factibilidad de ser transportado
- b) Versátil o de fácil conversión a otra forma de energía para el usuario final
- c) Alta eficiencia, durante su transformación a energía útil
- d) Seguridad durante su manejo y uso
- e) El sistema de energía resultante debe ser ambientalmente compatible y económico

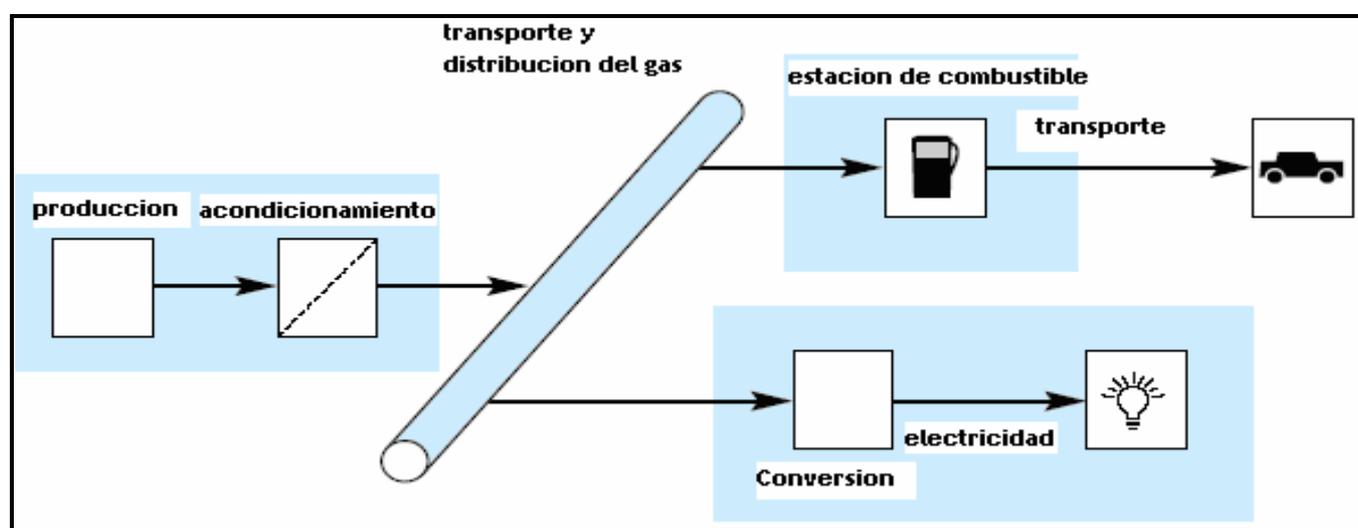
El hidrógeno parece ser uno de los mejores combustibles para el transporte, el más versátil, el más eficiente y el más seguro. Puede ser producido sin causar algún desorden ecológico, y es un elemento que ha llamado la atención para ser el combustible del futuro (Yamin y col., 2000). El hidrógeno puede ser producido químicamente, electroquímicamente, como subproducto del proceso de hidrocarburos o a través de microorganismos, como trataremos en el capítulo 3.

El hidrógeno es un gas que no se encuentra libremente en el planeta, y que debido a sus características físicas y químicas, es un elemento que en los próximos años, causará un gran impacto energético en diversos países. Por lo que actualmente, las universidades, empresas y sectores gubernamentales están interesados en la producción de hidrógeno a partir de recursos renovables para el ser humano, que ayuden a disminuir los costos de producción de energía y hacer frente al calentamiento global, minimizando las emisiones de gases de efecto invernadero.

El hidrógeno, como vector energético, es ya una realidad emergente con un amplio rango de posibilidades de uso, como su utilización en pilas de combustible, para propulsión eléctrica en el transporte; como ejemplo se encuentran los vehículos de emisión nula, o para generación de electricidad en los sectores residenciales y servicios. Aunque por el momento el hidrógeno, no puede resolver el problema

global de energía, su participación actual esta enfocada a disminuir los efectos adversos sobre el ambiente, promoviendo su aceptación y beneficios en su aplicación. En el presente, con el trabajo y experiencia que se tiene del hidrógeno, muestra que puede ser usado como una energía adicional o combinada de la energía convencional (basada en los hidrocarburos) con el propósito de utilizar de forma gradual y masiva este energético ahora alternativo. La creación de una economía del hidrógeno, fomentaría la investigación sobre este tipo de energía alternativa, con el propósito de mejorar las tecnologías para la producción, almacenamiento, transportación y consumo del hidrógeno (Figura 2.1) (Reith y col., 2003).

Figura 2.1 Diagrama de producción de hidrógeno y su uso para transportación o como generador de electricidad (Reith y col., 2003)



Por lo anterior, el hidrógeno no se debe considerar por definición como un combustible limpio, lo es, si se le considera en forma aislada, pero desde el punto de vista de uso final debe considerarse su producción, almacenamiento y distribución que juntos hacen el balance global para determinar su calidad global de combustible limpio. La producción de hidrógeno requiere de cantidades importantes de energía provenientes de una fuente de energía primaria, tal como hidrocarburos, energía solar, etc. A diferencia del petróleo, del gas o de un isótopo radioactivo que se pueden considerar fuentes de energía, el hidrógeno siendo un vector y un portador de energía permite producir otra fuente de energía como es la electricidad. En cambio, el gas natural o el petróleo, por sí mismos generan calor o luz.

Aún considerando lo anterior, el hidrógeno como combustible presenta algunas características, por ejemplo; la densidad respecto al volumen de hidrógeno es de 2.53 KWh/L; que es cuatro veces más baja que la de la gasolina de 8.76 KWh/L. Esas ventajas tienen que considerarse nuevamente desde una perspectiva global, puesto que para almacenar el hidrógeno se tienen demandas muy altas de energía, por ejemplo para llevarlo al estado líquido.

Por su composición química, el hidrógeno no genera compuestos que puedan causar lluvia ácida, excepto por los óxidos de nitrógeno que son producidos en mínima escala, cuando se utiliza como combustible en un motor de combustión interna, pero sin ninguna repercusión en el ambiente.

Además de ser el elemento más abundante en la naturaleza, es muy liviano y su combustión es limpia. Si bien existen una serie de retos por superar, las cualidades y características que presenta lo hacen aparecer como una opción atractiva para producir energía a largo plazo. Puede ser empleado en distintas actividades económicas. Particularmente se ha aplicado de manera constante en el proceso de generación de energía, en los sectores transporte y eléctrico. Aunque este uso es relativamente escaso, no se descarta una posible operación comercial hacia la tercera década de este siglo. En el transporte, su utilización es familiar para la propulsión de transbordadores y tiene potencial como combustible en la industria aérea por sus ventajas frente al queroseno, tanto en términos de poder energético como de menor contaminación, pues produce vapor de agua. Ha sido probado con éxito en vehículos, que combinan una máquina de gasolina con un motor eléctrico, pero su precio es aún elevado en relación a los autos convencionales. El hidrógeno tiene aplicaciones industriales no energéticas, y más intensivamente en la refinación, petroquímica e industria alimentaria. Su mercado se ampliará en la medida en que se incorporen avances tecnológicos. La viabilidad de operar masivamente con hidrógeno estará determinada por un conjunto de factores. Uno de ellos será la reducción de los costos de producción para la generación de energía, particularmente con relación a los de las fuentes fósiles (Holtberg y Hirsch, 2003).

La dificultad de transporte y almacenamiento del hidrógeno representa otro gran reto por superar para incorporarlo como base en la generación de energía, debido a su condición de gas a temperatura atmosférica y a su flameabilidad que implican la creación de una infraestructura especial para ello. Es decir, sería necesario modificar la infraestructura usada en una economía basada en los hidrocarburos a una impulsada por el hidrógeno. Pero además conllevaría la necesidad de desplazar y adaptar toda la infraestructura empleada en la generación de energía a través de las fuentes fósiles y de sus productos derivados, tales como gasolineras, redes de distribución de gas natural y gas LP entre otras. También deben considerarse una serie de elementos económicos y políticos por superar para modificar la estructura energética actual en el mundo. Uno de los argumentos es la percepción sobre la veracidad del agotamiento de las fuentes generadoras de energía fósil, y en particular, sobre la terminación de las reservas de petróleo y gas natural. En este sentido, algunos autores señalan que la era del petróleo barato, derivado de reservas accesibles está por terminarse, aunque por otra parte hay opiniones acerca de que existen por descubrir importantes reservas de hidrocarburos, pues aún se encuentra áreas en el mar profundo, que no han sido exploradas adecuadamente (Holtberg y Hirsch, 2003). Además en caso de encontrar hidrocarburos, se presenta el reto de extraerlos a costos bajos para lo cual es necesario el uso de constantes avances en materia tecnológica (Matthew, 2002).

¿Por qué no existe la transición hoy?

- a) El hidrógeno es poco viable actualmente como proveedor primario porque en los actuales experimentos, se consume más energía de la que se produce. Mayor *input* que *output*.
- b) El precio actual de este energético es caro, poco costeable y se requieren inversiones que hoy no serían redituables, sería imposible globalizar su producción.
- c) No existe en la tecnología actual, ni los materiales, ni el proceso adecuado para obtener el plasma energético.
- d) No se integrará a un nuevo energético hasta que no se agote verdaderamente el petróleo, pues de lo contrario representaría desarticular el negocio número uno del mundo.
- e) El proyecto de los países industrializados se basará en crear un mercado energético bien estructurado, que no podrá existir hasta que no tengan la capacidad de generar energéticos y dejar de importar petróleo.
- f) Los precios siguen a la alza y no bajarán, debido a que la demanda aumentará y la oferta entrará en crisis. El fin del petróleo barato ha llegado.
- g) La economía capitalista depende del consumo energético y de la producción.
- h) El cambio tecnológico-energético es un negocio, y a su vez parte de un proceso, la conversión petróleo-hidrógeno deberá garantizar la supremacía y un ritmo de crecimiento económico y consumo sin precedentes.
- i) Su producción, transporte, almacenamiento y distribución aún no están garantizados, al igual que su eficiencia energética.
- j) El hidrógeno es una fase de estudio hoy, con aplicaciones prácticas y factibles, pero no es una energía cuantitativa. La producción actual de hidrógeno es de aproximadamente 55 millones de toneladas americanas por año y se destina en su mayor parte a fines industriales en aplicaciones químicas y petroquímicas. Una economía mundial que utilice el hidrógeno como un portador energético fundamental requerirá un incremento enorme de ese volumen de producción, además de una compleja infraestructura nueva para el transporte y la provisión de hidrógeno a los usuarios.

¿Qué cambios se presentarían con un sistema energético basado en el hidrógeno?

- a) En un principio la energía será monopolizada por los grandes consorcios y los países industrializados que invirtieron en la investigación y transición.
- b) Los conflictos en zonas como Medio Oriente, Latinoamérica, África o Rusia decrecerían, puesto que no sería el recurso más buscado, y base del sistema capitalista mundial.
- c) El del Estado controlador, pasará a compartir responsabilidades con los grandes corporativos mundiales, debido al control energético que estas tendrán en un futuro.
- d) El papel geopolítico y de las relaciones internacionales cambiaría, debido a un contexto más estable del papel de las energías como proveedoras del mundo capitalista.
- e) El subdesarrollo caería en una mayor dependencia y por lo tanto una polarización mayor en las relaciones norte-sur.

- f) El patrón tecnológico se renovará y cambiará, al parecer hacia un sistema de vida más ecológico.
- g) Los precios por la energía se convertirán en referentes estables y no se caracterizarán por la incertidumbre y la especulación del capitalismo actual.

2.2.1 Propiedades físicas

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, forma moléculas de dos átomos de la forma H₂, es un gas incoloro, insípido e inodoro y no tóxico. Es muy poco soluble en agua ya que 1.8 volúmenes de hidrógeno se disuelven en 100 volúmenes de agua a una temperatura de 20°C. Es el elemento más abundante en la naturaleza y el más ligero que se conoce, siendo el aire 14 veces mas pesado que él. Algunos metales, como el paladio, llegan a absorberlo hasta en una cantidad igual a 928 veces su volumen (Figura 2.2) (Luna, 1981).

Figura 2.2 Propiedades físicas del H₂ (Luna, 1981)

Número atómico	1	1.00797	Peso atómico
Punto de ebullición °C	-252.7	1	Valencia
Punto de Fusión °C	-259.2	H	Símbolo
Densidad (g/ml)	0.071	1s ¹	Estructura atómica
		Hidrógeno	Nombre

Constituye aproximadamente el 80% de la masa de toda la materia del universo y se encuentra en el 90% de las moléculas. El sol, por ejemplo, es casi 100% hidrógeno puro y toda la energía que nos envía proviene sobretodo de la fusión de los átomos de hidrógeno. A altas temperaturas y presiones, el hidrógeno se convierte en plasma y a temperaturas cercanas a los -252.7 ° C es un liquido. Este es el caso de algunos planetas como Júpiter, la superficie del cual es esencialmente hidrógeno líquido.

Dewar logró convertirlo en un líquido incoloro, transparente, cuya densidad con respecto al agua es de 0.07. El hidrógeno líquido hierve a -252.7°C y al evaporarse rápidamente a baja presión se solidifica en forma de nieve, fundiéndose a -259.2°C (Luna, 1981).

2.2.2 Propiedades químicas

Es un gas combustible, arde en el oxígeno y en el aire formando agua, aunque con el oxígeno puro y en contacto con una llama es explosivo. Debido a su alta difusividad, se mezcla rápidamente con el aire, causa que no lo podamos quemar en condiciones externas. Por lo tanto, la combustión de hidrógeno se tiene que producir en condiciones cerradas y controladas. Comparado con otros combustibles, el hidrógeno tiene el nivel de ignición más elevado, quemándose con facilidad en contacto con oxígeno. Esto es positivo por la eficiencia en la combustión, pero también se convierte en el gas más peligroso actualmente, sino se tiene buen manejo y control del mismo. Tiene una baja radiación de infrarrojos

en caso de incendio por no contener carbono. El hidrógeno como combustible, además de tener un bajo peso específico se aplica en la industria espacial, uno de los inconvenientes que tiene es que se utiliza como fuente de energía secundaria, lo cual significa, que para producirlo es más costoso que una fuente de energía primaria (Wursterr, 1998).

En el aspecto ambiental, el hidrógeno tiene la característica de ser un elemento no tóxico y en su combustión, aún si se quema con exceso de aire, no produce bióxido de carbono. El hidrógeno se puede producir a partir de recursos energéticos renovables, así se pueden utilizar fuentes energéticas fluctuantes y no se almacena de otra manera como sería el caso de la energía hidráulica sobrante, energía eólica o solar, almacenándose directamente como hidrógeno. El hidrógeno, además, en combinación con oxígeno, se transforma en energía térmica ó eléctrica y en agua, por lo tanto el hidrógeno se integra en el ciclo hidráulico natural. Además proporciona la oportunidad de escoger la fuente primaria de energía y puede introducir servicios energéticos eficientes y limpios en lugares aislados y con poca población donde el suministro energético es más rentable con energías renovables que con las convencionales (Wursterr, 1998).

La llama del hidrógeno es muy caliente, e introducida en un tubo ancho y largo produce un sonido especial llamado armónica química. Junto con el carbono entra, en la composición de todos los compuestos llamados orgánicos. Con el nitrógeno (N_2) forma el amoníaco, que es el conocido método de síntesis de Haber, donde reacciona directamente el nitrógeno y el hidrógeno a $500^\circ C$ y presión elevada a 20 MPa, en presencia de un catalizador ordinario a base de hierro con pequeñas cantidades de molibdeno. También se combina con algunos metales formando hidruros, por ejemplo, CaH_2 , BiH_4 y con ciertos no metales forma hidrácidos. Por ejemplo: HCl, HF, H_2S . Las propiedades del hidrógeno, se asemejan a las de los metales alcalinos por la facilidad con que éste forma el ion H^+ , semejante a los iones Li^+ , Na^+ , por pérdida de un electrón. Cuando gana un electrón asemeja su estructura electrónica a la del He, quedando en forma de ion hidruro H^- (Luna, 1981).

2.2.3 Almacenamiento, transportación y distribución

El hidrógeno se puede almacenar en tres estados físicos: Gas, líquido y sólido.

2.2.3.1 Hidrógeno gaseoso

El hidrógeno en la fase gaseosa se almacena convencionalmente en tanques cilíndricos a una presión de 405 atm. Estos tanques se fabrican de un acero especial, llamado tipo 4130, basados en una técnica donde se obtienen tanques sin soldaduras, ya que estas en general tienen una alta tendencia a verse afectadas por el hidrógeno, irrompibles y con paredes muy gruesas. También se fabrican tanques para aplicaciones especiales a una presión de 495 atm, hechos con metales muy resistentes reforzados para soportar las altas presiones a las que es sometido el hidrógeno cercano a las 1000 atm. La capacidad de estos contenedores va de $3,000\ m^3$ a $10,000\ m^3$ (Kelley y Hagler, 1978).

El transporte del gas hidrógeno se efectúa por camiones, los cuales llevan una serie de tanques sobre una base de soporte o bien, por medio de pipas trailer de gas a una presión de 690 atm, estas pipas tienen una capacidad promedio de 12,000 m³. La estructura de los sistemas de distribución del hidrógeno es similar a la del gas natural con algunos cambios en ciertos parámetros como el diámetro, el nivel de presión y las distancias entre las estaciones de compresión a las propiedades físico químicas del hidrógeno gaseoso (Portier, 1988).

2.2.3.2 Hidrógeno líquido

Un gas es considerado criogénico si puede cambiar a un estado líquido al reducir su temperatura a un valor muy bajo y a una presión baja. Normalmente los fluidos criogénicos son gases a temperatura y presión ambiente. El hidrógeno líquido es la forma que presenta una densidad energética más alta en proporción al volumen, unas 800 veces más denso que en estado gaseoso. El proceso conocido como licuefacción se produce a -253°C a 15 atm. Es un sistema que requiere un importante gasto energético, por eso el hidrógeno líquido debe conservarse en los llamados criotanques. La obtención de temperaturas tan bajas se logra mediante recipientes de almacenamiento aislados a vacío llamados *dewar* o bien mediante tanques de doble capa que contienen otro fluido criogénico intermedio como puede ser el nitrógeno líquido. Los recipientes a presión de hidrógeno líquido, son tanques de acero inoxidable con aluminio que se construyen en una gran variedad de tamaños, desde frascos de laboratorio de un litro hasta *dewars* de 3 millones de litros en las aplicaciones aeroespaciales (McLanagan, 1992).

Para almacenamiento del hidrógeno líquido son necesarios sistemas de aislamiento que evitan la pérdida del líquido por evaporación. Algunos de estos sistemas son: Vacío con escudo de nitrógeno líquido, vacío con espumas de plásticos y vacíos de multicapas. Se puede transportar por medio de camiones, ferrocarril y vía marítima. El transporte por carretera se realiza en depósitos *dewar* de 48,000 y 52,000 litros montados en camiones. Hay camiones especiales que son capaces de transportar depósitos de 80,000 litros. Todos estos depósitos están equipados con aislamiento multicapa con pérdidas por ebullición del 0.25 % por día. Las cisternas de ferrocarril para el transporte de hidrógeno líquido son depósitos *dewar* horizontales de forma cilíndrica con una capacidad de 10,000 litros. Sin embargo algunas cisternas especiales alcanzan la capacidad de 120,000 litros. Las cisternas utilizadas en los buques de carga también son *dewar*. Estos depósitos tienen una capacidad de 1 millón de litros. El hidrógeno se transporta en forma líquida por una cuestión económica. Un camión cisterna transporta en hidrógeno líquido el equivalente de 15 a 30 camiones de hidrógeno gaseoso a presión. Posteriormente el hidrógeno se convierte a gas en la planta donde va a ser utilizado, la capacidad promedio de estos convertidores es de hasta 3000 m³/h (Pohl, 1995).

2.2.3.3 Hidrógeno sólido

El almacenamiento de hidrógeno en depósitos especiales, metálicos e intermetálicos llamados híbridos o hidruros, promete ser una alternativa efectiva al almacenamiento en gas y líquido, evitando los problemas de compresión de gas y

bajas temperaturas. Ofrece una ventaja cuando se encuentra en estado gaseoso, debido a su pequeña medida molecular y alta difusividad, el hidrógeno gaseoso puede penetrar la estructura de metales sólidos y ser almacenado y transportado combinado de este modo. Para muchos metales, tales como el titanio, la penetración es tan grande, que la concentración del hidrógeno por unidad de volumen es actualmente más grande que en el hidrógeno líquido. Los hidruros son formados por simple exposición, es decir, se combina el metal con el hidrógeno presurizado. La formación hidruro es exotérmica y puede ser reversible por la aplicación de calor de desecho en el proceso de combustión; por lo tanto, puede ser usada para liberar el hidrógeno (Bruderly, 1990).

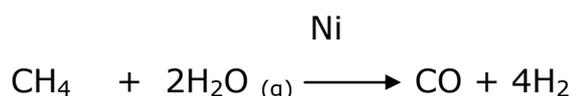
Si bien es cierto que el hidrógeno se puede almacenar en sus tres estados físicos, resulta que el método más conveniente y utilizado en nuestros días, es el hidrógeno gaseoso, debido a que no se presentan factores como; pérdida del energético durante el transporte, así como un costo elevado en el proceso de almacenamiento, transportación y distribución por el diseño de los métodos utilizados.

2.3 Tecnologías actuales para la producción de hidrógeno

En el presente, cerca del 80% del abasto energético proviene de los hidrocarburos, petróleo y gas natural. Además, los hidrocarburos son la fuente principal de producción de hidrógeno industrial. La mayor proporción del hidrógeno empleado industrialmente es producido del gas natural en un 75%, petróleo y carbón 20%, a través de la conversión de hidrocarburos utilizando calor y vapor de agua. Un pequeño porcentaje igual al 5% se produce por la electrólisis del agua (Davis, 1990). El mayor reto que se presenta en la actualidad, para la producción de este gas, es evitar el uso de hidrocarburos que provienen del petróleo, como lo hacen las tecnologías industriales. Existen distintos métodos para la obtención de hidrógeno a partir de los hidrocarburos, de los cuales se destacan los siguientes.

2.3.1 Hidrógeno por reformación catalítica

El proceso de reformación catalítica se basa en la reacción del metano (gas natural) con vapor de agua a temperaturas muy altas sobre un catalizador de níquel para formar hidrógeno y monóxido de carbono, como se muestra en la siguiente reacción:

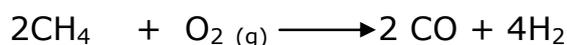


Posteriormente la mezcla de gases pasa por una serie de reactores en los cuales se realiza la transformación de CO en CO₂ y un proceso de purificación al final del cual se alcanza una pureza del 99.9% de H₂ (Moore, 1983). Para producir aproximadamente un metro cúbico de hidrógeno a temperatura ambiente entre 15.5°C y 25°C y 1 atm de presión, es necesario 0.43 m³ de gas natural a las mismas condiciones. Se emite al ambiente en el proceso de reformado unos 815 g

de CO₂, 5.4 g de CH₄ y algunos miligramos de H₂O. La eficiencia del proceso de reformación catalítica, definida como el cociente del valor calorífico del hidrógeno producido con relación a la entrada de energía como materia prima, se encuentra entre 65% y 75% (Steinberg y Cheng, 1988). Hoy en día, gran parte del hidrógeno que se distribuye comercialmente se produce mediante el reformado de gas natural, este método, muy optimizado a lo largo de los últimos años, permite producir hidrógeno a un costo aproximado de 180 pesos por metro cúbico, valor promedio debido a que varía en función del costo del gas natural y del proceso de reformación catalítica (Praxair, 2005).

2.3.2 Hidrógeno por oxidación parcial de hidrocarburos

Los residuos del proceso de la petroquímica son utilizados para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono. En el proceso se utiliza un contenedor en donde se depositan los hidrocarburos que son sometidos a una oxidación previa con oxígeno puro y de esta manera se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno que a su vez reaccionan con vapor de agua para convertirse en CO₂ e H₂, seguido de un proceso de purificación como en la reformación catalítica. La eficiencia de la oxidación parcial es generalmente un 50% más baja que la reformación catalítica y el costo de producción es aproximado a 200 pesos por metro cúbico de H₂, dependiendo de la disponibilidad de los residuos de la petroquímica (Moore, 1983).



2.3.3 Hidrógeno por gasificación del carbón

La gasificación de carbón es un proceso termoquímico a alta temperatura en el cual un combustible sólido (carbón) reacciona con una limitada cantidad de oxígeno y vapor de agua (agentes gasificantes), para convertirse en combustible gaseoso, como el hidrógeno. En este proceso la mayor parte de la energía química del combustible sólido se le transfiere al combustible gaseoso y por eso es necesario quemar parte del combustible sólido. Los gases producidos en la etapa de gasificación se conducen a un proceso de purificación donde se disminuyen los contenidos de azufre, partículas de cenizas y contaminantes, obteniendo así hidrógeno con una pureza del 97%. La eficiencia de este proceso es del 70%. El costo de producción se incrementa en un tercio con relación al costo de la oxidación parcial de hidrocarburos, esto es 266 pesos por metro cúbico de gas H₂ (Steinberg y Cheng, 1988).

2.3.4 Hidrógeno por electrólisis del agua

La electrólisis puede descomponer las moléculas de agua en sus elementos constituyentes por medio de energía eléctrica, es decir:



Al electrolizar el agua con soluciones de sal aumenta la producción de hidrógeno. La adición de una pequeña cantidad de sal como sulfato de sodio (Na_2SO_4) acelera el proceso electrolítico. La sal es un electrolito y proporciona iones que pueden fluir como una corriente. La electrólisis es una reacción de oxidación-reducción (redox). La oxidación involucra la pérdida de electrones y la reducción es la ganancia de electrones. Las reacciones redox tienen lugar en dos electrodos: El ánodo y el cátodo. La oxidación ocurre en el ánodo donde se produce el gas oxígeno y la reducción en el cátodo, donde se produce el gas hidrógeno. Una fuente de voltaje proporciona la diferencia de potencial necesario para iniciar y mantener la reacción redox. Se calcula que se necesitan 94 KWh para generar unos 300 m^3 de hidrógeno, que posteriormente se almacenan en forma gaseosa en contenedores fijos. La eficiencia de este proceso es del 65% al 70%. El costo aumenta un 25% con relación a la reformación catalítica (Baykara y Bilgen, 1990).

2.3.5 Análisis de costos y eficiencias

En la Tabla 2.1 se resume la eficiencia y el costo de producción del H_2 de los métodos anteriormente mencionados.

Tabla 2.1 Resumen de la eficiencia y el costo de los métodos convencionales de la producción de hidrógeno

Método de producción de H_2	Eficiencia	Costo por m^3	
Reformación catalítica	65 - 75 %	\$ 267.50	Steinberg y Cheng, 1990
Oxidación parcial	32.5 - 35 %	\$ 294.20	Moore, 1983
Gasificación del carbón	70 %	\$ 338.33	Steinberg y Cheng, 1990
Electrólisis	65- 70 %	\$ 375.50	Baykara y Bilgen, 1990

2.4 Tecnologías para la producción de hidrógeno con energías renovables

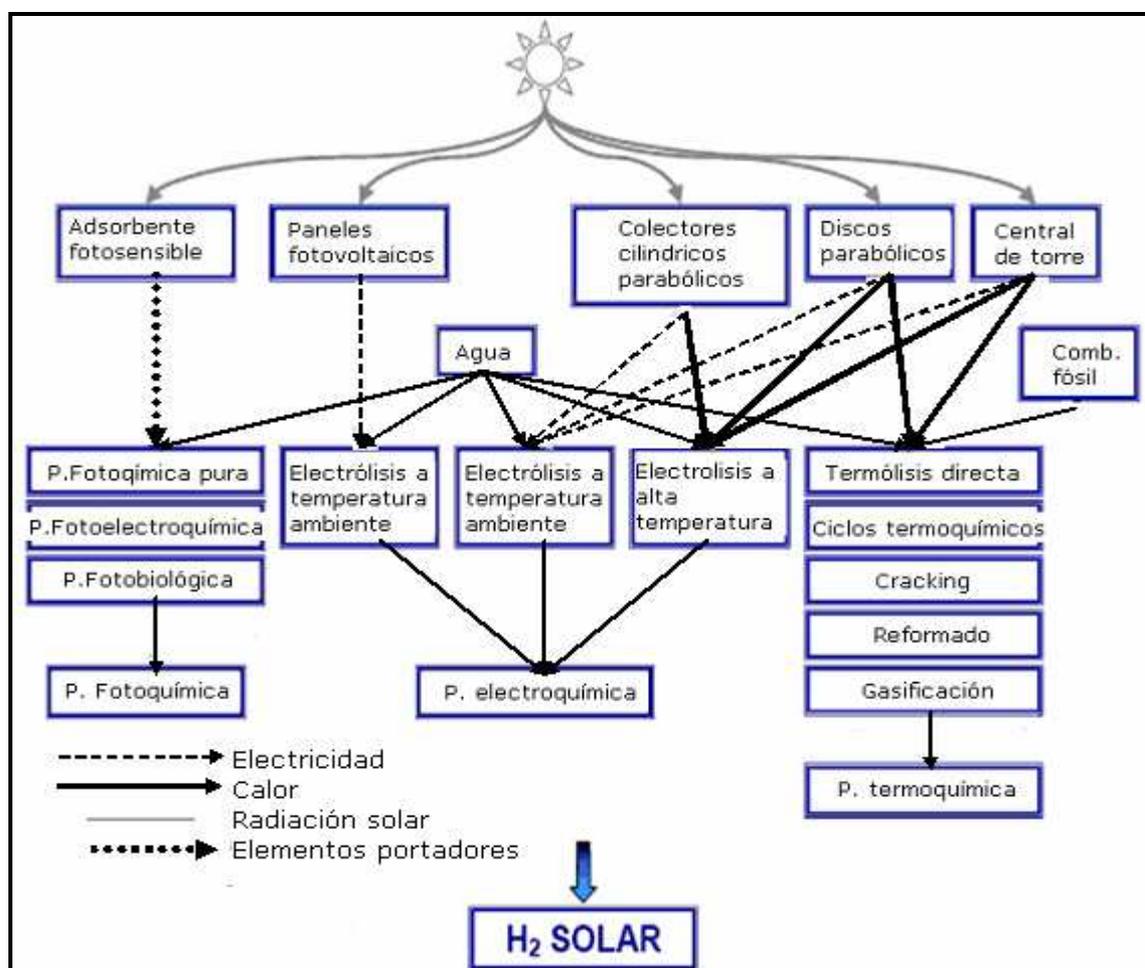
En la actualidad existen nuevas tecnologías que impulsan la producción de hidrógeno de manera sustentable, es decir que son amigables con el ambiente y utiliza energías renovables para este fin. A continuación se mencionan dos grandes procesos para la producción de hidrógeno, que sin duda alguna harán grandes contribuciones para el abastecimiento del hidrógeno en el futuro.

2.4.1 Binomio solar – hidrógeno

De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, el vector energético hidrógeno, producido a partir de energías renovables, está adquiriendo cada vez

más protagonismo. Y dentro de este campo, el hidrógeno producido con energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Con ello se consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar, su carácter intermitente, ya que, aunque existen métodos de almacenamiento de dicha energía, todos ellos presentan muy bajo rendimiento (Perkins y Meimer, 2004). Como se observa en la Figura 2.3, los métodos para producir hidrógeno con energía solar se agrupan en tres grandes conjuntos: Procesos fotoquímicos, electroquímicos y termoquímicos, aunque también existen combinaciones de los anteriores como fotoelectrólisis, electrólisis a alta temperatura del vapor, etc. Por las posibilidades de desarrollo, el estudio se centrará en los métodos que hacen uso de energía solar concentrada. A continuación se muestran los métodos.

Figura 2.3 Métodos de producción de hidrógeno solar (Perkins y Meimer, 2004)



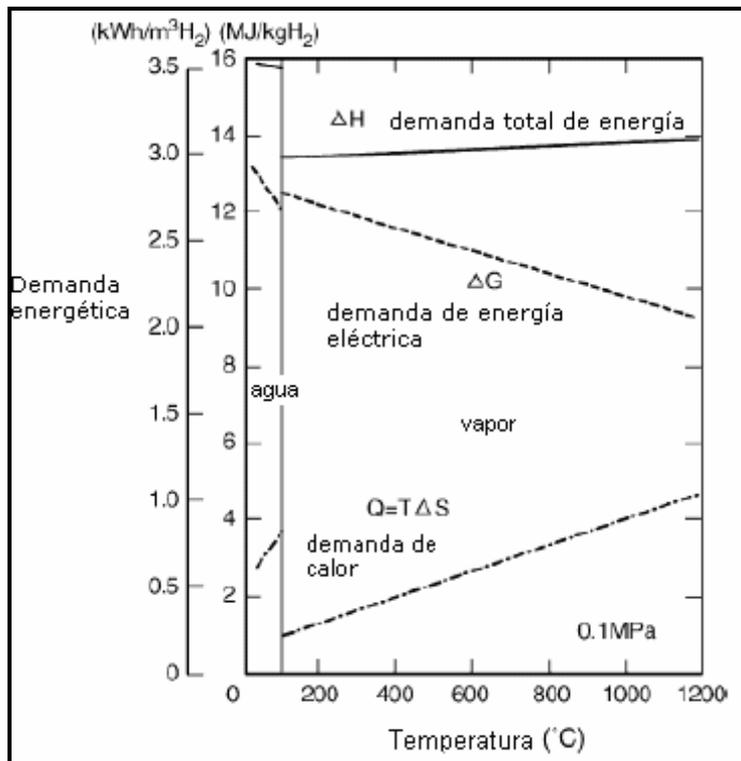
1) La electrólisis a alta temperatura del vapor de agua, suministrando el calor y la electricidad a partir de colectores cilíndrico-parabólicos, discos parabólicos e instalaciones de torre central. Este método, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, como se verá más adelante.

2) Los métodos termoquímicos, entre los que se incluyen: Termólisis directa del agua, ciclos termoquímicos, generalmente de dos pasos, basados en la reducción de óxidos metálicos. Estos procesos utilizan la radiación solar concentrada como fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. El rendimiento global o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro adecuado para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia. Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costes en los que se incurra para el sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química.

2.4.1.1 Producción de hidrógeno por electrólisis con vapor de agua a alta temperatura

La electrólisis del agua es una tecnología conocida, en la que se lleva investigando muchos años. De forma teórica se puede afirmar que la electrólisis del agua se produce cuando se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un electrolito. El proceso de electrólisis puede ocurrir tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, en cuyo caso, en lugar de agua, lo que se tiene es vapor. Tal como se dijo en la introducción, este segundo método presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, lo cual se explica de forma gráfica en la Figura 2.4, que muestra la dependencia del proceso de electrólisis con la temperatura (Hino y col., 2004).

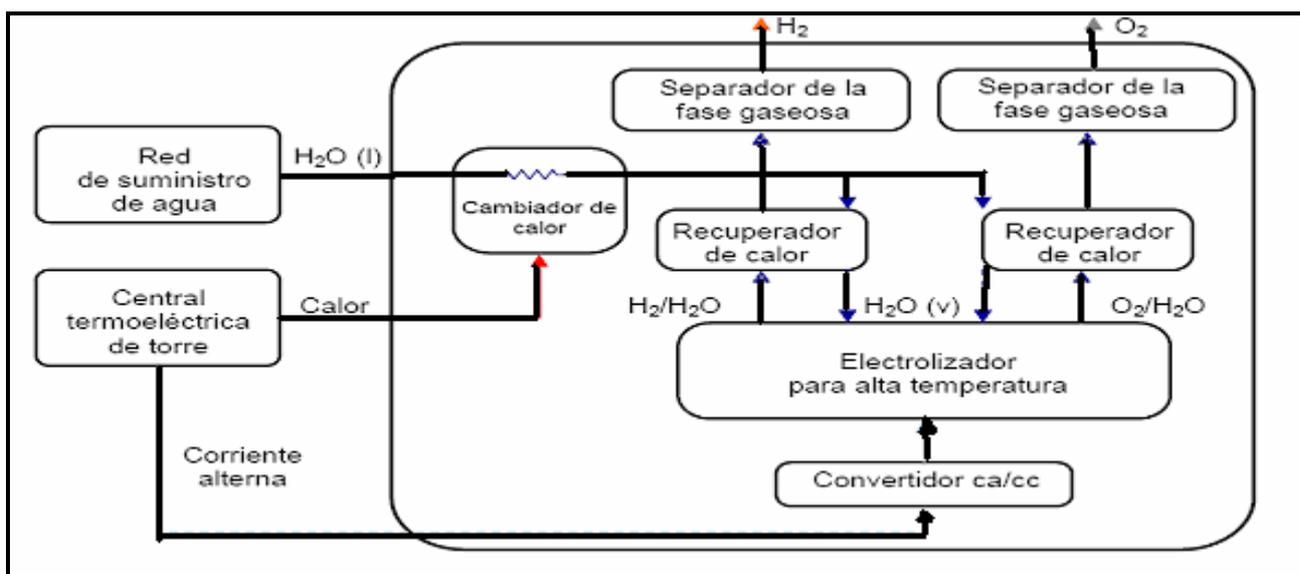
Figura 2.4 Demanda de energía para la electrólisis del agua y del vapor (Hino y col., 2004)



La energía total que se requiere (ΔH) para la disociación, bien sea de agua o de vapor, es la suma de la energía libre de Gibbs (ΔG) y de una cierta cantidad de energía calorífica ($T \cdot \Delta S$). La demanda de energía eléctrica, ΔG , disminuye conforme aumenta la temperatura. Es por ello que la electrólisis del vapor puede producir hidrógeno con una potencia eléctrica menor que la que se requiere para el caso del agua a temperaturas inferiores.

En la Figura 2.5 muestra de forma esquemática, el acoplamiento entre una central termo solar de torre y una planta de electrólisis a alta temperatura del vapor. Esta configuración se ve favorecida, frente a la electrólisis a temperatura ambiente, por un menor coste energético global, lo cual tiene una explicación sencilla; la energía que se suministra en forma de calor no está sometida al límite impuesto por el rendimiento del ciclo ideal de Carnot en la conversión de energía térmica a electricidad. Esta ventaja también va a ser aprovechada por los métodos termoquímicos de producción de hidrógeno, como se verá a continuación (Hino y col., 2004).

Figura 2.5 Planta de producción de hidrógeno solar por electrólisis con vapor a alta temperatura (Hino y col., 2004)



2.4.1.2 Producción termoquímica de hidrógeno a partir de energía solar

Ya se ha mencionado que la producción termoquímica de hidrógeno utiliza una fuente calorífica de alta temperatura para llevar a cabo una reacción endotérmica. Aunque el estudio se va a centrar en el ámbito solar, es interesante recordar que la investigación inicial en este campo estuvo muy ligada al desarrollo de la energía nuclear. Los ciclos termoquímicos no son exclusivamente nucleares, ni exclusivamente solares ya que, en general, se pueden acoplar a ambas fuentes de energía. Puede afirmarse, no obstante, que los que se utilizan con reactores nucleares presentan la característica de emplear temperaturas moderadas, no superiores a 1000K, que garantizan un funcionamiento seguro del reactor. En el

caso solar, la limitación de temperatura no es tan restrictiva, aunque siempre existen problemas constructivos y de materiales. Para conseguir elevadas temperaturas se utilizan preferentemente centrales de torre y discos parabólicos, dispositivos que se incluyen dentro de la categoría de colectores concentradores de enfoque. Estos colectores de concentración se diferencian de los fijos o semi-fijos en que poseen un mecanismo de seguimiento del sol; de esta forma, el concentrador siempre está orientado hacia el disco solar y la radiación directa incide perpendicularmente sobre el mismo (Steinfeld, 2004).

Los reactores termoquímicos para producir hidrógeno utilizan normalmente receptores tipo cavidad, en los que la radiación solar concentrada entra por una pequeña apertura y sufre reflexiones múltiples antes de ser absorbida. Cuanto mayor es la razón de concentración, mayor es la temperatura que se alcanza en el receptor, pero también es mayor el coste de la instalación solar. La búsqueda de un nivel óptimo ha generado estudios de las temperaturas necesarias para cada aplicación tal como se aprecia en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno a distintas temperaturas (Hino y col., 2004)

Clase I		T < 1000 K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclo termoquímico de temperaturas moderadas	Ciclo de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico $H_2SO_4 (g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + 1/2 O_2(g)$	T=1000
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de hierro $3FeBr_2(s) + 4H_2O (g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 6HBr(g) + H_2$	T=900
Clase II		1000K < T < 2500 K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Ciclo termoquímico de temperaturas elevadas	Reducción de óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \longrightarrow XM + +Y/2 O_2$	T=2500
Descarbonización de combustibles fósiles	Cracking	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \longrightarrow XC + YH_2$	T=1000
	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y + XH_2O (g) \longrightarrow (Y/2 + X)H_2 + XCO$	T=1100
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados $C_xH_y + XH_2O (g) \longrightarrow (Y/2 + X)H_2 + XCO$	T=1100
Clase III		T > 2500 K	
Proceso		Reacción endotérmica	T(K)
Termólisis directa del agua		Disociación del óxido metálico $H_2O \longrightarrow H_2 + +1/2 O_2$	T > 2500

En este caso, los cinco procesos termoquímicos para obtener hidrógeno a partir de energía solar son los siguientes: Termólisis directa, ciclos termoquímicos, cracking, reformado y gasificación. Independientemente de que luego se comenten las principales características termoquímicas de cada uno de ellos, interesa destacar que todos ellos presentan una reacción endotérmica con un umbral de temperatura.

2.4.1.3 Hidrógeno a partir de agua por termólisis solar

La termólisis del agua es una reacción de disociación que ocurre en un único paso. Aunque esta reacción es aparentemente muy sencilla, presenta dos graves inconvenientes que dificultan su desarrollo. Por un lado, las elevadas temperaturas que se necesitan para conseguir un grado de disociación razonable deben ser superiores a 2500K, dan lugar a problemas de materiales y a un aumento de las pérdidas por re-radiación, disminuyendo la eficiencia de absorción. Por otro, la necesidad de una técnica efectiva de separación del hidrógeno y el oxígeno, para evitar una mezcla explosiva. Estos dos inconvenientes son la causa de que no exista de momento ninguna planta piloto en la que se realice la descomposición directa del agua (Steinfeld, 2004).



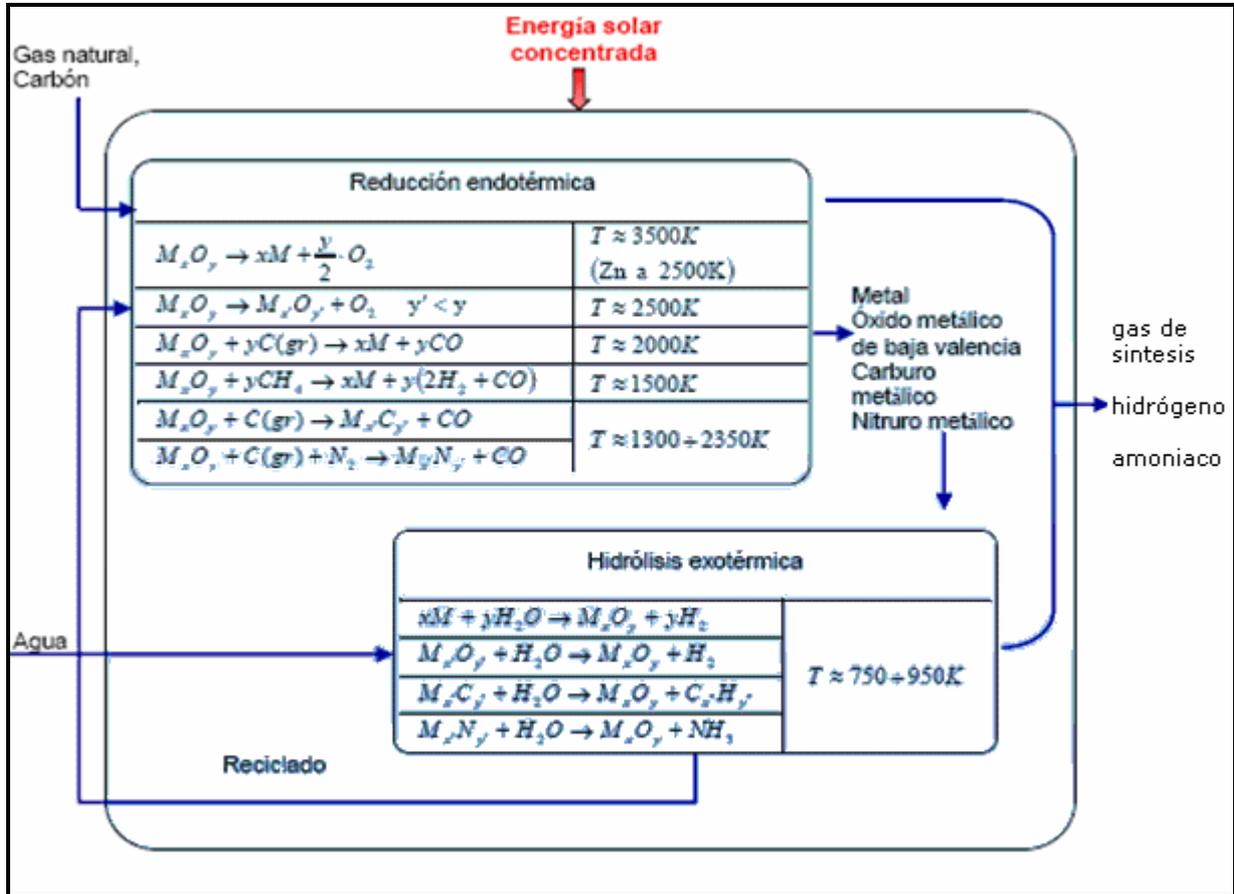
2.4.1.4 Hidrógeno a partir de agua mediante ciclos termoquímicos solares

Los altos flujos de radiación que se consiguen con los sistemas ópticos para concentración solar dan lugar a temperaturas estacionarias por encima de los 3000K. Esto permite que la conversión de la energía solar a energía térmica se realice a temperaturas del orden de los 2000 K y superiores, que son las que se emplean en los ciclos termoquímicos de dos pasos que se basan en la reducción de un óxido metálico. El primer paso endotérmico, es la reducción mediante energía solar, del óxido metálico (MxO_y). Como se observa, esta reducción puede ser al metal o a un óxido metálico de menor valencia. También se puede realizar una carboreducción del óxido metálico, utilizando como agente reductor carbón o gas natural. El segundo paso, que no requiere de energía solar, es la hidrólisis exotérmica del agua, acompañada de la oxidación del metal, para formar el hidrógeno y el correspondiente óxido metálico. Ya se ha comprobado experimentalmente que la reacción de separación de la molécula de agua ocurre de forma exotérmica y con una tasa de realización razonable cuando se burbujea vapor a través del metal fundido, a temperaturas del orden de 700K (Glatzmaier y col., 1998).

La reacción neta es: $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; pero, puesto que el hidrógeno y el oxígeno se forman en pasos diferentes, no es necesaria una separación de los mismos a altas temperaturas. En la Figura 2.6 el par redox que se perfila actualmente como más apropiado para el ciclo termoquímico de dos pasos es el del óxido de zinc y zinc:



Figura 2.6 Ciclos termoquímicos de dos pasos para la producción de hidrógeno (Glatzmaier y col., 1998)



2.4.1.5 Hidrógeno a partir de la descarbonización de combustibles fósiles

Se pueden considerar básicamente tres métodos para la obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles: Cracking, reformado y gasificación. El primero hace referencia a la descomposición térmica del gas natural, petróleo y otros hidrocarburos, siendo su reacción global la que se observa en la Figura 2.7. En la misma figura aparece también la reacción química representativa de la gasificación y el reformado, ambos en este caso con vapor. El reformado se practica sobre gas natural, petróleo y otros hidrocarburos ligeros, mientras que la gasificación es típica del carbón e hidrocarburos pesados.

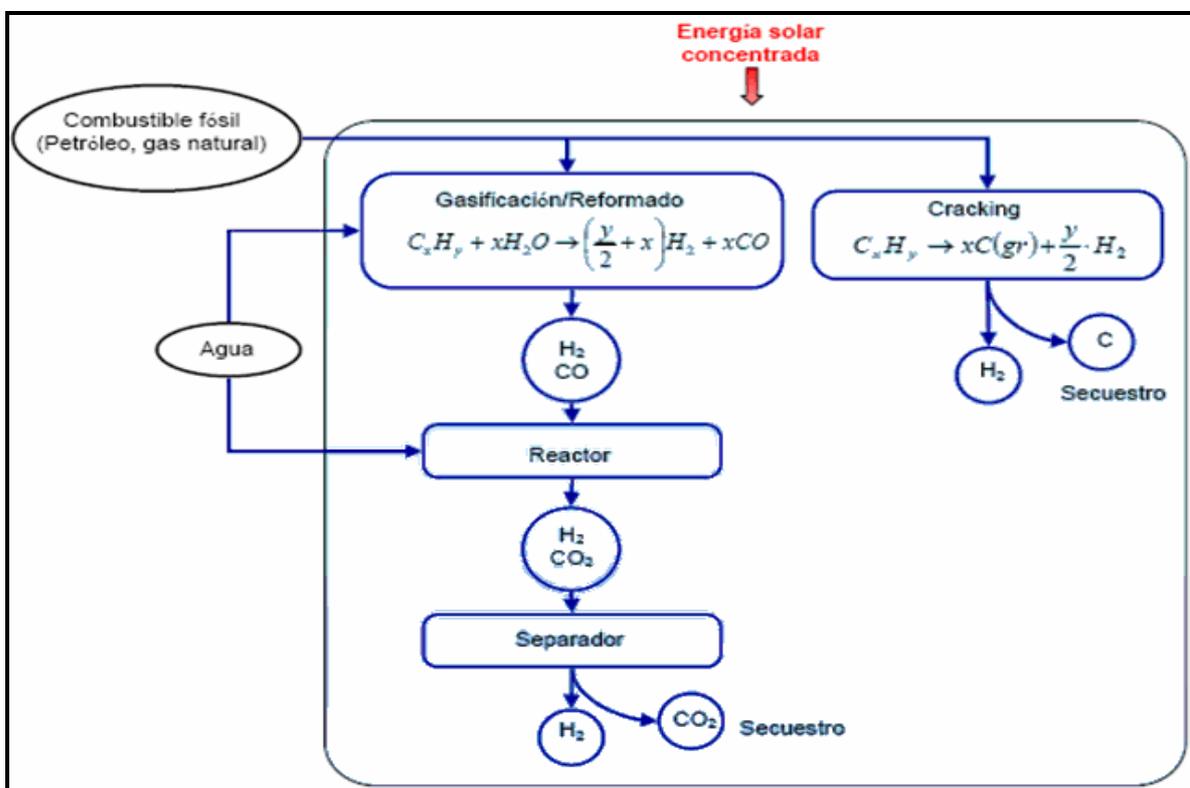
Muchos de estos procesos se realizan a escala industrial, suministrando el calor de proceso quemando una parte significativa del combustible fósil de partida. Si la combustión es interna, existe una contaminación de los productos gaseosos, mientras que, si es externa, se produce una pérdida de rendimiento debido a las irreversibilidades asociadas a la transferencia indirecta de calor. La utilización de la

energía solar como fuente de calor del proceso ofrece ciertas ventajas, entre otras, evitar la descarga de sustancias contaminantes a la atmósfera.

En la práctica, los rendimientos son altos y sensiblemente inferiores, ya que hay que tener en cuenta las pérdidas y son principalmente de dos tipos:

- 1) Pérdidas por re-radiación, en el reactor termoquímico.
- 2) Pérdidas en el proceso de enfriamiento, generalmente brusco, de los productos obtenidos al reacción endotérmica y que van a ser utilizados como reactivos en el paso exotérmico.

Figura 2.7 Producción termoquímica de hidrógeno a partir de combustibles fósiles (Glatzmaier y col., 1998)



Como conclusión importante, se ha podido observar la importancia de modelar de forma adecuada la transferencia de calor en el subsistema solar, estableciendo un análisis de sensibilidad de las prestaciones del mismo (Schucan, 2004).

2.4.2 Gasificación de la biomasa

La gasificación de la biomasa es una tecnología de más de cien años de antigüedad. Hoy es vista como una alternativa a los combustibles convencionales. Gasificación es un proceso térmico en el cual, combustibles sólidos tales como madera, residuos agrícolas y otros tipos de biomasa seca son convertidos en un gas combustible con el objeto de producir el llamado "gas de síntesis" o también

llamado "gas producido" que puede ser quemado en motores de combustión interna, turbinas o en equipos de producción de calor y potencia.

Un sistema de gasificación para producción de calor y potencia básicamente consiste en un gasificador, un limpiador de gas y un convertidor de energía que generalmente es un motor o una turbina. En este proceso, la mayor dificultad estriba en el filtrado del "gas de síntesis", pues se requiere de equipos con capacidad para operar con gases a elevadas temperaturas, con partículas en suspensión de diferentes tipos y algunas veces altos flujos de masa (Turare, 2004). Cuando la producción de petróleo comenzó a estar disponible, el gas combustible producto de la gasificación de biomasa cayó, pero después, la crisis energética de los años 70, disparó el interés en este tipo de alternativa energética.

En el presente existe una creciente preocupación en el medio ambiente, que ha hecho generar una serie de cuestionamientos sobre continuar usando combustibles fósiles y por ello la necesidad de producir energía sostenible, ha incrementado la investigación en este campo y especialmente en el campo de la gasificación. El gas generado después de un proceso de gasificación contiene una mezcla de gases combustibles y no combustibles, agua, polvo y compuestos de sulfuro como H_2S y compuestos de nitrógeno como NH_3 , HCN que son indeseables por generar condensados corrosivos y contaminantes en los gases de escape como los NO_x que son grandes contribuyentes al fenómeno de la lluvia ácida. Una característica general de los gases combustibles producto de la gasificación de biomasa es el valor de su poder calorífico bajo que oscila entre 4.5 y 5 MJ/m^3 . Este valor es muy inferior al poder calorífico de los hidrocarburos de uso común en la industria y en el transporte. En la Tabla 2.3 se ilustran algunos tipos importantes de biomasa con sus composiciones y sus poderes caloríficos (Turns, 2000).

Tabla 2.3 Composición y poder calorífico del gas obtenido después de la gasificación de algunos tipos de biomasa (Schucan, 2004)

Parámetro		Carbón Brasil	Carbón Colombia	Residuos de árbol de eucalipto	Residuos forestales	Gas natural
CO	vol %	9.6	7.68	15.3	11.8	0
CO₂	vol %	11.7	12.1	14	14.8	0.89
H₂	vol %	9.35	9.01	11.3	10.3	0
CH₄	vol %	0.74	1.01	4.3	4.6	81.29
C₂H₇	vol %	0	0	0.2	0.8	2.87
H₂O	vol %	16.2	18.3	11.5	13.4	0
NH₃	(ppmv)	1,360	1,520	610	2,330	0
HCN	(ppmv)	25	55	10	NA	0
H₂S	(ppmv)	430	650	30	NA	0
N₂ + Ar	(ppmv)	52.3	51.7	43.3	43.9	14.35
Poder calorífico	MJ/m³	2.7	2.5	5.2	5.1	35.1

El gas combustible producido en un proceso de gasificación de biomasa posee un poder calorífico que fluctúa entre 2.7 y 5.1 MJ/m³. Esto hace que dicho combustible entre en la clasificación de combustibles de bajo poder calorífico y por tanto, se requiere de la adaptación de los sistemas de combustión para albergar mayores flujos de masa. Gasificación de biomasa se perfila como una fuente de energía muy importante a futuro. El gas combustible de bajo poder calorífico, producto de la gasificación de biomasa tiene como ventajas la disponibilidad de la materia prima en casi todos los rincones de la tierra. La producción neutra de CO₂ es versátil, pues es posible utilizarlo en calderas, quemadores, motores de combustión interna y turbinas de gas.

2.5 Ventajas y desventajas del uso del hidrógeno

De acuerdo a lo anterior, la revisión de los métodos de obtención del hidrógeno se resume en ventajas y desventajas para esta obtención y su uso. A continuación se listan las ventajas del uso del hidrógeno (Schucan, 2004).

2.5.1 Ventajas

A continuación se enlistan algunas de las ventajas que tiene el hidrógeno como energético alternativo:

- Es la fuente de combustible más abundante en el planeta.
- Existe poca o nula contaminación del aire. La combustión de H₂ produce H₂O y calor.
- Los convertidores de energía existentes pueden cambiar con facilidad de la utilización de hidrocarburos a la de hidrógeno, frecuentemente con aumento en la eficiencia.
- El hidrógeno tiene una cantidad de energía más grande por unidad de masa que cualquier combustible químico. Un kilogramo de hidrógeno genera la misma energía que 2.1 Kg de gas natural o 2.8 Kg de gasolina. Si lo comparamos con el gas natural, entonces el hidrógeno aporta entre 33.33 kWh/Kg y 39.41 kWh /Kg, mientras que el gas natural menos de la mitad, es decir, entre 13.90 kWh/Kg y 15.42 kWh/Kg (Tabla 2.4).

Tabla 2.4 Comparación energética del hidrógeno con otros combustibles (Schucan, 2004)

	Hidrógeno	Gas natural	Gasolina
1 Kg	39.41KWh	-----	-----
2.1 Kg	-----	39.41kWh	-----
2.8 Kg	-----	-----	39.41KWh

- El gas hidrógeno es más barato de transportar por unidad de energía por línea que la electricidad, debido a que tiene una densidad menor que el gas natural y se puede bombear tres veces más flujo que si fuese gas natural.
- El hidrógeno puede ser almacenado en sus tres estados físicos (gaseoso, líquido y sólido), facilitando su uso en distintas aplicaciones (Veziroglu, 2001).

2.5.2 Desventajas

A continuación se presenta en forma de listado las desventajas del uso del hidrógeno (Fanchi, 2000):

- La producción de hidrógeno por métodos convencionales, mantiene un costo más elevado que el petróleo y el carbón.
- El hidrógeno tiene una baja densidad energética con base a su volumen, esto es, entre 2.9 KWh/m³ y 3.51 KWh/m³, mientras que el gas natural aporta entre 9.97 KWh/m³ y 11.06 KWh/m³.
- El modo más fácil de producir hidrógeno por electrólisis es insuficiente.
- El hidrógeno requiere de técnicas especiales de manejo.
- Falta por resolver algunos problemas en materia de estructura asociados con el uso del hidrógeno: Corrosión, oxidación y erosión.

2.6 Comparación energética con otros combustibles

En la Tabla 2.5 podemos comparar las propiedades energéticas del hidrógeno con otros combustibles como la gasolina.

Tabla 2.5 Comparación de las propiedades energéticas entre el hidrógeno y los combustibles convencionales (Schucan, 2004)

Propiedad	Unidades	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Límite de flamabilidad en aire	%	7- 7.5	5.3-15	2.1-10.4	1.4-7.6
Temperatura de combustión	°C	2318	2148	2385	2470
Mínima energía de encendido	MJ	0.02	0.29	0.30	0.24
Intervalo de detonación	%	18 -59	6.3-13.5	3.4-3.5	1.1-3.3
Difusividad	cm ² /s	0.61	0.16	0.1	0.05
Velocidad de combustión en aire	cm/s	346	37-45	43-52	37-43
Valor calorífico bajo	KWh/l KWh/kg	0.003 33.48	8.9 13.1	0.026 13.6	8.8 12.1
Densidad	g/l	0.0899	0.718	1.88	4.4

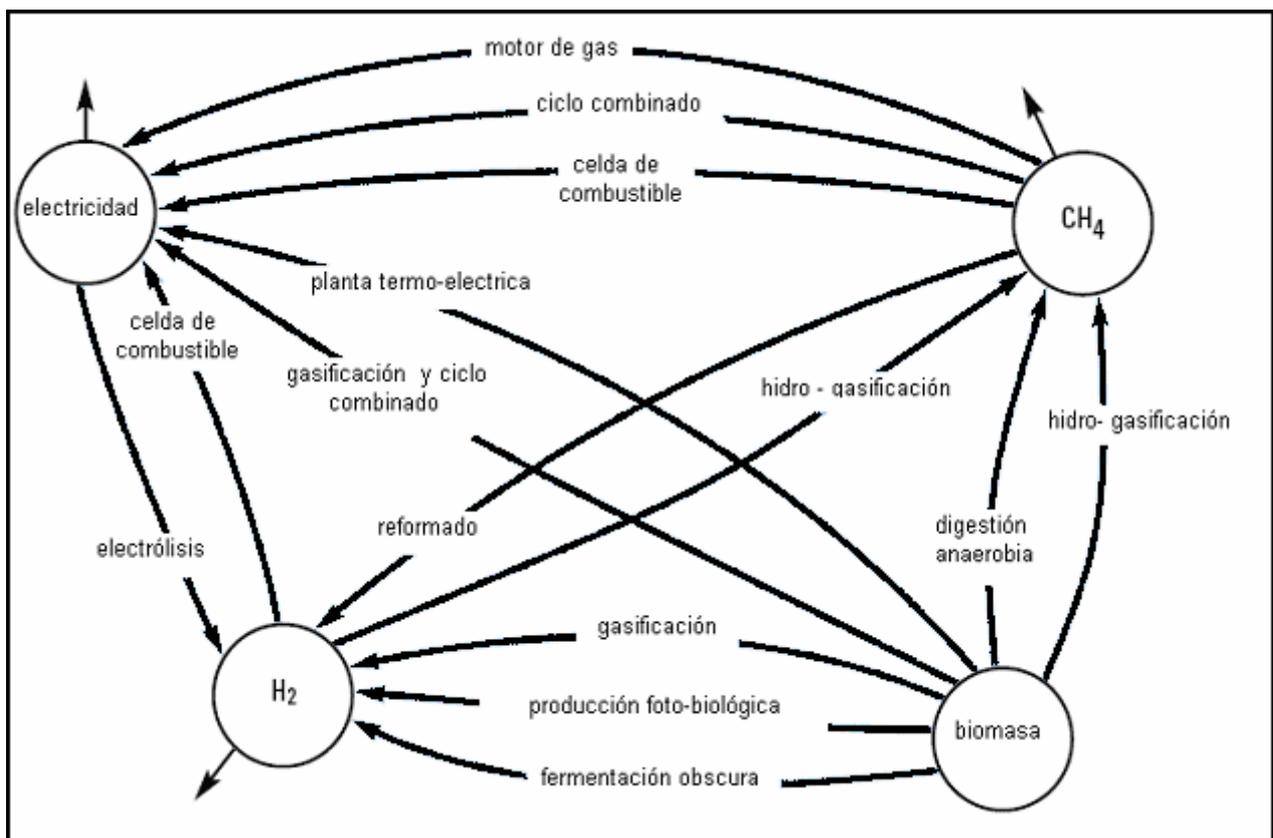
CAPÍTULO 3 Producción biológica de hidrógeno

3.1 Producción biológica de hidrógeno

Los desperdicios de frutas y vegetales (DFV) son producidos en grandes cantidades en mercados, casas, restaurantes, etc. Por ejemplo en el mercado de Mercabarna (España), el total de desperdicios generados de DFV es de 22,500 ton/año, en La República de Túnez el monto total de desperdicios es de 2,160 ton/año, en India los DFV, se generan cerca de 5.6 millones ton/año.

Una alternativa prometedora, en lugar de incinerar y utilizar como composta este desperdicio, es digerir su contenido de materia orgánica utilizando un reactor anaerobio, el cual nos proporcionará muchas ventajas como la producción de hidrógeno, el cual puede ser utilizado para producir electricidad (Figura 3.1).

Figura 3.1 Diagrama que muestra todas las posibilidades de transformación de biomasa a energía eléctrica (Reith y col., 2003)



Basados en los sistemas biológicos, distintos grupos de microorganismos participan en la generación de hidrógeno, tales como algas verdes, cianobacterias, bacterias fotosintéticas y bacterias fermentativas, como podemos apreciar en la Tabla 3.1.

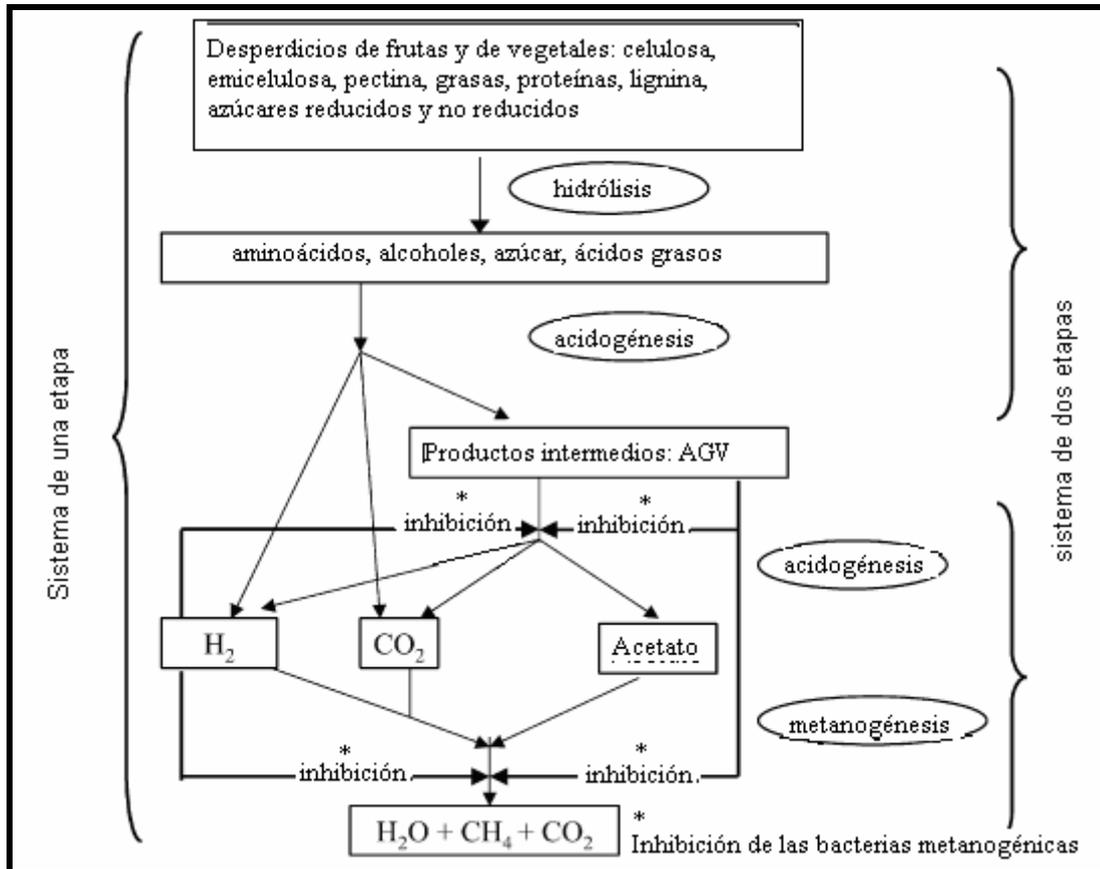
Tabla 3.1 Microorganismos utilizados en la producción de hidrógeno (Reith y col., 2003)

Clasificación	Nombre de los microorganismos
Algas verdes	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>
	<i>Chlamydomonas moewusii</i>
	<i>Scenedesmus obliquus</i>
	<i>Chlorella fusca</i>
Cianobacterias	<i>Anabaea azollae</i>
	<i>Anabaea variabilis</i>
	<i>Anabaea cylindrica</i>
	<i>Nostoc muscorum</i>
	<i>Nostoc espongiaeforme</i>
Bacterias fotosintéticas	<i>Westiellopsis profilica</i>
	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>
	<i>Rhodobacter capsulatus</i>
	<i>Rhodobacter solidophilus</i>
	<i>Rodopseudomonas sphaeroides</i>
	<i>Rodopseudomonas palustris</i>
	<i>Rodopseudomonas capsulata</i>
	<i>Rodospirillum rubrum</i>
	<i>Chromatium sp Miami PSB 1071</i>
	<i>Chlorobium limicola</i>
	<i>Chloroflexu aurantiacus</i>
	<i>Thiocapsa roseopersicina</i>
<i>Halobacterium halubium</i>	
Bacterias fermentativas	<i>Enterobacter aerogenes</i>
	<i>Enterobacter cloacae</i>
	<i>Clostridium butycurum</i>
	<i>Clostridium pasterianum</i>
	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>
	<i>Magashaera elsdentii</i>
	<i>Citrobacter intermedius</i>
<i>Escherichia Choli</i>	

El esquema de reacciones para la degradación anaerobia de desperdicios de frutas y verduras para obtener hidrógeno es el que se muestra en la Figura 3.2. El objetivo de este esquema es trabajar con bacterias del tipo fermentativas en un reactor anaerobio, para la producción de hidrógeno, por lo que a continuación se explica brevemente las características principales de este proceso.

Primero se lleva a cabo la hidrólisis de los desechos de frutas y verduras, que son los proveedores de la molécula de lignina, pectina celulosa, hemicelulosa, azúcares, etc. Durante este paso se producen alcoholes, aminoácidos, azúcares y largas cadenas de ácidos grasos.

Figura 3.2 Esquema de reacciones para la obtención biológica de hidrógeno (Reith y col., 2003)



El siguiente paso es la acidogénesis, que es el paso principal para la producción de hidrógeno en donde las bacterias productoras de hidrógeno compiten con las bacterias productoras de metano, y es aquí en donde se presenta la mayor problemática de este método. Existen distintas formas de inhibir la actividad de la bacteria metanogénica, pero tienen que manejarse las variables de presión, temperatura, pH y tipo de sustrato que alimenta a las bacterias productoras de hidrógeno.

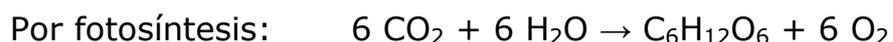
La aplicación exitosa de la tecnología anaerobia depende mucho del empleo correcto y uso de bioreactores de altas velocidades de digestión. En años recientes, un gran número de diseño novedoso de reactores, se han adaptado y desarrollado permitiendo una alta velocidad de reacción por unidad de volumen de reactor. Diferentes procesos anaerobios, como reactores tipo batch, sistemas continuos de una etapa y dos etapas, como el reactor de flujo continuo agitado, el reactor de flujo pistón, y algunos otros tipos de bioreactores de tratamiento de materia orgánica, han sido aplicados para el tratamiento de desechos de frutas y verduras. Estos procesos difieren especialmente en la manera en que los microorganismos son retenidos en el bioreactor y la separación entre las bacterias acidogénicas y metanogénicas. Se sabe que la molécula de glucosa proporciona la

mayor cantidad de hidrógeno, por lo que se deben utilizar desperdicios con alto contenido de glucosa, para obtener una mejor producción de este gas. En la Figura 3.3 se muestran las reacciones para la producción de hidrógeno utilizando bacterias fermentativas. En la Figura 3.3 la reacción para la bacteria fermentativa en teoría se obtiene 12 moles de hidrógeno por cada mol de glucosa. Pero experimentalmente no es posible obtener esta relación directa, debido a causas inherentes a los mecanismos de fermentación bacteriana.

Figura 3.3 Esquema de reacciones para la producción de hidrógeno con bacterias fermentativas y fotosintéticas (Reith y col., 2003)

Proceso	Reacción estequiométrica	Tipo de bacteria
Reformación del monóxido de carbono	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Bacteria fotosintética
Fermentación en dos etapas	Etapa I $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$	Bacteria acidogénica
	Etapa II $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	Bacteria metanogénica
Hidrólisis de la molécula de glucosa	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	Bacteria fermentativa

Es importante notar que, para la generación de glucosa en la fotosíntesis, las plantas absorben seis moléculas de CO_2 y seis de H_2O , por lo que el balance neto de CO_2 en la atmósfera por la degradación de la molécula de glucosa por hidrólisis, para formar hidrógeno, es igual a cero.



La fase de acidificación anaerobia de desperdicios orgánicos, produce varios ácidos grasos volátiles, H_2 , CO_2 y otros intermediarios. Las reacciones involucradas en la producción de hidrógeno son rápidas y tienen la gran ventaja de que no requieren luz solar, como es el caso de las bacterias fotolíticas. Los ácidos grasos orgánicos pueden ser usados para la producción de metano, por la fase de metanogénesis. Pero en esta tesis nos enfocaremos a la producción de hidrógeno, es decir la fase de acidogénesis; en la que se tiene que separar los subproductos remanentes como el acetato y butirato, que podrían ser utilizados también para la producción conjunta de metano, lo cual enriquece la parte económica de este estudio. De esta forma, se investigan las variables de operación para un reactor anaerobio, como son la temperatura de operación, el tiempo de retención hidráulico (TRH) y el pH, para operar en las condiciones que nos permitan obtener una máxima producción de hidrógeno en forma gaseosa, para posteriormente darle un uso apropiado.

3.2 Análisis de los parámetros que afectan la producción de hidrógeno por fermentación anaerobia

Es necesario analizar el comportamiento que tienen las variables de proceso, en la generación de H_2 para obtener una mejor eficiencia en su producción. Actualmente se han realizado diversos estudios que demuestran la capacidad de distintos tipos de bacterias para lograr este fin. Además, se han empleado sustratos con alto contenido de hidratos de carbono, que sirven como alimento para las bacterias. Cada hidrato de carbono aporta una cantidad distinta de hidrógeno, en un tiempo distinto, debido a que entre más complejas son las moléculas que participan en este proceso destructivo y generativo, más tiempo toma en sintetizarlas en compuestos de menor peso molecular. Otras variables como el pH, también son factor indispensable, ya que los valores de pH, al inicio y durante este proceso son determinantes en la calidad del biogás generado, es decir, en el porcentaje de hidrógeno que se genera y la velocidad con que éste aparece en el reactor. La temperatura sin duda es la variable que determina el costo de la producción, pues a temperaturas termofílicas por arriba de los $50^{\circ}C$ o temperaturas mesofílicas ($30^{\circ}C$ - $40^{\circ}C$) dispone de mayor energía para llevar a cabo la reacción. Aunque en este punto la velocidad y el porcentaje de hidrógeno presente en el biogás son un factor determinante para elegir entre un proceso y otro.

El pretatamiento del inóculo como factor en este proceso, es clave para la pureza del biogás. La cepa del cultivo mixto se precalienta previamente a iniciar el proceso de fermentación oscura con esto se obtiene el biogás libre de metano. Lo que indica que no es necesario un gasto extra de purificación, para limpiar el metano que es un componente que aparece como traza en el biogás. La adición de nutrientes a la mezcla de biomasa, demuestra resultados positivos para la producción de hidrógeno. Sin embargo, no todos los cationes metálicos que se añaden son favorables para este proceso, debido a que existen algunos que inhiben la producción cuando exceden la concentración óptima. Más adelante, se mencionan las concentraciones que afectan la producción y los principales elementos causantes de inhibición de la producción de hidrógeno. A continuación trataremos con mayor detalle cada uno de los puntos citados anteriormente, que han sido ampliamente estudiados a nivel mundial por investigadores de distintas universidades (Haruhiko y col., 2000).

3.2.1 Efecto de la temperatura en la producción de H_2 por fermentación anaerobia

A continuación se describe el efecto que tiene el incremento de la temperatura en un reactor anaerobio para la generación de H_2 .

3.2.1.1 Producción de hidrógeno a partir de desechos de comida bajo condiciones mesofílicas y termofílicas

La acidificación de desperdicios orgánicos, necesita tiempos de retención hidráulicos mayores a 3 días, en los cuales, los principales consumidores de

hidrógeno, como las bacterias metanogénicas pueden ser proliferadas. Por esta razón, la mayoría de las investigaciones sobre la producción de hidrógeno han sido llevadas bajo condiciones inhibitorias de consumidores de hidrógeno. Para inactivar los consumidores de hidrógeno, el inóculo debe ser cultivado con químicos puros (tales como glucosa o sucrosa), a cortos tiempos de retención hidráulicos (TRH) y pH a niveles de 4, 5, 6 y 7 y precalentando este mismo, para aumentar la cantidad de bacterias formadoras de esporas. La producción de hidrógeno a partir de residuos de comida, puede llevarse a cabo a condiciones mesofílicas o termofílicas, dichas condiciones han sido tema de estudio para la producción de hidrógeno en diversos estudios, para entender en cual de ellas, se obtiene una mayor producción de hidrógeno al menor costo energético.

Se estudió el efecto que tiene el modificar el pH y la concentración de sólidos volátiles (SV) para mejorar la producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas de 35°C y termofílicas 55°C (Hang- Sik, y col., 2004).

Hang-Sik y col. (2004) encontraron que a condiciones acidogénicas termofílicas, el biogás producido estaba libre de metano, para cualquier pH y concentración de SV. Sin embargo, el metano se encontró presente para todos los niveles de pH a condiciones mesofílicas. La cantidad de hidrógeno producido del cultivo termofílico fue mucho mayor que el obtenido del cultivo mesofílico a todas las variaciones de pH, esto se debe principalmente a la aparición de bacterias consumidoras de hidrógeno a condiciones mesofílicas. Cuando se incrementó la concentración de SV de 3 a 10 gSV/L se incrementó la calidad y cantidad de la producción de hidrógeno, hasta alcanzar un máximo en estas condiciones de 0.9 a 1.8 mol H₂/mol glucosa. Los productos principales después de la degradación de la biomasa fueron butirato, acetato y propionato, con porcentajes entre 54-60 %, 22-31% y 0.3-1%, respectivamente, dependiendo de la concentración aplicada de SV.

Algunos de los microorganismos encontrados por electroforesis de gel (PCR-DGE por sus siglas en inglés) fueron: *Thermoanaerobacterium* y *Desulfotomaculum* para las condiciones termofílicas. Mientras que, *Thermotogales* y *Bacillus*, se encontraron para condiciones mesofílicas.

Las características del sustrato empleado por Hang-Sik y colaboradores (2004) fueron colectados de un tiradero de comida que contenía principalmente huesos de animales y conchas de almeja. En la Tabla 3.2 se muestran las características químicas de este sustrato.

En este caso, los dos tipos de microorganismos acondicionados, fueron llevados a dos tanques de 5 L completamente agitados. Ambos reactores fueron alimentados de forma semi-continua, y fueron operados a 3 g SV/ Ldía, con un TRH de 5 días, pH de 5.6 en un tiempo de operación de un mes y medio a condiciones de estado estacionario. La Tabla 3.3 se muestra el promedio de los parámetros de operación, en esta prueba para los reactores a condiciones mesofílicas y termofílicas.

Tabla 3.2 Características fisicoquímicas del desperdicio de comida empleado para la generación de hidrógeno (Hang-Sik y col., 2004)

Propiedad	unidades	valor
pH	-----	5.8
Sólidos Totales (ST)	g/L	67.8
Sólidos volátiles (SV)	g/L	63.7
SV/ST	-----	0.94
Carbohidratos	g/L	25.5
Carbono elemental (C)	%ST	51.2
Hidrógeno elemental (H)	%ST	7.7
Oxígeno elemental (O)	%ST	38.3
Nitrógeno elemental (N)	%ST	2.8
Azufre elemental (S)	%ST	0.7
Relación C/N	-----	18.3

Tabla 3.3 Características de los valores promedio obtenidos para los dos reactores en condiciones mesofílicas y termofílicas, en estado intermitente para la producción de hidrógeno (Hang y col., 2004)

	Característica del inóculo				Parámetros de operación promedio					
	ST	SV	pH	Alcalinidad	Gas %		Ácidos grasos volátiles			
	mg/L	mg/L	---	mg/L CaCO ₃	H ₂	CH ₄	mg/L			
							Ácidos grasos volátiles totales	acetato	propionato	butirato
Reactor termofílico	6,408	6,280	5.5	1,300	54	0	7,800	1,200	250	5,300
Reactor mesofílico	8,725	8,470	5.6	1,900	3	17	7,500	2,570	1,560	2,300

Los análisis del biogás producido es medido utilizando jeringas de vidrio y la composición del gas es analizada utilizando un cromatógrafo de gases, con detector de conductividad y una columna para detectar el metano y el dióxido de carbono, y otra columna específicamente para detectar el hidrógeno. Se utilizó una temperatura de 80°C, 90°C y 50°C para el inyector, detector y columna, respectivamente, y como gas acarreador fue nitrógeno o helio (Hang-Sik y col., 2004).

El pH modifica la producción de hidrógeno como se observa en la Tabla 3.4, para la prueba termofílica; siendo el butirato el principal producto y el propionato presente fue despreciable.

En el cambio de pH de 4.5 a 6.5 disminuyó el contenido de butirato e hidrógeno, mientras que el acetato y el dióxido de carbono incrementaron. En el caso de la

prueba mesofílica, el propionato fue uno de los mayores productos obtenidos y se incrementó conforme el pH se eleva. En otras palabras, el hidrógeno molecular es producido durante la producción acidogénica de acetato y butirato, mientras que es consumido durante la producción acidogénica de propionato.

Por lo tanto, baja producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas se debe a la producción de propionato que consume hidrógeno y a la presencia de bacterias metanogénicas que convierten el hidrógeno en metano. La máxima producción de hidrógeno se alcanzó a un pH de 4.5 a condiciones termofílicas, pero el tiempo de espera para el inicio de la producción de hidrógeno fue el más largo como se puede observar en la Tabla 3.4 es igual a 23 h (Hang-Sik y col., 2004).

Tabla. 3.4 Análisis del pH para condiciones mesofílicas y termofílicas para la producción de hidrógeno (Hang-Sik y col., 2004)

	pH	ml H ₂	H ₂ %	Conversión mol H ₂ / mol glucosa	ml H ₂ / gSV	mlH ₂ / gSVh	Tiempo de espera inicial (h)
Reactor termofílico	4.5	46.3	23	0.9	46.3	3.0	23.0
	5.5	40.1	21	0.8	40.1	2.9	11.7
	6.5	28.4	14	0.6	28.4	2.5	14.9
Reactor mesofílico	4.5	5.0	4	0.1	5.0	0.4	3.6
	5.5	2.5	1	0.05	2.5	0.7	0.5
	6.5	1.3	0.5	0.03	1.3	0.3	0.1
		Ácidos grasos volátiles mg/L					
	pH	Ácidos grasos volátiles totales	Acetato	Propionato	Butirato		
Reactor termofílico	4.5	994	65	0	925		
	5.5	1120	137	0	898		
	6.5	992	254	0	651		
Reactor mesofílico	4.5	1152	185	141	628		
	5.5	1337	408	365	294		
	6.5	1286	524	460	177		

Los resultados realizados también demuestran que a concentraciones de 3, 6, 8 y 10 gSV/L, en un pH de 5.5 a condiciones termofílicas se evalúa mejor la variación en la producción de hidrógeno.

Cuando se aumenta poco a poco la concentración de SV a este pH, se puede obtener hidrógeno con un tiempo de espera inicial de 11.7 h y agilizar la obtención de resultados, pero la máxima conversión se alcanza a un pH de 4.5.

En la Tabla 3.5 podemos comparar como varía la producción de hidrógeno con respecto del tipo de sustrato, pH, TRH y temperatura.

Tabla 3.5 Comparación de la máxima producción de hidrógeno obtenido bajo condiciones distintas de sustrato, pH, temperatura y tiempo de retención hidráulico (Hang-Sik y col., 2004)

Condiciones de operación			Sustrato	Producción de hidrógeno Conversión (mol H ₂ / mol C ₆ H ₁₂ O ₆)
TRH	Temperatura °C	pH		
5 días	55	5.6	Desperdicio-comida	1.80
10 horas	35	5.0	Salvado de arroz	1.29
12 horas	60	6.8	Efluente con azúcar	2.59
3 días	60	6.8	Efluente con azúcar	1.91
10 horas	35	4.5-5.0	Glucosa	1.43
6 horas	35	5.7	Glucosa	1.70

3.2.1.2 Efecto de la temperatura en la degradación de sustratos como xilosa empleando un inóculo de cepas mixtas

Chiu-Yue y col. (2007) realizaron diversos estudios sobre el efecto de la temperatura para la degradación de biomasa. Se emplea xilosa como sustrato para comprender de manera controlada que efecto tiene la temperatura del reactor y observar la variación en la generación de biogás. Es necesario comprender que se utilizan este tipo de sustratos para facilitar la evaluación de las condiciones óptimas para un mayor control en la conversión, y los resultados puedan ser comparables. Sin embargo, es necesario resaltar que los resultados pueden variar cuando se emplean sustratos con una DQO distinta, como es el caso de residuos de comida, de frutas o verduras. En los puntos posteriores, se describirán estudios sobre la variación del sustrato.

Chiu-Yue y col. (2007) estudiaron la degradación anaerobia de xilosa, en un reactor con temperatura controlada. Se utilizó xilosa a una concentración de 20 gDQO/L y se realizaron pruebas a distintas temperaturas para su degradación. Considerando condiciones mesofílicas entre los 30°C a 40°C, y condiciones termofílicas arriba de los 45°C; se demostró que a esta temperatura se presenta una etapa de transición, en la que la producción de hidrógeno se inhibe y llega al nivel mas bajo de producción, que posteriormente aumenta al incrementar la temperatura. También se encontró que a una temperatura de 50°C se obtiene los valores más altos para la producción de hidrógeno, iguales a 42.2% (v/v), 1.4 mol-H₂/mol-xilosa, 0.24 mol-H₂/L-día y 0.10 mol-H₂/g-SSV-día (Chiu-Yue y col., 2007).

El uso de inóculos anaerobios, como los provenientes de lodos de aguas residuales, se conocen por su gran capacidad de convertir la biomasa en gas hidrógeno. Estos lodos contienen gran variedad de población microbiana para su producción de hidrógeno. Es importante que antes de introducir el inóculo en el reactor sea preacondicionado, calentándolo a una temperatura de 100°C por 45 minutos para inhibir las bacterias metanogénicas. Los sustratos inorgánicos para incrementar la producción de hidrógeno que comúnmente se preparan en las pruebas a nivel laboratorio están compuestos por: 5,240 mgNH₄HCO₃/L, 125

mgK₂HPO₄/L, 15 mgMgCl₂6H₂O/L, 25 mgFeSO₄7H₂O/L, 5 mgCuSO₄5H₂O/L, 0.125 mgCoCl₂5H₂O/L y 6,720 mgNaHCO₃/L.

La fermentación de xilosa para la producción de hidrógeno ha sido poco estudiada. Se sabe, que en los procesos anaerobios la temperatura es un factor importante, ya que un cambio en la temperatura del sistema puede alterar el consumo del sustrato, la eficiencia en la conversión y la distribución de subproductos a la comunidad microbiana. Una investigación sobre el efecto de la temperatura en la fermentación con xilosa, se realizó en un reactor. Inicialmente se desplazó el aire del reactor con gas argón, para crear las condiciones anaerobias. Se agregó el 75% de volumen con inóculo preacondicionado y con el 25 % de la solución del sustrato con los nutrientes del párrafo anterior. La solución con los nutrientes fue alimentada a flujo continuo manteniendo un pH de 7.1 y un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 12 h. Las temperaturas se cambiaron en un intervalo de 5°C desde 30°C hasta alcanzar la temperatura de 55°C. Para cada intervalo de temperatura se operó por más de 30 días para alcanzar estabilidad. Después de cada prueba, el contenido del reactor se decantó para la siguiente prueba (Chiu-Yue y col., 2007). En la Tabla 3.6 se muestra la dependencia de la producción de H₂ con la temperatura, donde puede observarse que la mayor conversión a H₂ fue a 50 °C.

Tabla 3.6 Resultados experimentales de la producción de H₂ para distintas temperaturas (Chiu- Yue y col., 2007)

Temperatura (°C)	Biogás LH ₂ /Lsustrato*dia)	H ₂ (%)	SV (g/L)	pH	Degradación de xilosa (%)
55	11.8±1.3	38.3±5.1	1.82±0.3	6.9±0.4	74.6±7.5
50	13.6±0.9	42.2±2.3	1.92±0.2	6.9±0.2	71.4±5.4
45	7.3±1.1	30.3±7.6	2.02±0.3	6.9±0.1	54.5±4.3
40	5.7±1.3	25.1±6.0	2.52±0.4	6.6±0.1	78.4±4.8
35	7.2±1.1	28.4±2.9	2.80±0.6	6.7±0.2	69.8±5.0
30	6.8±2.8	30.6±7.4	2.43±0.4	6.7±0.1	65.3±6.2

En la Tabla 3.7 se muestran los principales subproductos generados durante la degradación anaerobia de la investigación de Chiu-Yue y col. (2007) con respecto a la temperatura. En la Tabla 3.7, se aprecia que a temperaturas termofílicas (50°C y 55°C) la generación de ácido butírico prevalece, al igual que la generación de H₂ y a temperaturas mesofílicas el ácido propiónico prevalece, lo que nos indica que la presencia de ácido propiónico reduce la producción de H₂.

Tabla 3.7 Concentración de ácidos volátiles y fracción presente, en condiciones de estado estacionario, para cada temperatura (Chiu-Yue y col., 2007)

Temperatura (°C)	EtOH mg/L (%)	HAc mg/L (%)	HPr mg/L (%)	HBu mg/L (%)	HVa mg/L (%)	HBu/HAc
55	1668 (21.2)	2001 (25.5)	130 (1.7)	4047 (51.6)	0	2.0
50	1341 (18.5)	1734 (24)	56 (0.8)	4112 (56.7)	0	2.4
45	2661 (40.3)	1722 (26.1)	242 (3.7)	1981 (30)	0	1.1
40	2228 (25.1)	2193 (24.7)	2234 (25.1)	1975 (22.2)	250 (2.9)	0.9
35	3077 (34.6)	1873 (20.5)	1901 (21.4)	2000 (22.5)	87 (1)	1.1
30	2305 (23.2)	2193 (22.1)	2034 (20.5)	2910 (29.4)	470 (4.7)	1.4

En la Figura 3.4 se muestran las variaciones de la producción de H₂ a distintas temperaturas y concentración de los ácidos grasos volátiles producidos. La variación en la producción diaria de biogás e H₂ depende de la temperatura de operación. A una temperatura entre 45 y 55°C la generación de biogás e hidrógeno se incrementa gradualmente al inicio y después se mantiene, mientras que de 30 a 40°C la producción alcanza una producción máxima al inicio y después baja poco a poco manteniéndose constante en un cierto tiempo (Figura 3.4). La producción de H₂ a 50°C es la mayor, después de 40 días de operación en un reactor de 50 L(Figura 3.5).

En la Tabla 3.8, se puede observar los resultados que se han logrado dependiendo del tipo de sustrato empleado, tipo de cultivo microbiano, temperatura óptima y del diseño del reactor.

En otros estudios realizados por la universidad de Jadavpur en la India, con residuos de vegetales y frutas, se han utilizado temperaturas cercanas a los 40°C y pH de 6.8, pero se indica que utilizar temperaturas por arriba de los 40°C mejora la producción de hidrógeno (Biswasa y col., 2006).

Figura 3.4 Variaciones diarias en el contenido de hidrógeno, metabolitos líquidos a cada temperatura. (Chiu- Yue y col., 2007)

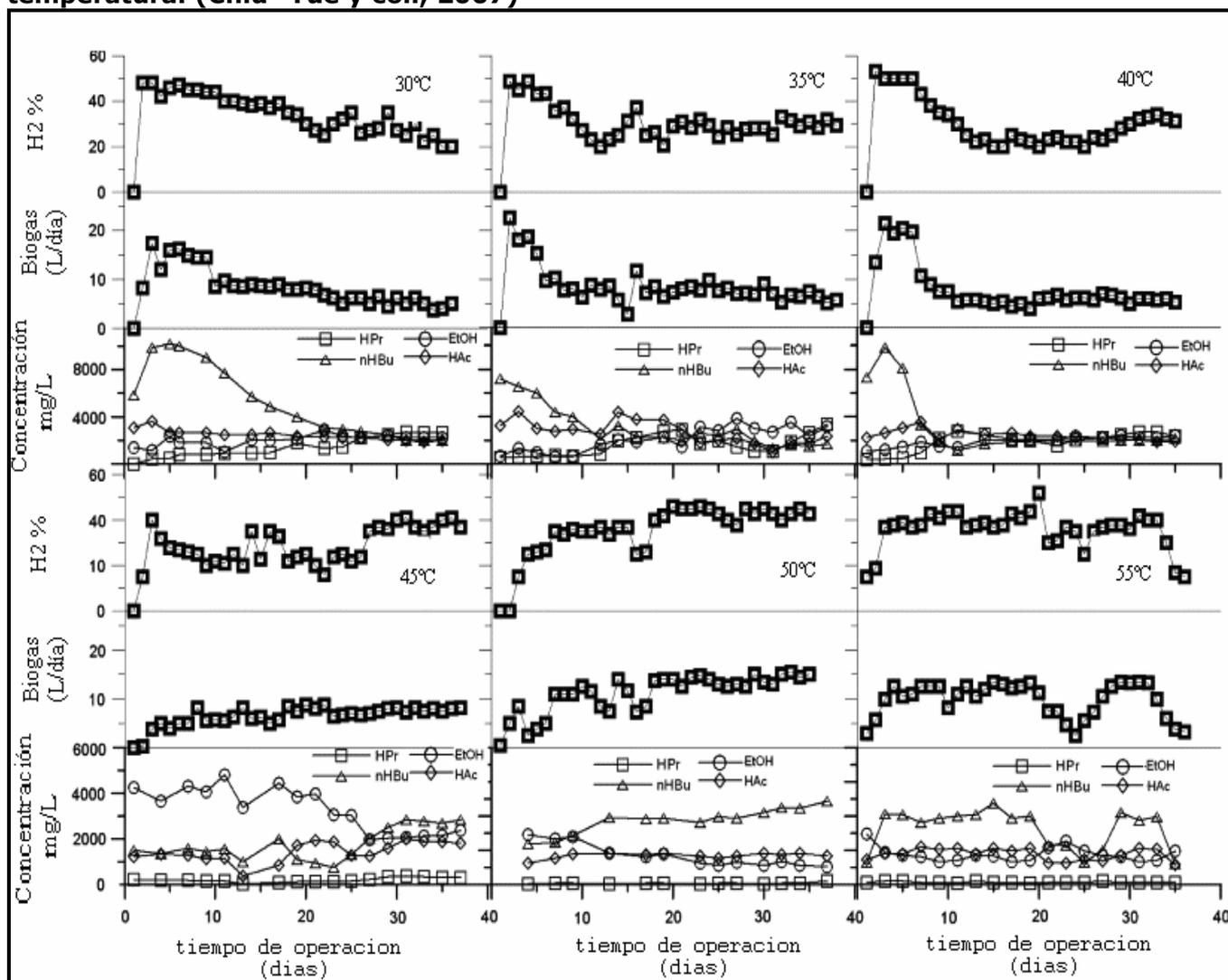


Figura 3.5 Variaciones diarias de pH, producción de biogás y contenido de hidrógeno a 50°C, utilizando como sustrato xilosa (Chiu-Yue y Rong- Chong, 2003)

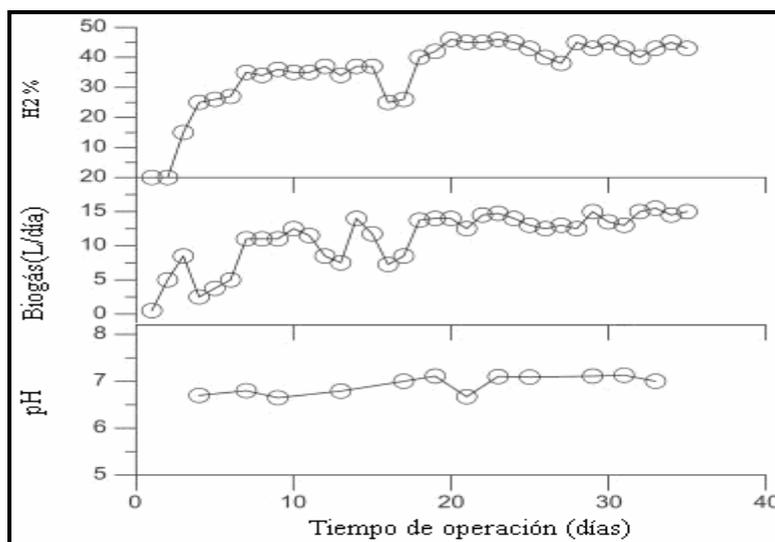


Tabla 3.8 Comparación de la temperatura óptima y máxima producción de H₂ para distintos sustratos y tipos de fermentadores anaerobios (Biswasa y col., 2006)

Microorganismos	Tipo de producción	Substrato	Temperatura examinada (°C)	Temperatura óptima (°C)	Conversión máxima (mol H ₂ / mol C ₆ H ₁₂ O ₆)
<i>Clostridium sp.</i>	Intermitente	Xilosa 0.96 gDQO/ L	35	35	1.8–2.1
H ₂ -lodos productores	Reactor de gránulos de lodos	Sucrosa 17.8 g/L	30, 35, 40, 45	40	1.94
H ₂ -lodos productores	Intermitente	Glucosa 10 g/L	33, 35, 37, 39, 41	41	1.67
<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Intermitente	Glucosa 2.5 g/L	30, 33, 37, 40	37	2
H ₂ -lodos productores	Reactor anaerobio de lecho de lodos de flujo ascendente	Aguas residuales de la industria del arroz	20, 30, 35, 55	55	1.95
H ₂ -lodos productores predominante por <i>Clostridium</i>	Reactor continuo completamente mezclado	Xilosa 20 gDQO/L	30, 35, 40, 45, 50, 55	50	1.3

3.2.1.3 Producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas

Yang y col. (2005) determinaron que la producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas disminuye el costo energético. Cuando se utilizan temperaturas entre los 33 y los 39°C la producción de hidrógeno se incrementa, pero al llevar la

temperatura hasta 41°C decrece la producción de hidrógeno. Esto depende de los productos, como propionato y de la velocidad de crecimiento microbiano principalmente (Yang y col., 2005).

Chiu-Yue y Rong-Chong (2003), realizaron otros estudios que demuestran la posibilidad de obtener hidrógeno a temperatura mesofílica, utilizando glucosa como sustrato y empleando como inóculo, lodos obtenidos de aguas residuales. Esto se experimentó a distintos TRH a temperatura ambiente y los resultados demuestran que es posible obtener hidrógeno a temperaturas no controladas entre los 30-34°C. La glucosa empleada como sustrato, tuvo una conversión de 1.42 moles de H₂/mol C₆H₁₂O₆. Esto se logró si se empleando como inóculo cepas de distintas especies, en su mayoría pertenecientes al genero denominado *Clostridium* (Chiu-Yue y Rong-Chong, 2003).

Se ha demostrado que a temperaturas mesofílicas de 37°C se puede generar H₂ empleando lodos anaerobios y que la presencia de propionato disminuye la producción de H₂. Se experimentó un pH de 6, utilizando almidón a una concentración de 24 gDQO/L, obteniendo un incremento en la velocidad de producción igual a 1,119 mLH₂/hL de sustrato, mientras que el alcance máximo en la conversión de H₂ fue de 9.47 mmol H₂/g de almidón (Kuo y col., 2007).

Como ejemplo sobre el efecto de la temperatura, sobre la producción de hidrógeno, la universidad de Wageningen, Holanda, realizó el diseño de un reactor a condiciones termofílicas. Se aumentó la temperatura a 40°C, utilizando un sistema de calentamiento solar montado sobre el techo del reactor, para disminuir el gasto energético.

El reactor tuvo un volumen de 10m³ completamente agitado. El sustrato alimentado al reactor fue estiércol de vaca y el diseño cuenta con un calentador adicional que utiliza el biogás producido durante los meses fríos. Los resultados de simulación demostraron que la temperatura de fluctuación del reactor durante la noche es menor fue menor a 18°C por lo que no hay daño de la actividad microbiana. Adicionalmente, los resultados demuestran que la energía térmica anual producida y la eficiencia energética son del 100% y 95% respectivamente (Hamed y col., 2004).

3.2.1.4 Conclusiones sobre el efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la generación de H₂ es determinante en la cantidad y en la velocidad con la que se pretende generar el gas. Hang-Sik y col. (2004) encontraron que a condiciones termofílicas, el biogás producido se encuentra libre de metano. La acidificación de desperdicios orgánicos, necesita tiempos de retención hidráulicos mayores a 30 días y de acuerdo con la Figura 3.5 se necesita un tiempo de operación de 40 días para aumentar la conversión de H₂.

No hay presencia de ácido propiónico a 50°C, por lo que la cantidad de hidrógeno en el sistema aumenta. La baja producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas se debe a la producción de propionato que consume hidrógeno y a la presencia de

bacterias metanogénicas que convierten el hidrógeno en metano. La máxima producción de hidrógeno se alcanza con un pH de 4.5 a condiciones termofílicas de acuerdo a la Tabla 3.4 y a un pH de 5.6 de acuerdo con la Tabla 3.5. Esta variación depende del tipo de sustrato utilizado y la temperatura fijada para cada caso. La máxima conversión obtenida se encuentra entre 0.9-1.8 mol H₂/mol glucosa a 50°C.

La capacidad de inhibir las bacterias metanogénicas se logra a temperaturas termofílicas de acuerdo con los estudios de Hang-Sik, y col. (2004), Chiu-Yue y Rong-Chang (2003), Biswasa y col. (2006) y Chiu-Yue y col. (2007). Aunque es necesario experimentar con sustratos provenientes de desperdicio y mantener la concentración de sustrato constante, la temperatura que debemos manejar es de 50°C y así aumentar la conversión de moléculas de glucosa en H₂.

Adicionalmente a estos resultados se añaden los obtenidos por Valdéz-Vazquéz y col. (2006a), que obtuvieron hidrógeno con un porcentaje de 58% v/v en el biogás. Se operó el reactor por lotes durante 21 días, a una temperatura de 55°C, empleando como sustrato únicamente la fracción orgánica de desperdicios municipales y un cultivo mixto como inóculo.

3.2.2 Efecto del tipo de sustrato para la producción de H₂

El tipo de sustrato a emplear para la generación de H₂ es importante debido a que dependiendo del peso molecular y del tipo de carbohidratos utilizados, la velocidad de conversión para esta materia orgánica biodegradable, se verá favorecida o disminuida. Asimismo el porcentaje final de hidrógeno en el biogás también tendrá un impacto como resultado de una buena elección de estos sustratos.

3.2.2.1 Sustratos sintetizados

Es posible mejorar la producción de hidrógeno si se emplean sustratos como la sucrosa. Pero esto incrementaría el costo de producción, pues la sucrosa es el producto de un proceso de refinación y tiene una alta pureza. Por esta razón se recomienda emplear residuos de materia orgánica o efluentes industriales. Sin embargo, es necesario realizar los primeros estudios para la producción de H₂, con sustratos de alta pureza como la sucrosa. De esta forma, se puede estudiar los efectos que tienen las variables de proceso, como es la temperatura, pH, adición de nutrientes y tipo de cultivo a emplear, que puede ser un cultivo puro o mixto. Todos estos experimentos llevan a conocer el comportamiento que tienen las bacterias cuando se modifica su ambiente.

Resultados con sucrosa, demuestran que es posible obtener 2.78 mol H₂/mol sucrosa, con una carga de 20 gDQO (17.8 g sucrosa/L) a pH de 5.5. Sin embargo, una inhibición por alta concentración de sustrato, ocurre a 30 gDQO de sucrosa (Wen y col., 2006).

Hussy-Hsing y col. (2005) realizaron un trabajo adicional para la producción de H₂ con sucrosa refinada a condiciones de pH a 5.2, 32°C, 15h TRH, 16 Kg sucrosa/m³*día, sin precalentamiento del inóculo, obteniendo 1.0 mol H₂/mol

sucrosa. Después aumentó a 1.9 mol H₂/mol sucrosa al esparcir gas nitrógeno dentro del reactor para mejorar las condiciones anaerobias.

Usando reactores de tipo UASB (reactor anaerobio de flujo ascendente por sus siglas en inglés), con sucrosa como sustrato, la productividad de H₂ fue dependiente del TRH. Se ha demostrado que a TRH de 8h, empleando sucrosa a una concentración de 20 gDQO/L, con un diámetro de lodo granular anaerobio de 0.43mm, es posible obtener 53.5 mmolH₂/día*gbiomasa con un contenido de hidrógeno en el biogás igual al 42.4% v/v (Feng-Yung y Chiu-Yue, 2004).

Otros estudios se han realizado con lodos residuales utilizando inóculos mixtos, en un reactor a 35°C, pH de 7.1 y un TRH de 12h. Para determinar la eficiencia de la producción de hidrógeno se empleó xilosa como sustrato, con una concentración de 20 gDQO/L, obteniendo 0.7 molH₂/molxilosa y cada gramo de biomasa produce 0.038 molH₂/día (Chiu-Yue y Chao-Hui, 2007).

3.2.2.2 Sustratos provenientes de desechos orgánicos

Es posible utilizar como sustrato desechos agrícolas provenientes de campos o cultivos como es el caso de los tallos de maíz y la siembra de frutas o verduras. Muy pocos informes científicos se han publicado para explotar el hidrógeno, de la fruta y desechos vegetales. Se han realizado algunos trabajos con sustratos de distinto origen, pero con la cantidad de carbohidratos necesarios para mejorar la eficiencia en la producción de hidrógeno. El efecto que tienen los distintos sustratos varía dependiendo de la capacidad que tienen las bacterias para descomponer largas cadenas de carbohidratos a H₂. Los siguientes estudios demuestran que es posible obtener hidrógeno a partir de estos sustratos.

Estudios con residuos de biomasa como tallos de maíz y desechos de manzana, fueron investigados en distintos cultivos microbianos empleando bacterias productoras de hidrógeno que provenían de una zanja de lodo e inhibidores. Los resultados de la pureza de hidrógeno son de 88 y 96%, de tallos de maíz y residuos de manzana, respectivamente. La pureza del hidrógeno obtenido es mayor para la manzana, obteniendo 490.3 mlH₂/5g manzana.

Herbert y col. (2006) experimentaron con reactores intermitentes empleando papilla de arroz, a pH de 4.5, temperatura de 37°C, 5.5 g de carbohidratos/L y se precalentó el inóculo a 100°C durante 30 minutos. Después de 36 h de periodo de aclimatación, los lodos produjeron H₂ igual a 2.1 L/gSVdía. La producción máxima de 346 mlH₂/gcarbohidratos, que corresponde a 62.6 % de la máxima producción teórica estequiométrica. El efluente contiene principalmente 43% acetato y 51.4% de butirato.

Krishnan y Desa (2006) realizaron experimentos con aceite de palma, utilizando un reactor anaerobio de contacto con estiércol de vaca. Las condiciones de operación fueron a pH de 5, precalentamiento del inóculo por 2 h a 100°C, carga orgánica de 59,300 mgDQO/L y un TRH de 7 días. A estas condiciones se produjo en promedio 0.42 Lbiogás/gDQO destruido, con un contenido de H₂ del 57% libre de metano. La producción de ácidos orgánicos se encontró entre 1,215 mg/L.

3.2.2.3 Sustratos provenientes de desechos municipales

Los desechos municipales son un problema que aqueja a la comunidad, sobre todo en grandes ciudades con problemas de almacenamiento de la basura y desechos de todo tipo. Es por ello que el empleo de biomasa orgánica municipal es una alternativa para disminuir este problema. A continuación se presentan algunos trabajos realizados con este fin.

Sang-Hyoun y col. (2004) realizaron estudios sobre la digestión de desperdicios de comida y lodos obtenidos del tratamiento de aguas residuales a distintas concentraciones de SV, entre 0.5 a 5.0 %. La producción de hidrógeno a partir de desperdicios de comida, es mayor que la obtenida a partir únicamente de aguas residuales. La producción de hidrógeno fue de 122.9 mL/gDQO; que se obtuvo con una mezcla de 87 % y 13 % de desperdicios de comida y aguas residuales respectivamente, manteniendo una concentración de SV igual a 3.0%. En este estudio un factor importante fue la relación entre concentración de carbohidratos, proteínas y la producción de H₂. El enriquecimiento de proteína, agregando los lodos de aguas residuales, aumenta el potencial de producción y la velocidad hasta 111.2 mLH₂/gSV*h. Los desperdicios de comida son considerados como principal fuente de sustrato y los lodos únicamente como un sustrato auxiliar (Sang-Hyoun, 2004).

En estudios realizados en el Centro de Investigación en Energía (CIE) de la UNAM, se empleó un reactor de lecho empacado (PBR), para tratar la materia orgánica de desechos municipales, y otro reactor de lodos anaerobios con flujo ascendente (UASB) empleando inóculos con una mezcla de bacterias aerobias y anaerobias. En el reactor UASB se alcanzó un porcentaje de 51% v/v para el H₂, 127 mLH₂/gSV removido, con un TRH de 24 h y en el efluente 7 gDQO/L. Para el reactor PBR, el porcentaje alcanzado fue de 47% v/v y 99 mLH₂/gSV removido, con un tiempo de retención másico (TRM) igual a 50 días y una carga orgánica igual a 16 gSV/kgdía. La producción máxima obtenida para cada reactor fue de 30% y 23% de H₂, para el UASB y PBR respectivamente lo que representa 4 moles de H₂/mol de glucosa (Alzate-Gaviria y col., 2007).

Wen y col. (2005) también realizaron una investigación con sucrosa, leche sin grasa y desperdicios de comida produciendo 234 mLH₂/gDQO, 119 mLH₂/gDQO y 101 mLH₂/g DQO respectivamente. Pero fue necesario mantener el pH por arriba de 4 para evitar la inhibición en la producción de H₂. La máxima velocidad en la producción de hidrógeno esta relacionada por la complejidad que tienen los carbohidratos en los sustratos (Wen-Ming y col., 2006).

Krishnan y col. (2006a) hicieron investigaciones generando hidrógeno de una mezcla de residuos de cáscara de fruta utilizando un filtro anaeróbico de contacto. Las mezclas de cáscaras de frutas fueron principalmente de sandía, piña, papaya, mango, melón, guayaba y kiwi. La composición fisico-química de la mezcla se muestra en la Tabla 3.9. El desecho de estos residuos se generaron en un restaurante pequeño situado en Sri Serdang, Selangor, Malasia. La investigación del desecho de cáscara de frutas, tuvo resultados de una eficiencia en la

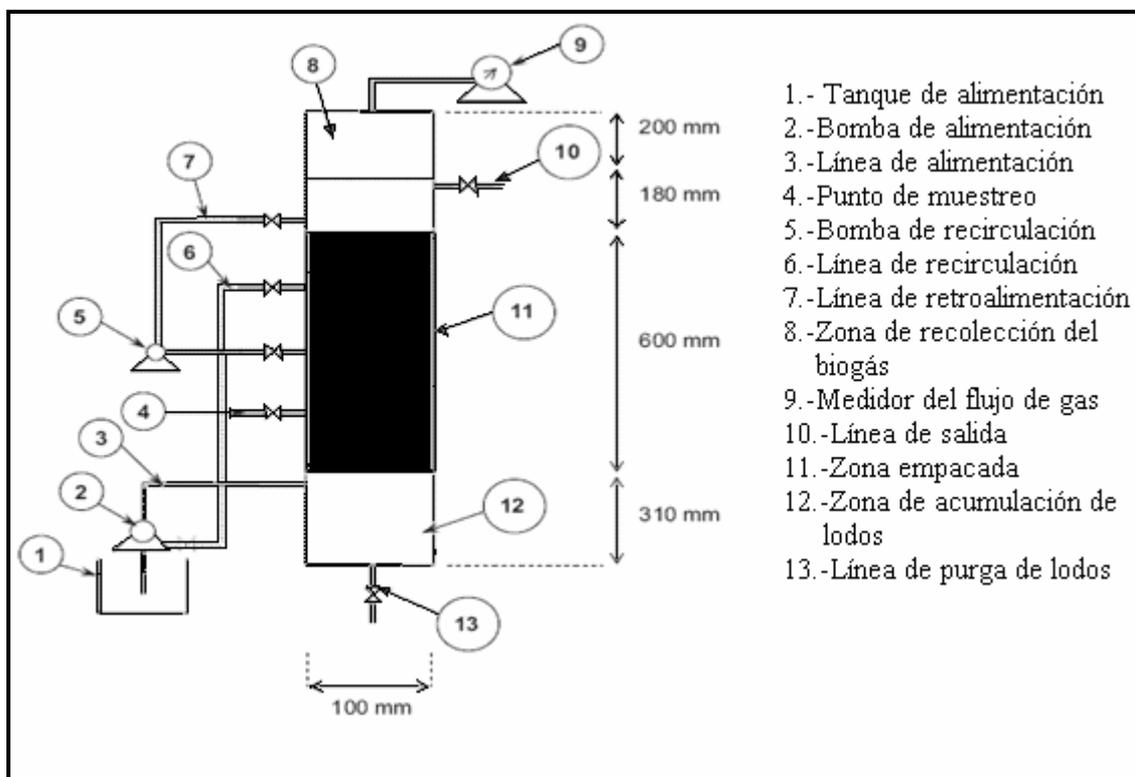
producción de hidrógeno del 60%. Se experimentaron a diferentes concentraciones de sólidos volátiles de 46, 66 y 84 g/L*día a un TRH de 10, 13 y 18 días respectivamente. El contenido de H₂ en el biogás alcanza un valor estable de 63%, independientemente de la concentración del influente y el TRH, a una producción de 0.73 m³biogás/kgSV destruido. El inóculo que emplearon fue estiércol de vaca precalentado a 100°C para evitar la presencia de metano en el biogás (Krishnan y col., 2006a).

El experimento consistió de un reactor filtro de contacto anaerobio de flujo ascendente (Figura 3.6). Los sustratos comúnmente utilizados para las reacciones de fermentación suelen ser azúcares simples o almidones, que no son económicamente factibles de utilizar, debido a su alto costo.

Tabla 3.9 Caracterización de la mezcla de desecho de cáscaras de frutas (Krishnan y col., 2006a)

Parámetros	Mezcla de cáscara de frutas
pH	7.1
DQO (g/L)	73.5
DBO ₅ (g/L)	54.2
Sólidos totales (% en base seca)	10
Sólidos volátiles (% en base seca)	93
% N	0.8

Figura 3.6 Esquema del diagrama del reactor anaerobio de flujo ascendente, para el tratamiento de cáscara de frutas (Krishnan y col., 2006a)



3.2.2.4 Sustratos provenientes de efluentes industriales

Los efluentes industriales contienen considerables cantidades de materia orgánica con un alto potencial para la producción de hidrógeno, y suelen ser desechados en ríos, mares y en algunos casos llegan al drenaje municipal. De esta forma se pueden tratar estos efluentes y generar energía de manera sustentable para el ambiente.

Un método novedoso de fermentación anaerobia es el tratamiento de desperdicios provenientes del procesamiento de fruta, empleando como inóculo, estiércol de vaca precalentándolo a 105°C por 1 h. La producción de biogás fue 0.72 L/gSV destruidos. El contenido de hidrógeno en el biogás fue de 55% y no se presentó metano (Krishnan y col., 2006b).

Haijun y col. (2006) hicieron investigaciones con un reactor anaerobio de flujo ascendente empleando aguas de desecho de una fábrica de ácido cítrico. Se alcanzó una producción de 0.84 molH₂/molhexosa consumida, con una carga orgánica volumétrica de 38.4 KgDQO/m³*día. La producción continua fue de 0.72 m³H₂/m³reactor*día, a una temperatura entre 35°C y 38°C, con un pH inicial entre 6.8 y 7.2, y un TRH de 12 horas. Además, la eficiencia en remoción de DQO excede el 60%.

La producción de H₂ con melazas fue realizada por Nanqi y col. (2006). Los resultados a una carga orgánica igual a 68.21 kgDQO/m³reactor*día, produjo en el biogás una composición de 52% de H₂ y 40% de CO₂. Se alcanzó 5.57 m³H₂/m³reactor*día y 26.13 molH₂/kgDQO removido (Nanqi y col., 2006).

La industria de alimentos, produce efluentes que contienen sustratos ricos en carbohidratos, que pueden ser utilizados para la producción de hidrógeno. La industria procesadora de manzana genera efluentes que contienen 9 gDQO/L y la industria procesadora de papa genera efluentes de 21gDQO/L. Empleando la fermentación anaerobia, es posible remover entre un 5 y 11% de esta cantidad de DQO y obtener una conversión a hidrógeno igual a 0.9 LH₂/L agua procesada. Si se agregan nutrientes para aumentar la producción de hidrógeno, se obtiene una buena correlación entre la remoción de DQO y la producción de H₂, pero esto no es así con la ausencia de nutrientes. Por la cantidad de H₂ que se produce con los efluentes provenientes de la manufactura de la papa, se estima que si el hidrógeno es producido en el mismo sitio, para evitar gastos de transporte y almacenamiento de estos efluentes, se pueden obtener ganancias hasta por \$650,000 pesos anuales (Steven y col., 2005).

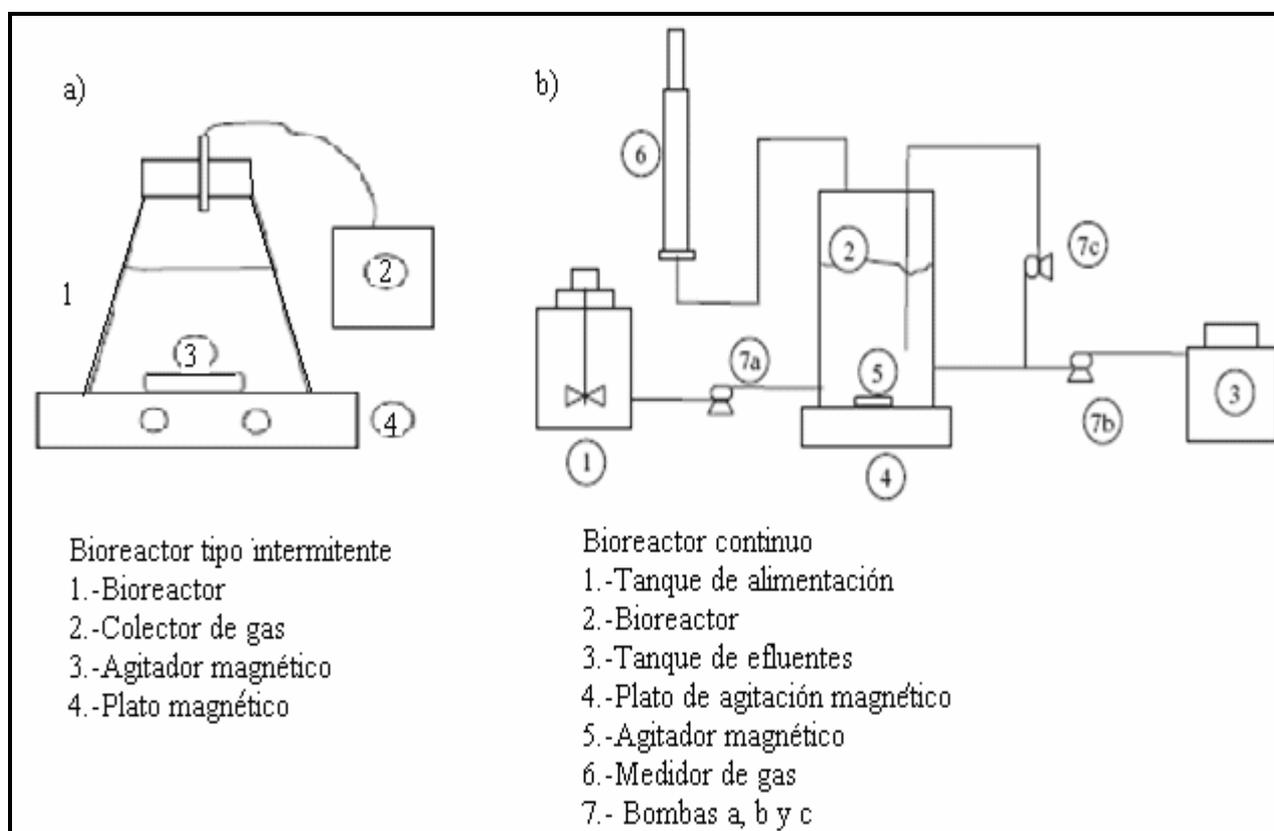
Los residuos de aguas residuales que contienen altas concentraciones de hidratos de carbono, generados a partir de los procesos agrícolas, tales como los desechos animales, residuos de la agricultura, y residuos de las industrias de alimentos para la elaboración de productos lácteos, son los preferidos por su alto contenido de azúcares. Pocos investigadores han estudiado la producción de H₂ a través de la fermentación de los desechos, tales como residuos sólidos municipales de aguas residuales, aguas residuales provenientes de fabricantes de azúcar, residuos de

alimentos comestibles, aguas residuales de fabricantes del alcohol y papilla de arroz. El efluente industrial con alto contenido de suero de queso, puede ser un ejemplo para la aplicación de fermentación anaerobia y producir H_2 . Este último es uno de los efluentes industriales con una concentración alta de carbohidratos y puede ser procesado por medio de cultivos mixtos microbianos.

California es conocido como el estado de mayor producción de lácteos de los Estados Unidos, y por lo tanto, también produce la mayor cantidad de subproductos lácteos. Peilin y col. (2007) desarrollaron un experimento para la utilización de este subproducto y su producción de H_2 . En la Figura 3.7 se puede observar el experimento de Peilin y col. (2007) que consistió en un reactor agitado intermitente y un reactor tipo CSTR (reactor continuo completamente agitado, CSTR por sus siglas en inglés), para el tratamiento del efluente con altas concentraciones de desperdicio de queso.

La producción a operación intermitente alcanzó $8 \text{ mmolH}_2/\text{gDQO}$ alimentado. El pH fue controlado entre 4.0 y 5.0 adicionando carbonato en la corriente de alimentación. A flujo continuo se alcanzaron $2.3 \text{ mmolH}_2/\text{gDQO}$, con un TRH de 24 horas. A flujo continuo ocasionalmente se generó CH_4 en el biogás con reducción en la generación de H_2 por variaciones en la carga orgánica alimentada. Estudios microbiológicos revelaron que el 50% de las bacterias presentes pertenecen al genero *Lactobacillus* y cerca del 5% al genero *Clostridia* (Peilin y col., 2007).

Figura 3.7 Esquema del sistema de fermentación para el hidrógeno (Peilin y col., 2007)



En otros estudios se ha demostrado que se pueden emplear los efluentes provenientes de la manufactura del aceite de palma, por su flora microbiana con una alta capacidad para producir hidrógeno (Morimotoa y col., 2003).

3.2.2.5 Conclusiones sobre el efecto del tipo de sustrato

Existe una gran variedad de sustratos con alto potencial para generar hidrógeno de acuerdo con los estudios anteriores. La mayor producción se obtiene empleando sucrosa como sustrato, sin olvidar que se emplea únicamente con fines de evaluar los otros parámetros de proceso. Descartando de esta manera, la sucrosa para nuestros fines, se propone emplear sustratos provenientes de tiraderos municipales o desechos de comida, sobre todo desechos de frutas y verduras que son los que contienen altos contenidos de carbohidratos. Como ejemplo se proponen desechos de manzana, papa, sandía, piña, papaya, mango, melón, guayaba, kiwi, arroz y residuos provenientes de la industria de lácteos.

3.2.3 Efecto de la presión en la producción de hidrógeno

El efecto que tiene la presión sobre la producción de hidrógeno es fundamental para aumentar su porcentaje. Para entender este efecto, se han empleado flujos de N_2 y CO_2 en los estudios. En un reactor de tipo CSTR, se incrementó la producción al disminuir la presión parcial de H_2 por la presencia del gas CO_2 . El mejor resultado, se obtiene con un flujo volumétrico de CO_2 igual 300 mL/min, lo cual genera 1.68 mol H_2 /molglucosa consumida, a una velocidad máxima de 6.89 LH₂/gSV*día. Además de disminuir la presión parcial del H_2 , el CO_2 puede inhibir la actividad microbiana de la bacteria metanogénica, que es una especie competitiva en la generación de hidrógeno (Dong-Hoon y col., 2006).

Otros estudios se han realizado en el Departamento de agua y Estudios Ambientales de Suiza. Se realizaron para investigar el efecto que tiene el incremento de la presión interna del reactor, introduciendo N_2 a flujos conocidos. El reactor que utilizaron fue del tipo CSTR y residuos de comida como sustrato. Después de realizar pruebas variando la temperatura entre 20°C, 37°C y 55°C, al igual que el TRH entre 2, 5 y 8 días, con flujos de N_2 de 5, 25 y 125 ml/min. La concentración de H_2 , CH_4 y ácidos grasos volátiles y pH fueron determinados. Se encontraron las variables de operación óptimas a una temperatura de 55°C con un flujo de N_2 igual a 125 ml/min, TRH de 2 días, deteniendo 16.5 mLH₂/gSV (Karlsson y col., 2008).

3.2.3.1 Conclusiones sobre el efecto de la presión para la producción de hidrógeno

Los estudios anteriores demuestran que introducir un gas inerte como el N_2 mejora la productividad, de esta manera se crean condiciones inertes en un tiempo menor, ayudando a las bacterias anaerobias a iniciar el proceso de conversión de hidrógeno en menor tiempo. Aunque también es posible alcanzar las condiciones anaerobias en un tiempo mayor sin necesidad de introducir un gas inerte, mediante el desplazamiento del aire por la generación del biogás.

3.2.4 Efecto del pH y agitación en la producción de hidrógeno

Se ha demostrado que el pH tiene importancia para un mejor potencial de producción y velocidad de generación de H₂. Estudios realizados con un cultivo mixto a un pH de 4.5 producen 214 mLH₂/gDQO y 125 mLH₂/gDQO para sucrosa y almidón respectivamente, pero a una velocidad muy baja. Aún cuando la producción de H₂ comenzó rápidamente a un pH de 5.7, la duración de la producción fue más corta (Samir y col., 2004). El pH es uno de los más importantes parámetros para la producción de hidrógeno en todos los procesos biológicos. En general, se considera que un pH por debajo de 5 puede inhibir la actividad metanogénica. Los resultados obtenidos en un reactor semi-continuo a un pH de 4.5, modificando la alcalinidad del influente con 1,000 mgCaCO₃/L muestran que la fermentación primaria, da como primer producto butirato y la velocidad de producción de hidrógeno se estabiliza a 35 mLH₂/gglucosa*día (Kim y col., 2003).

La velocidad de agitación es otra variable importante a considerar en el diseño de un reactor anaerobio, pues se ha demostrado que la producción de hidrógeno se incrementa a flujos laminares y no, cuando el régimen es turbulento. La velocidad de agitación debe ser menor a 120 rpm para el caso de un reactor por lotes (Chia-Hung y col., 2008).

3.2.4.1 Conclusión sobre el efecto de pH

El pH óptimo para la producción de hidrógeno se encuentra en un rango entre 4.5 y 5.5, de acuerdo con los resultados experimentales de Hang-Sik y col. (2004). La máxima producción de hidrógeno se alcanza con un pH de 4.5 a condiciones termofílicas de acuerdo a la Tabla 3.4 y un pH de 5.6 con la Tabla 3.5. A una temperatura de 50°C para sustratos provenientes de desechos municipales de acuerdo con las características fisicoquímicas de la Tabla 3.2.

3.2.5 Efecto sobre la adición de nutrientes

A continuación se presentan los resultados que se obtienen al implementar nutrientes adicionales durante la fermentación.

3.2.5.1 Efecto de la concentración de hierro

La bioproducción de hidrógeno requiere de micronutrientes esenciales para el metabolismo bacteriano durante la fermentación como sodio, magnesio, hierro y zinc, que son importantes trazas de metales que afectan a la producción de hidrógeno.

Entre ellos el hierro es un elemento importante de nutrientes para formar hidrogenasa u otras enzimas que casi todos los procesos para la producción de biohidrógeno necesitan.

Sin embargo, estudios sobre el hierro se han centrado principalmente en la utilización de sulfatos ferrosos como agentes floculantes en el tratamiento de las

aguas. Por lo tanto, existe poca información sobre la influencia de la concentración de hierro en la producción de hidrógeno. Haijun y Jianquan (2006) realizaron un estudio sobre la influencia de la concentración de iones ferrosos en bacterias anaerobias mixtas para la producción de hidrógeno (Tabla 3.10).

Tabla 3.10 Efecto de la concentración de FeSO₄ en la conversión de H₂ (Haijun y Jianquan, 2006)

FeSO ₄ (mg//L)	pH	H ₂ (%)	mL H ₂ /g sustrato
0	5.08	42.3	106.4
25	5.26	47.8	140.3
50	5.37	50.2	189.3
100	5.46	55.8	248.5
150	5.53	55.6	279.9
200	5.54	54.3	274.0
400	5.29	53.6	246.0
800	5.32	54.6	234.0
1600	5.36	54.7	260.1
2400	5.31	54.9	272.2
3200	5.35	55.4	276.6
4000	5.32	53.9	262.4

Aplicaron un TRH de 12 horas y un pH de 8 incrementando la producción de 106.4 mL H₂/g almidón a 270 mL H₂/g almidón, con 200 mgFeSO₄/L. La concentración se aumentó de 200 a 4,000 mg FeSO₄/L pero la inhibición no ocurrió, al contrario la producción fue eficientemente acelerada. El pico más alto en la producción acumulativa se presenta a 150 mgFeSO₄/L y es igual a 225 mL de H₂ de acuerdo con la Fig. 3.8 y 3.9 (Haijun y Jianquan, 2006).

Figura 3.8 Volumen de hidrógeno acumulado a diferentes concentraciones de hierro de 0 a 4,000mg/L (Haijun y Jianquan, 2006)

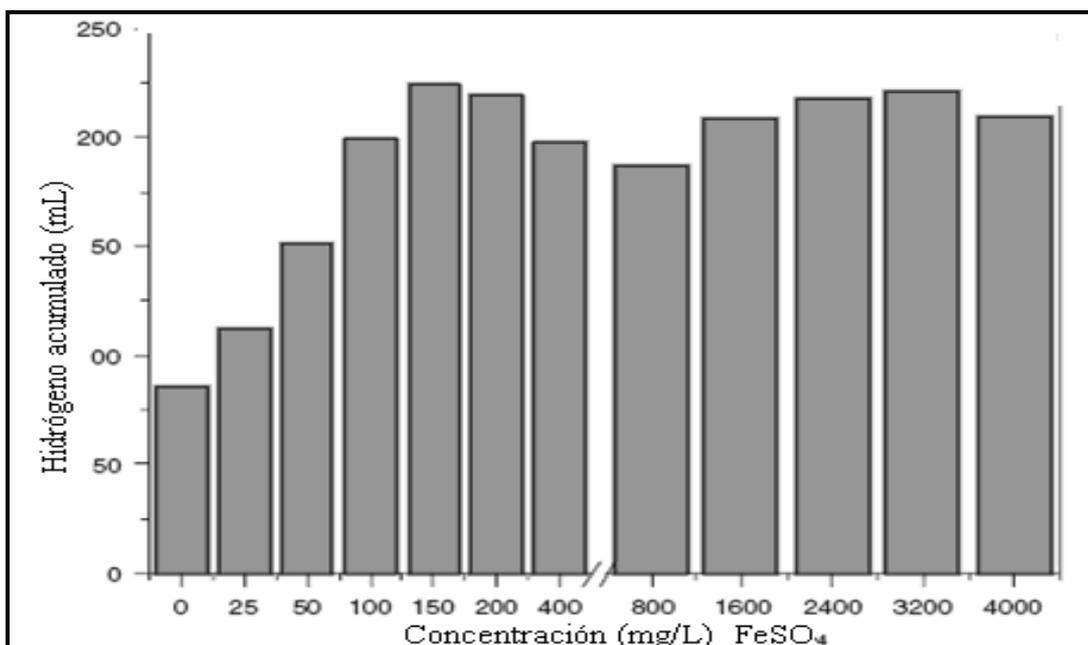
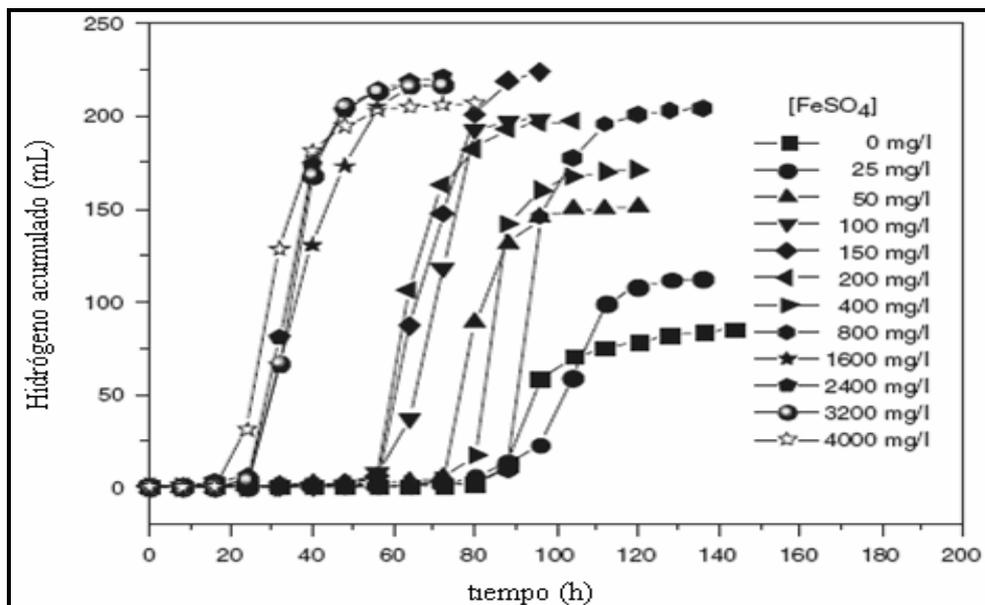


Figura 3.9 Volumen acumulado de hidrógeno respecto al tiempo de fermentación (Haijun y Jianquan, 2006)



La academia China de Ciencias del Instituto de Química de Beijing, se dieron a la tarea de investigar la concentración óptima de hierro, y la temperatura adecuada para obtener la mayor producción de hidrógeno; empleando sucrosa como sustrato y un cultivo mixto anaerobio. Encontraron que dentro del rango de 25°C a 40°C, la producción de hidrógeno se incrementa con conversiones de sucrosa hasta el 98%. Pero al llevarlo a 45°C existe una inhibición de su producción, es decir, que al aumentar la temperatura se necesita menor cantidad de hierro para mejorar la producción de H₂, lo que aumenta el costo energético de operación. De acuerdo con los resultados, se obtuvieron para 25, 35 y 40°C, una concentración de FeSO₄ de 800, 200 y 25 mg/L respectivamente (Yongfang y Jianquan, 2005).

Yongfang y Jianquan (2005) estudiaron el efecto de la concentración de hierro en la generación de H₂, empleando un inóculo precalentado, sucrosa como sustrato y un reactor a temperatura controlada de 35°C. Demostraron que la producción de hidrógeno aumenta incrementando la concentración de hierro a 1,600 mg FeSO₄/L y suavemente disminuyó cuando se aumenta la concentración hasta 5,000 mgFeSO₄/L. La producción máxima obtenida fue 2.73 molH₂/molsucrosa a una concentración de 1,600 mgFeSO₄/L. Este experimento sugiere nuevamente que la producción de butirato esta a favor de la generación de H₂ (Yongfang y Jianquan, 2005).

3.2.5.2 Efecto de la concentración de Cr, Cu y Zn

Los metales pesados afectan a los procesos biológicos. La acidogénesis y metanogénesis de un proceso anaerobio son fácilmente afectados por el Cr, Cu y Zn. Comprender la influencia del metal en la acidogénesis aumenta la presencia de hidrógeno durante la fermentación. Chiu-Yue y Shi-Heu (2008) realizaron un

estudio en presencia de iones de Cr, Cu y Zn y conocer la influencia en la actividad de producción de hidrógeno.

Se tamizó un inóculo anaerobio con una malla de 2.35 mm de diámetro y se colocó en un reactor CSTR. Se operó a una temperatura de 35°C, a un pH de 6, un tiempo de retención hidráulico de 12 horas y una concentración de sacarosa de 20 gDQO/L. El sustrato fue alimentado de modo continuo, conteniendo los siguientes nutrientes bacterianos (mg/L): 5,240 NH₄HCO₃, 125 K₂HPO₄, 100 MgCl₂•6H₂O, 15 MnSO₄•6H₂O, 25 FeSO₄•7H₂O, 5 CuSO₄•5H₂O, 0.125 CoCl₂•5H₂O, 6,720 NaHCO₃. A esta alimentación se fue variando la concentración de Cr, Cu y Zn.

La presencia de Cr, Cu y Zn afectan significativamente la producción de hidrógeno, siendo que el Zn y Cr son el más y menos tóxico de los metales, respectivamente. Estos metales pesados afectan la producción fermentativa de hidrógeno, dependiendo del tipo de metal y la concentración. La influencia del metal provoca cambios en la ruta metabólica microbiana. La actividad de las bacterias en la producción de hidrógeno se podría reducir en un 50% al ponerla en contacto con 4.5 mgZn/L, 6.5 mgCu/L y 60 mgCr/L. Sin embargo, bajas concentraciones, iguales a 2 mgCu/L y 15 mgCr/L presentan aumento en la producción de hidrógeno del 20% y el 10%, respectivamente (Chiu-Yue y Shi-Heu, 2008).

En la Figura 3.10 se puede apreciar como varía el rendimiento en la producción de H₂, cuando se aumentan las concentraciones de Cu, Zn y Cr. El Cr es el catión que favorece la mayor generación de H₂. En la Figura 3.11 se observa que la concentración que favorece un mayor volumen de H₂ acumulado es de 15 mg/L Cr⁺⁶ obteniendo hasta 250 ml de H₂ después de 80 horas de operación.

Figura 3.10 Relación entre la concentración del catión metálico (Cu, Zn y Cr) en la actividad de producción de H₂ (Chiu-Yue y Shi-Heu, 2008)

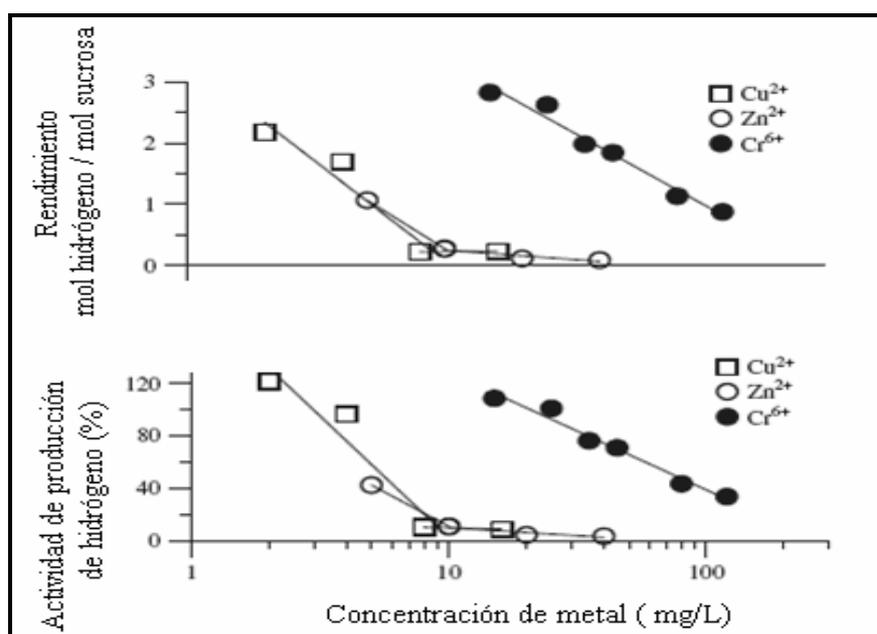
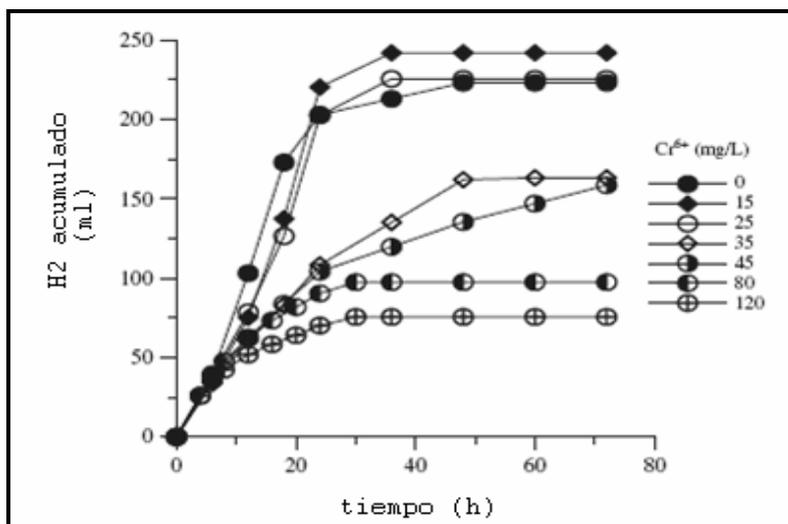


Figura 3.11 Respuesta de la producción de H₂ después de dosificar Cr⁶⁺ (Chiu-Yue y Shi-Heu, 2008)



3.2.6 Efecto del pretratamiento del inóculo

El empleo de un precalentamiento del inóculo ha demostrado en la mayoría de las investigaciones ser un factor indispensable para evitar la generación de metano como subproducto, evitando un costo extra en la purificación del biogás. Esto se logra precalentando el inóculo a 100°C durante 1 hora, para que las bacterias metanogénicas desaparezcan de la cepa.

Estudios realizados por Krishnan y col., (2006c) demuestran que el empleo de estiércol de vaca como fuente de inóculo, con un contenido de sólidos del 10%, genera 1,494 mL de biogás que de estos se obtienen 424 ml de H₂ durante la fermentación anaerobia por 120 h a un pH de 4. Si el pH se aumenta hasta 6, se genera metano y es necesario realizar un precalentamiento del inóculo para evitar la producción de metano. El efecto que tiene la concentración inicial de sólidos en el estiércol de vaca, revelan que al incrementarlos, el periodo de precalentamiento también debe incrementarse.

En otros estudios, se evaluó el potencial que tiene la biomasa de desechos del campo para la producción de hidrógeno. Esto fue evaluado en pruebas por lote, para dos inóculos con procedencias distintas, una de digestión de granja y otra de lodos digeridos del proceso de aguas residuales. Se estudiaron con y sin precalentamiento del inóculo a diferentes pH. Solamente el inóculo de digestión de granja, produjo H₂ a partir del desecho. Sin precalentamiento, el metano fue producto principal, pero el precalentamiento del inóculo inhibe satisfactoriamente su producción, y con un pH de 6 se incrementa la producción de H₂. El pH óptimo se encuentra a 6, mientras que a un pH de 4 no hay producción de H₂. La producción más alta se logra a 70°C y también se incrementa al aumentar la concentración de SV (Outi y col., 2008).

Cada tipo bacterias tienen un tipo especial de fermentación, como la fermentación de ácido propiónico, fermentación de ácido butírico, fermentación para el etanol o la fermentación del ácido láctico, etc. Si el ambiente microbiano cambia, el tipo de conversión de todos los productos finales también cambiará, a través de la regulación fisiológica del microorganismo. El control de la fermentación por bacterias, es una de las ventajas de la técnica de tratamiento biológico de dos fases.

La producción de hidrógeno mediante fermentación oscura tiene ventajas sobre los demás procesos por su capacidad continua para producir hidrógeno a partir de una serie de materias primas renovables sin una aportación externa de energía. Desde la ingeniería ambiental, este grupo de bacterias es de gran interés, ya que no sólo estabiliza derivados de desechos orgánicos humanos, sino también produce una fuente de energía limpia y renovable. En fermentación oscura, se conocen los diferentes grupos de bacterias que son responsables de la producción de hidrógeno: *Enterobacter*, *Clostridium* y *Bacillus*. De los cuales, se sabe que alrededor del 70% de la población es de género *Clostridium* y el 14% pertenecían a las especies *Bacillus* como responsables en la generación de este gas. Estudios anteriores, muestran que la producción de hidrógeno está directamente correlacionada con el grupo *Clostridium*. Al principio de las investigaciones, solo han explorado los potenciales de producción de hidrógeno con sustratos puros y sintéticos, en régimen por lote. Pero actualmente, la investigación se ha volcado al empleo de cultivos mixtos y sistemas de funcionamiento continuo, empleando desechos de alimentos y residuos orgánicos industriales (Yong y col., 2006). En la Tabla 3.11 se resume de manera simple, los logros obtenidos por distintos estudios realizados, sobre la producción de hidrógeno bajo distintos parámetros de operación.

Tabla 3.11 Resumen sobre la producción de hidrógeno con distintos parámetros de operación

Sistema	Tipo de cultivo	Concentración del sustrato	mmol de H ₂ /L reactor*hora	Conversión H ₂	Parámetros (TRH, pH, T, H ₂ % v/v)	Referencia
LOTE	<i>Clostridium butycurum</i>	Sucrosa 20 gDQO/L	8.2	2.78 mol H ₂ /mol sucrosa	NR, 5.5, 37, 64	Chen y col., 2005
LOTE	<i>Clostridium Saccharoperbutylace</i>	Queso crudo 41.4 gLactosa/L	9.4	2.7 mol H ₂ /mol lactosa	NR, 6.0, 30, NR	Ferchichi y col., 2005
LOTE	<i>Escherichia Coli</i>	Glucosa 4 g/L	No reportado	2 mol H ₂ / mol glucosa	NR, 7.0, 37, NR	Bisaillon y col., 2006
LOTE	<i>Escherichia Coli</i>	Ácido fórmico 25 mM	11,795	1 mol H ₂ / mol formato	NR, 6.5, 37, NR	Yoshida y col., 2005
LOTE	<i>Enterobacter Cloacae</i> <i>Citobacter, Bacillus C.</i>	Glucosa 10 g/L	No reportado	41.23 mL H ₂ /g DQOremovido	NR, 6.0, 37, NR	Kotay y Das, 2006
LOTE	Bacteria mesofilica	Almidón 20 g/L	59	2 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 6.0, 37, NR	Yasuda y Tanisho, 2006
LOTE	Lodos aerobios y anaerobios preacondicionados	Glucosa 20 g/L	No reportado	1.4 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 6.0, 35, NR	Kawagoshi y col., 2005
LOTE	Lodos aerobios (calor)	Glucosa 2 g/L	No reportado	2.0 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 6.2, 30, 87.4	Park y col., 2005
LOTE	Lodos acondicionados	Materia orgánica en aguas residuales	6.2	100 mL H ₂ /g DQOremovido	NR, 6.1, 23, 60	Van y col., 2005

Continuación de la Tabla 3.11

Sistema	Tipo de cultivo	Concentración del sustrato	mmoldeH ₂ /Lreactor*hora	Conversión H ₂	Parámetros (TRH, pH, T °C, H ₂ % v/v)	Referencia
LOTE	Lodos aerobios	Glucosa 10 g/L	4.9 a 8.6	1 mol H ₂ /mol hexosa	NR, 5.7, 34.5, 66	Cheong y Hansen ,2006
LOTE	Lodos aerobios (calor)	Sucrosa 20 gDQO/L	96	1.74 mol H ₂ /mol sucrosa	NR, 6.1, 40, 45	Wu y col., 2005
LOTE	Lodos aerobios (calor)	Glucosa 10 g/L	27.2 mmol H ₂ gSV*h	1.75 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 6.0, 37, 40	Zheng y Yu 2005
LOTE	Microflora de estiércol de vaca	Desperdicios de trigo 25g/L	2.7 mmol H ₂ gSV*h	2.7 mmol H ₂ /g SVT	NR, 7.0, 36, 52	Fang y col. 2002
LOTE	Lodos anaerobios	Sucrosa 10 g / L	8	1.9 mol H ₂ / mol sucrosa	NR, 5.5, 35, NR	Mu y col. 2006
LOTE	Lodos anaerobios	Sucrosa 24.8 gDQO/L	20	3.4 mol H ₂ /mol sucrosa	NR, 5.5, 34.8, 64	Mu y col. 2006
LOTE	Lodos anaerobios	Glucosa 3.76 g/L	9	1 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 6.2, 30, 66	Salerno y col. 2006
LOTE	Cultivo mixto	Glucosa 2.82 g/L	NR	0.968 mol H ₂ / mol glucosa	NR, 7.0, 37, NR	Bisaillon y col. 2006
LOTE	Cultivo mixto	Glucosa, sucrosa, molazas, lactato, almidón de papa, celulosa 4 gDQO/L	NR	0.92 mol H ₂ / mol glucosa 1.8 mol H ₂ / mol sucrosa 0.003 mol H ₂ / mol celulosa 0.59 mol H ₂ / mol almidón de papa	NR, 6.0, 26, 62	Logan y col. 2002
LOTE	Cultivo Mixto	Fracción orgánica de desperdicios municipales	14.7 mmol H ₂ gSV*h	NR	504 h, 6.4, 55, 58	Valdéz-Vázquez y col. 2006a
LOTE	Lodos anaerobios	Aceite de palma 2.5 % w/v	17.82	NR	24 h , 5.5, 60, 66	Atif y col. 2005
LOTE	Lodos de composta	Glucosa 2 g/L	7.44	1.75 mol H ₂ /mol glucosa	76 h, 5.4, 55, NR	Calli y col. 2006
CSTR	Cultivo mixto	Sucrosa 20 gDQO/L	17	3.5 mol H ₂ / mol sucrosa	12 h, 6.8, 35, 45..9	Valdez y Vazquez., 2004
CSTR	Cultivo mixto	Sucrosa 40 g/L	20	1.15 mol H ₂ / mol sucrosa	12 h, 5.2, 35, 60	Kyazze y col., 2006
CSTR	Cultivo mixto	Sucrosa 30 gDQO /L	612.5	3.86 mol H ₂ /mol sucrosa	0.5 h, 6.5, 40, 44	Wu y col., 2005
CSTR	Cultivo mixto	Xilosa 20 gDQO/L	5	1.1 mol H ₂ /mol xilosa	12 h, 7.1, 35, 32	Lin y Chen, 2006
CSTR	Cultivo mixto	Glucosa 15 gDQO/L	13.23	1.93 mol H ₂ /mol glucosa	NR, 5.5, 37, 67	Salemo y col., 2006
CSTR	Cultivo mixto	Sucrosa 20 gDQO /L	15.6	3.6 mmol H ₂ /mol sucrosa	12 h , 5.5, 35, 50	Lin y Chen, 2006
CSTR	Cultivo mixto	Desperdicios orgánicos 4000 mgDQO/L	4.96	NR	12 h, 4.4, 30, NR	Wang y col., 2006
CSTR	Lodos de aguas residuales	Sucrosa 20 gDQO/L	52.6	3.43 mol H ₂ /mol de sucrosa	12 h, 6.8, 35, 50.9	Lin y Lay, 2005
CSTR	Cultivo mixto	Sucrosa y azúcar	5.15	1.9 mol H ₂ / mol hexosa	15 h, 5.2, 32, NR	Hussy y col., 2005
CSTR	Cultivo mixto	Glucosa 15 g/L	0.115 gH ₂ /gDQOrem	1.38 mol H ₂ /mol hexosa	10 h, 5.5, 35, 45	Kraemer y Bagley, 2005
CSTR	<i>C. Thermolacticum</i>	Lactosa 10 g/L	2.58	3 mol H ₂ / mol lactosa	17.2 h, 7.0, 58, 55	Collet y col., 2004
CSTR	Lodos sedimentados	Molazas 1300 mgDQO/L	26.13 mol H ₂ Kg/DQOrem	NR	11.4 h, 4.5, 35.4, NR	Ren y col. 2006

NR: Dato no reportado

CAPÍTULO 4

Estudio económico sobre la producción biológica de hidrógeno

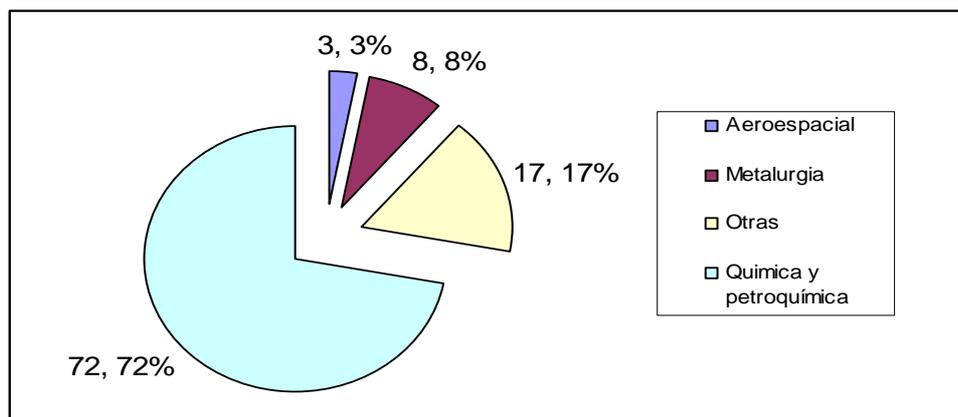
4.1 Estudio técnico y económico sobre la producción de hidrógeno por fermentación anaerobia

En México se encuentran instaladas 36 plantas para la generación del hidrógeno, se cuenta con una capacidad instalada de 16,797 toneladas por año. De estas plantas, 25 de ellas operan con gas natural, en tal caso la producción por planta, estándar promedio es de 20,000 ft³/h, (536 m³/h). En este caso específico estando las plantas a su máxima capacidad de diseño se estarían consumiendo 87,871,696 m³ de gas natural al año. Actualmente, 6 plantas operan con propano al 97%, en este caso la producción estándar promedio es de 15,000 ft³/h (400 m³/h). Por último, 5 operan por vía electrólisis, su producción estándar promedio es de 1,866 ft³/h (50 m³/h). Por lo anterior, no existen plantas en el país que generen hidrógeno vía fermentación anaerobia, por lo que en esta tesis nos enfocaremos a un diseño teórico de una planta de este tipo.

Las plantas que generan hidrógeno vía reformación catalítica de hidrocarburos, entregan hidrógeno producto, típicamente a 14.7 Kg/cm² y a 28 °C, en estado gaseoso. La pureza típica de diseño es de 99.99% en volumen. Las impurezas son básicamente CO, CO₂ y H₂O. Las plantas que generan hidrógeno vía electrólisis, entregan el producto, típicamente a 2 Kg/cm² y a 28°C, en estado gaseoso. La pureza es típicamente de 99.99% en volumen, las impurezas son básicamente O₂ y H₂O. Dentro de los estados del país con mayor capacidad instalada para generación de hidrógeno, tenemos a: Veracruz, Estado de México, Jalisco, Nuevo León y Coahuila. La producción de hidrógeno por rama industrial y los usos más comunes en México para el hidrógeno, están enfocados principalmente a (Fig. 4.1).

- La industria petroquímica, para producción de polietileno y polipropileno
- Hidrogenación de aceites comestibles, para elaboración de mantecas
- Producción de vidrio plano por flotación
- Producción de peróxido de hidrógeno
- Producción de ácido tereftálico
- Producción de acero inoxidable y acero galvanizado
- Purificación de argón
- Producción de semiconductores
- Enfriamiento en turbinas de termoeléctricas para generación de energía eléctrica

Figura 4.1 Consumo de hidrógeno y distribución según el tipo de aplicación (Adler y Hinke, 2003)



4.2 Bases de diseño

Esencialmente con la aparición de la industria petroquímica y de los métodos avanzados de procesamiento de petróleo, a principios de la década de 1950, empezó el interés continuo de la importancia industrial del hidrógeno como materia prima química y su producción en grandes cantidades. Esto ha traído como consecuencia, que la demanda mundial de hidrógeno haya venido creciendo aproximadamente a una tasa anual del 15% desde la segunda guerra mundial. Excluyendo las aplicaciones energéticas, se espera que las necesidades de hidrógeno aumenten por lo menos en un 7% cada año hasta el año 2010. Entre los campos de demanda, se incluyen la refinación del petróleo, plásticos, elastómeros y desulfuración de combustóleo.

Para la ubicación de la planta se tomó en cuenta la disponibilidad de materia prima, ubicación del mercado de nuestro producto, costo del terreno, disponibilidad de servicios, la infraestructura del lugar, así como vías de transporte, mano de obra calificada y un estudio geográfico de la zona. Este proyecto considera que la planta se situé en Ciudad Universitaria en la zona de la mesa vibradora junto al jardín botánico a un costado del helipuerto, con miras a ser pioneros en generar un combustible limpio para el transporte interno de C.U.

Posteriormente se analizará este proyecto con el estudio de prefactibilidad económica, para demostrar que el proyecto es viable económicamente.

4.2.1 Materia prima

La planta producirá hidrógeno mediante reactores agitados de fermentación anaerobia. Como materia prima se utilizarán desechos orgánicos provenientes de los basureros internos de C.U. que son desechados diariamente y en grandes cantidades. Para el abastecimiento de estiércol de ganado se consideran los ranchos y ganaderías más cercanos a C.U. que están ubicados en el Estado de México.

4.2.2 Tipo de proceso

El tipo de proceso que se utiliza es el de fermentación anaerobia de biomasa. La materia orgánica se alimenta al reactor anaerobio, con la que se lleva a cabo el proceso de acidogénesis. Esta tiene un alto contenido energético principalmente hidratos de carbono y aportes importantes de minerales, que son necesarios para las bacterias de acuerdo con los estudios del capítulo anterior.

Será necesario un tratamiento previo de la materia orgánica, que se encuentra fuera de los límites de batería, es decir fuera del terreno donde se lleva a cabo el proceso principal. Dicho tratamiento consiste en transformar la biomasa de su estado sólido en el que llega al almacén, a una pasta tipo puré que se almacenará en un tanque, previo a su entrada al reactor, donde se homogenizará a niveles de DQO conocidos y después se alimentará a un tanque de fermentación junto con el estiércol de vaca. Posteriormente comienza el proceso de mezclado dentro del reactor a las condiciones de agitación controladas de 120 rpm. Así mismo con un control de la temperatura del reactor entre 50-55°C (condiciones termofílicas), que se suministrará por medio de agua caliente proveniente de la caldera. El reactor se mantiene a condiciones anaerobias durante un lapso de 2-3 días, y después de los cuales empieza la producción de H₂ con trazas de CH₄, y CO₂. Durante 30 días se mantiene cerrado el sistema y posteriormente los gases resultantes pasan a un proceso de purificación por el sistema PSA (Pressure Swing Adsorption). Este es un sistema de membranas porosas que facilitan el paso de la molécula de H₂ y retienen el paso de moléculas de mayor peso molecular, por lo que aumenta la pureza del H₂ a la salida. Los gases retenidos son quemados para la producción de agua de calentamiento en las calderas. Los lodos digeridos del digestor pueden ser aprovechados como fertilizantes o mediante un tratamiento previo como alimento para el ganado, por su alto concentración de nitratos y fosfatos por lo que es un proceso muy redituable.

4.2.3 Capacidad, rendimiento y flexibilidad

El factor de servicio que se utilizará será de 0.98. La planta operará 353 días al año, durante las 24 horas, utilizando 15 días para el mantenimiento de la planta y la limpieza de los reactores de fermentación.

4.2.3.1 Capacidad

La capacidad se estableció en base a la información recopilada en diversas fuentes de información. La producción de hidrógeno es de 400 m³/h y 500 m³/h para el caso de industrias que utilizan hidrocarburos como materia prima (PRAXAIR o INFRA) y de 50 m³/h para aquellas que lo obtienen vía electrólisis (CONAE, 2008). La capacidad está expresada en función del producto, que en este caso es el hidrógeno.

La eficiencia de este proceso es apenas del 20% considerando que la conversión real alcanzada es de 1.98 mol hidrógeno por cada mol de glucosa destruida (Valdéz-Vázquez y col. 2006a) En teoría se debería alcanzar hasta 4 mol de

hidrógeno por mol de glucosa, por lo que la capacidad de producción de nuestra planta requiere un volumen de reactor muy grande para obtener una producción considerable de biogás. Si se considera que se pueden generar entre 0.015 m³/día y 0.020 m³/día de biogás con un porcentaje de H₂ igual al 50% para un reactor de 0.050 m³ (Figura 3.4 del capítulo anterior) (Chiu y col., 2007), es posible construir dos fermentadores con una capacidad de 150 m³ (altura de 3 m y radio de 4 m) cada uno y así generar entre 45 m³/día y 60 m³/día de biogás con un 50% v/v de hidrógeno por cada reactor.

La capacidad de diseño de la planta estará diseñada para producir 42,360 m³ H₂/año de acuerdo al volumen de los fermentadores. La capacidad normal será igual a la de diseño, manteniendo una producción de 42,360 m³ H₂/año. La capacidad mínima va a quedar definida por el equipo crítico, que para este proceso es el fermentador anaerobio, que en base a lo anterior será 60% de la capacidad de diseño, es decir 25,416 m³ H₂/ año. La capacidad nominal será igual a la de diseño, debido a que es valor de trabajo normal de la planta durante todo el año es decir de 42,360 m³ H₂/año (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Capacidad de producción de la planta de bio-hidrógeno para C.U.

	CAPACIDAD (m³ H₂/año)
Diseño	42,360
Normal	42,360
Mínima	25,416
Nominal	42,360

4.2.3.2 Rendimientos

La planta generará hidrógeno al 99.9999 % de pureza para el uso del ECOVIA mediante un sistema de filtrado de alta selectividad, aunque el rendimiento en términos de conversión es bajo por lo explicado en el capítulo anterior. El proyecto es altamente rentable debido a que la materia prima empleada tiene un costo muy bajo, como se explicara en el análisis de factibilidad de este proyecto. La planta generará lodos con alto contenido energético que podrán ser usados como fertilizantes para cultivos nuevos.

4.2.3.3 Flexibilidad de operación bajo condiciones anormales

El control del sistema es muy importante para mantener condiciones estables en el proceso. A continuación se detallan los sistemas a implementar para mantener el control del sistema.

A.- FALLA DE ELECTRICIDAD

Para ello se contará con una planta de emergencia con motor de combustión interna. El cuarto de control que suministre la energía eléctrica deberá tener una respuesta rápida para el agitador y bombeo.

B.- FALLA DE VAPOR

La planta funciona con agua caliente proveniente de la caldera para mantener los fermentadores a 50°C, por lo que no es necesario emplear vapor.

C.- FALLA DE AIRE

La planta se debe parar ya que las válvulas de control funcionan con aire.

D.- FALLA DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

Si se puede seguir operando, ya que no se necesitará agua de enfriamiento para el proceso.

4.2.3.4 Flexibilidad de la planta a diferentes cargas

En cuanto a la materia orgánica, que es una de nuestras materias primas no importa la procedencia de ésta, ya que el tiempo de fermentación para cualquier tipo de biomasa será siempre el mismo, llevando a su máxima capacidad de producción al fermentador, y sin variar la pureza final del H₂, debido al sistema de purificación que se considera (Jiunn, 2005).

4.2.3.5 Flexibilidad a distintas condiciones de producción

Es indispensable mantener la temperatura del reactor por arriba de los 50°C, para que el tiempo de fermentación sea el esperado y se permita el ambiente microbiano propicio para inhibir las bacterias metanogénicas. Al igual que mantener la agitación de 120 rpm favoreciendo el intercambio de calor de las paredes del reactor con la biomasa y mejorar la liberación del gas hidrógeno. La velocidad de agitación debe ser no mayor a 120 rpm para el caso de un reactor por lote (Chia-Hung y col., 2008). La fermentación no puede operar sin calentamiento, pues desestabilizaría el sistema y la producción de hidrógeno disminuiría.

Como el proceso es por lote, no será necesario volver a alimentar estiércol de ganado para empezar un nuevo lote de producción. Pues las bacterias solo tienen que ser alimentadas con una concentración constante de materia orgánica, para lo cual será necesario establecer controles de proceso, y de esta forma monitorear de manera constante la concentración de sólidos alimentados, para no parar la producción del hidrógeno.

a) Previsión para ampliaciones futuras

Se prevé aumento de capacidad para ampliaciones futuras, considerando el sitio para otro fermentador.

b) Especificación de las alimentaciones

La materia prima principal es la fracción orgánica de los desechos que se generan en C.U. y que se encuentra con una densidad de sólidos de 4 a 5% al entrar a límite de baterías.

El estiércol se alimenta 1 vez como inóculo al iniciar la fermentación, y es necesario volver a alimentarlo en caso de que falle algún control del sistema durante el arranque y las bacterias sufran una alteración considerable para la producción del hidrógeno. Estos factores pueden ser el aumento repentino de la temperatura, elevación inesperada del pH o sobrecarga. Es importante mantener el nivel de pH, entre 4.5 y 5.5, para un mejor rendimiento, manipulando la alcalinidad agregando en la alimentación una solución de CaCO_3 .

Se alimenta 1/5 del volumen del reactor igual 30m^3 del estiércol de ganado (Jiunn, 2005). Se necesita un acondicionamiento previo, antes de alimentar el inóculo, de acuerdo con los estudios del capítulo anterior. Se ha demostrado que mantener el estiércol a condiciones de 100°C durante 1 h, inhibe la presencia de metano en el biogás, por lo que es necesario un precalentamiento del inóculo que deberá de preacondicionarse dentro de los reactores antes de agregar el sustrato.

4.2.4 Alimentación a la planta

El estiércol proviene de agricultores y ganaderos, con los que debe existir un contrato para el abastecimiento. La materia orgánica proviene del camión recolector de basura, que cuenta con un sistema especial de separación entre materia orgánica e inorgánica. En C.U. se separa la materia orgánica de las cafeterías, lo cual representa su avance para su aprovechamiento.

El estiércol de ganado deberá ser alimentado en una proporción de 1/5 del volumen total, esto es igual a 30 m^3 para cada reactor, previamente acondicionados. Los desperdicios orgánicos deben ser alimentada a 1/3 del volumen total igual a 50 m^3 con una densidad de sólidos entre 4-5% (Jiunn, 2005). El volumen de alimentación se estabiliza en el tanque de alimentación que se encuentra previo a los fermentadores. En la Tabla 4.2, se muestran las condiciones de la alimentación a la planta para su proceso.

Tabla 4.2 Condiciones en límites de batería

Alimentación	Desechos orgánicos	Estiércol de ganado
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Ambiente	Ambiente
Presión (PSIG)	14.7	14.7
Estado físico	Sólido	Sólido
Forma de recibo	Tubería (PVC)	(Tubería PVC)

4.2.5 Especificaciones de los productos

En las siguientes Tablas 4.3 y 4.4 se muestran las condiciones a las que se obtienen los productos a la salida de la planta. La pureza del hidrógeno es de 99.9999 % debido al sistema de filtrado PSA (Pressure Swing Adsorption).

Tabla 4.3 Producto: Hidrógeno

Especificación	Unidades	Método analítico	Mínimo	Máximo	Típico
Pureza	%volumen	Cromatografía de gases	98 %	99.99 %	98 %

Tabla 4.4 Condiciones de los productos en límites de batería

Producto	Temperatura	Presión	Estado físico	Forma de envío	Destino
Hidrógeno	25 - 30 °C	350 ATM	gas	tubería	Tanques de almacenamiento

4.3 Tecnología para la producción de hidrógeno por fermentación de desechos orgánicos en C.U.

El hidrógeno se puede aplicar para la producción de energía eléctrica, así como para el uso en automóviles para uso en CU. La alimentación será de estiércol de ganado (vaca) proveniente de agricultores y ganaderos como se explicó anteriormente y de desechos orgánicos (frutas y verduras, de los botes para basura orgánica de C.U. con ayuda del camión recolector). El producto principal será el hidrógeno con pureza mayor al 99% y el subproducto metano que puede ser recuperado como uso para energía térmica y eléctrica.

Para llevar a cabo esto, se propone un reactor anaerobio para el tratamiento de desechos orgánicos en C.U. Dicho reactor operará a ciertas condiciones de temperatura y pH óptimos para la biodegradación de la materia orgánica que será recolectada de los botes de basura orgánica de los comedores de C.U.. El principio fundamental de la generación de H₂ será por medio de bacterias que descompondrán la materia en biogás (metano, hidrógeno, CO₂) y algunos ácidos. Los diferentes parámetros químicos que caracterizan el ambiente anaerobio están interrelacionados y una variable puede directa o indirectamente afectar a otras variables. Por lo tanto, una estimación exacta de pH (Robles-Martínez y Gourdon, 1999), alcalinidad, concentración de ácidos grasos volátiles (AGV), contenido de CH₄, CO₂ y H₂ en el biogás, sólidos volátiles y reducciones de demanda química de oxígeno (DQO) son esenciales para el control del sistema. Dicho reactor se realizará con base en el siguiente diagrama de proceso, (Figura 4.2):

a) Preparación del inóculo

Preparar en el tanque FA-01 30 m³ de estiércol de vaca con un 5% en peso de sólidos igual a 1,500 kg (1.65 Ton) de estiércol. Preacondicionar dentro del fermentador por 1 hora, a temperatura de 100 °C, posteriormente se eliminan los sólidos del fondo del fermentador hasta que permanezca el líquido sobrenadante. Repetir este mismo punto para el segundo fermentador y lavar el reactor.

b) Preparación del sustrato

Se recibe los desechos orgánicos a límites de batería directamente en la banda transportadora PA-01 donde deberán separarse los materiales no orgánicos que puedan haber permanecido en la basura orgánica. Se introducen al molino de cuchillas PA-02 para reducir el tamaño de la materia orgánica. Se introducen 2,500 kg (2.75 Ton) de la pasta generada en el tanque de estabilización FA-01 y agregar agua hasta alcanzar 50m³ para tener una concentración de sólidos en el

tanque entre 4-5 %. Adicionar una solución de CaCO_3 de concentración conocida, hasta alcanzar un pH entre 4.5 y 5.5.

c) Alimentación y parámetros de control

Agregar los 50 m^3 del sustrato preparado, para el fermentador DC-1101 y observar la temperatura del fermentador al alimentar el sustrato, verificar cada hora y registrar en bitácora de proceso, la temperatura y el pH. Mantener una agitación constante de 120 rpm. Repetir este proceso desde el inciso anterior para el fermentador DC-1102.

d) Tiempo de fermentación

El tiempo de retención hidráulico es de 30 ± 5 días, debido a que para degradar 2.5 toneladas de desechos orgánicos se requieren tiempos largos de fermentación. (ver Figura 3.5 del capítulo anterior) dependiendo de la cantidad de hidrógeno que se obtenga de cada fermentador y para garantizar la productividad a lo largo del año se debe renovar el sustrato dentro de los reactores, sin agregar estiércol. Se purgan los lodos generados dentro del fermentador y se renueva el sustrato. Esto garantiza la productividad a lo largo del año.

e) Biogás

El biogás generado pasa al Filtro FB-01 del tipo PSA (Pressure Swing Adsorption) con ayuda del compresor GB-01. Se captura el H_2 filtrado en tanques de acero previamente acondicionados con capacidad de 40 L y se llevan al almacén de producto terminado. A continuación se muestra en la Tabla 4.5 los equipos necesarios para la planta generadora de hidrógeno de acuerdo al diagrama de flujo de la Figura 4.2.

4.3.1 Características generales del diseño mecánico para el digestor anaerobio

Las dimensiones de fabricación requeridas para los fermentadores se establecen de acuerdo con el siguiente cálculo (Viñas, 1994):

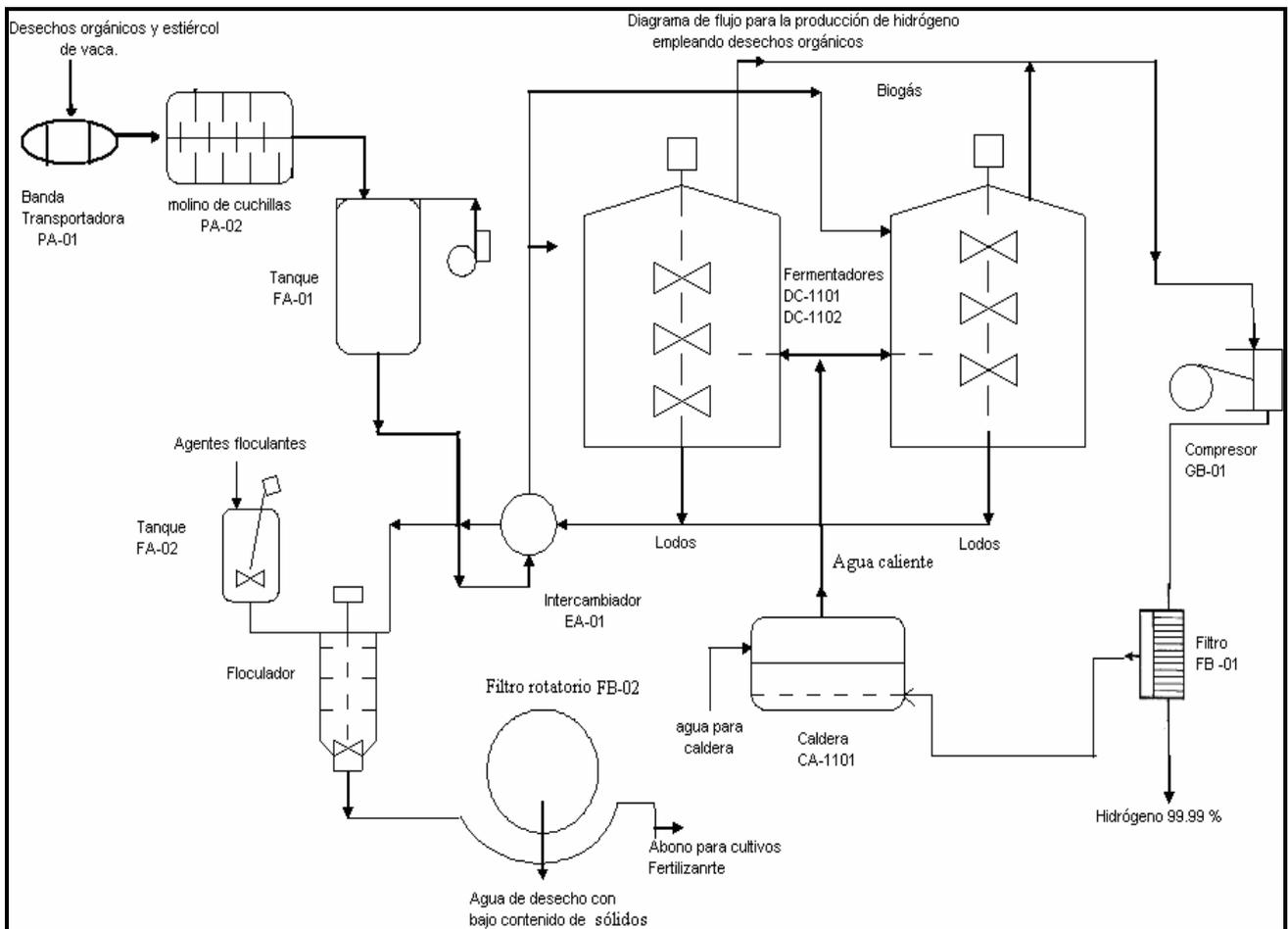
$$\begin{aligned} V &= 150 \text{ m}^3 && \text{capacidad del digestor} \\ R &= (0.35 \cdot V)^{1/3} = 3.74 \text{ m} && \text{radio del digestor} \\ H &= \frac{3}{4} R = 2.8 \text{ m} && \text{altura del digestor} \end{aligned}$$

Para el fermentador anaerobio de biomasa con capacidad de 150 m^3 , que se obtiene proyectando el valor de la Figura 3.5 del capítulo anterior, las dimensiones que deben considerarse es una altura tangente-tangente de 2.8 m y un radio de 3.74 m. Se debe considerar para el diseño una corrosión de 3.2 mm. En cuerpo, fondo y techo. De ser requerido, se deberá incluir las tuberías de transporte, soportería para tuberías e interconexión, válvulas, accesorios e instrumentos que garanticen su óptimo funcionamiento. Dichos tanques, estarán compuestos por el cuerpo cilíndrico, fondo cónico, techos fijos, lote de boquillas requeridas, registros o puertas de limpieza, soportes "silletas" adecuados para el anclaje de los mismos, refuerzos de cuerpo circunferenciales en caso de requerirse así como todos los accesorios e internos requeridos para el buen funcionamiento.

Tabla 4.5 Equipos necesarios para operar la planta de H₂

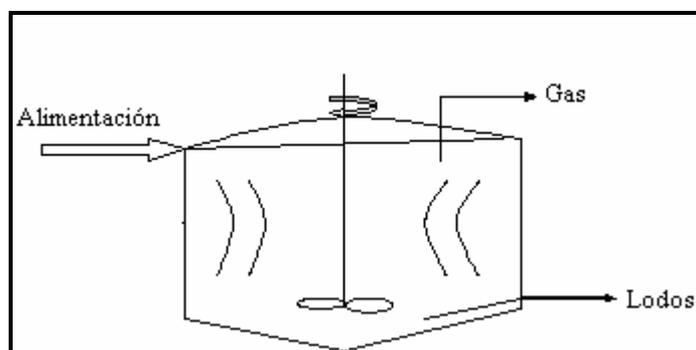
CLAVE	LISTA DE EQUIPO
FA-01	Recipiente de proceso
FA-02	Recipiente de proceso
EA-1101	Intercambiador de calor
DC-1101	Reactor anaerobio
DC-1102	Reactor anaerobio
FB-01	Filtro Prensa
FB-02	Filtro PSA
CA-1101	Caldera
GA-1101	Bomba centrífuga
GA-1102	Bomba centrífuga
GA 1103	Bomba centrífuga
PA-01	Banda transportadora
PA-02	Molino de cuchillas
GB-01	Compresor

Figura 4.2 Diagrama de flujo de proceso para la obtención de hidrógeno por fermentación anaerobia para C.U



Además, deberá estar provisto de todos los accesorios que se requieran, para su óptimo funcionamiento y mantenimiento, incluyendo: puertas de limpieza, purgas con sumidero, registro para entrada de hombre en el cuerpo del tanque, en la membrana del techo y en los compartimientos del pontón, boquillas necesarias para instrumentación, sello del techo, tubería articulada para drenaje pluvial de la membrana del techo, escalera rodante para acceso al techo, postes de soporte de la membrana del techo, plataformas y escaleras para acceso a las válvulas de tuberías de entrada y salida. A las superficies, tanto exterior como interior del tanque, se les aplicará un recubrimiento de pintura de acuerdo a lo que indique la normatividad vigente. Los reactores deberán protegerse adecuadamente contra corrosión con preparación de superficie interior y exterior. El reactor no deberá llevar pintura para no interferir en la operación microbiana. Por lo que se recomiendan geomembranas de polipropileno ó polietileno.

Figura 4.3 Diseño del reactor por lote para C.U



El control de la calidad, inspección y pruebas deben ser parte del diseño, asimismo, la fabricación e instalación de los equipos mecánicos. Los sistemas mecánicos deberán desarrollarse empleando tecnología de última generación probada y aceptada como estrictamente operativa y segura al momento de su elección. Considerando además, facilidad para el mantenimiento e instalación, confiables y de alta seguridad para el personal de operación y energéticamente eficientes.

4.3.2 Certificación de capacidad y calibración volumétrica

La capacidad de los tanques deberá ser certificada por un tercero y deberá entregar las tablas de calibración volumétricas resultantes. Los sistemas de agitación para DC-1101 y DC-1102 fermentadores deberán calcularse para resistir las condiciones sísmicas y velocidades de viento que existan en el lugar de instalación de los mismos. En función de su uso, la vida útil del tanque será de 15 años y por el fluido almacenado se considerará el efecto de la corrosión sobre el espesor, el material del reactor será de acero inoxidable.

Los venteos serán de acuerdo a cada tanque considerando los parámetros de máxima capacidad durante la inyección y/o extracción del producto. Los tanques de almacenamiento deberán tener acceso para el mantenimiento por techo y

cuerpo, al menos cada tanque contará con un registro para hombre de 0.5 m de diámetro en el cuerpo. Todos los tanques de almacenamiento deberán tener las boquillas mínimas requeridas para el adecuado funcionamiento de los mismos. Los tanques deberán ser instalados adecuadamente en patines o sobre la plataforma. Todas las bridas y boquillas deberán ser acordes con su correspondiente tubería de conexión. Todos los tanques deberán contar con facilidades de acceso a la parte superior o techo del tanque por medio de escaleras y plataformas. Las superficies exteriores de los tanques llevarán un recubrimiento anticorrosivo primario, el cual deberá ser aplicado posterior a la prueba hidrostática; también la superficie interior de las placas del fondo deberán limpiarse y recubrirse con epóxico modificado de altos sólidos.

El color usual para el primario será el gris perla. Verificación de espesor de película seca y prueba de adherencia. Las superficies exteriores, llevarán aplicación de acabado poliuretano alifático de altos sólidos. Mediante equipo tipo "airless" y verificando espesor de película húmeda a fin de lograr un espesor total seco de 5.0 milésimas de pulgada (125 micras) por capa. Se darán dos capas a fin de alcanzar un espesor total de acabado poliuretano para el exterior de 10.0 milésimas de pulgada (250 micras). Verificación del espesor final, prueba de adherencia y aceptación final, o rechazo y reparación, previo dictamen según el caso.

4.3.3 Sistema de purificación de hidrógeno

La tecnología de Swing Pressure Adsorption (PSA) utilizada para separar algunas especies de gas a partir de una mezcla de gases a presión de acuerdo con las características moleculares y afinidad por un material adsorbente. Funciona cerca de temperatura ambiente y emplea materiales adsorbentes especiales, como las zeolitas que se utilizan como un tamiz molecular, adsorbiendo el biogás a alta presión y permitiendo el paso de la molécula de hidrógeno. A continuación se liberan los gases atrapados en la zeolita disminuyendo la presión para permitir nuevamente la entrada de los gases al filtro. En la figura 4.4 se observa el paso del biogás a la entrada del filtro, y la salida del hidrógeno con alta pureza.

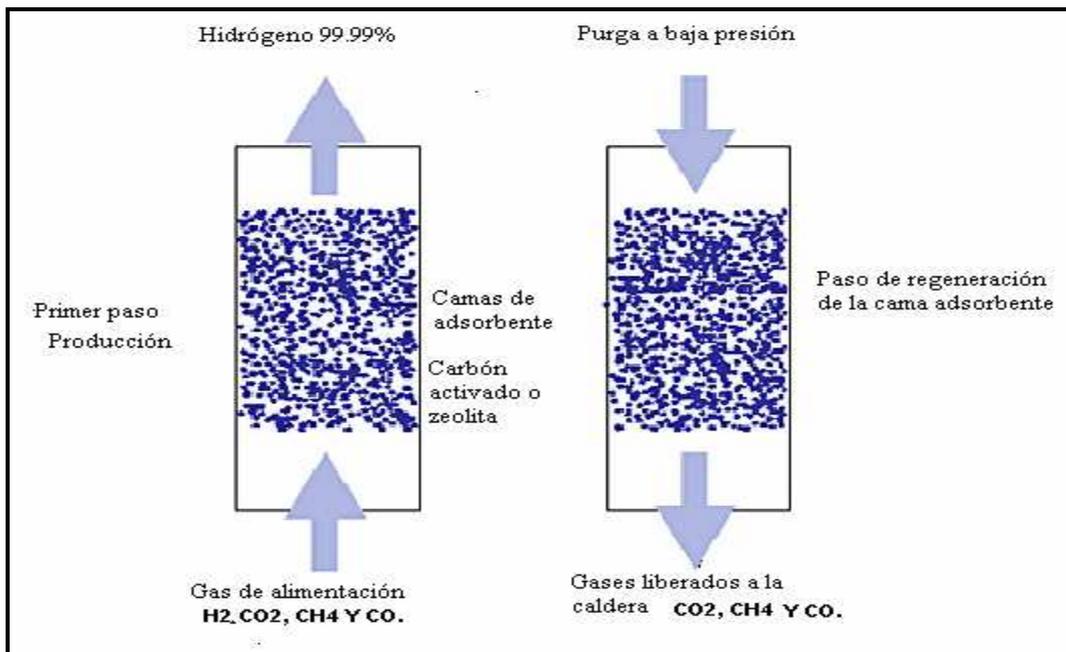
4.3.4 Especificaciones para los tanques de hidrógeno

El diseño de los tanques de hidrógeno de 40L deben tener las siguientes especificaciones:

Todos los tanques deben estar perfectamente etiquetados con el nombre de "Hidrógeno" de acuerdo con *American Estándar Method of Parking Portable Compressed Gas Containers* para identificar el material contenido debe ir con la leyenda: *Esta unidad contiene Hidrógeno, Gas Flamable y No Fumar.*

Los dispositivos de alivio deben estar colocados de manera que las descargas ascendentes deben ser directas al ambiente para prevenir que se impregne en el escape del gas. Los contenedores que estén aislados de forma permanente en la planta deben estar sobre un soporte no combustible. En la Figura 4.5 se muestra la variación de la densidad del hidrógeno al aumentar la presión en el tanque.

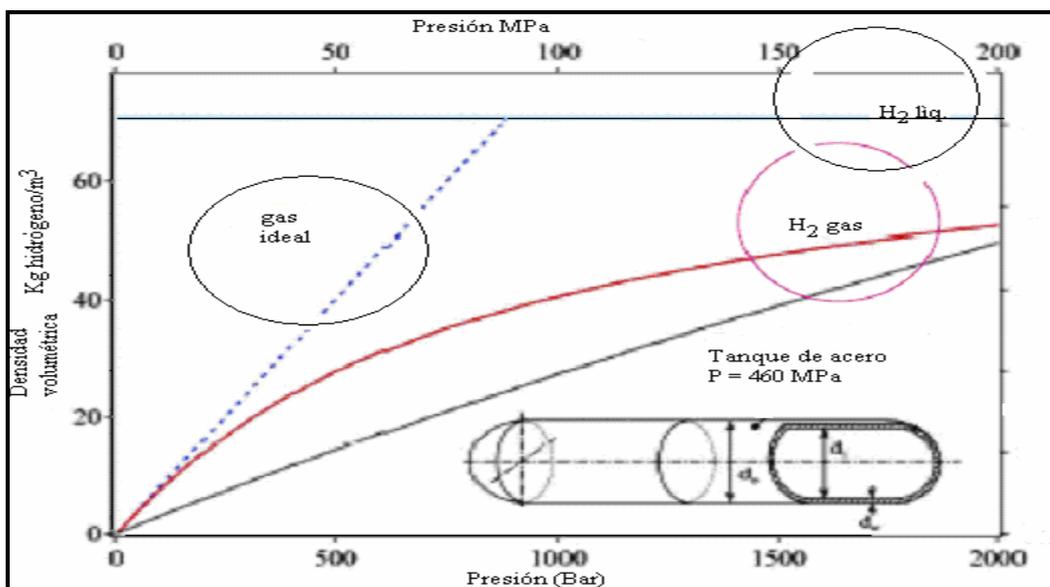
Figura 4.4 Esquema de purificación del biogás en el filtro FB-01 PSA



4.4 Consideraciones de seguridad para la planta

No solo hay medidas preventivas o normatividad a seguir en cuanto el manejo de equipos, sino también para el personal que opera todos estos equipos, con lo que se pretende cortar posibles riesgos o accidentes en la planta. De igual forma, se debe de cumplir con la normatividad ecológica para las emisiones o efluentes de la planta ya que estos, deben de ser tratados de forma adecuada y que no dañen al medio ambiente.

Figura 4.5 Gráfica de la variación de la densidad volumétrica de hidrógeno Vs Presión



Las normas básicas de seguridad son un conjunto de medidas destinadas a proteger la salud de todos, prevenir accidentes y promover el cuidado del material. Además, son un conjunto de prácticas de sentido común: El elemento clave es la actitud responsable y la concientización de todos, tanto del personal y de los trabajadores encargados del proceso.

- Representan un elemento de sistematización de seguridad
- Facilitan la comprensión y ejecución de las tareas de seguridad de forma clara y precisa
- Facilitan la rápida formación y concientización del personal
- Permiten un manejo excelente de las instalaciones y equipos
- Homogenizan medios y procedimientos, además de facilitar la comunicación y la seguridad
- Aumentan el sentido de seguridad en el usuario

4.4.1 Aspectos de seguridad que deben tomarse en cuenta

Se listan a continuación los aspectos de seguridad generales:

- *El diseño seguro de las instalaciones
- *El diseño y construcción de los equipos de acuerdo a normas adecuadas
- *La autorización de uso después que se ha comprobado que es seguro
- *El mantenimiento correcto y reparaciones
- *Las modificaciones que se efectúen se realicen según normas
- *Distancias mínimas entre tanques de almacenamiento: 1.21 metros
- *Distancias máximas de alturas de los tanques protegidos que contengan líquidos: 3.7 metros

Todos los empleados y contratistas que laboren en el centro de trabajo, recibirán una orientación general de seguridad, antes de iniciar cualquier actividad dentro de las instalaciones.

4.4.2 El equipo básico de protección personal

Los empleados y contratistas para la operación de la planta de biogás deberán tener el siguiente equipo básico para su protección personal:

1. Casco de seguridad
2. Protectores auditivos
3. Gafas de seguridad
4. Mascarilla de seguridad
5. Ropa de trabajo apropiada según las tareas
6. Botas de seguridad con puntera metálica

4.4.3 Manejo de materiales inflamables líquidos y control de fuego

Se colocarán extinguidores especiales que utilizarán espuma, gas inerte o polvos químicos cerca de los siguientes equipos:

Recipientes de proceso: FA-01, FA-02, FA-03
 Intercambiador de Calor: EA-1101
 Reactor Anaerobio: DC-1101, DC-1102
 Caldera: CA-1101

Se tiene un sistema de alarma temprana que notificará rápidamente cualquier inicio de fuego. La red contra incendio esta formado por sistemas de rociado de agua que protegen a los equipos anteriormente mencionados. Equipos productores de espuma y sistemas de tuberías de agua contra incendio satisface el flujo y la presión requerida para cualquier emergencia, además de contar con una cortina contra fuego. Se tratará de tomar todas las precauciones posibles para evitar cualquier fuente de ignición por vapores flamables. Por lo cual, el sistema eléctrico deberá estar bien diseñado y un sistema subterráneo de conducción a los equipos, y aislado por tubos de pvc, con lo cual se evita cualquier tipo de chispa o fuente de ignición por corto circuito o sobre carga.

4.4.4 Clasificación de áreas peligrosas

Clase I. Grupo B atmósferas que contienen H₂, gases de aceites y combustibles. En esta clasificación se encuentran los siguientes equipos de acuerdo a la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Clasificación de equipos que contienen atmósferas con H₂

Clave del equipo	Tipo de equipo
FA-01, FA-02, FA-03	Recipientes de proceso
DC-1101, DC-1102	Digestores

Clase I. División de Temperatura. Grupo C. En base a la temperatura de ignición de los compuestos. En esta clasificación se encuentran los siguientes equipos que se presentan en la Tabla 4.8:

Tabla 4.8 Clave de equipos de proceso que contienen compuestos de baja temperatura de ignición

Tipo de equipo	Clave
Digestores	DC-1101, DC-1102
Caldera	CA-1101
Intercambiador de Calor	EA-1101

4.4.5 Recomendación del manejo de efluentes

El agua que se genera a lo largo de todo el proceso contiene aún material orgánico, por lo tanto después de darle el tratamiento adecuado de filtración se puede disponer al drenaje. En la planta se cuenta con varios tipos de drenaje:

- 1.- Agua de proceso
- 2.- Agua de enfriamiento

El agua de proceso que se drena del digestor contiene estiércol y desechos orgánicos digeridos, los cuales se van a un tratamiento posterior para recuperar el metano como subproducto y obtener una ganancia adicional de éste. El agua drenada por los intercambiadores es de enfriamiento, la cual se va al drenaje de agua de enfriamiento para su reutilización en la caldera.

Es necesario contar con un sistema de desfogue o liquidación en caso de emergencia, para que los gases que se encuentren sean llevados a un quemador para este fin. Los gases que provienen del filtro PSA deben ser llevados a la caldera con un quemador de metano y dióxido de carbono, que son utilizados para generar agua de calentamiento de proceso, y mantener la temperatura de los fermentadores. Este proceso ayuda a mantener requerimientos de energía bajos y ayuda a mejorar la eficiencia del producto.

A continuación se presenta en la Tabla 4.6 un resumen de los parámetros de diseño para los fermentadores anaerobio DC-1101 Y DC-1102.

Tabla 4.6 Parámetros de diseño para los fermentadores anaerobios

Volumen	150m ³
Radio	3.74m
Altura	2.8m
Carga de desechos orgánicos máxima	2,500Kg
TRH	20-30días
Velocidad de agitación optima	120rpm
Carga de estiércol máxima	1,500Kg
Producción de biogás	60 m ³ /día, 50% H ₂ v/v
Capacidad de producción de hidrógeno	42,360 m ³ H ₂ /año
Temperatura de operación	50°C
pH	5.5

4.5 Bases económicas

A continuación, se describen las principales consideraciones económicas que deben hacerse, antes de llevar a cabo la realización de este proyecto. Las estimaciones que se hacen, necesitan ser revisadas a un nivel de ingeniería de detalle para mayor exactitud en el costo. Se visualizaron las siguientes bases económicas para soportar los costos de inversión inicial y el panorama actual con un horizonte de planeación de 10 años después de construida la planta.

El panorama energético de México para los próximos 9 años, necesitará de nuevas propuestas para la obtención de nuevas fuentes de energía económica en su producción y amigable con el ambiente. Aunque este proyecto se visualiza únicamente para cubrir las necesidades de transporte en Ciudad Universitaria, puede ser llevado a una mayor capacidad de producción y cubrir una parte de la demanda energética del transporte en la ciudad de México a largo plazo.

A continuación se presenta un resumen de las bases económicas que deben tomarse en cuenta para este proyecto.

a) Inversión de capital fijo

La inversión de capital que participa en un proyecto es importante porque representa el dinero que debe ser planteado para el comienzo del proyecto, y refleja la estimación del coste de fabricación del producto. Se supone que la inversión de capital consta de capital fijo y capital de trabajo. La inversión de capital fijo puede ser clasificada como la suma de los costos directos de planta y los costos indirectos de planta. Los costos directos incluyen los equipos de proceso y la tierra, así como el material y costos de mano de obra relacionados con la instalación, instrumentación, tuberías, electricidad, edificios, estructuras, servicios y mejoras del sitio.

Los costos indirectos incluyen, ingeniería de planta, supervisión de la construcción, los gastos de construcción y cualquier otro elemento que no puede ser cargado directamente a los equipos, materiales o mano de obra cuentas. No incluyen gastos de planta los honorarios de contratistas, contingencias y en ocasiones, gastos durante la construcción y algunos gastos de inicio. Los límites de batería, se puede definir como el sitio de proceso específico, para que todo aquello fuera de este sitio y temas relacionados con la tierra sean temas excluidos de la estimación de capital fijo. Sin embargo, cargos asignados de capital pueden ser incluidos para el reparto de utilidades y servicios utilizados por el proceso.

b) Nivel de estimación del capital fijo

La estimación tiende a ser una función del esfuerzo de diseño en que participan. Los ingenieros de costo han identificado cinco niveles de estimaciones.

- orden de magnitud (radio)
- estudio (factor)
- preliminar (autorización de presupuesto)
- definitivo (control de proyecto)
- detallado (empresa).

Sólo los primeros niveles se consideran para este proyecto

c) Método unidad-costo

Si el costo de capital para un producto en particular esta disponible como costo por unidad por unidad de capacidad anual (pesos por ton/año), puede ser multiplicado por la capacidad anual deseada y dar el costo de capital deseado. Este método es factible únicamente si el proceso de referencia, condiciones y capacidad son similares. Este método es ampliamente usado para estimaciones rápidas.

d) Método capacidad-costo

Este método es una aproximación rápida y esta basada en asumir que la inversión de capital puede ser correlacionada con la capacidad de la planta, de manera que:

$$\frac{\text{Costo capacidad } a}{\text{Costo capacidad } b} = \left(\frac{\text{Capacidad } a}{\text{Capacidad } b} \right)^N$$

Donde el exponente N tiene un valor promedio de 0.7 para muchos procesos. Este costo puede ser traducido a cualquier año empleando los índices "CE Plant Costs" (Gallagher, 1967).

e) Capital de trabajo

Es el dinero requerido para el día a día de operación del proyecto, además de la inversión fija, construcción y tierra. El monto varía diariamente y puede ser una parte significativa de la inversión total en algunos casos. Para la estimación del capital del trabajo se requiere conocer los costos de la materia prima, materiales adicionales y salarios durante un mes de trabajo (Holland y col., 1985).

d) Estimación de costo de producto

Una estimación del costo del producto es una parte importante del análisis de inversión y manejo de planeación. El costo total del producto puede ser tratado como la suma de los costos de manufactura y los gastos de administración (Mattews, 1983).

Los costos de manufactura consisten en:

- 1.- Costos directos: materias primas, labor de operación, supervisión, servicios auxiliares, reparaciones, mantenimiento.
- 2.- Costos indirectos: salarios, control de calidad, empaque, almacenamiento, seguridad de la planta, protección del personal, servicios, tratamiento de desperdicios, etc.
- 3.- Costos fijos: impuestos, rentas, seguro, depreciación y en algunos casos intereses.

Los costos de administración consisten en:

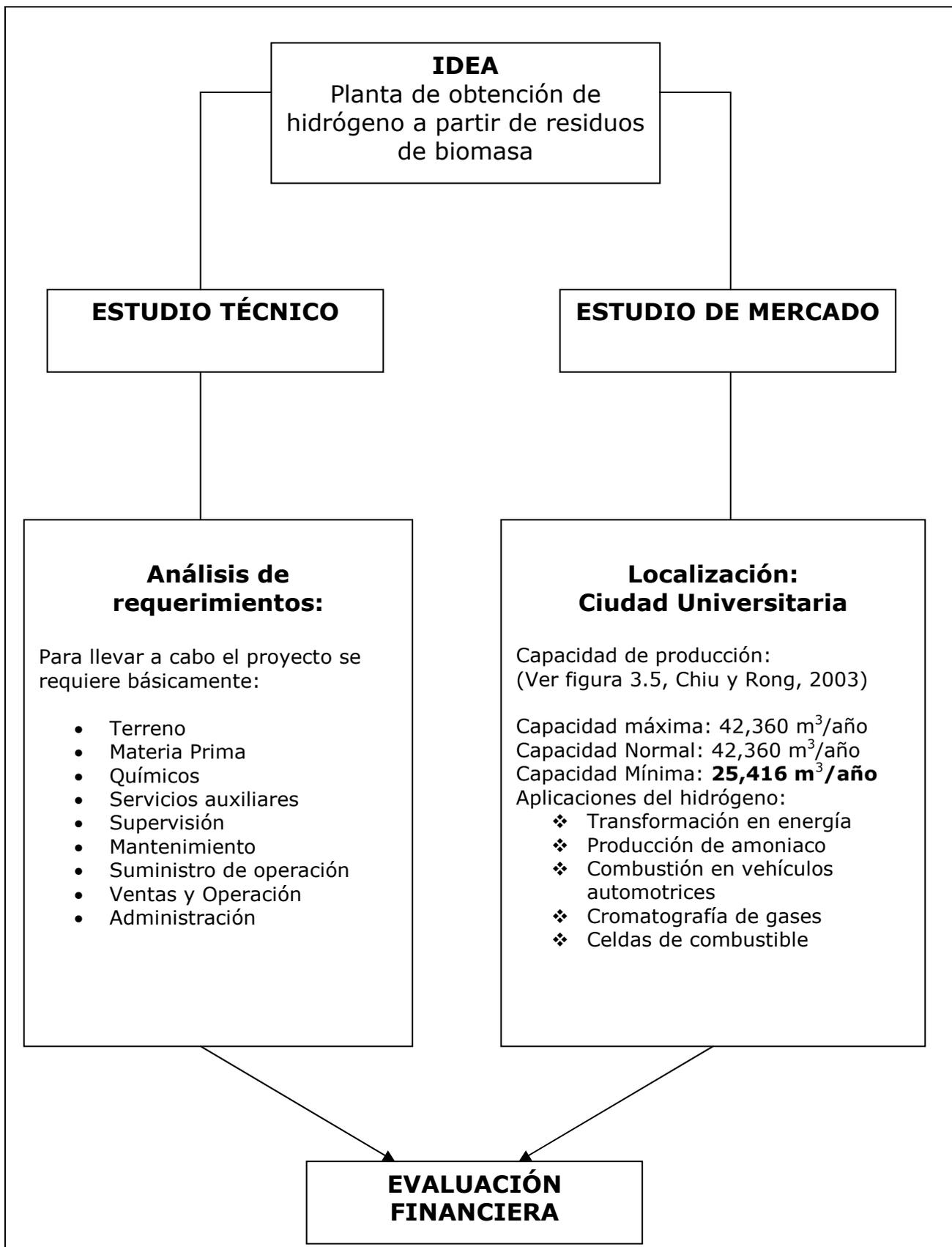
Costos de ventas, transporte de producto, mercadeo, finanzas, servicio técnico, investigación y desarrollo, ingeniería, legal, contabilidad, compras, relaciones públicas y comunicación.

En la Figura 4.6 se muestra el estudio técnico y económico de este proyecto. Los costos para los servicios auxiliares como luz y agua fueron obtenidos para este estudio económico directamente de la CONAE (Comisión nacional para el ahorro de energía) y de la CNA (Comisión Nacional del Agua). No se consideran los pagos de impuestos sobre la renta (ISR) por disposición de la secretaria de hacienda y crédito público, así como el pago de utilidades a los trabajadores (PTU).

Las bases económicas son las siguientes:

- 1.- El presupuesto de inversión se llevará a cabo en pesos.
- 2.- Se considera que el costo del estiércol es de 10 pesos por Kg y únicamente se compra el primer año, ya que los años subsecuentes no se cambiará el inóculo.
- 3.- Los desechos orgánicos no generan ningún costo.
- 4.- Se considera 1.5 toneladas de carbonato de calcio por año para controlar pH.
- 5.- Se utilizarán 160 m³ de agua de proceso por mes y 40 m³ por mes para lavado, con un costo de \$2.16 /m³ bimestrales por la cuota que fija la CNA.
- 6.- Se consideran 2 bombas para sólidos, con potencia de 3.5 kW, hidráulicas con caudales hasta 80m³/h. Dos motores para los agitadores de potencia igual a 1.5 KW. Una potencia de 5.3 KW para el molino. Se considera un consumo energético de oficinas de planta igual a 150 KWh mensuales. El costo por KWh es de \$2.50 pesos por la cuota que fija CFE.
- 7.- El costo del terreno, es nulo, porque es en beneficio de C.U. Se considera una inversión inicial de \$70,540,000 pesos.
- 8.- El horizonte de planeación es de 10 años, por el tiempo de vida útil del equipo crítico que son los digestores anaerobios.
- 9.- Se considera que la producción será de 97% los primeros 3 años y 99% los siguientes 3 años y por último el 100% los últimos 4 años del horizonte.
- 11.- Para el cálculo del capital de trabajo se tomará como base 1 mes de operación igual a \$50,500 pesos. Se consideran 5 operadores de equipo de proceso (fermentadores, molino, filtro de purificación y almacenes), 2 intendentes de limpieza, 2 inspectores de aseguramiento de calidad, 3 mecánicos de mantenimiento y 1 jefe de planta.
- 13.- Si se considera una producción de H₂ igual a 25,416 m³/año (temperatura de 25°C y presión atmosférica), y se vende en tanques de 40 L (temperatura de 25°C y presión de 250 atm), equivalente a 317,700 tanques con un precio de \$160 pesos. Los tanques se necesitan de esta capacidad para el automóvil del proyecto ECOVIA que actualmente se desarrolla en C.U. que emplea 2 kg de hidrógeno para avanzar durante 2 horas y media a una velocidad de 40km/h.
- 14.-No se considera el valor de la depreciación.
- 17.-Se consideran ganancias del 70% sobre la inversión inicial. Esta ganancia está incluida en el precio del tanque, que es de \$160 pesos.
- 18.-No se considerará para este estudio una proyección de la inflación durante el horizonte de planeación.

Figura 4.6 Esquema general del proyecto para la producción biológica de H₂



4.5.1 Estudio de prefactibilidad

El estudio de prefactibilidad es un estimado cuantitativo del valor monetario para un determinado rumbo de acción relativo a otras opciones. Para este estudio se emplea el concepto de valor presente neto (VPN), que es un valor que determina la ganancia que se obtendría hoy, si se invierte en este proyecto, considerando una tasa de interés específica. También se considera el periodo de retorno de la inversión (PRI), como un criterio de aceptabilidad, que es el tiempo en el que se recuperará la inversión inicial. La TIR es la tasa que indica que tan rentable es el proyecto y entre mayor sea esta, obtendremos mayores ganancias, y la TREMA es la tasa de rendimiento mínima atractiva que los inversionistas desean obtener. En el siguiente cuadro se muestra el estado proforma de resultados, los valores que se muestran en esta tabla dependen de los precios actuales en el mercado para cada servicio y del lugar en que se desea instalar la planta.

En la Tabla 4.9 se muestran los costos de materia prima, el estiércol se compra por kilogramo, y los tanques de hidrógeno se compran por pieza, no se consideran cambios en estos precios durante el horizonte de planeación.

Precio del kilogramo de estiércol \$10.0
Precio de los desechos orgánicos en C.U. = \$0.0

La Tabla 4.10 aparecen los costos de servicios auxiliares y gastos de mano de obra, se consideran pagos mensuales para el caso de los supervisores y jefe de planta. Para los operadores de producción se considera el pago por día de trabajo.

Para el primer mes de trabajo se considera un capital de trabajo = \$50,500

En la Tabla 4.11 se calcula el precio por tanque de hidrógeno y las ganancias por año, se estima que se venderán 317,700 tanques de 40 L por año, con un costo de \$160.0 cada uno. Este valor se determinó con los costos de producción y la inversión inicial, de la siguiente manera:

Costos de producción totales= \$2, 401,695/año

I=Inversión inicial= \$70, 540,000

P=Precio del producto= Costo de producción + $I*0.7$ = \$51,779,695 /año

C=Capacidad de producción anual= 317,700 tanques * 40L =12, 708,000L
= 12,708 m³/año

Precio por litro= P/C = \$4,074/m³=**\$4.0L H₂**

Precio por tanque de 40 L = 40*4.0= **\$160/tanque**

El factor de 0.7 es la ganancia del 70% sobre la inversión inicial.

En la Tabla 4.12 se calculan los costos de manufactura, directos e indirectos. Se anexan los gastos generales de administración.

Costos directos + Costos indirectos = Costos totales de producción
\$649,882 + \$1, 751,813 = \$2, 401,695

En la Tabla 4.13 se calculan las ventas netas por año. Donde las ganancias aumentan dependiendo del nivel de producción alcanzado.

Se considera que la producción será de 97% los primeros 3 años y 99% los siguientes 3 años y por último el 100% los últimos 4 años del horizonte.

La Tabla 4.14 muestra el resumen financiero que se calcula de la siguiente forma:

*Ventas netas – Gastos de producción = Utilidad bruta

*Utilidad bruta – Gastos de operación = Utilidad neta antes de impuestos

*Utilidad neta antes de impuestos – Impuesto sobre la renta – Reparto de utilidades a los trabajadores = Utilidad neta después de impuestos

La Tabla 4.15 es el cálculo del flujo de efectivo, es decir la ganancia real del proyecto, considerando la inversión total y la utilidad neta después de impuestos, y se calcula el VPN. Se puede observar que el proyecto es altamente rentable y genera por año utilidades netas anuales por arriba de los 43,000,000.00 de pesos. Con lo que se recupera en menos de 2 años la inversión inicial.

4.5.2 Resumen económico

En la planta de bio-hidrógeno anualmente:

- **Se producen** **25,416 m³ de H₂/ Año**
- **Equivalen a** **317,700 Tanques de 40 L**
- **Densidad de 0.018Kg/L** **228,744 kg de H₂/año**
- **Precio del tanque de 40L** **160 \$ Hidrógeno C.U.**

Si se requiere llenar el tanque, el precio por llenado sería:

C=Costo de producción anual= \$2,401,695/año + 0.7 (\$2, 401,695/año)

P=Capacidad de producción anual=\$12,708m³/año

Precio del llenado en C.U. = C/P = \$321.28/m³ = \$0.32/L* 40L/t=**\$12.8/tanque**

El factor de 0.7 es un 70% de ganancia sobre el costo de producción.

Especificaciones del producto terminado: 99,9999 % H₂ P= 250 atm

- **INVERSION FIJA = 70,540,000 .00 PESOS**
- **PRI = 1 Año y 5 meses**
- **TIR = 70 %**

Tabla 4.9 Costos unitarios de materias primas

Concepto	Consumo/año	Unidad	Precio \$/año	P.U \$ / Unidad	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Materia Prima									
Estiércol de ganado	3,000	Kg	\$30,000.0	\$10.00	30,000.0				30,000.0
Desechos orgánicos	60,000	Kg	\$0.0	\$0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tanque de acero de 40 L	317,700	Tanque	\$63,540,000.0	\$200.00					
Total 1:					\$30,000.0	\$0.0	\$0.0	\$0.0	\$30,000.0
Quimicos									
Carbonato de Calcio CaCO ₃	1.5	Ton	\$2,400.00	\$1,600.00	2,400.0	2,400.0	2,400.0	2,400.0	2,400.0
Total 2:					\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0

Concepto	Consumo/año	Unidad	Precio \$/año	P.U \$ / Unidad	Año6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Materia Prima									
Estiércol de ganado	3,000	Kg	\$30,000.0	\$10.00					
Desechos orgánicos	60,000	Kg	\$0.0	\$0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tanque de acero de 40 L	317,700	Tanque	\$63,540,000.0	\$200.00					
Total 1:					\$0.0	\$0.0	\$0.0	\$0.0	\$0.0
Quimicos									
Carbonato de Calcio CaCO ₃	1.5	Ton	\$2,400.00	\$1,600.00	2,400.0	2,400.0	2,400.0	2,400.0	2,400.0
Total 2:					\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0	\$2,400.0

Tabla 4.10 Costo de servicios auxiliares y mano de obra

Servicio Auxiliares:	Consumo/año	Unidad	\$/año	P.U \$ / Unidad	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Agua	2,400	m3	\$2,592.0	\$1.1	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0
Energía eléctrica	1,932	KWH	\$4,830.0	\$2.5	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0
Cargo fijo de luz	12	mes	\$660.0	\$55.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0
Total:					\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0
Mano de Obra									
Operadores de producción	5	Día	\$219,000.00	\$150.00	219,000	219,000	219,000	219,000	219,000
Intendentes de limpieza	2	Día	\$87,600.00	\$150.00	87,600	87,600	87,600	87,600	87,600
Mecánicos	2	Mes	\$86,400.00	\$4,500.00	86,400	86,400	86,400	86,400	86,400
Inspectores de calidad	2	Mes	\$86,400.00	\$4,500.00	86,400	86,400	86,400	86,400	86,400
Jefe de planta	1	Mes	\$120,000.00	\$10,000.00	120,000	10,000	120,000	10,000	120,000
Total:					\$599,400.0	\$489,400.0	\$599,400.0	\$489,400.0	\$599,400.0
Servicio Auxiliares:	Consumo/año	Unidad	\$/año	P.U \$ / Unidad	Año6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Agua	2,400	m3	\$2,592.0	\$1.1	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0	\$2,592.0
Energía Eléctrica	1,932	KWH	\$4,830.0	\$2.5	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0	\$4,830.0
Cargo Fijo de luz (renta)	12	mes	\$660.0	\$55.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0	\$660.0
Total:					\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0	\$8,082.0
Mano de Obra									
Operadores de producción	5	Día	\$219,000.00	\$150.00	219,000	219,000	219,000	219,000	219,000
Intendentes de limpieza	2	Día	\$87,600.00	\$150.00	87,600	87,600	87,600	87,600	87,600
Mecánicos	2	Mes	\$86,400.00	\$4,500.00	86,400	86,400	86,400	86,400	86,400
Inspectores de calidad	2	Mes	\$86,400.00	\$4,500.00	86,400	86,400	86,400	86,400	86,400
Jefe de Planta	1	Mes	\$120,000.00	\$10,000.00	10,000	120,000	10,000	120,000	10,000
Total:					\$489,400.0	\$599,400.0	\$489,400.0	\$599,400.0	\$489,400.0

Tabla 4.11 Precio unitario para los tanques de hidrógeno y residuos con alto contenido energético

Productos:	Consumo/año	Unidad	\$/año	\$/ Unidad	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
H₂	317,700	Tanque de 40 L	50,832,000	\$160.00	\$49,307,040	\$49,307,040	\$49,307,040	\$50,323,680	\$50,323,680
Fertilizantes	20,000	Kg	100,000	\$5.00	\$97,000	\$97,000	\$97,000	\$99,000	\$99,000
Total:					\$49,404,040	\$49,404,040	\$49,404,040	\$50,422,680	\$50,422,680

Productos:	Consumo/año	Unidad	\$/año	\$/ Unidad	Año6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
H₂	317,700	Tanque de 40 L	50,832,000	\$160.00	\$50,323,680	\$50,832,000	\$50,832,000	\$50,832,000	\$50,832,000
Fertilizantes	20,000	Kg	100,000	\$5.00	\$99,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000
Total:					\$50,422,680	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000

Tabla 4.12 Total de costos directos e indirectos

Concepto:	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
COSTOS DIRECTOS:										
Materia Prima	\$30,000	\$0	\$0	\$0	\$30,000	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
Químicos	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400	\$2,400
Servicios Auxiliares	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082	\$8,082
Mano de Obra Directa	\$599,400	\$489,400	\$599,400	\$489,400	\$599,400	\$489,400	\$599,400	\$489,400	\$599,400	\$489,400
Mantenimiento	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000	\$10,000
Total de costos directos:	\$649,882	\$509,882	\$619,882	\$509,882	\$649,882	\$509,882	\$619,882	\$509,882	\$619,882	\$509,882
COSTOS INDIRECTOS:										
Depreciación	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000
Indirectos de la planta	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000	\$8,000
Ventas y Distribución	\$1,673,813	\$1,673,813	\$1,673,813	\$1,708,324	\$1,708,324	\$1,708,324	\$1,725,580	\$1,725,580	\$1,725,580	\$1,725,580
Total de costos indirectos:	\$1,751,813	\$1,751,813	\$1,751,813	\$1,786,324	\$1,786,324	\$1,786,324	\$1,803,580	\$1,803,580	\$1,803,580	\$1,803,580
Total de costos de producción:	\$2,401,695	\$2,261,695	\$2,371,695	\$2,296,206	\$2,436,206	\$2,296,206	\$2,423,462	\$2,313,462	\$2,423,462	\$2,313,462
GASTOS GENERALES:										
Administración	\$200,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000
Total de gastos Generales	\$200,000	\$100,000								

Tabla 4.13 Total de ventas anuales

TOTAL DE VENTAS ANUALES					
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Total de ventas	\$49,404,040	\$49,404,040	\$49,404,040	\$50,422,680	\$50,422,680
TOTAL DE VENTAS ANUALES					
	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Total de ventas	\$50,422,680	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000

Tabla 4.14 Estado proforma de resultados

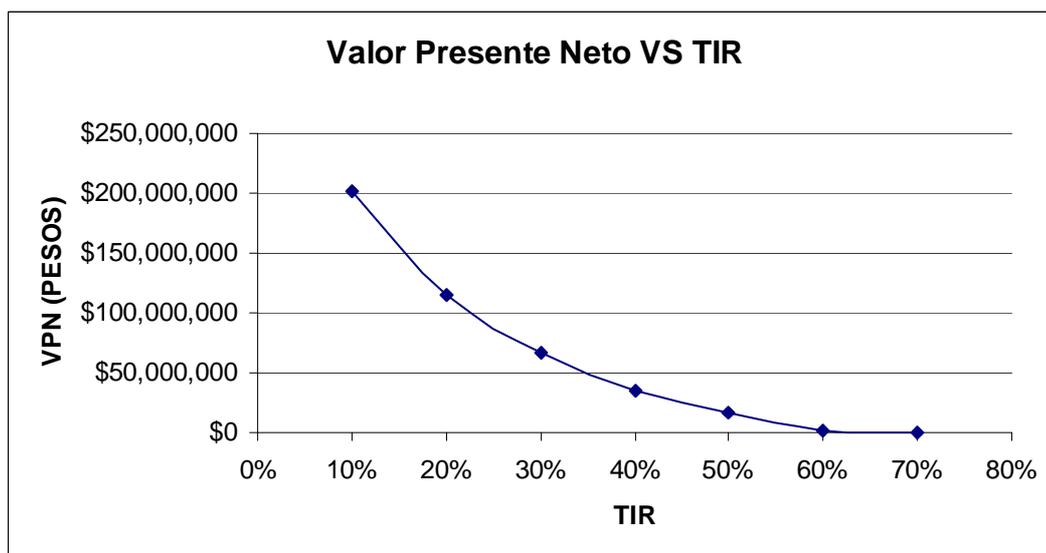
Concepto:	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Ventas Netas	\$49,404,040	\$49,404,040	\$49,404,040	\$50,422,680	\$50,422,680	\$50,422,680	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000	\$50,932,000
Costos de producción	\$5,668,286	\$5,528,286	\$5,638,286	\$5,630,150	\$5,770,150	\$5,630,150	\$5,791,082	\$5,681,082	\$5,791,082	\$5,681,082
Utilidad Bruta	\$43,735,754	\$43,875,754	\$43,765,754	\$44,792,530	\$44,652,530	\$44,792,530	\$45,140,918	\$45,250,918	\$45,140,918	\$45,250,918
Gastos de Operación	\$200,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000	\$100,000
Utilidad neta	\$43,535,754	\$43,775,754	\$43,665,754	\$44,692,530	\$44,552,530	\$44,692,530	\$45,040,918	\$45,150,918	\$45,040,918	\$45,150,918

Tabla 4.15 Flujo de efectivo

	<u>Año 0</u>	<u>Año 1</u>	<u>Año 2</u>	<u>Año 3</u>	<u>Año 4</u>	<u>Año 5</u>	<u>Año 6</u>	<u>Año 7</u>	<u>Año 8</u>	<u>Año 9</u>	<u>Año 10</u>
TANQUES 40L. (\$200.0/pza) 317,700 pzas	\$63,540,000										
INVERSION FIJA	\$70,540,000										
TERRENO	\$0										
COSTOS MANTENIMIENTO CONSTRUCCIÓN	\$70,000										
CAPITAL DE TRABAJO.	\$50,500										
UTILIDAD NETA DESPUES DEL IMPUESTO		\$43,535,754	\$43,775,754	\$43,665,754	\$44,692,530	\$44,552,530	\$44,692,530	\$45,040,918	\$45,150,918	\$45,040,918	\$45,150,918
DEPRECIACIÓN		\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000	\$70,000
FLUJO DE EFECTIVO	-\$70,660,500	\$43,605,754	\$43,845,754	\$43,735,754	\$44,762,530	\$44,622,530	\$44,762,530	\$45,110,918	\$45,220,918	\$45,110,918	\$45,220,918
FLUJO DE EFECTIVO ACUMULADO	-\$70,660,500	\$27,054,746	\$16,791,008	\$60,526,762	\$105,289,292	\$149,911,822	\$194,674,352	\$239,785,270	\$285,006,188	\$330,117,106	\$375,338,024

La Figura 4.7 representa la tasa interna de retorno obtenida. Se determina en el punto donde la curva cruza con el eje horizontal, que es igual a 96 % lo que indica que es el porcentaje de ganancia, si se invierte en este proyecto. La tasa de retorno se grafica contra el valor presente neto que debe ser igual a cero, para garantizar el retorno de nuestra inversión.

Figura 4.7 Grafica del Valor Presente Neto Vs TIR



Comparando este precio con el de la competencia en la Tabla 4.16 observamos que este proyecto es rentable debido a que el precio compete en el mercado actual.

Tabla 4.16 Comparación de precios del hidrógeno empleando hidrocarburos y biomasa (PRAXAIR, 2005).

Competencia	PRAXAIR	
Producto	Cantidad	Costo
Hidrogeno 6m ³ UH-K	1	\$ 4,076.90
Servicio entrega	1	\$ 499.10 (x evento)
Renta mensual	1	\$ 137.30 (x cada cilindro)
Monto anual	1	\$ 249.50 (1 vez año x cilindro)
Deposito en garantía	1	\$ 3400.00
Competencia	INFRA	
Contenido: 6 m ³ Pureza: (%)99.998 Código: 32100	1	Costo \$3,490.30 + I.V.A.
	BIO-HIDROGENO C.U.	
Tanque de 40 L Requerido por el auto diseñado por el proyecto ECOVI A en C.U.	1	\$321.28/m ³ = \$0.32/L 6m³ = \$1,927.68 Incluye una ganancia del 70% Precio del llenado en C.U. 40L/t=\$12.8/tanque

4.6 Impacto ambiental

El impacto ambiental de este proyecto tiene como propósito fundamental disminuir los gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre y atender la variación de los regímenes climatológicos, así como dar un manejo adecuado a los residuos orgánicos que se generan día a día en Ciudad Universitaria. En ciudad universitaria se generan diariamente entre 2 y 3 toneladas de desechos orgánicos, que se generan en los sitios de comida y cafeterías. Mediante este proyecto se evita la generación de CO₂ que estos residuos orgánicos generan en rellenos sanitarios o en tiraderos municipales. La cantidad de CO₂ que se evita se calcula de la siguiente manera:

La planta de producción de hidrógeno se alimenta con 2.5 toneladas por lote de producción. Estas 2.5 toneladas se convierten en 50,000 L de desechos orgánicos dentro del proceso. La concentración de esta mezcla se encuentra entre 200 y 300 g de DQO/L. Se considera una conversión del 80% de la materia orgánica disuelta. Se emplea el factor de conversión de 1Kg DQO= 0.35 L CH₄ y la conversión de CH₄ a toneladas métricas de CO₂ equivalentes (EPA, 2009).

$$(50,000\text{L desechos digeridos/mes})(0.020\text{ kgDQO/L})(0.8) \\ (0.35\text{ LCH}_4/\text{Kg DQO})(1\text{m}^3/1000\text{L}) = 280\text{ m}^3\text{ CH}_4 = 3.99\text{ Ton CO}_2$$

El factor de 0.8 es por la eficiencia de la conversión de residuos igual a 80%. Por lo tanto, este trabajo impacta de manera favorable al ambiente al reducir la cantidad de gases de efecto invernadero de manera significativa.

Este proyecto podría formar parte de los proyectos de ahorro de MDL.

El MDL está definido en el artículo 12 del Protocolo de Kyoto, y se refiere a actividades de mitigación del cambio climático, entre los países industrializados y los países en desarrollo. La idea fundamental del MDL parte del hecho de que los GEI que están ocasionando los trastornos climáticos, se distribuyen uniformemente en la atmósfera y por lo tanto la reducción y secuestro de estos gases en cualquier sitio del planeta produce el mismo efecto. Esta acción, permite a los países industrializados comprometidos en reducir las emisiones de GEI efectuar dichas reducciones mediante acciones, a través de proyectos, en los países en desarrollo donde los costos de reducción son inferiores a los costos equivalentes en los países industrializados.

Los objetivos del MDL son:

- Contribuir a la mitigación del cambio climático.
- Ayudar a los países industrializados en el cumplimiento de sus compromisos de reducción de GEI.
- Contribuir a los objetivos de desarrollo sostenible de los países en desarrollo.

4.7 Conclusiones

De lo expuesto anteriormente se concluye de manera favorable el análisis técnico y económico para la generación de hidrógeno por fermentación anaerobia de biomasa.

Los resultados experimentales, demuestran de manera fiable, que es posible generar hidrógeno a partir de desechos orgánicos obtenidos de tiraderos municipales, y los parámetros de operación óptimos son los siguientes:

El efecto de la temperatura en la generación de H_2 es determinante en la cantidad y en la velocidad con la que se pretende generar el gas. Hang-Sik y col. (2004) encontraron que a condiciones termofílicas ($50^\circ C$), el biogás producido se encuentra libre de metano. La baja producción de hidrógeno a condiciones mesofílicas (30°) se debe a la producción de propionato que consume hidrógeno y a la presencia de bacterias metanogénicas que convierten el hidrógeno en metano. La capacidad de inhibir las bacterias metanogénicas se logra a temperaturas termofílicas de acuerdo con los estudios de Hang-Sik, y col. (2004), Chiu-Yue y Rong-Chang (2003), Biswasa y col. (2006) y Chiu-Yue y col. (2007). Adicionalmente a estos resultados se añaden los obtenidos por Valdéz-Vázquez y col. (2006a), que obtuvieron hidrógeno con un porcentaje de 58% v/v en el biogás, empleando una temperatura de $55^\circ C$ y como sustrato la fracción orgánica de desperdicios municipales. La máxima conversión obtenida se encuentra entre 0.9-1.8 mol H_2 /mol glucosa a $50^\circ C$.

De lo anterior se concluye que la temperatura que debemos manejar es de $50^\circ C$ y así aumentar la conversión de moléculas de glucosa en H_2 .

El efecto del tipo de sustrato en la producción de hidrógeno demuestra que existe una gran variedad de sustratos con alto potencial. La mayor producción se obtiene empleando sucrosa como sustrato, sin olvidar que se emplea únicamente con fines de evaluar los otros parámetros de proceso. Descartando de esta manera, la sucrosa para fines de este trabajo, se propone emplear sustratos provenientes de tiraderos municipales o desechos de comida, sobre todo desechos de frutas y verduras que son los que contienen altos contenidos de carbohidratos. Como ejemplo se proponen desechos de manzana, papa, sandía, piña, papaya, mango, melón, guayaba, kiwi, arroz y residuos provenientes de la industria de lácteos. El empleo de la fracción orgánica de basureros orgánicos en C.U. es posible ya que se cuenta con depósitos destinados para este fin.

La producción de hidrógeno se incrementa a flujos laminares y no, cuando el régimen es turbulento. Debido a esto, la velocidad de agitación debe ser menor a 120 rpm para el caso de un reactor por lotes, que es el óptimo para permitir la liberación de hidrógeno y la transferencia de calor dentro del reactor (Chia-Hung y col., 2008). El pH óptimo para la producción de hidrógeno se encuentra en un rango entre 4.5 y 5.5 Hang-Sik y col. (2004). Con los parámetros anteriores se puede construir una planta en la que se generen anualmente:

• Producción	25,416 m³ de H₂/ Año
• Equivalen a	317,700 Tanques de 40 L
• Densidad de 0.018Kg/L	228,744 kg de H₂/año
• Precio del tanque de 40L	160 \$ Hidrógeno C.U.
• Especificaciones del producto terminado:	99,9999 % H₂ P= 250 atm

El precio por llenado de tanque se calcula de la siguiente manera:

$C = \text{Costo de producción anual} = \$2,401,695/\text{año} + 0.7 (\$2,401,695/\text{año})$
 El factor de 0.7 es un 70% de ganancia sobre el costo de producción.

$P = \text{Capacidad de producción anual} = \$12,708\text{m}^3/\text{año}$

Precio del llenado en C.U. = $C/P = \$321.28/\text{m}^3 = \$0.32/\text{L} * 40\text{L}/\text{t} = \mathbf{\$12.8/\text{tanque}}$
 Si consideramos que el precio actual de la gasolina magna es de 7.51 pesos, Premium 9.45 y diesel 6.88 pesos el litro, nuestro producto puede competir en el mercado actual.

La inversión necesaria es de 70,540,000.00 pesos, con un periodo de recuperación de la inversión menor a 2 años y tiene una TIR que alcanza un valor de 70%, lo que es un indicativo de que el proyecto es altamente redituable.

Para mover el auto del ECOVIA a una velocidad de 40 km/h durante 1 hora y media se emplean 2 kg de H₂. Cada tanque contiene hidrógeno con una densidad de 18 kg/m³ entonces cada tanque permitirá avanzar durante media hora de acuerdo al siguiente cálculo.

$$(0.04\text{m}^3/\text{tanque}) (18\text{kgH}_2/1\text{m}^3)(1.5 \text{ horas} / 2\text{kg}) = 0.5 \text{ horas}/\text{tanque}$$

Es necesario emplear celdas de combustible capaces de trabajar con altas cantidades de hidrógeno para su transformación en energía, que en conjunto con este trabajo puedan combinarse para suplir la demanda energética que se requiere en el transporte interno de CU.

El impacto ambiental de este proyecto es cuantitativo. Se evitaría la generación de CO₂ a la atmósfera al emplear el biogás que se genera en tiraderos municipales como energía. La cantidad anual que se evitaría generar es igual a:

$$(50,000\text{L desechos digeridos}/\text{mes})(0.020 \text{ kgDQO}/\text{L})(0.8) \\ (0.35 \text{ LCH}_4/\text{Kg DQO})(1\text{m}^3/1000\text{L}) = 280 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 = 3.99 \text{ Ton métricas de CO}_2 \\ 12\text{meses} * 3.99 \text{ Ton CO}_2/\text{mes} = 47.88 \text{ Toneladas métricas de CO}_2 \text{ anuales.}$$

5. Referencias:

Adler, I. y Hinke. 2003. La era del Hidrógeno. Artículo publicado por la Facultad de Ciencias, abril y junio, Universidad Nacional Autónoma de México. 070:47-49.

Aguilar, S. 1997. El reto del medio ambiente: Conflictos e intereses en la política medioambiental europea. Madrid: Alianza Editorial. Pp. 24-26.

Alzate-Gaviria, L., Pérez-Hernández, S. y Eapen, D. 2007. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. Centro de Investigación en Energía-UNAM, 62580 Temixco, Morelos, México. 24(04):1201-1258.

ANES, 2007. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Artículo publicado por la Asociación Nacional de Energía Solar. 4:1.

APPA, 2004. First Internacional Conference on Biological Processes. Artículo publicado por la Asociación de Productores de Energías Renovables. 5:4.

ASADES, 2006. Avances en energías renovables y medio ambiente. Artículo publicado en la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente. 10 Pp. 58-60.

Atif, A., Fakhru'l, A., Ngan, M., Morimoto, M., Iyuke, S. y Veziroglu, N. 2005. Fed batch production of hydrogen from palm oil mill effluent using anaerobic microflora. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(13-14):1393-1397.

Baykara, S. y Bilgen, E. 1990. Process for Fracionating Fast Pyrolysis Oils and Products Derived Therefrom. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 3:1111.

Bertolini, G. 2000. Waste generation and markets. En memorias del Congreso Mundial Internacional, París, Francia. Copenague, Dinamarca. Pp. 101-7.

Bisaillon, A., Turcot, J. y Hallenbeck, P. 2006 The effect of nutrient limitation on hydrogen production by batch cultures of escherichia coli. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 57(21):1494-1501.

Biswasa, J., Chowdhury, R. y Bhattacharyaa, P. 2006. Mathematical modeling for the prediction of biogas generation characteristics of an anaerobic digester based on food/vegetable residues. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(14):1479-1485.

Bruderly, E. 1990. Waste management. Proceedings of the 83rd Annual Meeting of the Air and Waste Management Association. Pittsburgh, Pensilvania, 29 June. Pp.197-230.

Calli, B., Boenne, W. y Vanbroekhoven, K. 2006. Bio-hydrogen potential of easily biodegradable substrate through dark fermentation. En: Proceedings of the 16th world hydrogen energy conference. Lyon, Francia. Pp. 215–216

Castillo, H., Eugenia, M., Gutiérrez, R. y López J. 1990. El impacto de los desechos sólidos sobre el medio. Artículo publicado por la Facultad de Ciencias, edición de octubre, Universidad Nacional Autónoma de México. Pp. 25-32.

CFE, 2007. Campaña institucional de CFE 2007. Informe publicado el 14 de Agosto 2007 por la Comisión Federal de Electricidad en el portal de Internet. México D.F. México.

Chia-Hung, C., Cheng-Wei, W., Chieh-Chen, H. y Jiunn-Jyi, L. 2008. Pilot study of the influence of stirring and pH on anaerobes converting high-solid organic wastes to hydrogen. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 33(5):1550-1558.

Chen, W., Ze-Jing, T., Kuo-Shing, L., y Jo-Shu, C. 2005. Hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(10):1063-1070.

Cheong, D. y Hansen, C. 2006. Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate-rich synthetic wastewater to hydrogen. ***Process Biochem.*** 41(8):1736–1745.

Chiu-Yue, L. y Chao-Hui, C. 2007. Fermentative hydrogen production from xylose using anaerobic mixed microflora. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 33(14):3660-3667.

Chiu-Yue, L. y Rong-Chong, C. 2003. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(7):715-720.

Chiu-Yue, L. y Shi-Heu, S. 2008. Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 33(2):587-593.

Collet, C., Adler, N., Schwitzguebel, J. y Peringer, P. 2004. Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(14):1479–1485.

CONAE, 2008. CONAE: Los objetivos son ahorrar energía y dinero. Datos de la Comisión Nacional para el Ahorro de Energía. Pub. por Jiménez R., Excélsior, 27 de octubre. Pp. 72.

CIE, 2007. Consumo final de energía en México. Reunión Ejecutiva para la Evaluación del Plan de Acción Climática de la Ciudad de México. Publicado por el Centro de Investigaciones en Energía de la UNAM. 5 septiembre. Temixco, Morelos, México.

Cukierman, A., 2007. Producción, purificación y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía. PAE 2006-2009. 5(13):1547.

Davis, R. 1990. Energy for planet earth. **Scientific American**. 263(3):55-62.

Deffis, C. 1999. Energía. Fuentes Primarias: Utilización ecológica. Árbol Editorial. México. 265 pp.

Dickinson, R., Cicerone, R. 1986. Future global warming from atmospheric trace gases. **Nature**. 319:109-35.

Dong-Hoon, K., Sun-Kee, H., Sang-Hyoun, K. y Hang-Sik, S., 2006. Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. 31(15):2158-2169.

EP, 2008. Informes sobre materia de Energía. Publicación de Europa Press. European Environment Agency. Reporte No 6/2008.

EPA, 2009. Units converter. Environment Protection Agency. U.S.
<http://epa.gov/cmop/resources/converter.html>

Fanchi, R. 2000. Energy:Technology and Direction for the future. Elsevier Academic Press. Pp. 491. Londres, Inglaterra.

Fang, H., Liu, H., Zhang, T. 2002. Characterization of a hydrogen-producing granular sludge. **Biotechnol Bioeng**. 78(1):44-52.

Feng-Yung, C. y Chiu-Yue, L. 2004. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. 29 (1):33-39.

Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G., Hintz, W. y Almadidy, A. 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. **J. Biotechnol**. 120(4):402-40.

Fierro, E. 2007. "Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossils fuels and biomass", pp. 547-550 Chem. Rev. 107:3952-3991.

FOCER, 2008. Manual sobre energía renovable. Fortalecimiento de la Capacidad en Energía Renovable para América Central (FOCER). Pub.BUN-CA Biomass Users Network Central America, San José, Costa Rica, pp. 478-578.

Gallagher, J. 1967. Rapid estimation of plant costs. **Chem. Eng**. P.p. 88,15, 65

Glatzmaier, G., Blake, D. y Showalters, S. 1998. Assessment of Methods for Hydrogen production using Concentrated Solar Energy. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report. NREL/TP-570-23629.

Haijun, Y. y Jianquan, S. 2006. Effect of ferrous iron concentration on anaerobic bio-hydrogen production from soluble starch. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(15):2137-2146.

Haijun, Y., Peng, S., Tingmao, L., Jianquan, S., Dufu, W., Zhinian, X., y Xing, Y. 2006. Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(10):1306-1313.

Hamed, M., Mashad, E., Wilko, K., Van, L., Grietje, Z., Gerard, P., Bot, G. 2004. Design of A Solar Thermophilic Anaerobic Reactor for Small Farms. Artículo publicado por el departamento de Agrotecnología y Ciencia de los Alimentos. Wageningen, Holanda. 42(17):32687-32690.

Hang-Sik, S., Jong-Ho, Y. y Sang-Hyoun, K. 2004. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(13):1355-1363.

Haruhiko, Y., Akio, S., Hiroyuki, U., Jun, H., Sachio, H. y Yoshiyuki, T. 2000. Microbial Hydrogen Production from Sweet Potato Starch Residue. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 45(10): 127-136.

Herbert, H., Fang, P., Chenlin, L. y Tong Z. 2006. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(6):683-692.

Hino, R., Haga, K., Aita, H. y Sekita, K. 2004. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam". ***Nuclear Engineering and Design***. 174(5):202-207.

Holland, F., Watson, F. y Wilkinson, J. 1985. Introduction to process economics. 2nd ed. John Wiley. New York.

Holtberg, P. y Hirsch, R. 2003. Can We Identify Limits to Worldwide Energy Resources?. ***Oil & Gas Journal***. 30 Junio. pp. 20-25.

Hussy, I., Hawkes, F., Dinsdale, R. y Hawkes, D. 2005. Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(5):471-483.

INEGI, 2005. Segundo conteo de población y vivienda. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Informe de estadística y geográfica sobre el territorio de México publicado en www.inegi.gob.mx.

Jiunn, J. 2005. Anaerobic hydrogen-producing process. Aplicación de patente de los Estados Unidos. Número 20050064567, tipo de código A1.

Joyner, A., y Winter, W. 1997. Godbout Studies on some characteristics of hydrogen production by cell-free extracts of rumen anaerobic bacteria. **Journal of Microbiology**. 23:346–563.

Karlsson, A., Lina, V., y Jörgen, E. 2008. Effects of temperature, hydraulic retention time and hydrogen extraction rate on hydrogen production from the fermentation of food industry residues and manure. Artículo publicado por el departamento de Agua y Estudios Ambientales. Linköping, Suecia. S-581 83.

Kawagoshi, Y., Hino, N., Fujimoto, A., Nakao, M., Fujita, Y., Sugimura, S. y Furukawa, K. 2005. Effect of inoculum conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. 100(5):524–530.

Kelley, P. y Hagler, R. 1978. Storage transmission and distribution of hydrogen. Prec. H World. Conferencia de Energía, editado en Zurich, Suiza. Pp. 243.

Kim, I., Moon, H., Nam, J., Seong, H. y Leec, S. 2003. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. **International Journal of Hydrogen Energy**. 29(11): 1133-1140.

Kotay, S. y Das, D. 2006. Feasibility of biohydrogen production from sewage sludge using defined microbial consortium. Informe procedente de la 16va conferencia mundial del hidrógeno. Lyon, Francia, Pp. 209–210.

Kraemer, J. y Bagley, D. 2005. Continuous fermentative hydrogen production using a two-phase reactor system with recycle. **Environ Sci. Technol** 39(10):3819–3825.

Krishnan, V. y Desa, A. 2006. Biohydrogen generation from palm oil mill effluent using anaerobic contact filter. **International Journal of Hydrogen Energy**. 31(10):1284-1291.

Krishnan, V., Desa A., Mohd K. y Bin I. 2006a. Biohydrogen generation from jackfruit peel using anaerobic contact filter. **International Journal of Hydrogen Energy**. 31(5):569-579.

Krishnan, V., Desa, A., Mohd, K., Bin, I. y Haryati, N. 2006c. Isolation of hydrogen generating microflora from cow dung for seeding anaerobic digester. **International Journal of Hydrogen Energy**. 31(6):708-720.

Krishnan V., Desa A. y Christianto S. 2006b. Bio-hydrogen generation from mixed fruit peel waste using anaerobic contact filter. **International Journal of Hydrogen Energy**. 32(18):4754-4760.

Kuo, L., Yao, H., Yung, L., Ping, L., Chiu, L. y Jo, S. 2007. Exploring optimal environmental factors for fermentative hydrogen production from starch using

mixed anaerobic microflora. **International Journal of Hydrogen Energy**. 33(5):1565-1572.

Kyazze, G., Martínez-Pérez, N., Dinsdale, R., Premier, G., Hawkes F., Guwy, A. y Hawkes, D. 2006. Influence of sub-strate concentration on the stability and yield of continuous biohydrogen production. **Biotechnololy and Bioenergy**. 93(5):971-979.

Lay, J., Fan, K., Chang, J. y Ku, C. 2003. Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**. 28(12):1361-1367.

Liang, T., Cheng, S. y Wu, K. 2002. Behavioral study on hydrogen fermentation reactor installed with silicone rubber membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**. 27:1157-65.

Lin, C. y Chang, R. 1999. Hydrogen production during the anaerobic acidogenic conversion of glucose. **Journal of Chemical Technology and Biotechnolgy**. 74:498-500.

Lin, C. y Chen, H. 2006. Sulfate effect on fermentative hydrogen production using anaerobic mixed microflora. **International Journal of Hydrogen Energy** 31(7):953-960.

Lin, C. y Lay, C. 2005. A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludgemicroflora. **International Journal of Hydrogen Energy**. 30(3):285-292.

Logan, B., Kim, I. y Van, G. 2002. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. **Environ. Scientific Technology**. 36(11):2530-2535.

Luca, F. 2007. Informe en materia de energía. Publicado por la Facultad de Ciencias, Ciudad Universitaria, UNAM. 069:47-49. México, D.F., México.

Lucena, B. 1998. Energías alternativas y tradicionales, sus problemas ambientales. Ediciones Talasa. España. Pp 127.

Luna, A. 1981. El trabajo experimental: Una alternativa para la construcción de la investigación científica, humanística y tecnológica. Fondo de Cultura Económica. ISBN 968-16:7274-7

Mu, Y., Wang, G. y Yu, H. 2006. Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures. **Bioresources Technology**. 97(11):1302-1307.

Mattews, L. 1983. Estimating manufacturing costs. **Chem Eng**. 93(9):124

- Moore, G. 1983. Principles of Modern Chemistry. **Mater. Sci. Eng.** 99:457–462.
- Morimotoa, M., Atsukoa, M., Ngana, M., Fakhru-Razib, A., Iyuke, S. y Bakira, M. 2003. Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. **Bioresources Technology.** 57(21):2372–2380.
- Muñoz R. 2008. Tratado sobre el biodiesel. Conferencias, encuentros y debates. CEA. Comisariado Europeo del Automovil. Madrid, España.
- Nanqi, R., Jianzheng, L., Baikun, L., Yong, W. y Shirui, L. 2006. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. **International Journal of Hydrogen Energy.** 31(15):2147-2157.
- Oleszkiewicz, J., y Poggi-Varaldo, H. 1997. High solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial waste. **Journal Environment Eng.** 123:1087–92.
- Outi, P., Annimari, L. y Jukka, R. 2008. Dark fermentative hydrogen production from grass silage: The effect of inoculum, pH, temperature vs ratio. **International Journal of Hydrogen Energy.** 33(2):594-601.
- Park, W., Hyun, S., Oh, S., Logan, B. y Kim, I. 2005. Removal of headspace CO₂ increases biological hydrogen production. **Environment Science Technology** 39(12):4416–4420.
- Peilin, Y., Ruihong, Z., Jeffery, A. y John, R. 2007. Biohydrogen production from cheese processing wastewater by anaerobic fermentation using mixed microbial communities. **International Journal of Hydrogen Energy.** 32(18):4761-4771.
- Perkins, C. y Weimer, A. 2004. Likely near-term solar-thermal water splitting technologies. **International Journal of Hydrogen Energy.** 29(15):1587-1599.
- Piorno, H. 1997. Energías renovables. Aproximación a su estudio. 2da edición, Editorial Talasa. Salamanca, España. Pp. 177.
- Poggi-Varaldo, H., Valdéz-Vázquez, I., Ríos-Leal, E., Esparza-García, F. y Cecchi F. 1999. Production of hydrogen from organic wastes. **International Journal of Hydrogen Energy.** 30(13-14):1383-1391.
- Portier, M. 1988. Business strategies to environment and structure. CECSA, México. Pp. 345-350.
- Pohl, H. 1995. Hydrogen and other alternative fuels for air and ground transportation. Editorial Wiley. Pp 88-91.
- Praxair. 2005. Venta y distribución de gases procesados. www.praxair.com.mx

- Ren, N., Li, J., Li, B., Wang, Y. y Liu, S. 2006. Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(15):2147-2157.
- Reith, J., Albracht, S. y Hagen, W. 2003. Status and perspectives of biological methane and hydrogen production. Publicación de Junio 249.402-0180. Berlín, Alemania.
- Salerno, M., Park, W. y Logan, B. 2006. Inhibition of biohydrogen production by ammonia. ***Water Resources***. 40(6):1167-1172
- Samir, K., Wen-Hsing, C., Ling, L. y Shihwu, S. 2004. Biological hydrogen production: Effects of pH and intermediate product. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(11):1123-1131.
- Sang-Hyoun, K., Sun-Kee, H. y Hang-Sik, S. 2004. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge ***International Journal of Hydrogen Energy***. 29(15):1607-1616.
- Schucan, T. 2004. Case Studies of Integrated Hydrogen Systems. ***International Energy Agency***. Hydrogen Implementing Agreement. 11 Pp 542-550.
- Steinberg, M. y Cheng, R. 1989. H.C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. ***International Journal of Hydrogen Energy***. (14):797-802
- Steinfeld, A. 2004. Solar thermochemical production of hydrogen-a review. ***Journal of Solar Energy***. 30:185-190.
- Steven, W., Van, G., Sang-Eun, O. y Bruce, E. 2005. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(15):1535-1542.
- Terra, 2003. Documentación hidrógeno solar. Foro sobre electricidad verde. Publicado en www.terra.com.mx/articulo.
- Toledo, M. 1988. La diversidad biológica de México. *Ciencia y Desarrollo*. 81:17-30
- Turare, C. 2004. Biomass gasification technology and utilisation. *Ciencia y Técnica*. Año X, No 25, Agosto . UTP. 155. Flensburg, Alemania.
- Turns, M., 2000. An introduction to combustion concepts and applications. Series en ingeniería mecánica, Ediciones McGraw-Hill. 2da edición, Pp 579.
- Valdéz-Vázquez, I., Ríos-Leal, E., Carmona-Martínez, A., Muñoz, K. y Poggi-Valardo, H. 2006a. Improvement of biohydrogen production from solid wastes by intermittent venting and gas flushing of batch reactors headspace. ***Environment Science Technology***. 40(10):3409-3415.

Valdéz-Vázquez, I., Rios, E., Esparza-García, F., Cecchi, F., Pavan, P. y Poggi-Varaldo, H. 2004. A review on hydrogen production with anaerobic mixed cultures. Impreso por Pierucci S., editor. Proceedings of the H₂-age: When, Where, Why, vol. 4. Pisa, Italia. Pp. 123–30.

Valdez-Vazquez, I., Sparling, R., Risbey, D., Rinderknecht-Seijas, N., Poggi-Varaldo, H. 2006b. Hydrogen generation via anaerobic fermentation of paper mill wastes. ***Bioresources Technology***. 21(4):1177–1189.

Van, S., Oh, S. y Logan, B. 2005. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(15):1535–1542.

Veziroglu, T., Barbir, F. 1992. Hydrogen: The wonder fuel. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 17(6):391–398.

Veziroglu, T. 2001. Hydrogen production by biological processes: A survey of literature. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 26:13–28.

Vijayaraghavan, K. y Mohd, S. 2004. Trends in biological hydrogen production: A review . ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(5):569-579.

Viñas, M. 1994. Criterios de diseño y escalado de reactores anaerobios. III Taller y seminario latinoamericano. "Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales". Montevideo, Uruguay.

Wang, L., Zhou, Q. y Li, F. 2006. Avoiding propionic acid accumulation in the anaerobic process for biohydrogen production. ***Biomass Bioenergy***. 30(2):177–182.

Wen-Hsing, C., Shen-Yi, C., Samir, K. y Shihwu, S. 2006. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(15):2170-2178.

Wen-Ming, C., Ze-Jing, T., Kuo-Shing, L. y Jo-Shu C. 2005. Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(10):1063-1070.

Wu, S., Lin, C. y Chang, J. 2005. Biohydrogen production with anaerobic sludge immobilized by ethylene-vinyl acetate copolymer. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 30(13–14):1375–1381.

Wurster, M. 1998. Combustibles alternativos para los automóviles: El potencial y las implicaciones del hidrógeno. Libros y revistas. Reporte Núm. 03. VLEX-121699 Abril. Madrid, España.

- Yamin, J., Gupta, H., Bansal, B. y Srivastava, O. 2000. Effect of combustion duration on the performance and emission characteristics of a sparkignition engine using hydrogen as a fuel. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 25(15): 581-589.
- Yang, M., Xian-Jun, Z., Han-Qing, Y. y Ren-Fa, Z. 2005. Biological hydrogen production by anaerobic sludge at various temperatures. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(6):780-785.
- Yasuda, K. y Tanisho, S. 2006. Fermentative hydrogen production from artificial food wastes. Informe procedente de la 16va conferencia mundial sobre el hidrógeno. Lyon, Francia. Pp 210.
- Yongfang, Z. y Jianquan, S. 2005. Effect of temperature and iron concentration on the growth and hydrogen production of mixed bacteria. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 31(4):Pp. 441-446.
- Yong, F., Nan, Q., Ying, C. y Guo, X. 2006 Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria. ***International Journal of Hydrogen Energy***. 32(6):755-760.
- Yoshida, A., Nishimura, T., Kawaguchi, H., Inui, M. y Yukawa, H. 2005. Enhanced hydrogen production from formic acid by formate hydrogen lyase-over expressing Escherichia coli strains. ***Application Environment Microbiology***. 71(11):6762-6768.
- Zheng, X. y Yu, H. 2005. Inhibitory effects of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures. ***Journal Environment Manage.*** 74(1):65.