



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROPUESTA DE PROCESO
DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA
MEDIANTE PIRÓLISIS CON CAPTURA DE CO₂**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

CRUZ LEÓN HENNER

HERNÁNDEZ ESTRADA MIGUEL ÁNGEL

JURADO DE EXAMEN

DIRECTOR: DR. MIGUEL ÁNGEL ARELLANO GONZÁLEZ

ASESOR: DR. LUIS ALBERTO VERDUZCO MORA

ASESOR: MTRO. FRANCISCO JAVIER ALMAZÁN RUIZ

SINODAL: DRA. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO

SINODAL: DR. FRANCISCO VIDAL CABALLERO DOMINGUEZ



CIUDAD DE MÉXICO

NOVIEMBRE, 2022



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.

Índice

1.-Resumen	6
2.-Introducción	8
3.-Marco teórico	10
3.1.-Hidrógeno.....	10
3.1.1.- Oferta y demanda del hidrógeno.....	11
3.2.-Biomasa.....	11
3.2.1.- Productos principales de biomasa.....	12
3.2.2.- Biomasa en México.....	13
3.3.- Material lignocelulósico como fuente de energía.....	15
3.4.- Composición química de la lignocelulosa.....	16
3.4.1.- Celulosa.....	17
3.4.2.- Hemicelulosa.....	17
3.4.3.- Lignina.....	18
3.5.- Madera de pino (materia prima).....	19
3.6.- Conversión de biomasa.....	20
3.7.- Procesos para la obtención de hidrógeno.....	21
3.7.1.- Electrólisis.....	21
3.7.2.- Gasificación.....	22
3.7.3.- Fermentación.....	22
3.7.4.- Pirólisis.....	23
3.7.5.- Reformado con vapor de agua.....	27
3.8.- Aspectos químicos.....	28
3.9.- Modelos cinéticos de pirólisis.....	30
3.10.- Tipos de pirolizadores.....	30
3.11.- Separación de gases (captura de CO ₂).....	33
3.11.1.- Membranas.....	33

3.11.2.- Técnicas de adsorción.....	34
3.12.- Producción descentralizada.....	36
3.13.- Distribución descentralizada.....	37
4.-Planteamiento del problema.....	38
5.-Objetivos.....	38
6.-Proceso.....	39
6.1-Proceso.....	39
6.2.-Diseño y descripción del diagrama de flujo de proceso (DFP Autocad).....	39
6.3.-Balance de materia general en el reactor.....	43
6.4.-Diseño y simulación de la reacción de pirólisis.....	46
6.4.1.- Reactor de lecho fluidizado.....	46
6.4.2.- Partículas.....	46
6.4.3.- Velocidad mínima de fluidización.....	47
6.5.- Diseño del reactor.....	48
6.6.- Modelo cinético.....	52
6.6.1.- Perfiles de concentración dentro del reactor (Berkley Madonna).....	53
7.-Análisis económico.....	61
7.1. Comercialización.....	61
7.2. Mercado meta.....	61
7.3. Ubicación de la planta de producción.....	63
7.3.1. Localización de la planta.....	64
7.4. Producción de hidrógeno (mundial y nacional).....	67
7.5. México y su posición ante la producción de hidrógeno.....	69
7.6.-Análisis económico del proceso de producción.....	69
7.7. Capital de trabajo.....	74
7.8. Flujo neto de efectivo.....	75
7.8.1 Inversión inicial.....	75

7.9. Valor Presente Neto (VPN).....	76
7.10. Tasa Interna de Retorno (TIR).....	76
7.11. ByPack.....	77
8.-Conclusiones.....	78
9.-Propuestas de uso para los productos secundarios.....	78
10.-Anexo I.....	80
11. Bibliografía y cibergrafía.....	82

Agradecimientos

“En primer lugar les agradecemos a nuestros padres, hermanos y familiares que siempre nos han brindado su apoyo incondicional para poder cumplir todos nuestros objetivos personales y académicos. Ellos son los que con su cariño nos han impulsado siempre a perseguir nuestras metas y nunca abandonarlas frente a las adversidades. También son los que nos han brindado el soporte material y económico para poder concentrarnos en los estudios y nunca abandonarlos.

Son muchos los docentes que han sido parte de nuestro camino universitario, y a todos ellos les queremos agradecer por transmitirnos los conocimientos necesarios para hoy poder estar aquí. Sin ustedes los conceptos serían sólo palabras, y las palabras ya sabemos quién se las lleva, el viento.

Por último, agradecer a la universidad que nos ha exigido, pero al mismo tiempo nos ha permitido obtener nuestro tan ansiado título. Agradecemos a cada directivo por su trabajo y por su gestión, sin lo cual no estarían las bases ni las condiciones para aprender conocimientos”.

1.- Resumen

En la presente Tesis se estudió la producción selectiva de hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de biomasa. La mayor parte del H₂ se produce actualmente por reformado de combustibles fósiles, lo cual genera emisiones de gases de efecto invernadero. Con el objetivo de desarrollar tecnologías de producción de H₂ que sean amigables con el medio ambiente se estudió particularmente el proceso de pirólisis.

Actualmente los hidrocarburos son la principal fuente para la obtención de energía, de forma directa como en los automóviles o indirecta como el reformado catalítico que consiste en hacer pasar vapor de agua a un gas como metano para obtención de hidrógeno y poder utilizarlo como combustible; esta dependencia energética es nociva para el país debido a que al tratarse de una energía no renovable encarece los precios al ser más difícil su obtención.

México se sitúa entre los países más dependientes de petróleo. El 91% de la energía consumida es suministrada por este recurso, y es una de las principales fuentes de ingresos del país. Es por ello por lo que las nuevas políticas en energía se están enfocando al uso de energías renovables para amortiguar el impacto de los precios del petróleo y gas natural, así como el incremento en la demanda de energía por el crecimiento de la población.

Una solución podría ser el uso del Hidrógeno como energético (120 MJ/kg) el cual se puede obtener a partir de recursos renovables como la biomasa y generar energía limpia para pequeñas ciudades. Se ha demostrado que la obtención de hidrógeno a partir de desechos orgánicos con ciertas características fisicoquímicas, es viable. En las últimas décadas se ha considerado la oportunidad para el desarrollo sustentable que ofrece el uso del hidrógeno como vector energético. Principalmente porque en su uso como combustible no genera gases de efecto invernadero. Sin embargo, hay que considerar que, en los procesos de producción del hidrógeno más utilizados, sí se emiten estos gases, entre otros agentes contaminantes.

Para que el hidrógeno pueda representar una alternativa energética viable a futuro, es necesario establecer qué métodos para obtenerlo son los más sustentables. Para realizar la evaluación de sustentabilidad, se necesita seleccionar los indicadores más representativos del desarrollo económico, del desarrollo social y de la protección ambiental, características que conforman al desarrollo sustentable.

Una vez mencionado esto, este trabajo conlleva a la propuesta del proceso de producción de hidrógeno a partir de la biomasa lignocelulósica como materia prima mediante la pirólisis, todo esto demostrado con diagrama de flujo de proceso (DFP), con ayuda del conocimiento obtenido en la carrera y consultando bibliografía, se logró hacer el diseño del equipo principal (reactor de pirólisis), teniendo a este como punto de partida para tomarlo en cuenta como un proceso de estudio para facilitar

la explicación del fenómeno de la pirólisis, así mismo se logró formular un planteamiento simplificado de ecuaciones para el diseño de un reactor pirolítico y destacando a la temperatura como un factor de influencia para la mayor producción de gases (H_2 , CH_4 , CO_2 y CO) ya que a mayor temperatura una mayor producción de estos, en dicho componente se encuentra nuestro producto de interés como es el hidrógeno. Además, se destacó la gran importancia de hidrógeno como vector energético comprobando la capacidad de otorgamiento de energía y poder realizar un proceso autosustentable.

También con este proyecto se propone el proceso de obtención de hidrógeno a través de la pirólisis de biomasa lignocelulósica para su posterior uso como fuente de energía en diversos sectores (en los cuales se pueda utilizar), esto para dar una opción que atienda el problema establecido anteriormente, tomando en cuenta los 3 puntos clave que necesita el proceso: eficiencia, auto sustentabilidad y amigable con el medio ambiente.

2.- Introducción

Debido a la dependencia de los combustibles fósiles, que la sociedad tiene como principal recurso energético, se ha conducido a un agotamiento significativo de esta fuente de energía, y a su vez, un incremento de las emisiones contaminantes por lo que se ha detectado un aumento en la crisis energética, y se han generado problemas medioambientales a nivel mundial. Por estas razones se requiere la implementación de nuevos procesos que sean de igual o mayor eficiencia, que utilicen recursos renovables y que sean amigables con el medio ambiente.

La sostenibilidad de nuestro sistema energético actual está en entredicho por factores como la demanda excesiva de energía y el efecto de los gases efecto invernadero. Para dar respuesta a esa problemática surgieron las energías renovables, que empiezan a ser una realidad. En paralelo a ese desarrollo apareció también la idea de la economía del hidrógeno, que convirtió a este gas en un nuevo vector energético. A partir del hidrógeno podemos obtener energía eléctrica a través de las pilas de combustible o energía mecánica por medio de un motor de combustión interna. Además, ya existen motores de vehículos que funcionan en base a hidrógeno en lugar de utilizar gasolina, que proviene del petróleo, un fósil perecedero.

El hidrógeno como vector energético tiene más de cinco décadas de investigación y desarrollo. En los últimos cinco años, se ha posicionado como una alternativa viable y una prioridad en la agenda energética de muchos países debido a su potencial de descarbonización, la preparación tecnológica a la que ha llegado y la disminución acelerada de los costos de infraestructura.[1]

Durante el siglo XX, la tecnología de producción de hidrógeno más extendida fue el Reformado de Metano a Vapor (SMR, por sus siglas en inglés) debido a sus altas tasas de producción, bajos precios y disponibilidad de materia prima (gas natural). Hoy en día, el SMR sigue siendo la tecnología líder de producción de hidrógeno, con el 95% de la cuota global; sin embargo, el SMR es un proceso contaminante (genera 9 kilogramos de CO₂ por kilogramo de hidrógeno), por lo cual métodos más limpios, como la pirólisis y la electrólisis, se están desarrollando y disminuyendo sus costos. Para identificar rápidamente la fuente de energía, tecnología de producción y emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) relacionadas con la producción de hidrógeno, la comunidad internacional ha asignado "colores" al hidrógeno, siendo el hidrógeno verde (energía renovable con un 60% menos de emisiones de GEI, CertifHy, 2017) siendo el más limpio y el más buscado para alcanzar los objetivos de mitigación del cambio climático. Hoy en día, el hidrógeno verde es entre un 50 y un 300% más caro que el hidrógeno gris (aquel que se obtiene a partir de combustibles fósiles, gas natural y carbón) y otros combustibles fósiles. Sin embargo, el Hydrogen Council espera que sus costos disminuyan hasta un 60% en los próximos 10 años.[1]

Para 2050, países como Rusia, Corea o Japón, con un bajo potencial de energía renovable, tendrán un costo de producción de hidrógeno verde (promedio por país) superior a 4 USD/kg. En contraste, la región de América Latina tendrá un promedio de 2-2.5 USD/kg, donde el potencial de hidrógeno verde más alto está en Chile, con una previsión de precio por debajo de 1.6 USD/kg, seguido de Brasil, Perú, Argentina y México en el rango de 1.6 – 2 USD/kg. Algunas regiones específicas de países como México podrían lograr costos de hidrógeno tan bajos como 1.2 USD/kg.[1]

Entre algunas ventajas que se pueden destacar del hidrógeno, es que puede emplearse como combustible de forma directa y como vector energético para almacenamiento de energía, no es tóxico, se considera una energía limpia por su obtención mediante energías renovables, su combustión no genera emisiones contaminantes, alta eficiencia energética, baja densidad y elevada volatilidad, seguro en espacios abiertos en su uso en pilas de combustible se aprovecha el 100% y su funcionamiento silencioso (recomendable para usos urbanos).[1]

El hidrógeno podrá utilizarse con cualquier equipo que consuma energía eléctrica siempre que tengamos un suministro de hidrógeno y una pila de combustible. De hecho, llegará antes a equipos de telefonía móvil y ordenadores portátiles, aunque en estos casos las pilas de combustible tampoco van a mejorar tanto el rendimiento de las baterías actuales, si exceptuamos que no necesitarán de la red eléctrica para recargarse.

3.- Marco teórico

3.1.- Hidrógeno

El autor Hans Rudolf Christen, en su libro de química general, nos dice que el hidrógeno es un elemento químico de número atómico 1, representado por el símbolo H. Con una masa atómica de 1.00797, es el más ligero de la tabla periódica de los elementos. Por lo general, se presenta en su forma molecular, formando el gas diatómico H₂ en condiciones normales.[2]

Este gas es inflamable, incoloro, inodoro, no metálico e insoluble en agua. El hidrógeno es el elemento químico más abundante, al constituir aproximadamente el 75 % de la materia visible del universo. El hidrógeno elemental es relativamente raro en la Tierra y es producido industrialmente a partir de hidrocarburos como, por ejemplo, el metano.[3]

El hidrógeno es considerado actualmente como el elemento portador de energía más versátil y flexible disponible, ya que este se produce a partir de varias fuentes de energía y diversas materias primas, se puede almacenar a gran escala y además de que se puede convertir después en otros vectores energéticos.[4]

El H₂ posee una variedad de aplicaciones en las industrias química, de alimentos, de materiales, electrónica, refinerías, etc. Por ejemplo: síntesis de amoníaco, hidrogenación y purificación de cortes en refinería, hidrogenación de aceites vegetales, hidrogenación de aceites no comestibles para saponificación, síntesis orgánica e inorgánica, procesamiento de metales (reducción, tratamientos superficiales, etc.), combustible aeroespacial, soldaduras de alta temperatura, producción de semiconductores, tratamiento de aguas entre otras.[5]

La obtención del hidrógeno a partir de materias primas es muy diversa, por ejemplo:

- Fósiles (petróleo, gas y carbón).
- Energías renovables (biomasa, alcoholes, cetonas y ácidos de origen biológico).
- Materiales de desecho (agro-residuos de alimentos, estiércol, etc.).
- Agua.

El H₂ como combustible puede ser utilizado tanto para el sector del transporte como para la generación estática de energía (industrial o doméstica). Comparado con otros combustibles, 1 kg de H₂ genera la misma cantidad de energía que, 2.78 kg de nafta, 2.80 kg de gasoil, 2.40 kg de metano y 6.09 kg de metanol. Por eso el hidrógeno es considerado un importante vector energético, debido a su alto poder calorífico (120 MJ/kg comparado con la gasolina que tan solo tiene 44 MJ/kg).[1]

Desde el punto de vista de la eficiencia energética, es preferible su uso para generar electricidad a través de celdas de combustible, frente a su combustión directa en quemadores o en motores de combustión interna.

3.1.1.- Oferta y demanda de hidrógeno

Como sabemos actualmente, el hidrógeno ya es aceptado como un elemento portador de energía limpia, segura y sostenible. El hidrógeno tiene el potencial de proporcionar energía descentralizada a los sectores de transportación, industria, construcción y puede complementar la red de distribución eléctrica actual.

Es tanta su importancia que se ha incubado el término de economía del hidrógeno, la cual es una visión a largo plazo que surge como alternativa a la economía basada en el petróleo, esta visión considera sistemas eficientes y competitivos para la producción, almacenamiento, transporte y conversión, que contribuyan en reducir una fracción mínima de emisiones en un escenario que considera una población mayor y una economía más grande.

La transición a un sistema energético basado en el hidrógeno será gradual y puede tomar varios años como es el caso de países desarrollados como Canadá, Estados Unidos y Europa. En este último caso se ha popularizado tanto la tecnología del hidrógeno que se cuenta con la mayor infraestructura mundial, logrando la integración de hidrógeno en la red pública de gas natural haciendo una combustión más limpia, económica aplicada en países como Alemania y el Reino Unido.[38]

Existen grandes esfuerzos a nivel mundial, esta visión comienza a extenderse gradualmente, aunque, lamentablemente para México y América Latina, esta visión no es compartida completamente, con la excepción de Argentina que cuenta con estaciones de carga vehicular de este combustible llamadas "hidrogeneras". En el caso específico de nuestro país, los desarrollos en tecnologías de hidrógeno principalmente están situados en fase de investigación, que representan los primeros niveles de maduración tecnológica que marca el TRL (Technology Readiness Level) utilizado por la NASA y ahora adoptado por varios organismos mexicanos y centros de investigación. Sin embargo, en México a través de programas de incentivación a la innovación lanzados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), se ha buscado el desarrollo de nuevas tecnologías que puedan alcanzar niveles de TRL finales y que logren el impacto positivo en términos social, ambiental y económico.[5]

3.2.- Biomasa

Se entiende como biomasa toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales, así como los 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). susceptible de ser utilizada como fuente de energía.[6]

La biomasa ofrece un alto potencial como materia prima sustentable ya que se produce en grandes cantidades en nuestra región y en el mundo; por lo tanto, es de gran interés encontrar procesos viables que permitan obtener productos de mayor valor agregado y/o combustibles a partir de ella. La biomasa ha sido el primer combustible empleado por el hombre y el principal hasta la revolución industrial.[6]

En la antigüedad se utilizaba para cocinar, calefaccionar, fabricar utensilios de cerámica y metales y posteriormente para alimentar las máquinas de vapor. A partir de mediados del siglo XVIII se empezaron a utilizar otras fuentes energéticas, con un mayor poder calorífico y el uso de la biomasa fue bajando hasta mínimos históricos que coincidieron con el uso masivo de los derivados del petróleo. A pesar de ello, la biomasa aún continúa jugando un papel destacado como fuente de energía en diferentes aplicaciones industriales y domésticas, y es considerada una atractiva opción del futuro, que podría sustituir a los recursos fósiles, por su carácter renovable y poco contaminante. [6]

Como fuente de energía presenta una enorme versatilidad, permitiendo obtener mediante diferentes procedimientos tanto combustibles sólidos como líquidos o gaseosos, denominados en general biocombustibles. La energía que se puede obtener de la biomasa proviene de la luz solar, la cual, gracias al proceso de fotosíntesis, es aprovechada por las plantas verdes mediante reacciones químicas en las células, las que toman CO₂ del aire y lo transforman en compuestos orgánicos.

3.2.1.- Productos principales de la biomasa

Se pueden producir tres tipos de combustibles primarios a partir de biomasa y son los siguientes:

1. Combustibles líquidos (etanol, biodiesel, metanol, aceite vegetal y aceite de pirólisis).
2. Combustibles gaseosos [biogás (CH₄, CO₂), gas productor (CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂), gas de síntesis (CO, H₂), gas natural sustituto (CH₄)].
3. Combustibles sólidos (carbón vegetal, biomasa torrefactada, biocoque, biochar, hidrochar).

Estos productos de biomasa se utilizan en los siguientes cuatro tipos principales de industrias:

1. Industrias químicas para la producción de metanol, fertilizantes, fibra sintética, y otros productos químicos.
2. Industrias energéticas para la generación de calor y electricidad.
3. Industrias de transporte para la producción de gasolina y diésel.

4. Industrias ambientales para la captura de CO₂ y otros contaminantes.

El uso de hidrógeno, etanol y biodiesel como combustible de transporte reduce la emisión de CO₂ por unidad de producción de energía. También disminuye nuestra dependencia de los combustibles fósiles, por lo tanto, la energía no solo es renovable, sino que también es limpia desde el punto de vista de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), por lo que puede tomar el centro escenario en la escena energética global.

3.2.2.- Biomasa en México

Tan solo en la Ciudad de México se generan alrededor de 13,149 toneladas al día de residuos (biomasa) [7]. La fuente más importante de biomasa para energía en México son los bosques y selvas nativos. La superficie total del país es de 196,437,500 ha, de las que 72% (141,745,168 ha) corresponde a superficie forestal. Más de la tercera parte de ésta se ubica en zonas semiáridas; mientras que 21% corresponde a bosques templados y 19% a selvas tropicales. De estos últimos, Chapela (2012) reporta que 30% se encuentra en alguna fase de sucesión secundaria.[8]

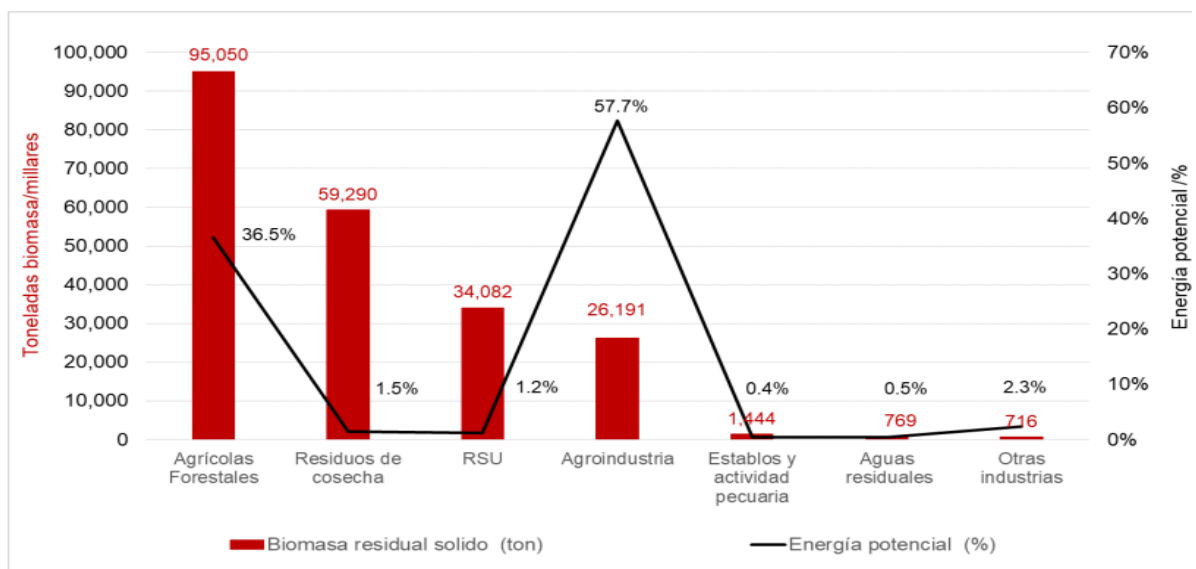
Para el año 2000 se estimó una existencia total de 2,803 millones de m³ de madera. El potencial productivo sustentable, de acuerdo con Chapela (2012), podría ser de 28 millones de m³ por año para fines industriales y otros 28 millones de m³ para usos domésticos y mercados locales, asumiendo un incremento anual disponible para cosecha de 2% del inventario.[8]

Otros autores estiman potenciales productivos mayores: a) de 106 MtMS/año, es decir, unos 212 millones de m³ (Johnson et al., 2009) en 65 millones de hectáreas aprovechables, y b) de 113 MtMS/año en unos 42 millones de hectáreas.[8]

Muchos bosques y selvas ya están bajo manejo forestal y cuentan con permisos de aprovechamiento, pero no hay en el mercado oportunidades para el uso de su potencial energético. A nivel nacional, el volumen de los aprovechamientos forestales autorizados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) fue de 21 a 15 millones de m³/año en los años 2008 a 2012. No obstante, solo se extrajeron entre 6.5 y 5.5 millones de m³/año (casi todo para uso industrial) y quedaron unos 12 millones de m³/año sin utilizar (6 MtMS/año).[8]

México puede beneficiarse de esta fuente de energía, dado que genera una gran cantidad de materia orgánica de este tipo (unos 70 millones de toneladas al año). Dentro de éstos, los residuos forestales están infrautilizados: se considera que, de cada árbol extraído para la producción maderera, sólo se aprovecha comercialmente un porcentaje cercano al 20%. Se estima que un 40% es dejado en el campo, en las ramas y raíces y el otro 40% en el proceso de aserrío, en forma de astillas, corteza y aserrín.[9]

Esta materia orgánica es sometida a diversos procesos (combustión, termoquímicos, bioquímicos...) de manera que libera energía en forma de calor o bien se transforma directamente en combustibles de alta capacidad energética. En el caso de la madera, su destino suele ser mayoritariamente polvos para quemadores; astillas y pellets (pequeños cilindros de madera comprimida) y briquetas para hornos y calderas; e, incluso, carbón vegetal para las estufas domésticas. [9]



Gráfica 1.- Disposición de biomasa en México con fines energéticos. [9]

En la gráfica 1, se puede apreciar la disposición de biomasa residual sólida en nuestro país, representada en toneladas, así como la energía potencial que puede aportar cada tipo de biomasa, destacando que el apartado de agrícolas forestales corresponde a nuestro tipo de biomasa (madera de pino).

La materia prima que se utilizará es madera de pino, que es una de la más utilizada y producida para las industrias, donde México es líder en producción y consumo de madera de pino en América Latina y El Caribe. También cabe mencionar que las plantaciones de este tipo de árbol y otros tipos se encuentran en la mayoría de los estados del país, por lo que el abasto de la materia prima no solo se daría de una sola región, lo que garantiza un abasto constante de la misma y el proceso se dará de manera continua.[10]

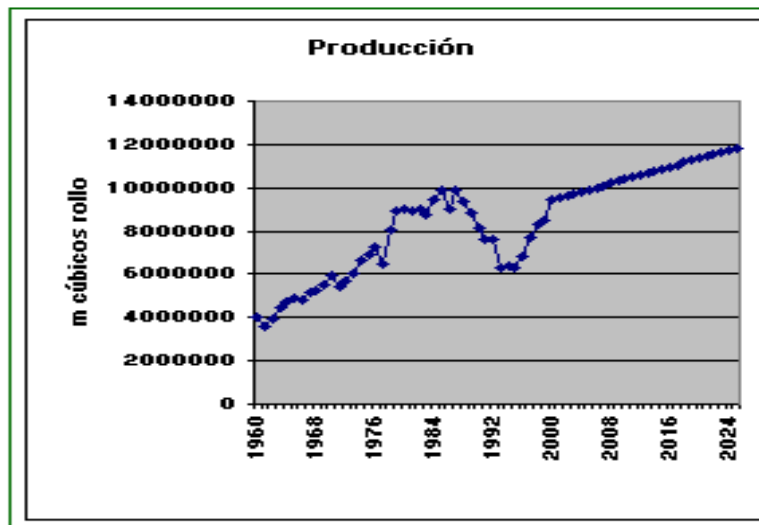
Como se muestra en la tabla 1, el reporte del primer trimestre 2021, Sistema de Precios de Productos Forestales Maderables, el precio en rollo de madera de pino ($\$/m^3$), para material celulósico en el norte del país está en \$187.50 y en el centro del país está en \$265.04, estos precios disminuyeron en comparación al periodo del año anterior.[10]

Tabla 1.- Reporte del primer trimestre sistema de precios de productos forestales maderables

Precios de madera en rollo de pino (\$/m ³) LAB en brecha					
Región	Largas dimensiones		Cortas dimensiones	Material Celulósico	Madera en pie
	Primario	Secundario			
Norte	1,453.40	1,046.70	950.00	187.50	976.70
Centro	1,395.88	1,044.48	862.34	265.04	1,080.59
Sur	1,485.18	1,161.40	801.89	n/d	807.23
Nacional	1,443.29	1,063.33	905.12	211.09	978.15

CONAFOR 2021. [10]

En relación con la producción nacional reportada por la CNIDS y la SEMARNAT se tiene aproximadamente entre 10 y 12 millones de m³ para este año, por lo cual la alimentación del proceso no se verá afectada. Como se muestra en la gráfica siguiente (grafica 2), la producción se ha mantenido constante al alza durante los últimos años, por lo que la tendencia es a seguir con el crecimiento invariable para este tipo de industria.[8]



Gráfica 2.-Tendencia de la producción de madera en rollo (CNIDS y SEMARNAT 2018). [8]

3.3.- Material lignocelulósico como fuente de energía

Se ha señalado que el rendimiento mundial anual de biomasa, toda materia orgánica producida a partir del proceso de fotosíntesis de las plantas, contiene la energía inherente suficiente para contribuir con el 20-100% del consumo total anual de energía del mundo que es de 500 EJ (1 EJ = 1 x 10¹⁸ Joules), aun considerando las variaciones anuales y regionales. [11,12,13]

La biomasa lignocelulósica o lignocelulosa es aquella que se obtiene de las plantas, la lignocelulosa es el material más abundante en nuestro planeta, se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina, cuyas proporciones en las plantas varían de la siguiente manera: 20-55% de celulosa, 16-85% de hemicelulosa y de 15 a 40% de lignina y que se combinan en una matriz molecular, con un contenido relativamente bajo de monosacáridos, proteínas, almidón o aceites.[14,15]

A continuación, la Tabla 2 muestra una comparativa de porcentajes de material lignocelulósico pertenecientes a diferentes tipos de residuos agrícolas y desechos:

Tabla 2.- Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos

Material Lingocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Tallos de Maderas duras	40–55	24–40	18–25
Tallos de madera blanda	45–50	25–35	25–35
Cáscaras de frutos secos	25–30	25–30	30–40
Mazorcas de maíz	45	35	15
Gramíneas	25–40	35–50	10–30
Papel	85–99	0	0–15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15–20	80–85	0
Pelos de semillas de algodón	80–95	5–20	0
Papel periódico	40–55	25–40	18–30
Documentos de residuos de pasta química	60–70	10–20	5–10
Sólidos de aguas residuales primarias	8–15		24–29
Residuos porcinos	6	28	
Sólidos de estiércol de ganado	1.6–4.7	1.4–3.3	2.7–5.7
Pasto Coastal Bermuda	25	35.7	6.4
Pasto de cambio	45	31.4	12

Sung & Chen, 2002. [16]

Estos materiales pueden ser utilizados para crear nuevos biomateriales, lo cual, requerirá una comprensión de la composición de la materia prima a utilizar, ya sea la biomasa entera o alguno de sus componentes, de modo que los elementos deseables puedan ser obtenidos para la producción de bioproductos de valor agregado [14]. El gran potencial de la lignocelulosa como materia prima para la producción de biocombustibles aún no se aprovecha y su aplicación en esas áreas depende del desarrollo de la producción sustentable de la biomasa, así como de los sistemas de transformación a biocombustibles.[11]

3.4.- Composición química de la lignocelulosa

Los principales constituyentes de la pared celular de los vegetales, y por lo tanto de la lignocelulosa son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. La celulosa y la hemicelulosa son polisacáridos mientras que la lignina está constituida por estructuras fenólicas en forma de una red polimérica.

La proporción relativa de estos componentes varía de planta a planta, del tipo de células y de su estado de desarrollo. A continuación, se describen las características de cada uno de los principales componentes de la lignocelulosa.

3.4.1.- Celulosa

La celulosa es un polímero formado por microfibrillas cristalinas insolubles, rodeadas por cadenas de celulosa amorfa, que son muy resistentes a la hidrólisis enzimática. Su estructura es lineal y está formada por unidades de glucosa unidas por enlaces etéricos β -1,4. En estas cadenas, de entre 100 y 14,000 unidades, cada residuo gira 180 grados con respecto a sus vecinos, por lo que se considera que la unidad básica de la celulosa es la celobiosia. Estas estructuras forman microfibrillas que, a su vez, al unirse entre ellas, forman principalmente arreglos cristalinos y algunos arreglos amorfos (Ver Figura 1).[17]

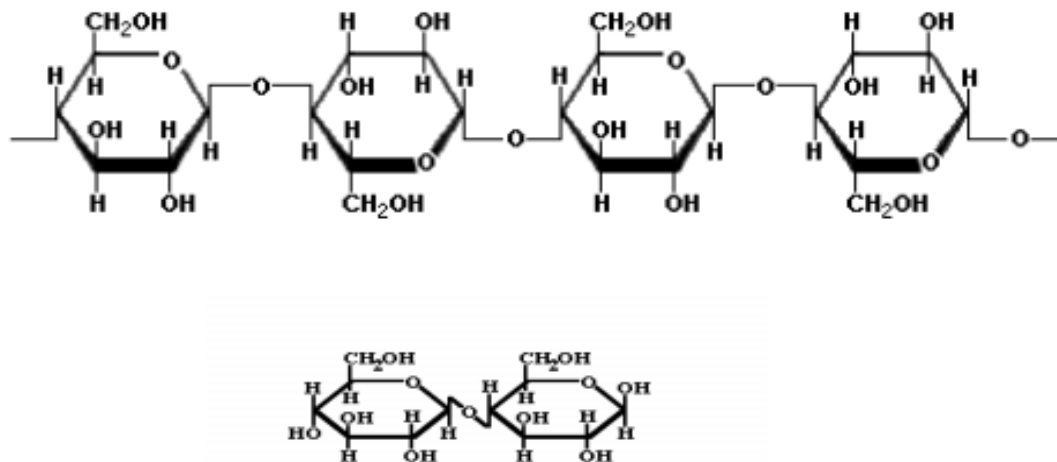


Figura 1.- Estructura de la celulosa y de su unidad monomérica, la celobiosia. [17]

La celulosa es el componente más abundante de la biomasa vegetal, se encuentra en la naturaleza casi exclusivamente en las paredes celulares vegetales. A pesar de las grandes diferencias en la composición y en la estructura anatómica de las paredes celulares de las plantas, un alto contenido de celulosa (normalmente en el intervalo de aproximadamente 35 a 50% del peso seco de la planta), es una característica común entre ellas. En unos pocos casos (en particular, las cápsulas de algodón), la celulosa está en un estado casi puro. En la mayoría de los casos, sin embargo, las fibras de celulosa están incrustadas en una matriz de otros biopolímeros estructurales, principalmente hemicelulosa y lignina, que constituyen del 20 al 35 y del 5 al 30%, respectivamente del peso seco de la planta.[18]

3.4.2.- Hemicelulosa

La hemicelulosa está compuesta de polímeros de pentosas y hexosas que forman cadenas de 100 a 200 unidades y representa alrededor del 20 al 35% de la biomasa lignocelulósica. Los principales monosacáridos que lo conforman son xilosa, manosa, glucosa, galactosa, arabinosa, ácido glucurónico, ácido 4-O-metilglucurónico, ácido galacturónico y, en menos cantidad, ramnosa, y otros azúcares Ometilados. Los xilanos son las hemicelulosas más abundantes. A su vez, la hemicelulosa se une a la lignina por medio de enlaces covalentes (Ver Figura 2).[19]

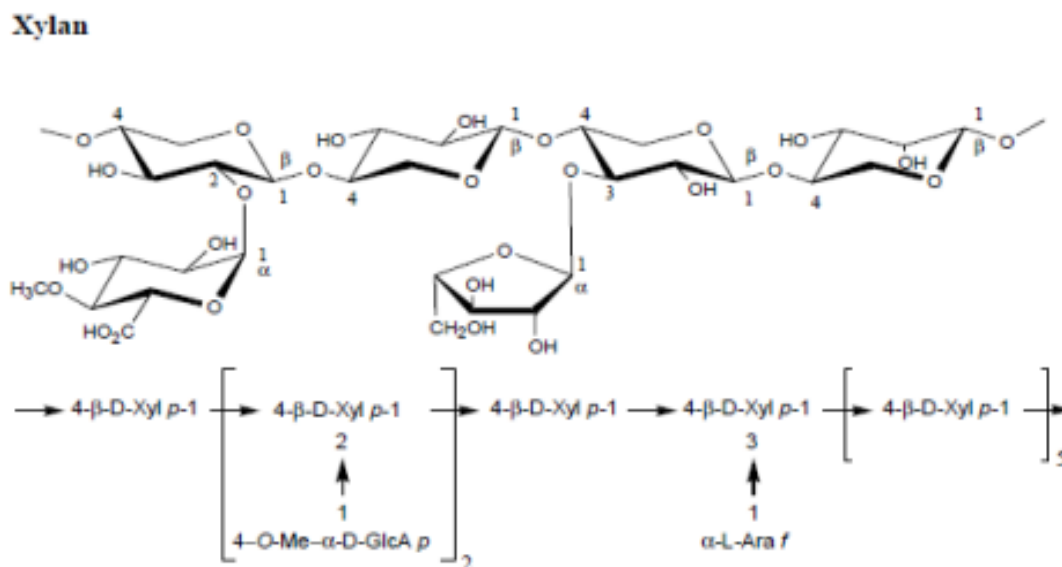


Figura 2.-Estructura de la hemicelulosa. [20]

En los últimos años, la bioconversión de hemicelulosa ha recibido mucha atención debido a sus aplicaciones prácticas en diferentes procesos agroindustriales, como la conversión eficiente de la biomasa lignocelulósica a combustibles y productos químicos, delignificación de pulpa de papel, mejoramiento de la digestibilidad de la materia prima para alimentación animal, clarificación de jugos y la mejora en la consistencia de la cerveza.[21]

3.4.3.- Lignina

La lignina, es un polímero generado por la condensación al azar de los radicales libres de alcoholes aromáticos. En general, su estructura es difícil de definir, sin embargo, se sabe que contiene fundamentalmente tres alcoholes: coniferílico, sinapílico y p-cumarílico. También puede contener ácidos fenólicos, tales como cumárico y ferúlico, que están esterificados con los grupos alcohol.

La lignina es un polímero fenólico que proporciona una superficie hidrofóbica al agua y que proporciona la rigidez estructural necesaria para el soporte mecánico, dado que es un compuesto de alta densidad de energía como resultado de los numerosos vínculos carbono-carbono, es muy importante para aplicaciones de bioenergía mediante procesos térmicos (Ver Figura 3).[14]

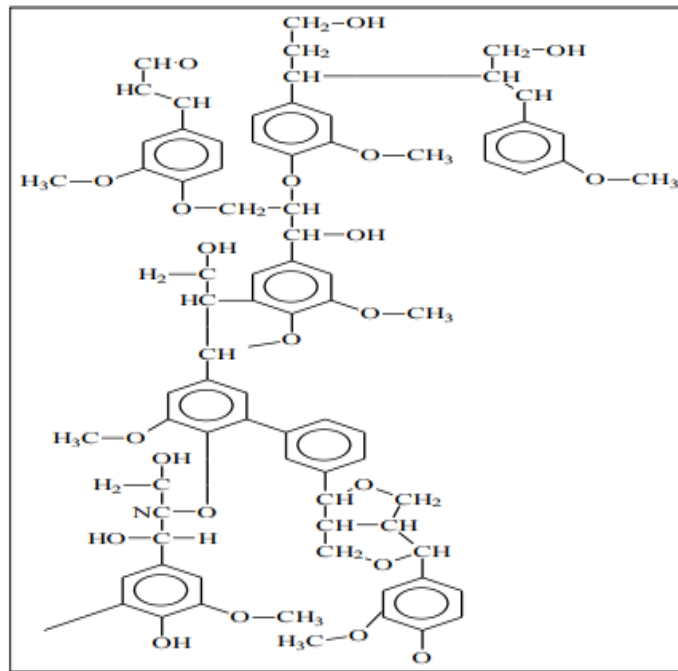


Figura 3.-Estructura de la lignina. [14]

La lignina residual, proveniente del aprovechamiento de la celulosa, puede ser utilizada como un intermediario especial para la obtención de productos químicos como el benceno a través de procesos de hidrogenación, o más comúnmente, se quema para generar calor o potencia. La lignina se podría utilizar como materia prima para la combustión o gasificación, en una biorrefinería integrada para generar calor y electricidad.

Por lo tanto, la biomasa lignocelulósica con alto contenido de lignina es deseable cuando se considera la biomasa con fines de combustión para la generación de electricidad.

3.5.- Madera de pino (materia prima)

Según la Comisión Nacional Forestal, México es líder en producción y consumo de madera de pino en América Latina y El Caribe.

En América Latina y El Caribe, México es un importante productor y consumidor de madera de coníferas como el pino, aseguró el, Director Ejecutivo de la Organización

Internacional de las Maderas Tropicales (OIMT), subrayado que nuestro país ocupa el primer lugar en producción de madera de coníferas con 300, 000 metros cúbicos, 35% del total regional.[22]

Así mismo la Comisión Nacional Forestal indica que los productores de pinos en México eligen distintas especies de árboles para sus plantaciones dependiendo del tipo de territorio.

Las especies más comunes son:

- Pino blanco o pino vikingo (*Pinus ayacahuite*).
- Pinabete (*Pseudotsuga*).
- Pino prieto (*Pinus greggii*).
- Pino piñonero (*Pinus cembroides*).
- Oyamel (*Abies religiosa*).
- Picea (*Picea sp.*).
- Cedro blanco (*Cupressus lindleyii*).

Algunas otras plantaciones son: ciprés de Lawson (*Chamaecyparis*), tuyas (*Thuja*).

Estas plantaciones se encuentran principalmente en el Estado de México, Guanajuato, Puebla, Michoacán, Veracruz, Tlaxcala, Distrito Federal, Coahuila, Durango, Zacatecas, Hidalgo, Querétaro, Tamaulipas, Jalisco, Oaxaca, Nuevo León, Aguascalientes y Morelos.[22]

3.6.- Conversión de biomasa

Conversión bioquímica

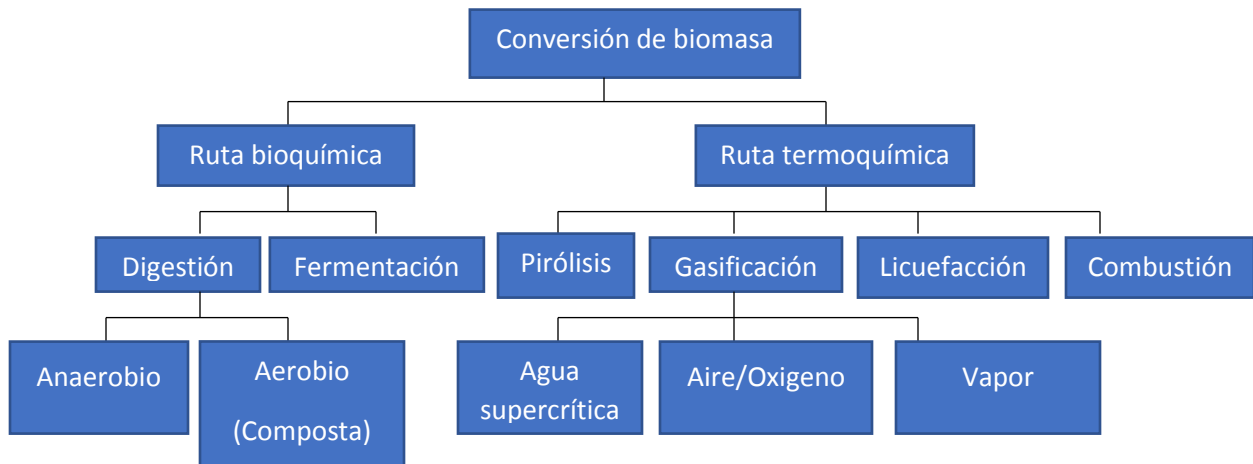
En la conversión bioquímica, las grandes moléculas de biomasa se descomponen en moléculas más pequeñas por bacterias o enzimas. Este proceso es mucho más lento que el proceso de conversión termoquímica, pero no requiere mucha energía externa. Las tres rutas principales para la conversión bioquímica son las siguientes:

1. Digestión (anaeróbica y aeróbica).
2. Fermentación.
3. Hidrólisis enzimática o ácida.

Conversión termoquímica

La conversión termoquímica tiene como objetivo convertir toda la biomasa en gases, que luego se sintetizan en los productos químicos deseados o se usan directamente. La síntesis de Fischer – Tropsch del gas de síntesis en el transporte de líquidos los combustibles son un ejemplo de conversión termoquímica. La producción química no es el uso principal de la conversión termoquímica de biomasa.

Las conversiones de Biomasa y sus procesos principales se representan en el esquema 1:



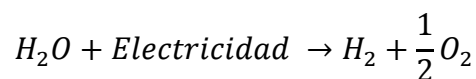
Esquema 1.- Opciones para la conversión de biomasa en gases combustibles o químicos (Elaboración propia).

Para relacionar la biomasa con el hidrógeno, se comparan los diferentes procesos que se utilizan para la obtención o transformación de los mismos, por ello al saber las 2 formas de conversión de Biomasa, ahora se plantean los procesos más comunes para la obtención de Hidrógeno.

3.7.- Procesos para la obtención de hidrógeno

3.7.1.- Electrólisis

La electrólisis es el proceso mediante el cual el agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de energía eléctrica, como en la siguiente ecuación:



Entre las tecnologías de electrólisis, la electrólisis alcalina se encuentra en una etapa madura, pero se pueden hacer algunas mejoras, ya que se puede lograr la densidad de corriente y la presión de trabajo.

La electrólisis PEM (Pulso Electromagnético) se encuentra en una fase precomercial en aplicaciones a pequeña escala. La investigación se dirige principalmente hacia la reducción de costos de los componentes y catalizadores, etc. [6]

La celda está compuesta por dos electrodos separados por un diafragma que se usa para evitar la recombinación del hidrógeno y el oxígeno producidos. Las burbujas de gas de hidrógeno y oxígeno (producidas en el cátodo y el ánodo, respectivamente), aumentan la resistencia celular reduciendo el contacto entre los electrodos y el electrolito. Como consecuencia, la eficiencia se reduce.

3.7.2.- Gasificación

La gasificación es la conversión de un combustible sólido, líquido o incluso gaseoso carbonoso en productos gaseosos deseados con un valor de calentamiento utilizable. Convierte la materia prima en productos gaseosos convenientes que se pueden usar como combustible o para la producción de productos químicos de valor agregado.

La gasificación agrupa la energía en enlaces químicos en los gases del producto, mientras que la combustión rompe esos enlaces para liberar la energía. En general, la gasificación agrega hidrógeno y elimina el carbono de la materia prima de hidrocarburos para producir gases con una relación más alta de hidrógeno a carbono, mientras que la combustión oxida el hidrógeno y el carbono en agua y dióxido de carbono, respectivamente.[6]

Un proceso de gasificación típico puede incluir los siguientes pasos secuenciales:

- 1) Secado.
- 2) Descomposición térmica o pirólisis.
- 3) Combustión parcial de algunos gases, vapores y carbón.
- 4) Gasificación de productos descompuestos.

La gasificación requiere un medio de gasificación como vapor, aire u oxígeno para reorganizar la estructura molecular de la materia prima a fin de convertir la materia prima sólida en gases o líquidos. La gasificación también puede agregar hidrógeno al producto para aumentar la relación H/C.[23]

3.7.3.- Fermentación

Dentro de las formas de producir hidrógeno a partir de biomasa destacan las técnicas de fermentación, que pueden ser de tipo alcohólica o de tipo anaeróbica.

Fermentación alcohólica

Las plantas almacenan la energía solar captada en forma de hidratos de carbono simples (azúcares) o complejos (almidón o celulosa), a partir de los que se puede obtener etanol por fermentación según las siguientes fases:

- Pretratamiento de la biomasa: Consiste en procesos de trituración, molienda o pulverización para favorecer la fermentación.
- Hidrólisis: Las moléculas complejas se transforman, en medio acuoso, en moléculas más sencillas ya sea por la acción de enzimas o por reactivos químicos.
- Fermentación: Los azúcares se convierten en etanol por la acción de levaduras. El proceso dura unos 3 días, obteniéndose finalmente una concentración de etanol inferior al 14%.

• Separación y purificación: Finalmente se destila para obtener una concentración de etanol del 96%, pudiendo llevarse a cabo una destilación adicional con benceno para obtener una concentración del 99.5%. Es la etapa de mayor consumo energético.

Fermentación anaeróbica

También conocida como digestión anaerobia, se trata de una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono) conocida como biogás, y a una suspensión acuosa o lodo que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa.

3.7.4.- Pirólisis

La pirólisis es una descomposición termoquímica o craqueo de biomasa o materia prima similar en una gama de productos útiles, ya sea en ausencia total de agentes oxidantes o con un suministro limitado que no permite la gasificación en un grado apreciable. Su producto incluye gases, biocarbon y biocombustible, pero la motivación principal de la pirólisis es la producción de líquidos para combustible o producción química. Durante la pirólisis, las grandes moléculas complejas de hidrocarburos de biomasa se descomponen en moléculas relativamente más pequeñas y simples de gas, líquido y carbón.[24]

La pirólisis es precursora de los procesos de combustión y gasificación y tiene similitud o superposición con procesos como agrietamiento, desvolatilización, carbonización, torrefacción, destilación en seco, destilación destructiva y termólisis, pero no tiene similitud con la gasificación, que implica reacciones químicas con un agente externo conocido como medio de gasificación. . La pirólisis de biomasa se realiza típicamente en un rango de temperatura de 300 – 1000 °C.[24]

El proceso de pirólisis implica el calentamiento rápido de biomasa u otra materia prima en ausencia de aire u oxígeno a una temperatura determinada, conocida como temperatura de pirólisis, y mantenerla allí durante un tiempo específico para producir gases no condensables, carbón sólido y producto líquido. El producto líquido o el gas son de interés primario en la pirólisis, esto dependiendo el rango de temperatura que se utilice. La naturaleza de su producto depende de varios factores, como la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento.

Cuando se exponen al calentamiento rápido, las moléculas grandes de biomasa sufren descomposición primaria. El producto de la reacción de craqueo comprende gases condensables y carbón sólido. El gas condensable puede sufrir grietas secundarias que se descomponen aún más en gases no condensables (CO, CO₂, H₂ y CH₄), líquido y carbón. Esta descomposición ocurre en parte a través de reacciones en fase gaseosa y en parte a través de reacciones térmicas en fase sólida gaseosa. En las reacciones en fase gaseosa, el vapor condensable se rompe

en moléculas más pequeñas de gases permanentes no condensables como el CO y el CO₂, pero estos son de menor interés en la pirólisis.[24]

Tipos de pirólisis

Pirólisis lenta

La carbonización es un proceso de pirólisis lenta, en el cual la producción de carbón vegetal o char es el objetivo principal. Es la forma más antigua de pirólisis, que se usaba desde hace miles de años. Aquí, la biomasa se calienta lentamente en ausencia de oxígeno a una temperatura relativamente baja (≈ 400 °C). El proceso se lleva a cabo durante un período prolongado de tiempo, que en la antigüedad se dejaba durante varios días para maximizar la formación de carbón. Por lo tanto, la carbonización permite un tiempo adecuado para que el vapor condensable se convierta en carbón y gases no condensables. Este proceso se realizaba en un horno típico de colmena en el que se apilaban y cubrían troncos grandes por una pared de arcilla que permite una cierta cantidad de oxígeno para la combustión parcial de madera. Un pequeño incendio en la parte inferior proporciona el calor requerido para la carbonización y el fuego esencialmente se queda dentro de la cámara cerrada bien aislada.[25]

Pirólisis convencional

La pirólisis convencional calienta la biomasa a una velocidad moderada a una temperatura moderada (≈ 600 °C). El tiempo de residencia del producto es del orden de minutos. Eso produce los tres tipos de productos de pirólisis (gas, líquido y carbón).

Pirólisis rápida

El objetivo principal de la pirólisis rápida es maximizar la producción de líquido o bioaceite. La biomasa se calienta tan rápido que alcanza el pico (pirólisis) temperatura antes de que se descomponga. La velocidad de calentamiento puede ser tan alta como $1000 - 10,000$ °C / s, pero la temperatura máxima debe ser inferior a 650 °C si el bioaceite es el producto de interés. Sin embargo, la temperatura máxima puede ser de hasta 1000 °C si la producción de gas es de interés primario. Las camas fluidizadas son las que se pueden utilizar para la pirólisis rápida.[25]

Cuatro características importantes del proceso de pirólisis rápida que ayudan a aumentar el rendimiento líquido es:

1. Velocidad de calentamiento muy alta.
2. Temperatura de reacción dentro del rango de $425 - 600$ °C.
3. Tiempo de residencia corto (< 9 s) de vapor en el reactor.
4. Enfriamiento rápido del producto gas.

Tres características importantes del proceso de pirólisis rápida que ayudan a aumentar el rendimiento del gas es:

1. Velocidad de calentamiento muy alta.
2. Temperatura de reacción dentro del rango de 600 – 1000 °C.
3. Tiempo de residencia corto (< 6 s) de vapor en el reactor.

Pirólisis flash

En la pirólisis instantánea, la biomasa se calienta rápidamente, pero no tan alto como la pirólisis rápida, para un rango de temperatura relativamente modesto de 450 – 600 °C. El producto, que contiene gas condensable y no condensable, deja el pirolizador dentro de un corto tiempo de residencia de 30 –1500 ms (Bridgwater, 1999). Al enfriarse, el condensado el vapor luego se condensa en un combustible líquido conocido como "bio-aceite". Tal operación aumenta el rendimiento líquido mientras reduce la producción de carbón. El rendimiento de bio aceite en la pirólisis instantánea podría llegar al 70% – 75% del producto de pirólisis total mientras que con una velocidad de calentamiento menor (≈ 50 °C / min), está en el rango de 40% – 60%.[26]

Pirólisis ultrarrápida

La pirólisis ultrarrápida implica una velocidad extremadamente rápida de calentamiento de biomasa a una temperatura superior a la de la pirólisis rápida. Porque la temperatura del reactor es también bajo (≈ 650 °C), se puede lograr un rendimiento líquido de hasta 90% (Hulet et al., 2005). En un método, los sólidos portadores de calor impactan en la corriente de biomasa, lo que resulta en una tasa de calentamiento muy alta. Sigue un rápido enfriamiento del producto primario la pirólisis en el reactor a continuación un separador de gas sólido separa el portador de calor de sólidos de los gases no condensables y vapores. Luego se calientan en una cámara de combustión separada, después un gas no oxidante transporta los sólidos calientes al mezclador.[26]

El tiempo de residencia uniforme es una característica importante de la pirólisis ultrarrápida. Para maximizar el rendimiento del producto del gas, la temperatura de pirólisis es de alrededor de 1000 °C para gases y alrededor de 650 °C para líquidos.

Pirólisis en presencia de un medio

La pirólisis convencional se lleva a cabo en ausencia de un medio oxidante como el aire, pero un tipo especial se realiza en un medio como el agua o el hidrógeno. La hidropólisis es uno de esos tipos donde esta descomposición térmica de la biomasa tiene lugar en una atmósfera de hidrógeno a alta presión. Un inconveniente de la pirólisis convencional es que el bio aceite producido es rico en oxígeno. La hidropólisis puede producir bio aceite con oxígeno reducido.

También puede aumentar el rendimiento volátil y la proporción de hidrocarburos de masa molar inferior en el producto de pirólisis. Su mayor rendimiento volátil se atribuye a hidrogenación de fragmentos de radicales libres suficientes para estabilizarlos antes de que repolimerizar y formar carbón. La pirólisis hidratada es otro ejemplo de pirólisis en un medio no oxidante donde el medio es agua a alta temperatura. Este proceso podría convertir biomasa en hidrocarburos ligeros para la producción de combustible, fertilizantes, o productos químicos. En un proceso de dos etapas, la primera etapa tiene lugar en agua a 200 – 300 °C bajo presión; en la segunda etapa, el hidrocarburo producido se agrieta en un hidrocarburo más ligero a una temperatura de alrededor de 500 °C.[26]

Cinética de la pirólisis

Un estudio de cinética de pirólisis proporciona información importante para la ingeniería para el diseño de un pirolizador o gasificador también ayuda a explicar cómo diferentes procesos en un pirolizador afectan el rendimiento del producto y la composición. Tres procesos principales que influyen en la tasa de pirólisis son la cinética química, la transferencia de calor y la masa transferida.

Aspectos físicos

Desde un punto de vista térmico, podemos dividir el proceso de pirólisis en cuatro etapas principales:

- 1. Secado (≈ 100 ° C).** Durante la fase inicial de calentamiento a baja temperatura, se libera humedad libre y algo de agua unida libremente en la biomasa. La humedad libre se evapora y luego el calor se conduce al interior de la biomasa. Si la humedad es alta, el agua ligada ayuda a derretir la fracción lignítica, que se solidifica en el enfriamiento posterior. [26]
- 2. Etapa inicial (100–300 ° C).** En esta etapa, la deshidratación exotérmica de la biomasa se produce con la liberación de agua y gases de bajo peso molecular como CO y CO₂, la torrefacción tiene lugar en esta etapa.[27]
- 3. Etapa intermedia (> 200 ° C).** Esta es la pirólisis primaria, y tiene lugar en el rango de temperatura de 200–600 ° C. La mayor parte del vapor o precursor del bio aceite se produce en esta etapa. Grandes moléculas de partículas de biomasa se descomponen en carbón (carbón primario), gases condensables (vapores y precursores de rendimiento líquido) y gases no condensables.[27]
- 4. Etapa final (≈ 300 –900 ° C).** La etapa final de la pirólisis implica un agrietamiento del vapor liberado en carbón y gases no condensables. Si ellos residen en la biomasa el tiempo suficiente, los gases condensables de peso molecular relativamente grande pueden agrietarse, produciendo carbón adicional (llamado carbón secundario) y gases. Esta etapa ocurre típicamente por encima de 300 ° C.[27]

Los gases condensables, si se eliminan rápidamente del sitio de reacción, se condensan afuera en el reactor aguas abajo como alquitrán o bio aceite.

La temperatura tiene una gran influencia en el producto de la pirólisis. Una mayor temperatura de pirólisis favorece la producción de hidrógeno, y eso aumenta rápidamente por encima de 500 ° C. Por encima de 800 ° C, la reacción de desplazamiento hace una contribución adicional al rendimiento de hidrógeno. El rendimiento de dióxido de carbono es alto a temperaturas más bajas y disminuye a temperaturas más altas. La liberación de gases de hidrocarburos alcanza un máximo de alrededor de 450 ° C y luego comienza a disminuir por encima de 500 ° C, impulsando la generación de hidrógeno. [27]

3.7.5.- Reformado con vapor de agua

El proceso de reformado con vapor de agua (conocido por las siglas SMR, .Steam Methane Reforming.) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos,) y alcoholes. De todos ellos el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural, que es para el que se particularizarán las reacciones químicas expuestas seguidamente. El proceso consta de tres fases que se desarrollan en equipos diferentes, tal como se muestra en la figura 4:

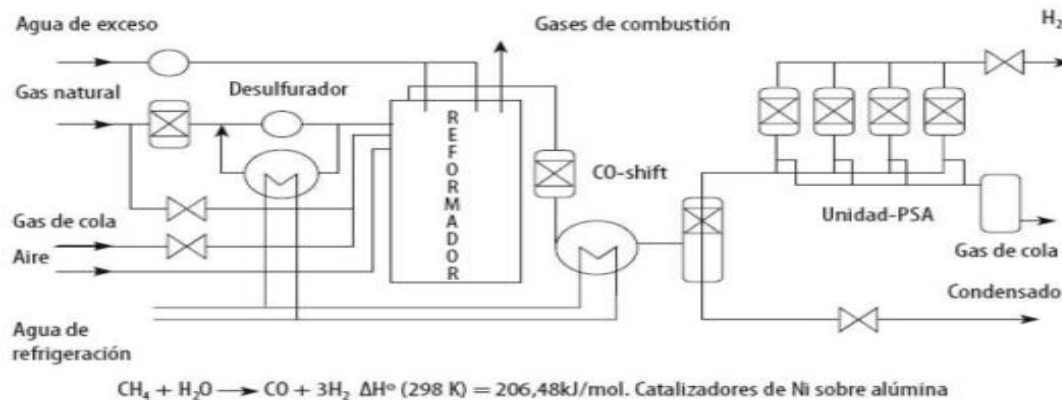


Figura 4.- Esquema del proceso de reformado con vapor de agua. [28]

La reacción que se verifica en la primera fase es la de reformado propiamente dicho, que posee una entalpía de reacción estándar de 206,14 kJ/mol, por tanto, es endotérmica. Se produce a temperaturas alrededor de 900°C en unos tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos catalizadores de base de níquel. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura es de alrededor de 960°C, que se mantiene mediante quemadores.[28]

En la salida del reformador el gas se dirige hacia la unidad de desplazamiento de CO en la que se verifica la reacción siguiente sobre catalizadores de cobre.

Ésta posee una entalpía de reacción estándar de $-41,17$ kJ/mol, siendo por tanto exotérmica. La cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El calor liberado en la reacción de desplazamiento se aprovecha para precalentar el gas natural a su entrada al reformador, como se ilustra en el esquema del proceso.[28]

El gas producido como consecuencia de las dos reacciones anteriores pasa por un condensador en el que se retira el vapor de agua y finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es rico en hidrógeno con dióxido de carbono, restos de agua, monóxido de carbono y metano. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción (PSA, .Pressure Swing Adsorption.) de donde se obtiene hidrógeno con una pureza de 99.999%. Los gases adsorbidos constituyen el llamado "gas de cola" que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador.[28]

El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido).

3.8.- Aspectos químicos

Como se mencionó anteriormente, una biomasa típica tiene tres componentes poliméricos principales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Cada uno de ellos tiene su modo característico de descomposición, velocidad de degradación y rango de temperatura de descomposición preferido. Estos se explican a continuación.

Celulosa

La descomposición de la celulosa es un proceso complejo de etapas múltiples. El Broido es el modelo de la descripción más conocida de este proceso y puede aplicarse, al menos cualitativamente, a la mayoría de la biomasa.[28]

Según este modelo el proceso de pirólisis implica una prereacción intermedia (I) seguida de dos reacciones de primer orden en competencia:

Reacción I: prereacción intermedia (I)

Reacción II: deshidratación (domina a baja temperatura y velocidades de calentamiento lentas)

Reacción III: despolimerización (domina a velocidades de calentamiento rápidas)

La reacción II implica deshidratación, descarboxilación y carbonización a través de una secuencia de pasos para producir gases carbonizados y no condensables como vapor de agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Se favorece a bajas temperaturas ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y velocidades de calentamiento lentas.[29]

La reacción III implica despolimerización y escisión, formando vapores que incluye tanto alquitrán como gases condensables. El vapor condensable, si está permitido.[29]

La reacción I precede a las reacciones II y III y forma un producto intermedio de muy corta duración llamado celulosa activa, que es líquido a la temperatura de reacción, pero sólido a temperatura ambiente.[29]

El modelo Broido-Shafizadeh, aunque desarrollado para un componente de biomasa (celulosa), puede aplicarse a la pirólisis de una biomasa completa, como madera. Por otro lado, debido a su mayor energía de activación, la reacción III se ve favorecida a temperaturas más altas, velocidad de calentamiento rápida y tiempos de residencia más largos, produciendo principalmente gas.[28,29]

Hemicelulosa

La hemicelulosa produce más gas y menos alquitrán. Además, también produce menos carbón que la celulosa. Sin embargo, la hemicelulosa produce la misma cantidad de producto acuoso de ácido piroligneo. La hemicelulosa sufre una rápida descomposición térmica que comienza a una temperatura inferior a la de la celulosa o la lignina. Contiene más humedad combinada que la lignina, y su punto de ablandamiento también es más bajo el pico exotérmico de hemicelulosa aparece a una temperatura inferior a la de lignina. En la pirólisis lenta de la madera, la pirólisis de hemicelulosa comienza a $130\text{--}194\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la mayor parte de la descomposición ocurre por encima de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.[28,29]

Lignina

La pirólisis de lignina produce típicamente alrededor del 55% de carbón, 15% de alquitrán, 20% de componentes acuosos (ácido piroligno) y aproximadamente 12% de gases. Es más difícil deshidratar la lignina que la celulosa o la hemicelulosa. El alquitrán producido a partir de él contiene una mezcla de fenólicos compuestos, uno de los cuales, el fenol, es una importante materia prima de resina verde (una resina producida a partir de biomasa). La porción acuosa comprende metanol, ácido acético, acetona y agua.

La descomposición de la lignina en la madera puede comenzar en $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, continúa a $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y puede alcanzar una tasa máxima a $350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$.[28,29]

3.9.- Modelos cinéticos de pirólisis

Para optimizar los parámetros del proceso y maximizar los rendimientos deseados, la cinética de la pirólisis es importante. Sin embargo, es muy difícil obtener datos confiables de constantes de velocidad cinética que puedan usarse para una amplia gama de biomasa y para diferentes velocidades de calentamiento.[29] Esto es aún más difícil para la pirólisis rápida ya que es un proceso de no equilibrio y de estado no estacionario. Para fines de diseño de ingeniería, un enfoque de "caja negra" puede ser útil, al menos para la primera aproximación.[30] Los modelos cinéticos de la pirólisis de combustibles lignocelulósicos como la biomasa pueden ser ampliamente clasificados en tres tipos:

1. Reacciones únicas globales de una etapa. La pirólisis se modela en un solo paso reacción usando tasas de pérdida de peso medidas experimentalmente.[30]

2. Una etapa, múltiples reacciones. Se usan varias reacciones paralelas para describir La degradación de la biomasa en carbón y varios gases. Se utiliza un modelo cinético simplificado de una etapa para estas reacciones paralelas. Es útil para determinar la distribución del producto.[30]

3. Reacciones semiglobal de dos etapas. Este modelo incluye reacciones primarias y secundarias, que ocurren en serie. El modelo de reacción única general o de una etapa es el básico y más simple.[30]


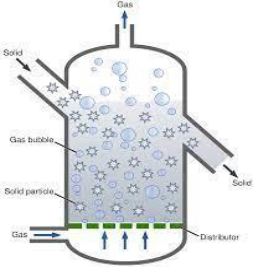
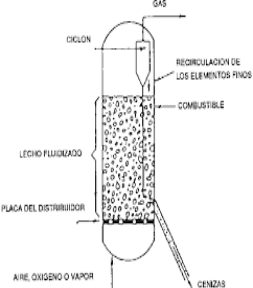
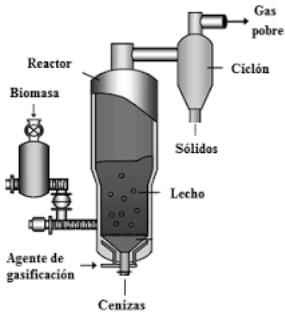
3.10.- Tipos de pirolizadores

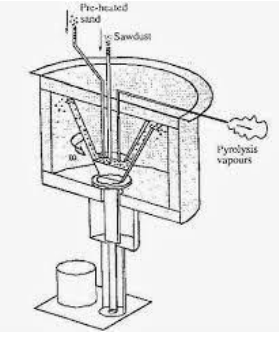
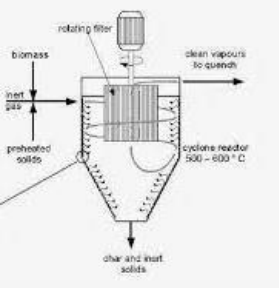


Los pirolizadores se han utilizado desde la antigüedad para producir carbón vegetal; los primeros pirolizadores funcionaron en modo discontinuo utilizando una velocidad de calentamiento muy lenta para largos períodos para maximizar la producción de carbón. Si el objetivo de la pirólisis es producir la cantidad máxima de líquido o gas, luego la velocidad de calentamiento, la temperatura máxima de pirólisis, y la duración de la pirólisis tiene que ser elegida diferentemente. Para enumerar la elección de la velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo de residencia del gas para maximizar el rendimiento.

La elección de estos parámetros operativos podría influir en la elección del tipo de reactor. Se han desarrollado varios tipos de reactores para la pirólisis.

Donde se considera el tiempo de residencia así como el contacto de gas-sólido en el reactor, además pueden clasificarse ampliamente como lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado, y subdivididos según la configuración de diseño. En la tabla 3 se muestran algunos de los principales pirolizadores.

Tabla 3.- Reactores usados para la pirólisis de biomasa

Tipo	Funcionamiento	Esquema
Cama fija o móvil	Funciona en modo por lotes, involucra el calor para la descomposición térmica de la biomasa	
Lecho fluidizado burbujeante	Se pasa un fluido (gas o líquido) a través de un material sólido (generalmente un catalizador) a velocidades suficientemente altas para suspender el sólido y hacer que se comporte como si fuera un fluido.	
Lecho fluidizado circulante (CFB)	Funciona según el mismo principio que el lecho fluidizado burbujeante, excepto que el lecho está muy expandido y los sólidos se reciclan continuamente alrededor de un lazo exterior	
Reactor ultra rápido	Proporciona tiempos de mezcla extremadamente cortos (10–20 ms), residencia del reactor (70–200 ms) y enfriamiento rápido (≈ 20 ms)	

<p>Reactor ablativo</p>	<p>Implica el desarrollo de alta presión entre partículas de biomasa y pared del reactor caliente. Esto permite la transferencia de calor sin inhibiciones desde la pared a la biomasa</p>	
<p>Cono giratorio</p>	<p>Las partículas de biomasa se alimentan al fondo de un cono giratorio (360– 960 rev/min) junto con un exceso de partículas sólidas portadoras de calor.</p>	
<p>Reactor de vacío</p>	<p>Una bomba de vacío mantiene el vacío que disminuye el punto de ebullición de los productos de gas y evita reacciones químicas adversas.</p>	
<p>Pirólisis solar</p>	<p>La radiación solar concentrada en la biomasa podría calentarse rápidamente a la temperatura de pirólisis alta requerida</p>	

Elaboración propia.

3.11.- Separación de gases (captura de CO₂)

Las mezclas de gases pueden ser separadas efectivamente por medio de membranas sintéticas. Las membranas poliméricas lideran el mercado de la industria de membranas de separación, ya que son muy competitivas en rendimiento y economía.

Hay muchos polímeros disponibles, pero la elección del polímero de la membrana puede ser complicada. Un polímero debe tener las características adecuadas de acuerdo con la mezcla a separar. El polímero a veces tiene que ofrecer una baja afinidad de unión para las moléculas por separado (como en el caso de aplicaciones de biotecnología), y tiene que soportar las condiciones agresivas de limpieza. Tiene que ser compatible con la tecnología de fabricación de la membrana.[31]

El polímero tiene que ser un buen componente de membrana en términos de rigidez de sus cadenas, interacciones de cadena, estéoregularidad, y la polaridad de sus grupos funcionales. Los polímeros pueden formar estructuras amorfas y semicristalinas (también pueden tener diferentes temperaturas de transición vítrea), afectando el desempeño de la membrana. Muchos polímeros de membrana son preparados con ataque químico, modificados de acuerdo con la aplicación, o producidos como copolímeros para mejorar sus propiedades.[32]

3.11.1.- Membranas

Una membrana es un filtro conteniendo millones de fibras huecas asimétricas sencillas que actúan como un filtro de moléculas. Cuando una mezcla de gases pasa por el filtro a alta presión, los componentes se dividen como resultado de permeación selectiva. Los gases rápidos, como el oxígeno, permean fácilmente a través de la pared de la membrana y salen por el orificio lateral del filtro. Los gases lentos, como el nitrógeno, les cuesta trabajo atravesar la pared de la membrana y viajando por el alma de la fibra y salen por el orificio al final del filtro. Las membranas permiten la separación de gases a presiones hasta de 800 psi.[31]

Las membranas se utilizan para:

- Separación de oxígeno y/o nitrógeno del aire.
- Separación de hidrógeno de gases como el nitrógeno y el metano.
- Recuperación de hidrógeno de corriente de producto de plantas de amoniaco.
- Recuperación de hidrógeno de procesos de refinería de petróleo.
- Separación de metano de componentes de bio-gas.
- Enriquecimiento del aire con oxígeno con propósitos médicos y la industria metalúrgica.
- Remoción de vapor de agua de gas natural y otros gases.
- Separación de líquidos orgánicos volátiles del aire.

La separación de gases puede referirse a cualquiera de una serie de técnicas utilizadas para separar gases, ya sea para dar múltiples productos o para purificar un solo producto.[31]

3.11.2.- Técnicas de adsorción

Adsorción por oscilación de presión

La adsorción por oscilación de presión (PSA) presuriza y despresuriza el gas alrededor de un medio adsorbente para adsorber selectivamente ciertos componentes de un gas, permitiendo que otros sean descartados selectivamente.

La adsorción por oscilación de presión es un proceso en el cual se separan gases individuales de una mezcla de gases. Se utiliza principalmente en los procesos químicos y petroquímicos, así como en la industria siderúrgica, por ejemplo, para recuperar el hidrógeno (H_2) de los gases de coque o de conversión, o para separar el oxígeno (O_2) y el nitrógeno (N_2) del aire.[32]

El proceso de adsorción se basa en la unión de las moléculas de gas a un material adsorbente. El lecho de adsorbente se selecciona especialmente en función del gas a absorber. Lo ideal es que solo se adsorba el gas que se va a separar, mientras que todos los demás pasen por el lecho de adsorción sin quedar atrapados. A menudo se utilizan adsorbentes que contienen carbono activo o tamices moleculares de carbón y adsorbentes de óxido como zeolita. La pureza del gas adsorbido no solo depende del adsorbente utilizado, sino que también son importantes la temperatura y la presión durante el proceso. Por ello, las válvulas de control utilizadas también contribuyen considerablemente a la calidad del producto final.[33]

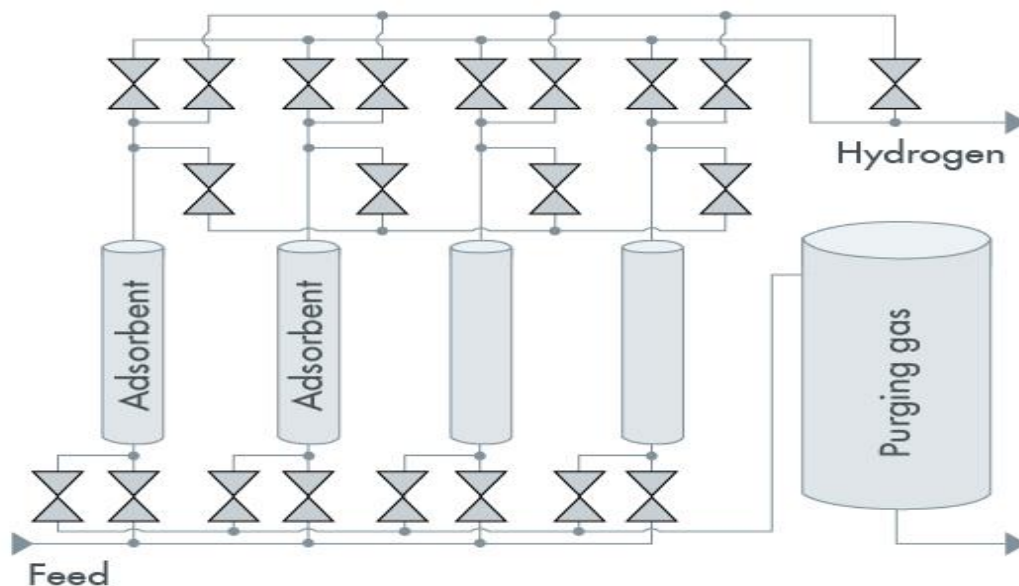


Figura 5. Proceso de Adsorción por Oscilación de Presión. [32]

En la figura 5, se muestra la representación del proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA), de acuerdo a la línea de proceso típica a este tipo de separación.

El proceso de adsorción por oscilación de presión se divide en cuatro etapas que suceden en ciclos:

Adsorción (1): La adsorción tiene lugar a alta presión (hasta 40 bares). La mezcla de gases pasa por un lecho de adsorbente. El adsorbente atrapa las moléculas de gas fácilmente adsorbibles, mientras que las moléculas de gas que no son fácilmente adsorbibles o no son adsorbibles en absoluto pasan a través del lecho. El lecho adsorbente sigue adsorbiendo moléculas de gas hasta que alcanza su capacidad máxima.[32]

Despresurización (2): La despresurización es el primer paso de la regeneración (desorción) del lecho adsorbente. A medida que la presión desciende, las moléculas de gas del lecho adsorbente se liberan y el gas objetivo se descarga del depósito de adsorción.[32]

Purga (3): El lecho adsorbente se purga con el gas objetivo para regenerarlo completamente.[32]

Represurización (4): La represurización se hace con la mezcla de gases o con el gas objetivo hasta que se restablecen las condiciones del proceso de adsorción.[32]

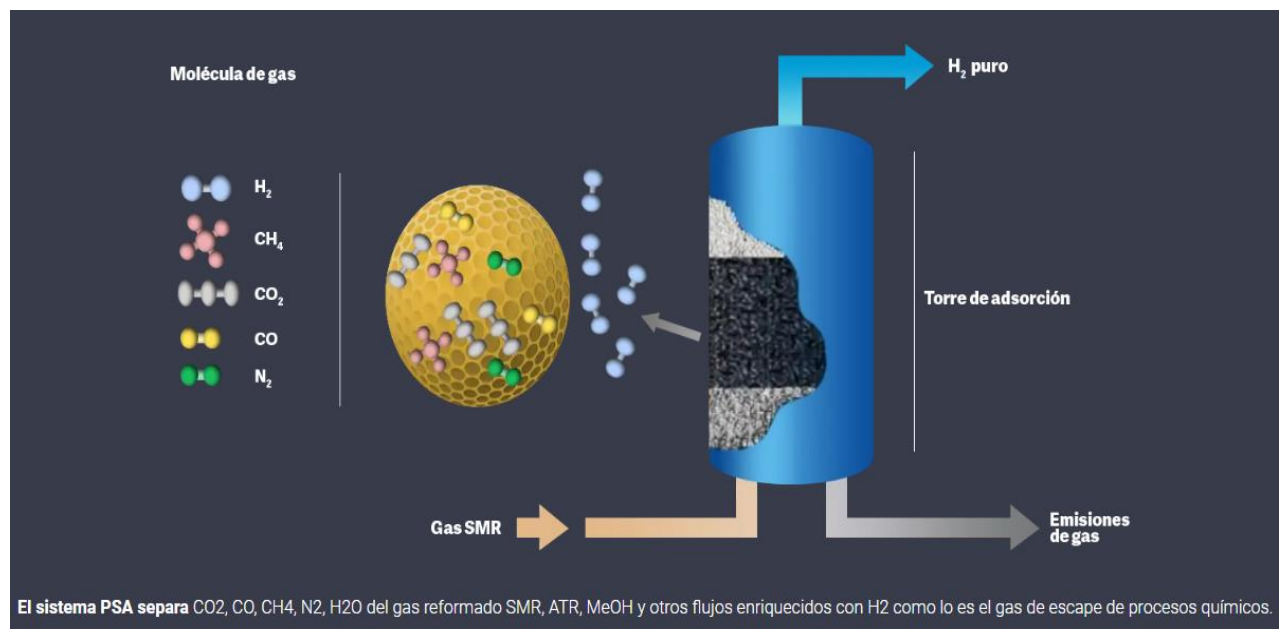


Figura 6. Proceso de adsorción por oscilación de presión. [32]

En la figura 6, se representa el proceso PSA, a nivel molecular tomando como ejemplo una mezcla de gases y la separación de ellos.

Adsorción por oscilación al vacío

La adsorción por oscilación al vacío (VSA) utiliza el mismo principio que el PSA pero oscila entre las presiones de vacío y la presión atmosférica. Las dos técnicas se pueden combinar y se denominan "adsorción por oscilación de presión de vacío" (VPSA) en este caso.[33]

La adsorción por oscilación al vacío (VSA) es una tecnología de separación de gases no criogénica.

Utilizando sólidos especiales o adsorbentes, VSA segrega ciertos gases de una mezcla gaseosa a una presión mínima de acuerdo con las características moleculares de la especie y la afinidad por los adsorbentes. Estos adsorbentes (por ejemplo, zeolitas) forman un tamiz molecular y adsorben preferentemente la especie de gas objetivo a una presión cercana a la ambiente. El proceso luego pasa a vacío para regenerar el material adsorbente.[33]

El VSA difiere de las técnicas de destilación criogénica de separación de gases, así como de las técnicas de adsorción por oscilación de presión (PSA) porque funciona a temperaturas y presiones cercanas al ambiente. La VSA puede describirse mejor como un subconjunto de la categoría más amplia de PSA. Difiere principalmente del PSA en que el PSA normalmente se ventila a las presiones atmosféricas y utiliza una alimentación de gas a presión en el proceso de separación. El VSA normalmente extrae el gas a través del proceso de separación con un vacío. Para los sistemas VSA de oxígeno y nitrógeno, el vacío generalmente es generado por un soplador. También existen sistemas híbridos de VPSA. Los sistemas VPSA aplican gas presurizado al proceso de separación y también aplican un vacío al gas de purga.[33]

Adsorción por oscilación de temperatura

La adsorción por oscilación de temperatura (TSA) utiliza una técnica similar a otras técnicas de adsorción por oscilación, pero alterna la temperatura en lugar de la presión.

La TSA usa la temperatura para regenerar el adsorbente. A temperaturas bajas, los adsorbentes pueden retener cantidades importantes de agua. Sin embargo, a temperaturas mayores de 200 °C el adsorbente casi no retiene agua. Al cambiar la temperatura de baja a alta, es posible absorber cantidades grandes de humedad a bajas temperaturas, tal como a 40 °C y liberarla a altas temperaturas.[33]

3.12 Producción descentralizada

En los últimos años han venido surgiendo diversos cambios y tendencias en el actuar de las empresas debido a la búsqueda de la mayor competitividad y productividad que el mundo globalizado nos hace afrontar.

Esto dio como origen a la producción donde la empresa opta por desprenderse de ciertas actividades o fases de su producción o gestión que no forma parte de su actividad principal y lo deriva o lo transfiere a un tercero especializado, logrando con ello dedicarse casi en exclusividad a su actividad principal, a su núcleo de producción.[34]

La mayoría de la energía a nivel mundial se produce en sistemas centralizados, grandes centrales de producción cuya energía debe ser transportada a centros de distribución y desde ahí, viaja a su destino final: hogares, empresas y donde quiera que sea necesaria.

Aunque la energía es capaz de hacer todo este recorrido, el viaje desde el punto de generación hasta al punto de consumo supone un derroche de más del 50%.[39]

Además, la mayoría las centrales energéticas del mundo producen emisiones de efecto invernadero.

Los sistemas de generación distribuida podrían aliviar gran parte de estos problemas para promover un modelo energético sustentable y eficiente sin renunciar a la fiabilidad. Las energías renovables y la posibilidad de generarlas a pequeña escala, cerca del punto donde se va a consumir, son claves en la construcción de este nuevo paradigma.

Además de favorecer el uso de fuentes energéticas renovables con una consecuente reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, la generación distribuida también puede minimizar pérdidas por transporte y distribución de la energía.[34]

Además, mejora la calidad del servicio energético al descongestionar las vías tradicionales de transporte y distribución de energía. Y otra de sus ventajas está en su capacidad de ayudar a afrontar los aumentos de la demanda en regiones urbanas o rurales donde, aunque exista una red de distribución, ésta está restringida.

3.13.- Distribución descentralizada

Se basa en las existencias de almacenes más cercanos a los clientes. La mercancía que ya ha sido fabricada pasa desde el almacén original o desde el final del proceso de fabricación- a diversos almacenes de proximidad o delegaciones. Esto permite estar más cerca de los clientes finales, lo que puede permitir que las entregas se realicen un menor tiempo. El principal enemigo de este tipo de distribución es el alto coste de contar con diversas infraestructuras.[35]

Es un modelo al que también se recurre con frecuencia y ya casi por necesidad con las multinacionales. Por ejemplo, Amazon sería prácticamente impensable con un único almacén central.[35]

4.- Planteamiento del problema

Los combustibles fósiles son el principal recurso para la creación de fuentes de energía en el mundo, pero, estos provienen de recursos no renovables como el petróleo, los cuales hoy en día presentan una crisis por su sobre explotación, además, sumado a la contaminación que se genera por la obtención y el uso de los mismos, se deben de buscar nuevas formas para disminuir su uso, por lo cual se debe encontrar opciones que tenga el mismo o mayor potencial energético y además que sea más amigable con el medio ambiente.

Este tema es una área de oportunidad importante dentro del ámbito de la ingeniería química y por ello buscamos con esta tesis proponer un proceso con el cual a futuro el hidrógeno sea una opción de fuente de energía que pueda integrarse como una alternativa de energía importante y con ello mejorar la calidad de la energía, además de disminuir parte de la contaminación que se ha realizado durante mucho tiempo.

A través del análisis de los equipos más representativos que se utilizan en la producción de hidrógeno por pirolisis, permitirá el diseño de un proceso eficiente, económico y amigable con el medio ambiente, teniendo en mente siempre la optimización de recursos, además de plantear algunas alternativas para la utilización de los productos principales y con ello proponer mejoras a futuro para beneficiar aún más el proceso.

5.- Objetivos

General

- Proponer un proceso de producción de hidrógeno a partir de biomasa lignocelulósica mediante pirólisis con captura de CO₂.

Específicos

- Diseñar un diagrama de flujo de proceso para la producción de hidrógeno.
- Diseñar un reactor para la pirólisis.
- Realizar un análisis económico para verificar la rentabilidad del proceso.
- Plantear el aprovechamiento de los productos obtenidos por la producción de hidrógeno.

6. Resultados

6.1-Proceso

El proceso que se propone en este trabajo es una pirólisis a partir de un reactor de lecho fluidizado a 800°C, con un reformado de vapor y una posterior captura de CO₂ para evitar las emisiones de este gas y con ello tener un proceso eficiente y autosustentable, ésta es una de las ventajas que tiene este proceso, además de que se obtienen 3 productos principales en diferentes porcentajes, se obtiene 70-75% de gases, 23-27% de sólidos (char) y 1-3% de biocombustible (tar), estos valores son aproximados.[36]

Como ya se mencionó en el marco teórico, hay diversos tipos de materia prima que podemos utilizar dentro de nuestro proceso, pueden ser residuos vegetales, animales, industriales o urbanos, pero para elegir la que más nos conviene, debemos tener en cuenta ciertas características que influyen mucho en el rendimiento de esta materia prima en el proceso y la eficacia que se puede tener para obtener más o menos del producto esperado.

Dentro de las características particulares que se deben tener en cuenta son el contenido de humedad, porcentaje de cenizas, poder calórico, densidad aparente y la recolección, transporte y manejo de esta.

La materia prima que se eligió es madera de pino, este tipo de árbol tiene presencia en gran extensión del territorio por lo cual la materia prima no sería una limitante del proceso, ya que se puede utilizar troncos, el follaje (ramas y tallos), las hojas, la corteza y el aserrín que no es aprovechado en la industria antes mencionada.

6.2.-Diseño y descripción del Diagrama de Flujo de Proceso (DFP Autocad)

La pirólisis es un proceso de circuito cerrado, donde todos los productos son recuperados en un 100%, que se realiza en reactores y equipos e instalaciones totalmente estáticos, es decir que no hay ningún efluente que escape a la atmósfera.

El proceso de pirólisis es muy eficiente y requiere de instalaciones de un importante y laborioso trabajo de ingeniería, equipos y construcción. Consiste en el craqueo y reformación de sustancias orgánicas en un Reactor de lecho fluidizado, a temperaturas entre 600-900°C y presión ligeramente sobre la presión atmosférica.

Se diseñó un diagrama de flujo de proceso mediante el Software AutoCAD, el cual se observa en la figura 7.

Alimentación y acondicionamiento

Al inicio del proceso hay una alimentación de Biomasa hacia un secador rotatorio (M-101) para quitar los posibles excesos de humedad que puede contener nuestra materia prima, esta se realiza de forma continua y simultánea. Los residuos previamente seleccionados se depositan en la tolva (TV-101) y mediante un tornillo

sin fin (S-101) son introducidos al reactor. Recordemos que la biomasa tiene humedad por lo que en el secador (a 120°C) se retira este exceso para que la biomasa este a las condiciones exactas que se mencionan durante el proyecto.

Reacción

En el Reactor de Pirólisis (R-101), el lecho se fluidiza por una corriente de gas que ingresa por una placa fluidificadora en el fondo del reactor. A su vez el lecho se calienta mediante intercambio térmico indirecto a través de un horno de calentamiento de proceso (H-101) por el circulan los gases de combustión (aprovechamiento de un porcentaje del producto) de los quemadores del reactor. Este transmite energía térmica a los residuos y biomasa que se cargan al Reactor y la reacción de pirólisis es casi instantánea. La pirólisis se llevará a cabo de forma seca, esto quiere decir que no habrá presencia de oxígeno dentro del reactor, por lo que se le añade una corriente de nitrógeno (T-101) para arrastrar el oxígeno que tenga nuestra materia prima, (nuestro fluidizador) además de que este fluidificará el lecho.

Esta reacción es tan súbita que este proceso se denomina “Pirólisis Rápida” (“Fast Pyrolysis”, o también “Flash Pyrolysis”).

Separación

Los gases producidos en el Reactor pasan a un ciclón (Z-101) donde se separan los restos de residuos sólidos que vuela del lecho fluidizado, los restos de carbonilla que puedan estar dentro de los gases (trazas) y los mismos gases, la carbonilla que se recupere del ciclón se une con la línea de salida de Char del reactor (T-103) para tener un mejor aprovechamiento de este producto.

La carbonilla producida en el proceso se extrae del ciclón, tanques y cañerías mediante recolección, durante la parada de limpieza y mantenimiento. Dicho residuo constituido por carbón representa la pérdida total de hidrógenos del material original pirolizado. Es por lo tanto el producto de degradación máxima. (Esta carbonilla sirve como carbón combustible, se puede briquetear, también es un excelente fertilizante y se puede convertir igualmente en carbón activado)

Los productos de la pirólisis que no pueden permanecer en estado gaseoso, condensan formando la fracción líquida. Todos los líquidos se reúnen en un tanque (T-102) y constituyen el aceite crudo de pirólisis (Tar), el cual tiene las propiedades del fuel oil.

La fracción líquida está formada por hidrocarburos de cadenas más largas que los que se encuentran en la fase gaseosa pudiendo destilarse obteniendo nafta-solvente, gas oil y fuel oil.

Los gases no condensados, que son el producto principal, entran a una columna de separación de membranas (C-101) esto con el fin de poder separar fácilmente los diferentes gases contenidos en la mezcla, teniendo como objetivo principal la separación del hidrógeno y la captura del CO₂.

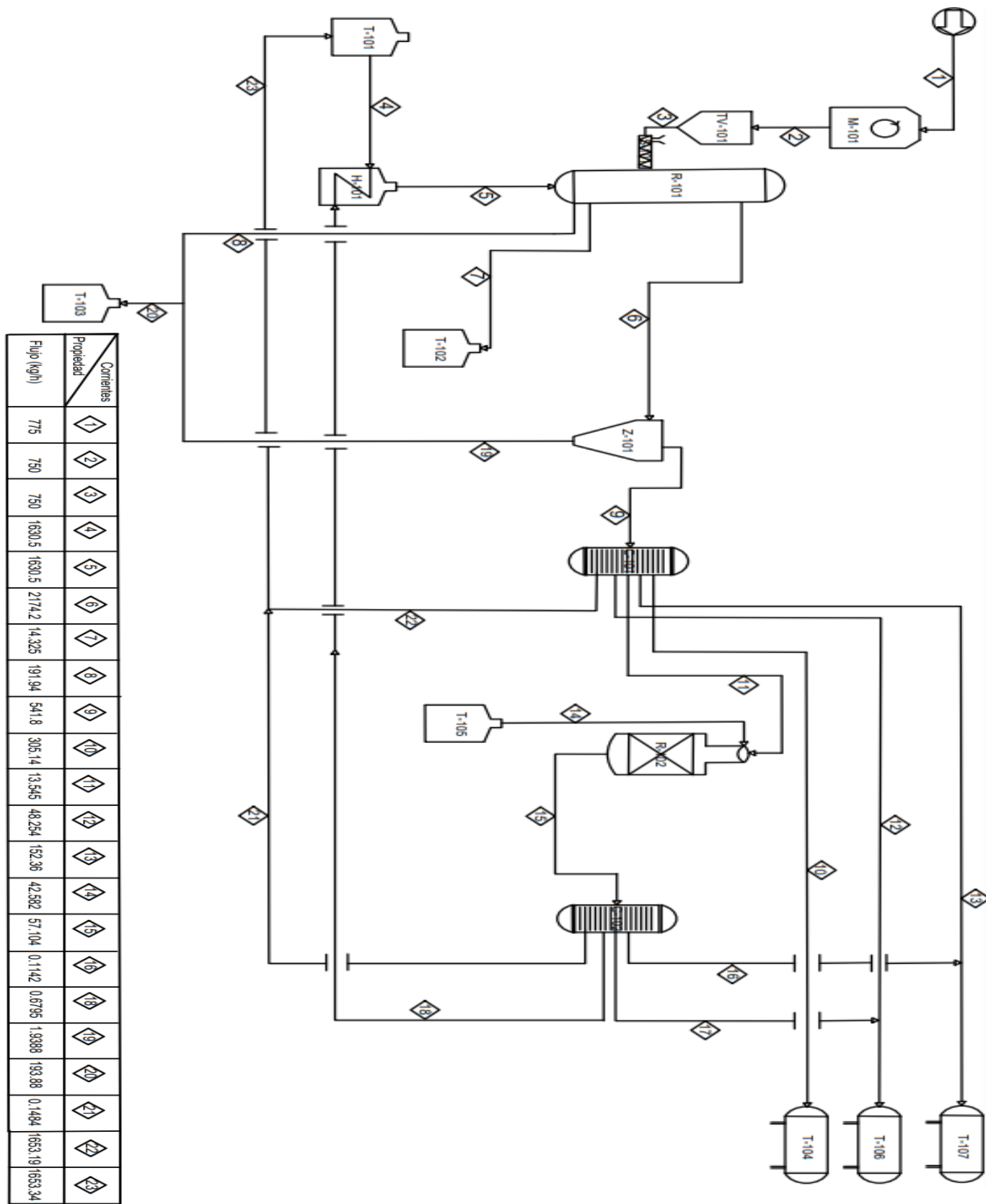
De la columna (C-101) se obtienen 4 productos principales, H₂, CO, CO₂ y CH₄, donde este último lo utilizaremos para generar aún más cantidad de hidrógeno, gracias a un reformado de vapor (R-102) donde reacciona con vapor de agua (T-105), el producto de dicha reacción se dirige a una nueva columna de separación (C-102) donde como productos principales obtenemos H₂, CO y CO₂, este nuevo hidrógeno que se obtiene se dirige hacia el horno de calentamiento (H-101) ya servirá como fuente de energía para el mismo; mientras que el resto de los gases se unen con sus respectivas líneas de proceso con el obtenido del primer reactor dirigido a almacenamiento y distribución, específicamente de la siguiente forma H₂ corresponde al tanque de almacenamiento T-104, CO corresponde al tanque de almacenamiento T-106 y por último el CO₂ se almacenará en el tanque T-107, así se le da un mejor aprovechamiento a todos los productos obtenidos de las reacciones principales.

Recirculamiento y aprovechamiento

Destacando que parte del Hidrógeno obtenido se recircula en un línea directa para aprovecharlo como combustible en el horno (H-101) que se utiliza para el calentamiento de nuestro reactor principal (R-101), esto con el fin hacer que nuestro proceso sea óptimo y eficiente, que es lo que buscamos principalmente.

Por último el N₂ que está presente durante todo el proceso en las columnas de separación se hace un recirculamiento del mismo al tanque donde se almacena (T-101), esto con el fin de no desperdiciar materia prima y evitar gastos excesivos y darle una alta sustentabilidad al proceso.

Todo el proceso se detalla en el DFP siguiente (figura 7) donde se puede ver el proceso completo con cada equipo establecido:



Flujo (kg/h)	Corrientes	
	Propiedad	
775	1	1
750	2	2
750	3	3
1830.5	4	4
1830.5	5	5
2174.2	6	6
14.325	7	7
191.94	8	8
541.8	9	9
305.14	10	10
13.545	11	11
48.254	12	12
152.36	13	13
42.582	14	14
57.104	15	15
0.1142	16	16
0.0795	17	17
1.3988	18	18
193.88	19	19
0.1494	20	20
1653.19	21	21
1653.34	22	22

Figura 7.-DFP Proceso de producción completo (Elaboración propia, AutoCad).

Tabla 3.2. Equipos presentes en el proceso de pirólisis

Equipo	Nomenclatura
Secador rotatorio.	M-101
Tolva	TV-101
Reactor o pirolizador	R-101
Horno	H-101
Ciclón	Z-101
Membrana de separación	C-101, C-102
Reformado de metano con vapor de agua	R-102
Tanque de almacenamiento (A) y proceso (P)	T-104, T-106, T-107 (A) T-101, T-102, T-103, T-105 (P)

Elaboración propia.

6.3.-Balance de materia general en el reactor

El volumen de control para llevar a cabo el balance de materia, es únicamente el lecho fluidizado, en este punto el “Freeboard” no se considera. Los productos obtenidos del proceso se dirigen “Freeboard”, el análisis se enfoca en la cama fluidizada. (Freeboard: la altura libre del reactor entre la superficie del lecho fluidizado y la salida del gas).

Las ecuaciones 1.1 representan las igualdades entre entradas y salidas del reactor:

$$B_e + M_e + N_{2e} = Pr \quad (1.1)$$

En la ecuación 1.2 está en términos de productos de salida:

$$B_s + M_s + N_{2s} + Tar_s + Ch_s + G_s = P \quad (1.2)$$

Donde:

B_e =Biomasa de entrada del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

B_s =Biomasa de salida del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

M_e =Humedad de la biomasa de entrada al reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

M_s =Humedad de la biomasa de salida del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

N_{2e} =Nitrógeno de entrada al reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

N_{2s} = Nitrógeno de salida al reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

Pr =Suma de los productos y componentes sin reaccionar a la salida del reactor

Tar_s =Alquitran (Tar/Bio-Oil) de salida del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

Ch_s = Biocarbón (Char) de salida del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

Gas_s =Gas de salida del reactor $\left(\frac{Kg}{s}\right)$

Para calcular el flujo másico del gas de fluidización (N_2) se utiliza la relación Biomasa-Gas (Ecuación 1.3), reportada por Boateng (Boateng, Daugaard, Goldberg, y Hicks, 2007):

$$\frac{B_e}{N_{2e}} = 0.46 \quad (1.3)$$

Algunos investigaciones reportan modelos donde la biomasa se considera que no sale del lecho fluidizado, esto, con la finalidad de simplificar el modelo de estudio.

Tabla 4. Balance de materia en el reactor

Componente	Entrada (Kg/h)	Salida (Kg/h)	Balance (E=S) (Kg/h)	%
N_2	1630.4347	1630.4347	0	
Biomasa	750	0	750	
Humedad	0.1008	0.1008	0	
Tar	0	14.325	14.325	1.91
Gas	0	541.8	541.8	72.24
Char	0	193.875	193.875	25.85
Total	2380.5355	2380.5355	0	
Total Organica	750	750	0	100

Elaboración propia.

En la tabla 4, se observa el balance de materia dentro del reactor de pirólisis, en la parte de gas se subdivide en H₂, CO, CO₂, CH₄ y N₂, en los cuales su balance individual es de:

Tabla 4.1 Componentes gaseosos obtenidos en el reactor

Componente (Gas)	Masa (Kg/h)	% Másico
Hidrógeno (H ₂)	305.0334	56.3
Monóxido de Carbono (CO)	48.2202	8.9
Dióxido de Carbono (CO ₂)	152.2458	28.1
Metano (CH ₄)	13.545	2.5
Nitrógeno (N ₂)	22.7556	4.2

Elaboración propia.

En la tabla 4.1, se observan los valores obtenidos de cada uno de los componentes (H₂, CO, CO₂, CH₄ y N₂) en la parte gaseosa.

Tabla 5. Balance de energía en el reactor

Componentes	Entrada				Salida				ΔH (KJ/s) (E-S)
	H (KJ/s)	h (KJ/Kg)	T (K)	T °C	H (KJ/s)	h (KJ/Kg)	T (K)	T °C	
N ₂	559.662	1381.2695	1289.45	1016.3	625.4388	1236.0028	1073.15	800	1141.9576
Biomasa	102.4152	491.6717	298.15	25	0	0	-	-	102.4152
M	0.0147	526.3363	298.15	25	0.604	2160.6887	1073.15	800	-0.5893
Tar	0	0	-	-	0.0418	1549.2021	1073.15	800	-0.0418
Gas	0	0	-	-	167.03	1109.8344	1073.15	800	-167.03
Char	0	0	-	-	88.844	1651.3763	1073.15	800	-88.844
Q _{endo}	821.5994	0	-	-	0	0	-	-	
Q _{exo}	0	0	-	-	-635.7431	0	-	-	
Total									
Error %									

Elaboración propia.

6.4.-Diseño de la reacción de pirólisis

6.4.1.- Reactor de lecho fluidizado

Teniendo en cuenta toda la información anterior sobre el mecanismo de reacción de la biomasa (madera de pino), iniciamos el diseño del reactor de lecho fluidizado a partir de información proporcionada de la literatura (reglas heurísticas y datos experimentales).

6.4.2.- Partículas

De acuerdo con datos reportados [37,38] proponemos 3 rangos de tamaño de partícula donde el proceso se lleva a cabo de manera adecuada, con estos 3 rangos se obtuvo un diámetro de partícula promedio a través de la ecuación (3.1) para el proceso de pirólisis:

$$dp_m = \left[\frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i}{dp_i} \right)} \right] \quad (3.1)$$

$$dp_1 = 1.18mm - 2.36mm$$

$$dp_2 = 0.59mm - 1.18mm$$

$$dp_3 = 0.30mm - 0.59mm$$

$$X_1 = 0,30 \quad dp_1 = 1.77mm$$

$$X_2 = 0,50 \quad dp_2 = 0.885mm$$

$$X_3 = 0,20 \quad dp_3 = 0.445mm$$

Al sustituir los datos, se obtiene:

$$dp_m = \frac{1}{\left[\left(\frac{0.30}{1.77} \right) + \left(\frac{0.50}{0.885} \right) + \left(\frac{0.20}{0.445} \right) \right]} = 0.8482mm [=] \text{Diametro Promedio}$$

Consultando información [37], recopilamos datos sobre propiedades de nuestra materia prima a condiciones normales (25°C) y de proceso (800°C):

Propiedades:

$$T_{lecho}: 25^\circ C \quad \rho_{nitrogeno}(25^\circ C): 1.25 \frac{Kg}{m^3} \quad \mu_{nitrogeno}(25^\circ C): 1.8 \times 10^{-5} \frac{Kg}{m \cdot s}$$

$$\rho_{biomasa}: 475 \frac{Kg}{m^3} \quad \rho_{nitrogeno}(800^\circ C): 0.3412 \frac{Kg}{m^3} \quad g = 9.81 \frac{m}{s^2}$$

Con estas propiedades podemos y nuestro diámetro promedio podemos iniciar con el diseño de nuestro reactor de lecho fluidizado.

6.4.3.- Velocidad mínima de fluidización

Es una propiedad de la partícula sensible a su forma, densidad y tamaño, son válidos para sistemas líquido-sólido y gas-sólido. Esta se observa cuando la mezcla en el lecho es totalmente homogénea, matemáticamente se obtiene de la siguiente forma (ecuación 3.2):

$$U_{mf} = \frac{Re \cdot \mu}{dp_m \cdot \rho_g} \quad (3.2)$$

Contamos con la mayoría de las variables que se requieren, excepto el número de Reynolds, este se calcula a partir del número de Arquímedes, utilizando el diámetro promedio de partícula, las densidades de nuestras materias primas, la gravedad y la viscosidad del nitrógeno (ecuación 3.3):

$$Ar = \frac{dp_m^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (3.3)$$

Al sustituir los datos:

$$Ar = \frac{(8.482 \times 10^{-4} m)^3 \left(1.25 \frac{Kg}{m^3}\right) \left(475 \frac{Kg}{m^3} - 1.25 \frac{Kg}{m^3}\right) \left(9.81 \frac{m}{s^2}\right)}{\left(1.8 \times 10^{-5} \frac{Kg}{m \cdot s}\right)^2}$$

Se obtiene el valor de:

$$Ar = 10,941.5296$$

Una vez obtenido este número, y teniendo el valor de las correlaciones K_1 y K_2 que se encuentran en la literatura [37], podemos calcular el número de Reynolds directamente (ecuación 3.4):

$$\frac{K_2}{2K_1} = 33.7 \quad \frac{1}{K_1} = 0.0408$$

$$Re = \left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \left(\frac{1}{K_1} \right) \cdot Ar \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{K_2}{2K_1} \quad (3.4)$$

Al sustituir los datos:

$$Re = [(33.7)^2 + (0.0408) \cdot (10,941.5296)]^{\frac{1}{2}} - 33.7$$

Se obtiene:

$$Re = 6.0757$$

A partir del número de Reynolds podemos calcular la velocidad mínima de fluidización (3.2):

Al sustituir los datos, se obtiene:

$$U_{mf} = \frac{(6.0757) \left(1.8 \times 10^{-5} \frac{Kg}{m \cdot s} \right)}{(8.482 \times 10^{-4} m) \left(1.25 \frac{Kg}{m^3} \right)} = 0.1031 \frac{m}{s}$$

Con el cálculo de la velocidad mínima de fluidización, se realiza una estimación del diseño del reactor, primeramente, obtenemos la velocidad terminal de fluidización, esto para saber los límites de velocidad tanto mínimo como máximo donde trabajará nuestro proceso (ecuación 3.5):

6.5.- Diseño del reactor

$$U_t = dp \left[\frac{4(\rho_p - \rho_g)^2 g^2}{225 \rho_p \mu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

Sustituyendo, se obtiene:

$$U_t = (8.48 \times 10^{-4}) \left[\frac{4(475 - 1.25)^2 (9.81)^2}{225(475)(1.8 \times 10^{-5})} \right]^{\frac{1}{3}} = 0.3014 \frac{m}{s}$$

Consultando la literatura [37,38,39] tenemos una relación de velocidad de fluidización (U_f) donde se propone que la velocidad de fluidización puede ser 5, 10 o 15 veces la velocidad mínima de fluidización dependiendo el proceso que se lleve a cabo, nosotros proponemos 5 veces la velocidad mínima de fluidización para nuestro reactor:

$$U_f = 5U_{mf} = 5(0.1125) = 0.5625 \frac{m}{s}$$

Al tener el flujo de Nitrógeno y la velocidad de fluidización podemos obtener una estimación del área de nuestro reactor a partir de la ecuación 3.6:

$$\vartheta = U_f A \quad (3.6)$$

Despejando el área:

$$\frac{\vartheta}{U_f} = A$$

Sustituyendo los datos, se obtiene:

$$\frac{0.3822 \frac{m^3}{s}}{0.5625 \frac{m}{s}} = 0.6795 m^2$$

Con el área obtenida y nuestro flujo másico de biomasa, podemos calcular el flujo por unidad de área de nuestro reactor (ecuación 3.7):

$$W_s = 750 \text{ kg/h}$$

$$\frac{W_s}{A} = m_s \quad (3.7)$$

Sustituyendo los datos, obtenemos:

$$m_s = \frac{750 \text{ kg/h}}{0.6795 \text{ m}^2} = 1103.7528 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$$

De la misma forma con el valor obtenido del área de nuestro reactor, obtenemos el diámetro del mismo (ecuación 3.8):

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (3.8)$$

Haciendo el cálculo, se obtuvo:

$$D = \sqrt{\frac{4(0.6795)}{\pi}} = 0.9301 m$$

De acuerdo con lo estudiado por Yagi y Muchi (1952) la formación de slugging se puede evitar con la siguiente correlación:

$$\left(\frac{Hmf}{D}\right) \leq \frac{1.9}{(\rho_p d_p)^{0.3}}$$

Despejando la altura mínima de fluidización (Hmf) y resolviendo:

$$Hmf = \frac{1.9}{(\rho_p d_p)^{0.3}} D = \frac{1.9}{[(475)(8.48 \times 10^{-4})^{0.3}} (0.9301)$$

$$Hmf = 0.1293m$$

La relación entre la altura expandida del lecho y la mínima fluidización, dentro de la literatura [39], se recomienda un rango de:

$$1.2 < \frac{Hb}{Hmf} < 1.4$$

Despejando (Hb) en el valor de 1.3 y resolviendo:

$$\frac{Hb}{Hmf} = 1.3 \rightarrow Hb = 1.3Hmf$$

$$Hb = 1.3(0.1293m) = 0.1681m$$

La altura total de nuestro reactor se determina a partir de la sumatoria de la altura de separación de transporte y la expandida del lecho (ecuación 3.8):

$$H_t = TDH + H_b \quad (3.8)$$

Donde TDH significa “Altura de Separación de Transporte”, se presenta en el figura 9:

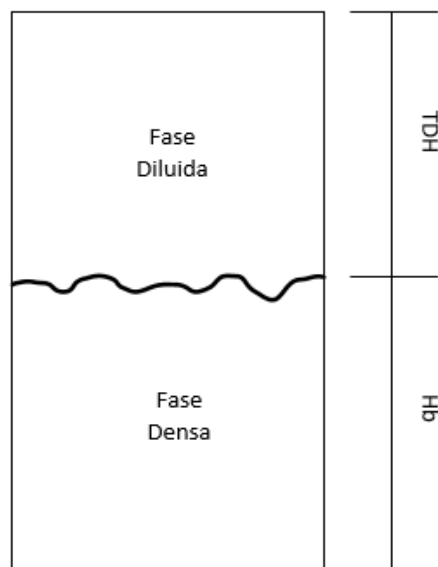


Figura 9.-Representación de la altura total de un reactor de lecho fluidizado entre la fase diluida y densa (Elaboración propia).

Para el cálculo de TDH tenemos varias correlaciones ya establecidas de acuerdo con varios parámetros dentro de la literatura [38,39], que afectan directamente a la reacción y propiedades de la materia prima, la correlación que más se acopla de acuerdo con lo que obtenido dentro del proceso es la siguiente (ecuación 3.9):

$$TDH = [(2.71D^{-0.36})\exp(0.74U_f D^{-0.25})] \cdot D \quad (3.9)$$

Sustituyendo valores:

$$TDH = [(2.71)(0.9301)^{-0.36})\exp[(0.74)(0.5625)(0.9301)^{-0.23}]](0.9301)$$

Obtenemos:

$$TDH = 2.9766m$$

Una vez obtenido el valor de TDH y de H_b, podemos calcular la altura total del reactor:

Sustituyendo y resolviendo, obtenemos:

$$H_t = 2.9766 + 0.1681 = 3.1447m$$

$$D = 0.9301m$$

Con el valor calculado de la altura total y el área de nuestro reactor se procede al cálculo del volumen del reactor (ecuación 3.10):

$$V_R = A \cdot H_t \quad (3.10)$$

La resolución con los datos compilados:

$$V_R = (0.6795m^2)(3.1447m) = 2.1368m^3$$

Una vez resuelto lo anterior, se calcula el tiempo de residencia del gas (N₂) en el reactor. utilizando el Volumen del reactor y flujo de gas (N₂) (ecuación 3.11):

$$\tau_{gas} = \frac{V_R}{\vartheta} \quad (3.11)$$

Se obtiene:

$$\tau_{gas} = \frac{2.1368m^3}{0.3822 m^3/s} = 5.5908 s$$

6.6.- Modelo cinético

En la Figura 8, se observan 5 reacciones simultáneas con sus respectivos parámetros cinéticos, este modelo es llamado “Mecanismo de reacción de Shafizadeh” el cual esta desarrollado para la pirólisis de madera.

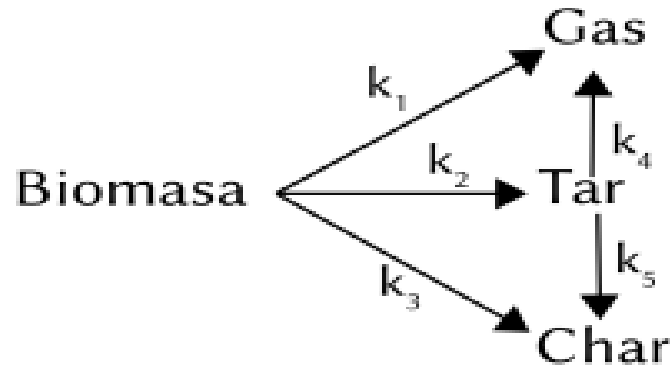


Figura 8.- Mecanismo de reacción de pirólisis de madera (Shafizadeh y Chin, 1977).

El cambio de masa de cada especie es igual a la generación o consumo debido a las reacciones de pirólisis. Las ecuaciones de balance de masa por especies se presentan a continuación.

Tenemos 3 reacciones principales y 2 reacciones secundarias, las 3 reacciones principales son la formación de Gas, Tar y Char, todas ellas a partir de la descomposición de nuestra materia prima (Biomasa), para la formación de Gas la constante de equilibrio se define como K_1 , para la formación de Tar sería K_2 y para la formación de Char la constante queda como K_3 .

Las reacciones secundarias que se contemplan en la formación de productos es la obtención de Gas y Char a partir de la subsecuente descomposición de Tar. Donde nuestras constantes de equilibrio quedan definidas como K_4 para el Gas y K_5 para el Char, respectivamente.

Las ecuaciones para definir las velocidades de reacción para este modelo son las siguientes:

$$\frac{dBio}{dt} = -K_1[Bio] - K_2[Bio] - K_3[Bio] \quad (2.1)$$

$$\frac{dGas}{dt} = K_1[Bio] + K_4[Tar] \quad (2.2)$$

$$\frac{dTar}{dt} = K_2[Bio] - K_4[Gas] - K_5[Char] \quad (2.3)$$

$$\frac{dChar}{dt} = K_3[Bio] + K_5[Tar] \quad (2.4)$$

Para la obtención de las constantes de equilibrio, se utiliza la siguiente ecuación:

$$K_i = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2.5)$$

Donde:

K_i [=] Contante de equilibrio

A [=] Factor pre-exponencial

E [=] Energía de activación

R [=] Contante universal de los gases ideales

T [=] Temperatura

6.6.1.- Perfiles de concentración dentro del reactor (Berkley Madonna).

Una vez establecidas las dimensiones de nuestro reactor, se realizó un análisis de perfil de concentraciones, esto con la intención de saber el comportamiento de la reacción de nuestra materia prima (Biomasa) dentro del reactor, así como la formación de productos.

Datos de entrada al simulador:

Tabla 6.- Datos de entrada al software Berkeley Madonna

Parámetro	Valor
Temperatura inicial [K]	873.15
Constante R [J/kmol]	8.31446
Energía de Activación 1 [J/mol]	88000
Energía de Activación 2 [J/mol]	112000
Energía de Activación 3 [J/mol]	106000
Energía de Activación 4 [J/mol]	75000
Energía de Activación 5 [J/mol]	32000
Factor pre Exponencial 1 [s-1]	1.43×10^4
Factor pre Exponencial 1 [s-1]	4.12×10^6
Factor pre Exponencial 1 [s-1]	7.37×10^5
Factor pre Exponencial 1 [s-1]	3.66×10^4
Factor pre Exponencial 1 [s-1]	3.66
Concentración inicial Biomasa [mol]	2.0607
Concentración inicial Gas [mol]	0
Concentración inicial Tar [mol]	0
Concentración inicial Char [mol]	0

Elaboración propia.

;Funciones

$$d/dt (B) = -(A1 \cdot \exp(-Ea1/(R \cdot T1))) \cdot B - (A2 \cdot \exp(-Ea2/(R \cdot T1))) \cdot B - (A3 \cdot \exp(-Ea3/(R \cdot T1))) \cdot B$$

$$d/dt (G) = (A1 \cdot \exp(-Ea1/(R \cdot T1))) \cdot B + (A4 \cdot \exp(-Ea4/(R \cdot T1))) \cdot T$$

$$d/dt (T) = (A2 \cdot \exp(-Ea2/(R \cdot T1))) \cdot B - (A4 \cdot \exp(-Ea4/(R \cdot T1))) \cdot T - (A5 \cdot \exp(-Ea5/(R \cdot T1))) \cdot T$$

$$d/dt (C) = (A3 \cdot \exp(-Ea3/(R \cdot T1))) \cdot B + (A5 \cdot \exp(-Ea5/(R \cdot T1))) \cdot T$$

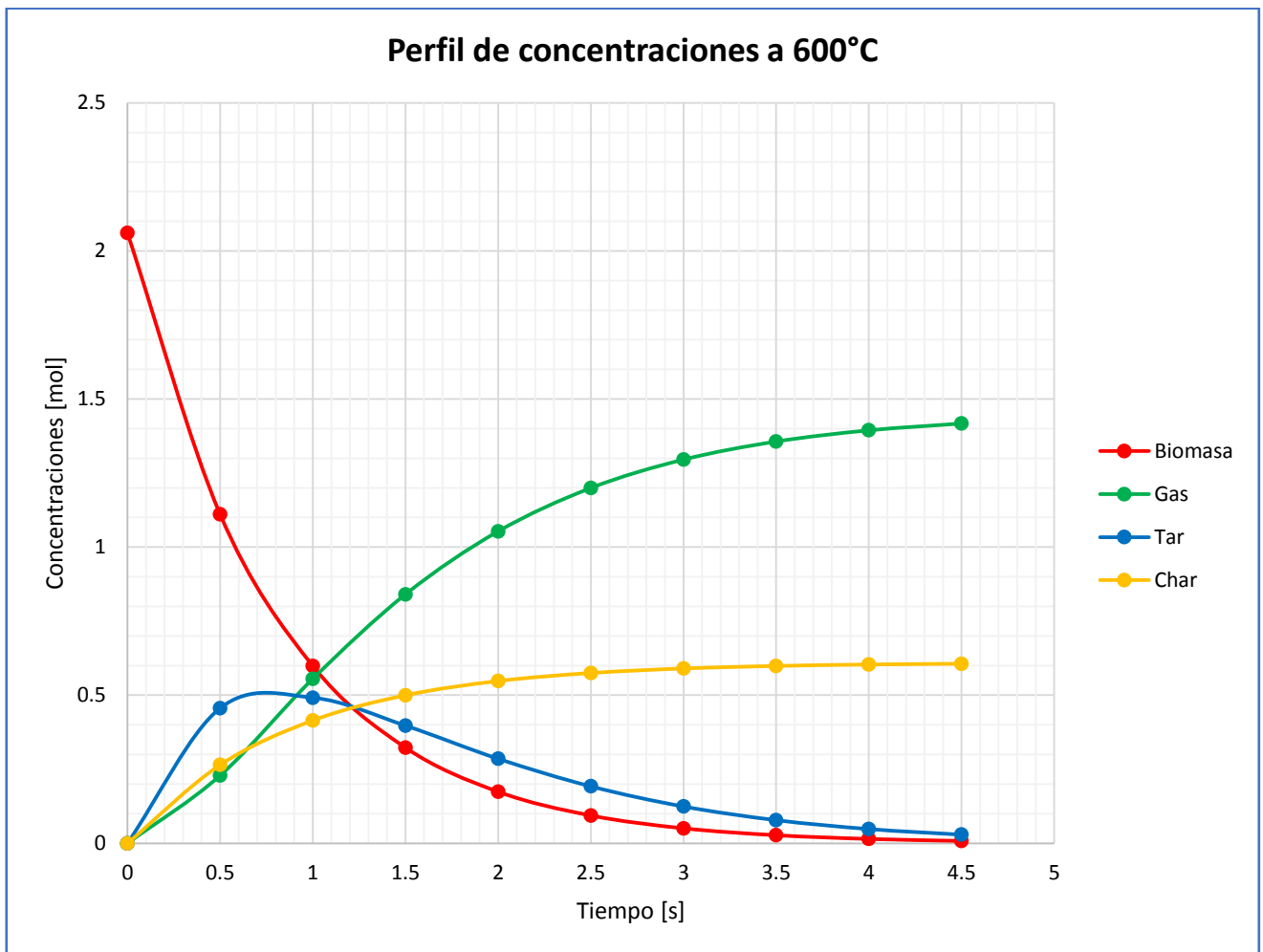
INIT B= CBio0

INIT G= CGas0

INIT T= CTar0

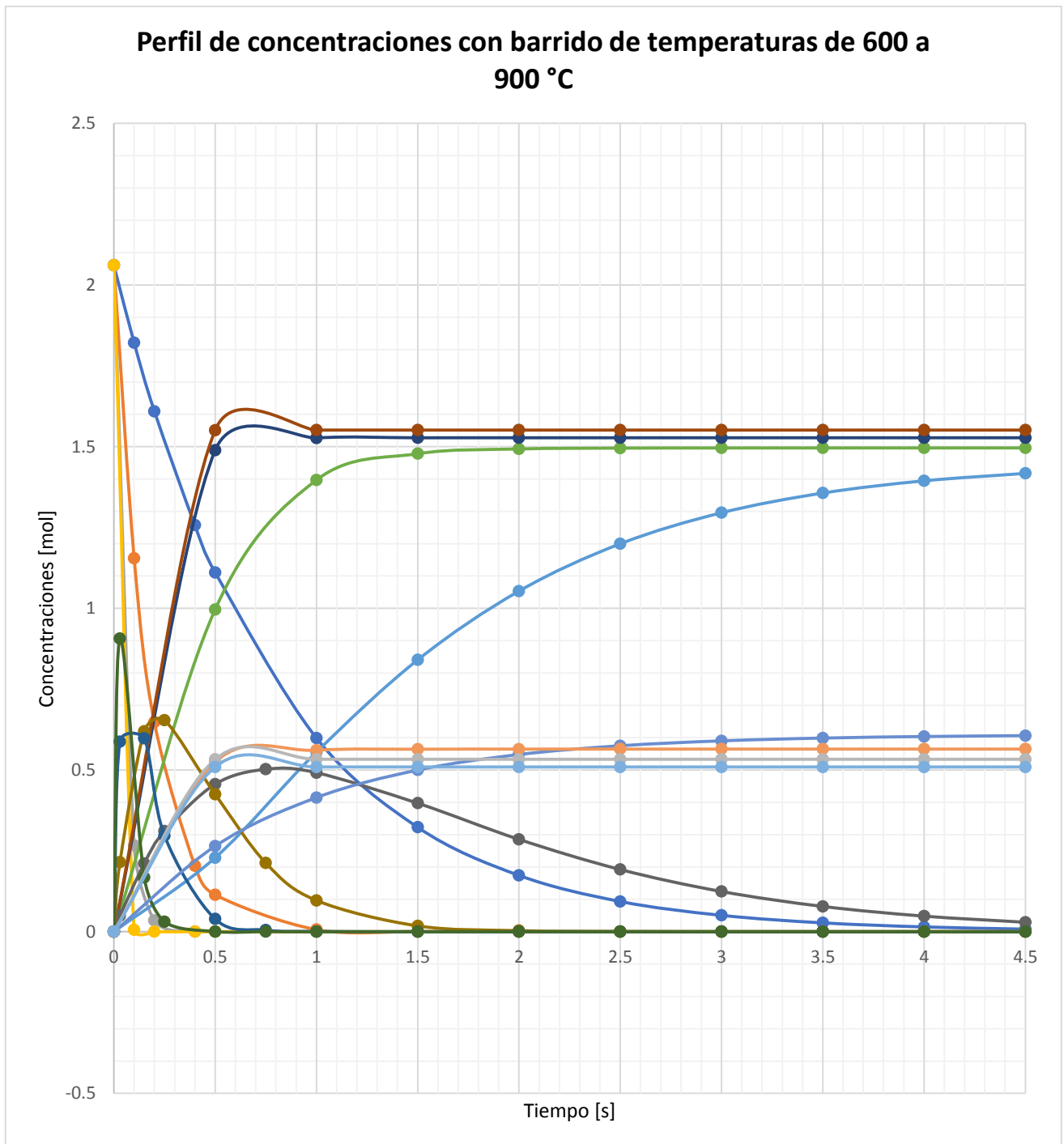
INIT C= CChar0

Como se puede observar en la gráfica 3, se obtuvieron los perfiles de concentración para cada uno de los componentes de la reacción, dicho comportamiento de los componentes a una temperatura inicial de proceso de 600°C, en esta misma grafica se puede observar que el Tar es el primer producto en formarse y a su vez el primer producto en terminar su reacción para contribuir a la formación de los demás productos (Gas y Char).



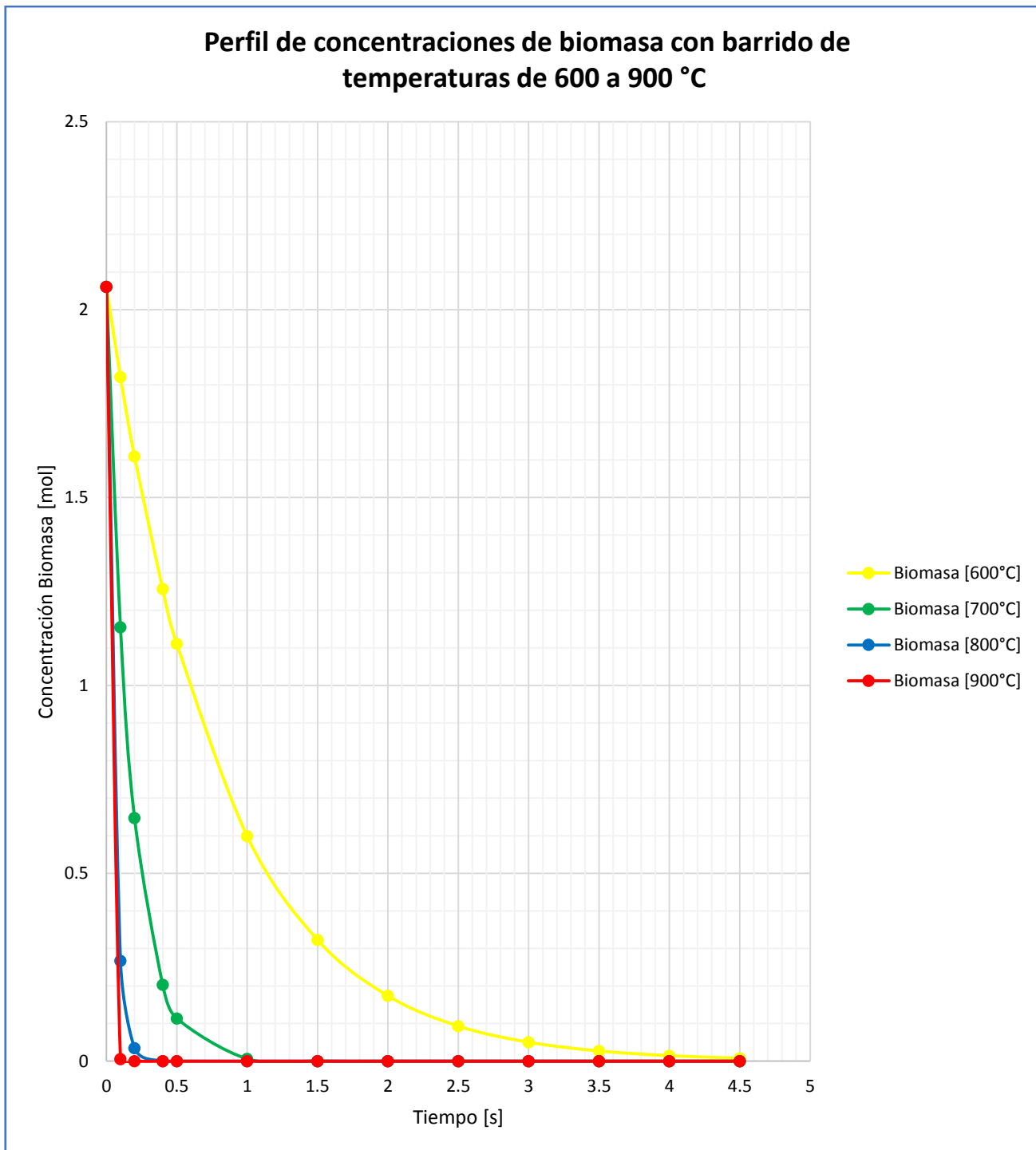
Gráfica 3.- Perfil de concentraciones a 600°C (Elaboración propia).

En la gráfica 4, se realizó el mismo análisis general de comportamiento de componentes llevando a cabo un barrido de temperaturas (600° a 900°C, con variación de 100° en 100°C), donde se observa el que a mayor temperatura la velocidad de reacción se ve favorecida, por lo que el tiempo de reacción es menor, además que la producción de Gases es mucho mayor.



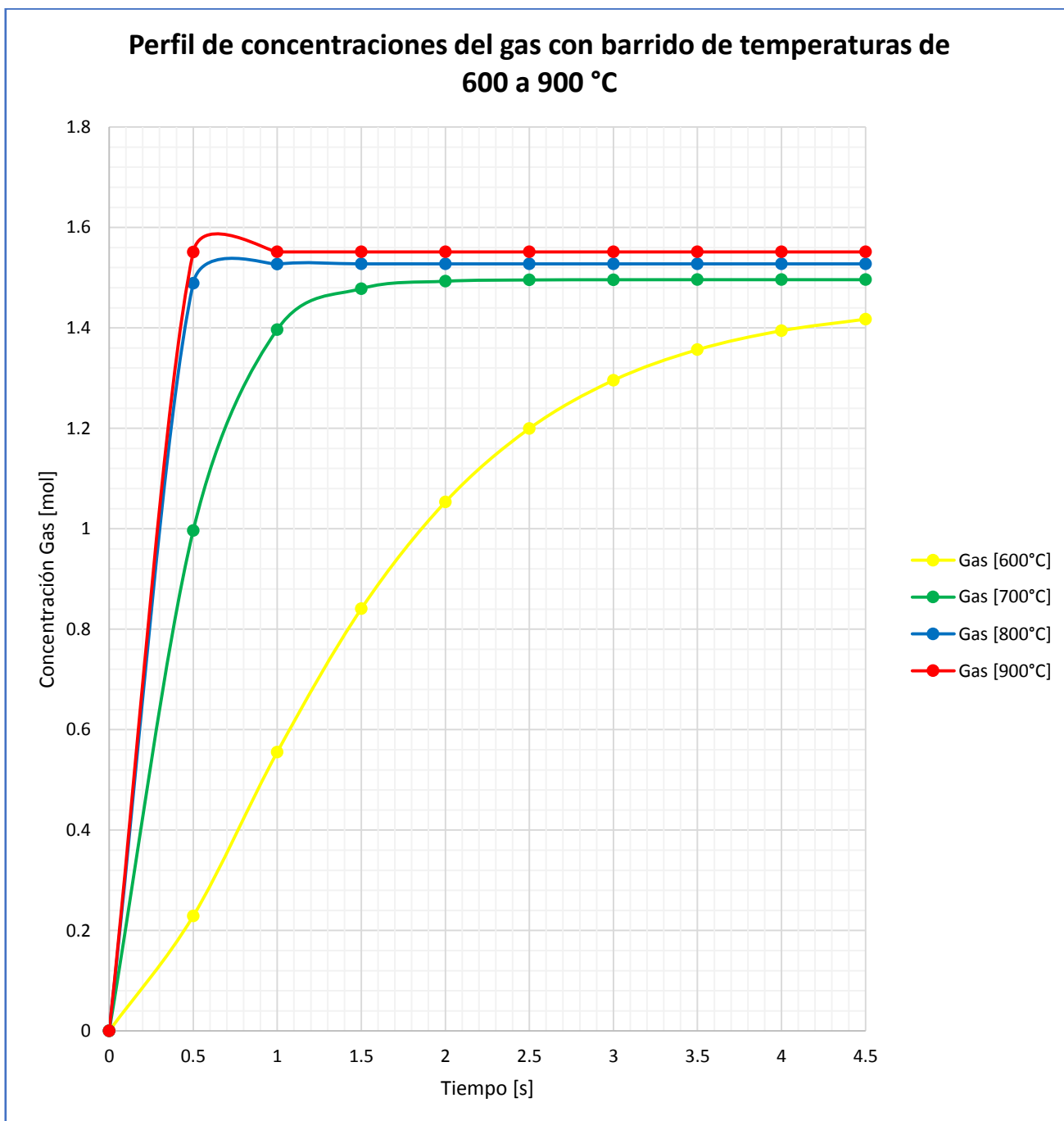
Gráfica 4.- Perfil de concentraciones con barrido de temperaturas de 600 a 900 °C (Elaboración propia).

La gráfica 5 nos muestra el comportamiento del reactivo (Biomasa Lignocelulósica) donde se comparan las interacciones en el rango de temperaturas que se analizó del proceso, dando por entendido que a mayor temperatura menor tiempo de reacción.



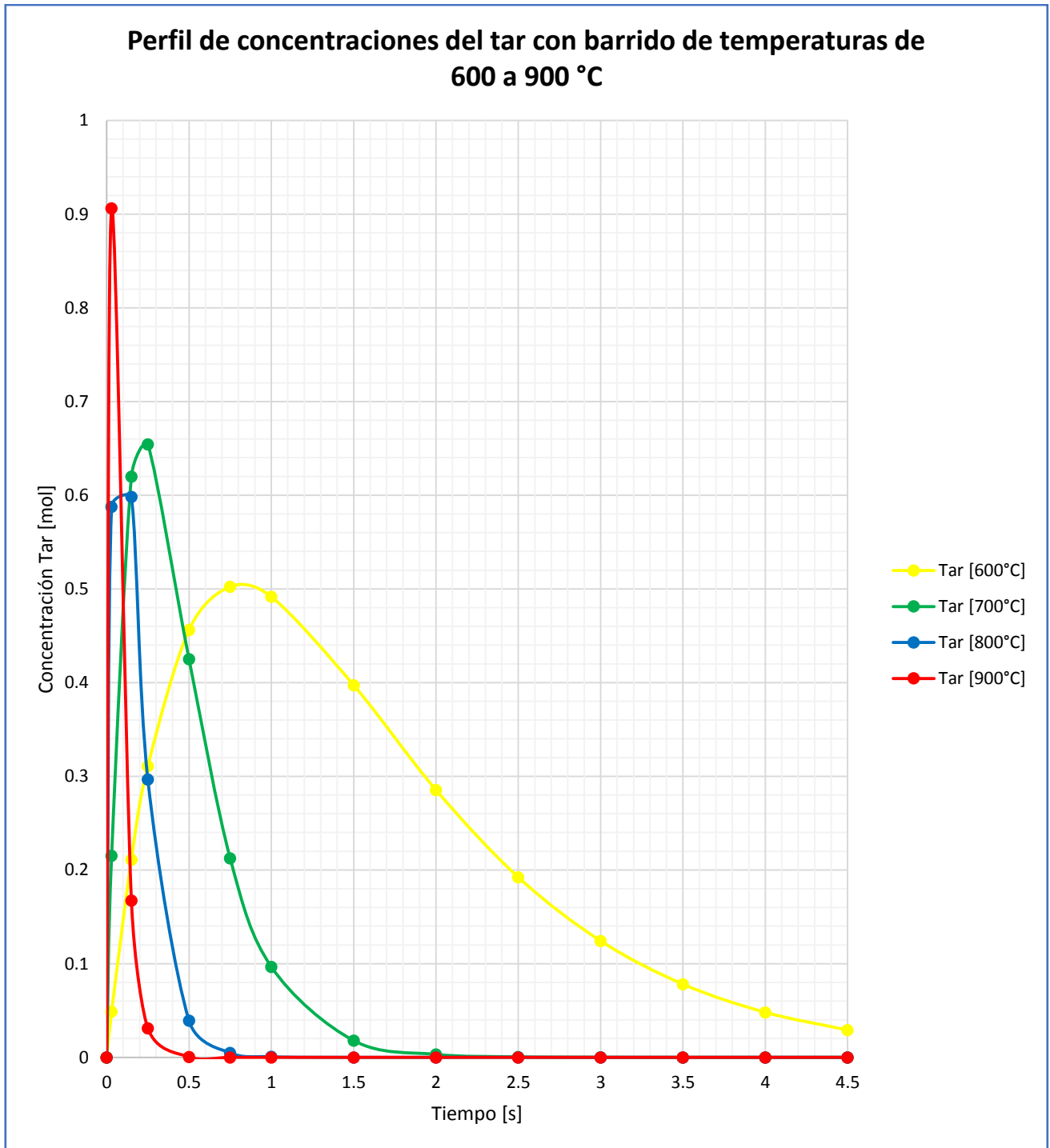
Gráfica 5.- Perfil de concentraciones de biomasa con barrido de temperaturas de 600 a 900 °C (Elaboración propia).

En la gráfica 6 se resalta el comportamiento más importante de este proceso, el análisis de los Gases (donde se encuentra el Hidrógeno, nuestro producto principal), se observa que a mayor temperatura este reactivo se ve enriquecido ya que se obtiene mayor concentración a mucho menor tiempo, es por eso que decidimos una temperatura alta de proceso (800°C) para tener un alto rendimiento en producción de Hidrógeno.



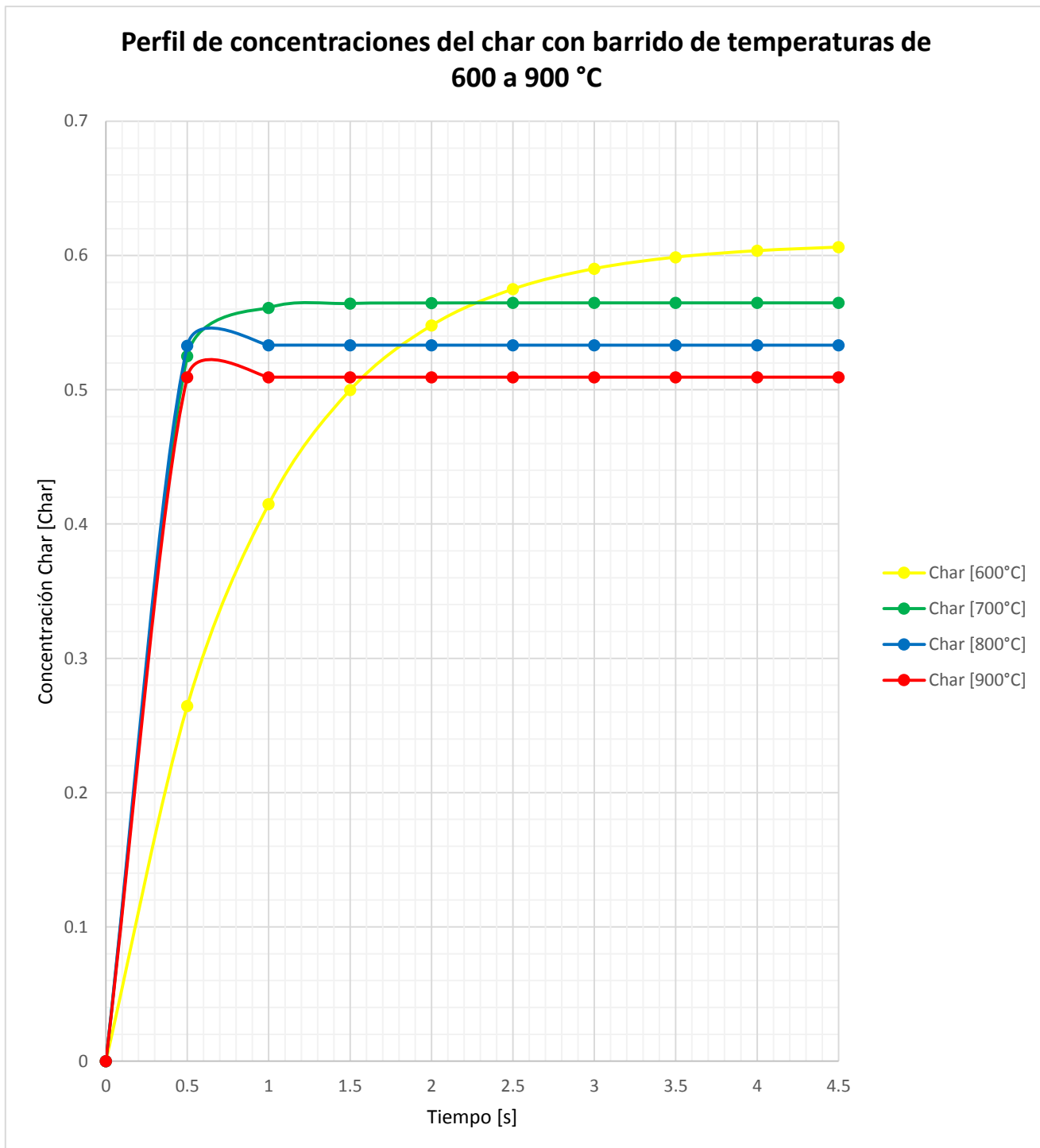
Gráfica 6.- Perfil de concentraciones del gas con barrido de temperaturas de 600 a 900 °C (Elaboración propia).

La gráfica 7 se observa el comportamiento del Tar a diferentes temperaturas en aumento, destacando que a mayor temperatura se ve influenciada la velocidad de reacción (siendo más rápida la reacción para este reactivo) y a su vez se observa que al consumirse favorece a la producción de gas incrementando su producción.



Gráfica 7.- Perfil de concentraciones del tar con barrido de temperaturas de 600 a 900 °C (Elaboración propia).

La gráfica 8 es el análisis del reactivo sólido (Char), en esta gráfica observamos que tiene un comportamiento similar al gas, a mayor temperatura menor tiempo de reacción, y también se ve beneficiado por el consumo de Tar, por lo que hay mayor producción de sólido gracias a este.



Gráfica 8.- Perfil de concentraciones del char con barrido de temperaturas de 600 a 900 °C (Elaboración propia).

Tabla 7.- Resultados de la simulación con Berkeley Madonna

Variable	Valor (600°C)	Valor (700°C)	Valor (800°C)	Valor (900°C)
[Biomasa] (mol)	0.00792577	9.9929×10^{-12}	2.45611×10^{-40}	0
[Gases] (mol)	1.41735	1.49597	1.52747	1.55129
[Tar] (mol)	0.0291575	4.79278×10^{-7}	1.57385×10^{-6}	2.00652×10^{-33}
[Char] (mol)	0.606271	0.56473	0.533227	0.509414

Elaboración propia.

Tabla 7.1 Condiciones y características en el reactor de pirólisis

Condiciones y características de operación del reactor o pirolizador (R-101)	
Biomasa lignocelulosa $C_4H_7O_2N$	101.1 mol/g
Velocidad mínima de fluidización (U_{mf})	0.1031 m/s
Área del reactor (A)	0.6795 m ²
Diámetro del reactor (D)	0.9301 m
Velocidad terminal de fluidización (U_t)	0.3014 m/s
Velocidad de fluidización (U_f)	0.5625 m/s
Altura mínima de fluidización (H _{mf})	0.1293 m
Altura expandida del lecho (H _b)	0.1681 m
Altura de separación de transporte (TDH)	2.9766 m
Altura total del reactor (H _t)	3.1447 m
Volumen del reactor (V)	2.1368 m ³
Flujo de biomasa (W _s)	750 kg/h
Concentración de la biomasa	2.0607 mol/s
Humedad de la biomasa (H)	0.1008 kg/h
Diámetro de partícula promedio (dp_m)	0.8442 mm
Flujo de nitrógeno o fluidizador (W _N)	1630.4347 kg/h
Flujo por unidad de área (m_s)	1103.7528 kg/h.m ²
Tiempo de residencia del Nitrógeno (t_g)	5.5908 s
Temperatura de operación del reactor (T)	800 °C
Temperatura de entrada del gas fluidizador (T)	1016.3 °C
Presión de operación del reactor (P)	1.2 bar
Tiempo de reacción (T)	5 Seg

Elaboración propia.

7.-Análisis económico

7.1. Comercialización

El mercado principal para nuestros productos finales, será para empresas locales y aledañas que puedan utilizar tanto el hidrógeno, el fuel oil y el char, donde se busca que el uso primordial sea como combustible sustentable, aunque puede tener otros usos. Las empresas principales son las agrícolas, mineras, metalúrgicas, y todas aquellas que requieran utilizar alguno de los productos que nosotros obtengamos. Las regiones de mayor interés para distribuir, serían la región centro y norte del país, donde muchas veces se dificulta la llegada de combustibles por gasoductos. Otro mercado potencial sería acceder el hidrógeno verde que produciríamos al mismo costo que el hidrógeno convencional (propuesta del presidente Joe Biden, USA) proporcionando así una nueva fuente de combustible limpia para algunas centrales eléctricas ya existentes y proporcionando una mayor producción de energía a las mismas.[40]

7.2. Mercado meta

De acuerdo con la producción anual de hidrógeno en el proceso de pirólisis que se propone es obtener alrededor de 310,620 kg de hidrógeno al año, teniendo en cuenta que se realizaran tan solo 3 corridas al día y laborando alrededor del 85 % de los días años (para dar tiempo para mantenimiento, revisión de equipos e instalaciones).

En la siguiente tabla (tabla número 6) se plantea el mercado de distribución de hidrógeno producido y especificando el mercado meta que pueden ser tanto a corto, mediano y largo plazo.

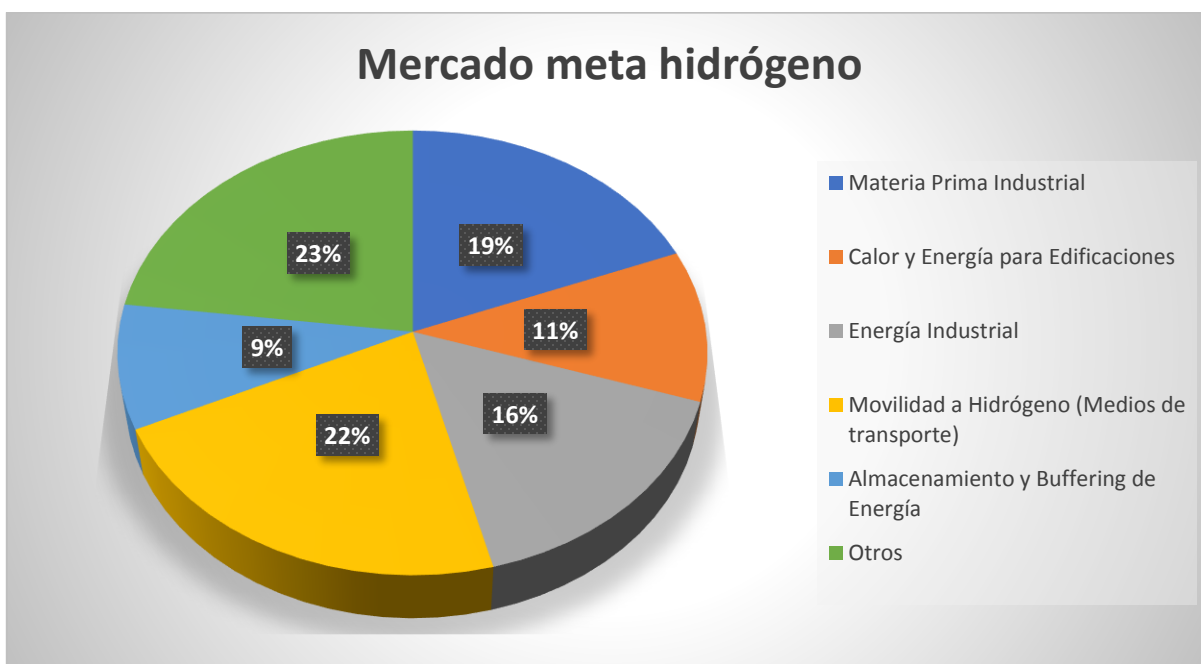
Tabla 8. Sectores de Consumo Principales

Sectores principales	Uso	Contribución (demanda)
Almacenamiento de energía renovable	Almacenamiento de hidrogeno de conversión de hidrógeno de nuevo a electricidad o a calor	12%
Productos químicos verdes	Tiene el potencial de reducir las emisiones de CO ₂ y la reducción del mineral de acero, que utiliza otros agentes de reductores	15-20%
Descarbonización de gas natural	Inyectar en las redes de gas natural para reducir la huella de carbono de la combustión de este	Menos del 5%

Combustibles sintéticos líquidos	Usar hidrógeno verde y CO ₂ capturado resulta en un combustible sintético neutro en carbono	5-10%
Metano 100% renovable	Usar hidrógeno verde y CO ₂ capturado renovable permite la producción de metano neutro en carbono	Menos del 5%
Edificios	Los edificios pueden utilizar hidrógeno para la generación de energía y calor	14%
Calor y energía industrial	Quemadores de hidrógeno, turbinas y sistemas de calor y energía (celdas de combustible) pueden suplir a las industrias a sus necesidades térmicas y energía eléctrica	21%

Elaboración propia.

Además que esperamos introducir en diferentes campos como se muestra en la siguiente gráfica:



Gráfica 9.-Mercado meta de hidrógeno [Elaboración propia].

7.3. Ubicación de la planta de producción

La región centro del país, específicamente la zona metropolitana del Valle de México (ZMVM) y de Toluca (ZMT), ha sido desde el siglo XX un espacio estratégico del desarrollo del país, contribuyendo en torno a una tercera parte del PIB nacional, además de contener importantes asentamientos productivos, y ser escenario de significativos.

El Estado de México se ubica en la meseta central del país, rodeando por el norte, el oriente y el poniente a la Ciudad de México; en un radio aproximado de 600 kilómetros tiene acceso tanto al Golfo de México como al Océano Pacífico.

El Estado de México es la entidad con mayor número de fronteras a nivel subnacional colindando con: Ciudad de México, Morelos, Puebla, Tlaxcala, Hidalgo, Querétaro, Michoacán y Guerrero.

La red carretera y de caminos que atraviesa el territorio del Estado de México supera los 15 mil kilómetros y cuenta con más de mil 300 kilómetros de vías férreas, que interconectan a más de un centenar de parques industriales.

De la entidad parten cinco de las autopistas más importantes del país:

- México-Guadalajara.
- México-Querétaro.
- México-Pachuca.
- México-Tulancingo.
- México-Puebla.

Estas autopistas están interconectadas por el Libramiento Norte del Valle de México, comúnmente llamado Arco Norte; esta autopista permite atravesar el centro del país.

Cuenta con el Aeropuerto Internacional de Toluca (AIT) es la principal terminal alterna al Aeropuerto de la Ciudad de México y el centro de operación más importante en el país para vuelos privados.

Invertir en el Estado de México es formar parte de una región con proyección mundial, ideal para la expansión de negocios y llevar a cabo alianzas comerciales exitosas.

El Estado de México es el más poblado del país con más de 17 millones de habitantes.

La Entidad cuenta con una de las principales redes de carreteras y caminos del país que suman más de 16 mil kilómetros, así como más de mil 300 de vías férreas.

En resumen, algunas de las principales fortalezas que tiene el Estado de México para la localización de nuestra planta son:

- Localización estratégica.
- Es el mercado de consumo más grande del país.
- Es pionero en mejora regulatoria para la apertura rápida de empresas.
- Es la segunda economía más importante del país.
- Es el primer lugar en cuanto a unidades económicas a nivel nacional.
- Desarrollo de infraestructura productiva.
- Fuerza de trabajo competitiva.
- Entorno laboral.

Todo esto permite a nuestro proceso la buena administración de materia prima ya sea del norte, centro y sur del país, mencionado con anterioridad que nuestra materia prima se produce en la mayor parte del país siendo una fuente de administración las 3 zonas comerciales del mismo, además que para un comienzo la zona sería un buen lugar para la comercialización de nuestro producto principal (Hidrógeno).

La planta se ubicará específicamente en municipio Toluca, Edo. México.

7.3.1. Localización de la planta

Buscamos terrenos disponibles en Toluca y encontramos un terreno de 7 hectáreas en total, pero 2 tienen construcciones, el terreno tiene un valor de \$2,475,000, ideal para una industria de este tipo con buen espacio para posibles actualizaciones del proceso y adaptaciones a él.

El terreno se encuentra en la dirección:

Ernesto Monroy 108, ExPortec , Toluca, Terreno ideal para industria o logística. En el centro del Parque Industrial Exportec, en la avenida principal en zona ideal para maniobras de Carros Tanque y Camiones. Con acceso fácil a las autopistas principales y al aeropuerto, esto se buscó para facilitar la llegada de nuestra materia prima y la salida de los productos principales, eso ayuda mucho al comercio dentro de la misma zona y conectar con estados colindantes por la fácil movilidad y con ello proyectar el crecimiento de la industria en tiempo menor a lo que se podría esperar.

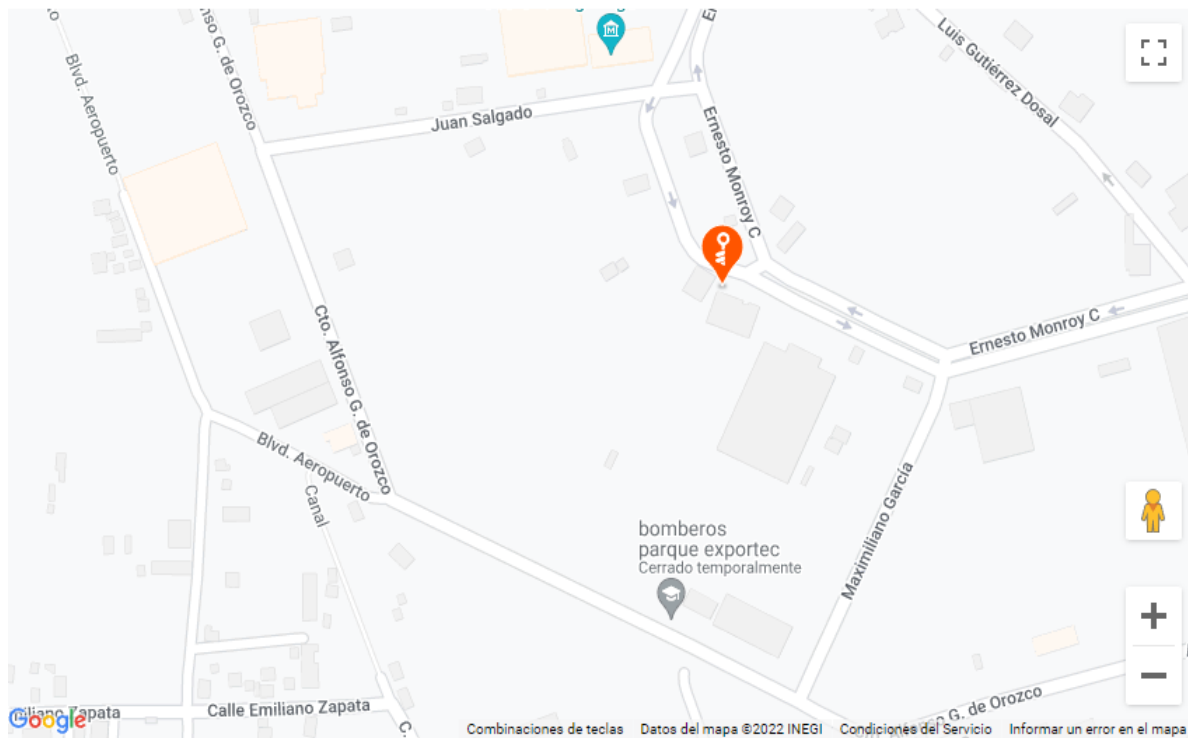
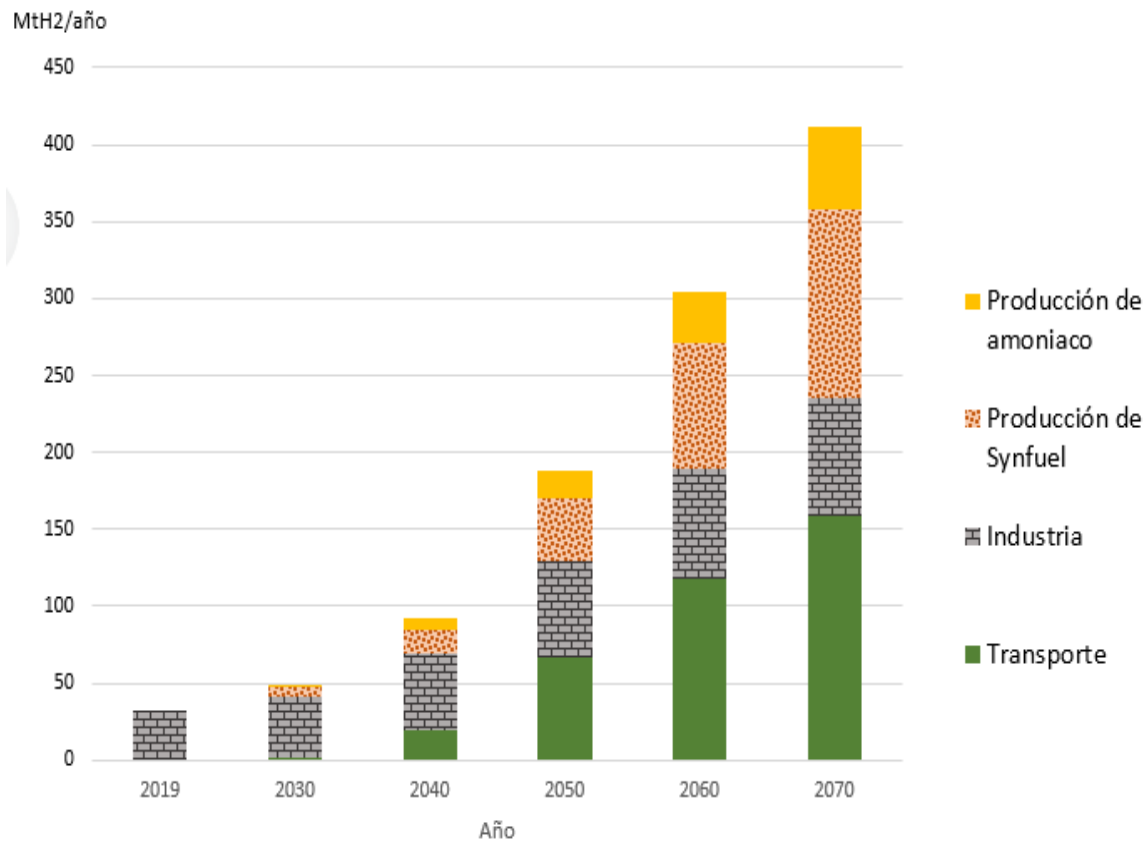


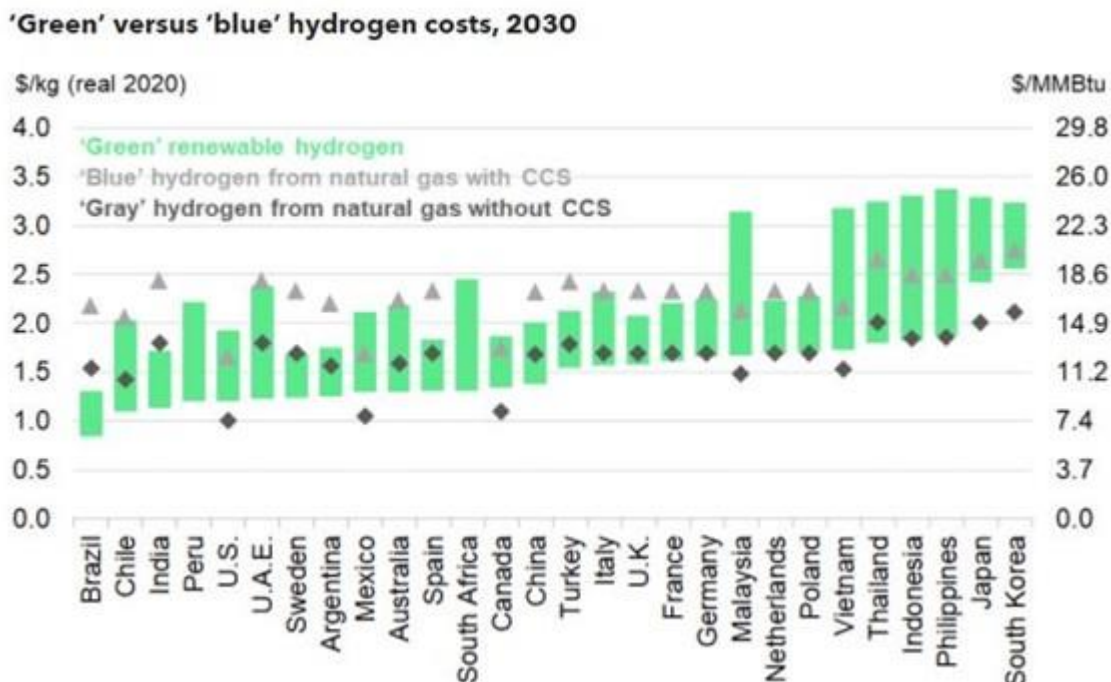
Imagen 1.- Captura de localización de la planta [Google Maps].

A pesar de que en México aún no se comience a generar la economía del hidrógeno, existen por ahora usos para el hidrógeno dentro de otras industrias que en su proceso de producción utilicen el hidrógeno como combustible, reactivo, etc. por lo que mercado para el hidrógeno actualmente solo para ese tipo de usos, pero se espera que aproximadamente para el 2040 o 2050, la economía del hidrógeno ya este establecida, esto a partir del uso de automóviles ya adaptados para el consumo de energía partir del hidrógeno y no de combustibles fósiles, aunque el panorama estime que son aproximadamente 50 años para que el cambio completo de la fuente energética mundial se lleve a cabo.[40]



Gráfica 9.- Demanda mundial de hidrógeno por sector (2019-2070) por (Observatorio Económico Latinoamericano (OBELA) 2021.

Como se observa en la gráfica 9, la demanda actual para el hidrógeno solo es para el sector industrial, por lo que el mercado es muy limitado, pero la proyección para los siguientes 50 años es que la demanda de este elemento para los demás sectores será de incremento bastante rápido, donde se resalta la utilización de hidrógeno para el transporte (vehículos) y la producción de combustibles sintéticos.



Gráfica 10.- Costos de hidrógeno verde esperados para 2030 (BloombergNEF 2021).

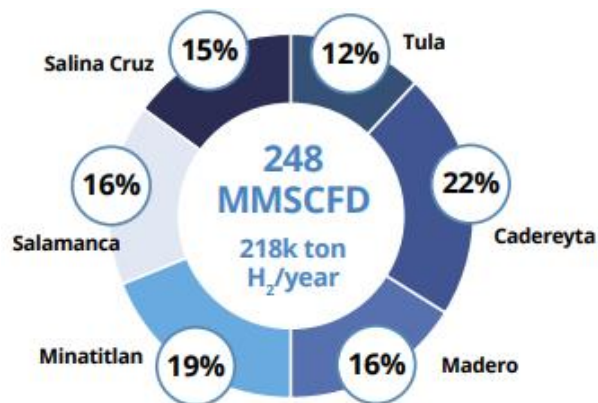
La gráfica 10., nos muestra una visión esperada para los costos de hidrógeno verde donde se puede observar que se revertirá la forma que el costo de hidrógeno verde será menos en comparación con el hidrógeno obtenido por combustibles fósiles, dando una visión internacional donde vemos que nuestro país está presente. Lo que nos da un panorama alentador para los costos de producción de nuestro producto principal, además de que buscamos la mejor forma para tener un proceso no tan costoso como los ya existentes, que sea autosustentable y que se aprovechen todos los recursos de la mejor manera para tener una eficiencia alta y con productos de gran calidad.

7.4. Producción de hidrógeno (mundial y nacional)

A septiembre de 2020, 19 países (que acumulan el 44% del PIB mundial) tienen una hoja de ruta o estrategia de hidrógeno en vigor. En muchos casos, las estrategias de hidrógeno se acompañan de fondos de inversión para el desarrollo de proyectos piloto y la habilitación de ecosistemas productivos. En América Latina, Chile es el país líder en términos de desarrollos de hidrógeno.[40]

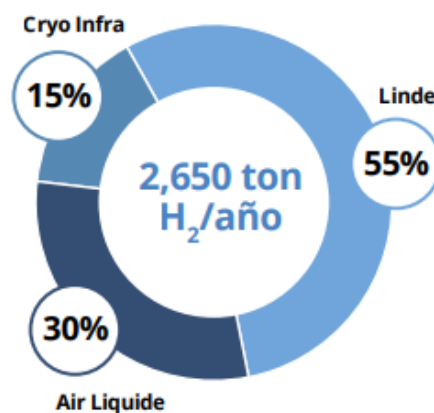
En México, ya existe un mercado de hidrógeno impulsado por la refinación y la petroquímica. A nivel mundial, el 86% del hidrógeno está cautivo y el 14% es comercial. En México, 98.6% del hidrógeno está cautivo, y sólo el 1,4% es comercial.

El hidrógeno cautivo en México es producido por PEMEX, con aproximadamente 218 kilo toneladas de H₂ para sus procesos de refinación y producción de amoníaco. La producción de hidrógeno de PEMEX se distribuye a través de sus 6 refinerías. El 42% se obtiene de plantas reformadoras de vapor y el 58% de lo reformado de nafta (producto intermedio del refino de petróleo crudo). Menos del 10% del hidrógeno de PEMEX está destinado a la producción de amoníaco. Las plantas de producción de amoníaco de PEMEX 2019 no funcionaron.[40]



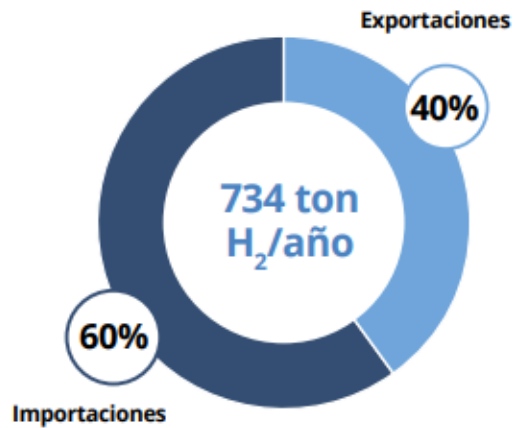
Gráfica 11.- Capacidad de producción de hidrógeno de Pemex. [40]

La producción de hidrógeno comercial en México es de aproximadamente 2,650 toneladas por año, con virtualmente todo en manos de 3 empresas: Air Liquide, Linde y Cryo - Infra.



Gráfica 12.- Producción de compañías de gas industrial en México. [40]

Hay un pequeño balance comercial internacional de hidrógeno en México, debido a la actividad de compañías privadas. De las 734 toneladas de hidrógeno al año en el mercado internacional mexicano, el 40% representa exportaciones principalmente a Centroamérica y el Caribe, y el 60% son importaciones de Estados Unidos. Las importaciones mexicanas de hidrógeno tienen que ver con tiempos de inactividad en plantas de gas o solicitudes imprevistas por parte de los clientes.



Gráfica 13.- Mercado internacional de hidrógeno en México. [40]

7.5. México y su posición ante la producción de hidrógeno

México está en una posición privilegiada para convertirse en un líder en el desarrollo del hidrógeno verde:

- El país tiene un potencial de energía renovable adecuadamente distribuido.
- México tiene una infraestructura energética bien desarrollada que podría permitir el desenvolvimiento del hidrógeno verde efectivamente.
- Hay al menos un par de empresas internacionales que han visto el potencial de desarrollos de hidrógeno verde en México y ya están conceptualizando sus primeros proyectos piloto en el país.
- El marco regulatorio energético existente permite el uso del hidrógeno como vector de energía.
- Las universidades y centros de investigación mexicanos han estado trabajando en tecnologías de hidrógeno desde la década de 1990. Aquello significa que México tiene la capacidad técnica para aprovechar el desarrollo de proyectos industriales de hidrógeno verde.

7.6.-Análisis económico del proceso de producción

Dentro de los resultados obtenidos en la parte de diseño del reactor, obtuvimos la cantidad de energía requerida para que el proceso de pirólisis se llevará a cabo de la mejor forma.

La energía requerida es de $2,957,757.84 \frac{kJ}{h}$, por lo que se realiza una estimación de la cantidad de combustible que requerimos para satisfacer la energía del proceso de pirólisis, además del precio total de la cantidad requerida de combustible.

Gasolina

El poder calorífico de la gasolina es de $47,700 \frac{kJ}{kg}$, al tener este dato dividimos la energía que necesitamos entre la energía que aporta este combustible, el resultado es de:

$$\frac{2,957,757.84 \frac{kJ}{h}}{47,700 \frac{kJ}{kg}} = 62.0075 \frac{kg}{h} \text{ de combustible}$$

Esta es la cantidad de combustible que se requiere para que el proceso se lleve a cabo de la mejor forma, en este caso se necesitan 62.0075 kg/h de gasolina, y el kg de gasolina está en un precio actual de \$23.16 por litro, 1 litro de gasolina es aprox. 0.737 kg, al tener todos estos datos podemos obtener el precio final de este combustible:

$$1 \text{ litro} \approx 0.737 \text{ kg (gasolina)} \rightarrow \text{requerimos } 62.0075 \text{ kg/h}$$

$$84.1350 \text{ l/h}$$

$$(84.1350 \text{ l/h})(23.16 \text{ \$/l}) = 1948.5668 \text{ \$/h}$$

Diésel

El poder calorífico del Diésel es de $43,200 \frac{kJ}{kg}$, al tener este dato dividimos la energía que necesitamos entre la energía que aporta este combustible, el resultado es de:

$$\frac{2,957,757.84 \frac{kJ}{h}}{43,200 \frac{kJ}{kg}} = 68.4666 \frac{kg}{h} \text{ de combustible}$$

Esta es la cantidad de combustible que se requiere para que el proceso se lleve a cabo de la mejor forma, en este caso se necesitan 68.4666 kg/h de diésel, y el kg de diésel está en un precio actual de \$22.81 por litro, 1 litro de diésel es aprox. 0.89 kg, al tener todos estos datos podemos obtener el precio final de este combustible:

$$1 \text{ litro} \approx 0.89 \text{ kg (gasolina)} \rightarrow \text{requerimos } 68.4666 \text{ kg/h}$$

$$76.9287 \text{ l/h}$$

$$(76.9287 \text{ l/h})(22.81 \text{ \$/l}) = 1754.7455 \text{ \$/h}$$

Gas natural

El poder calorífico del gas natural es de $52,884 \frac{kJ}{kg}$, al tener este dato dividimos la energía que necesitamos entre la energía que aporta este combustible, el resultado es de:

$$\frac{2,957,757.84 \frac{kJ}{h}}{52,884 \frac{kJ}{kg}} = 55.9291 \frac{kg}{h} \text{ de combustible}$$

Esta es la cantidad de combustible que se requiere para que el proceso se lleve a cabo de la mejor forma, en este caso se necesitan 55.9291 kg/h de gas natural, y el kg de gas natural está en un precio actual de \$22.97 por kg, al tener todos estos datos podemos obtener el precio final de este combustible:

$$\text{requerimos } 55.9291 \frac{kg}{h}$$

$$(55.9291 \text{ kg/h})(22.97 \text{ \$/kg}) = 1284.6914 \text{ \$/h}$$

Hidrógeno

En cuanto al combustible que se produce en el proceso de pirólisis (hidrógeno), como ya se mencionó dentro de este trabajo, sabemos que su poder calorífico es de $120 \frac{MJ}{kg} = 120,000 \text{ kJ/kg}$, con este dato podemos calcular si la cantidad de hidrógeno que producimos puede cubrir la cantidad de energía que requerimos en el proceso de pirólisis.

$$\frac{2,957,757.84 \frac{kJ}{h}}{120,000 \frac{kJ}{kg}} = 24.6480 \frac{kg}{h} \text{ de combustible}$$

Esta es la cantidad de combustible que se requiere para que el proceso se lleve a cabo de la mejor forma, en este caso se necesitan 24.64801 kg/h de hidrógeno, nosotros producimos alrededor de 334 kg/h de hidrógeno (suma del proceso de pirólisis y reformado con vapor), con esto podemos afirmar que el hidrógeno que se produce es suficiente para cubrir la demanda de energía que se requiere en la pirólisis, además de que no se tendrían gastos, ya que no se pagaría por combustible.

Tabla 9.- Comparación de posibles combustibles para el proceso de pirólisis

Combustible	Poder calorífico (kJ/kg)	Cantidad requerida (kg/h)	Costo por unidad (\$/kg)	Costo total (\$/h)
Gasolina	47,700	62.0075	23.16	1948.5668
Diésel	43,200	68.4666	22.81	1754.7455
Gas natural	52,884	55.9291	22.97	1284.6914
Hidrógeno	120,000	24.6480	Sin costo	Sin costo

Elaboración propia.

Tabla 10.-Activos fijos y su depreciación

Activos fijos y depreciación				
Activos fijos	Costo (MXN)	Tiempo de vida media (años)	Tasa de depreciación	Depreciación anual (\$/año)
Terreno	\$2,475,000	NA	0%	\$0.00
Edificación-construcción	\$1,200,000.00	20	5%	\$60,000.00
Equipo de proceso	\$662,356.15	10	10%	\$66,235.615
Mobiliario-equipos auxiliares	\$150,000.00	10	10%	\$15,000.00
Instalaciones	\$427,000.00	20	5%	\$21,350.00

Elaboración propia.

Tabla 11.-Costos de materia prima

Materia prima					
Concepto	Costo (MXN)	Presentación	Cantidad requerida (por día)	Materia prima requerida (por año)	Costo anual (MXN)
Biomasa (madera de pino)	Norte: \$187.50/m ³ Centro: \$265.04/m ³	Kg m ³	2,250 4.7368	1,469.5922	\$332,524.6271
Nitrógeno	\$5.58	m ³	4,128.261	6,192.3915	\$34,553.5446
Agua de proceso	\$0.11	m ³	0.128	39.712	\$4.3683

Elaboración propia.

Tabla 12.- Costos de equipo de proceso y capacidad de los mismos

Costo de equipos de proceso y capacidad de los mismos			
Equipo	Cantidad	Capacidad Kg/h	Costo unitario (MXN)
Molino de martillos	1	800	\$10,202.00
Tolva	1	800	\$36,432.00
Tornillo sin fin	1	800	\$11,222.00
Reactor lecho fluidizado	1	2500	\$30,606.00
Tanque de almacenamiento (Nitrógeno)	1	1800	\$286,763.40
Horno	1	1700	\$48,952.93
Tanque de almacenamiento (Tar)	1	100	\$20,483.10
Tanque de almacenamiento (Char)	1	200	\$29,889.00
Ciclón	1	2300	\$31,984.00
Columna de separación (Gases)	1	600	\$65,191.69
Tanque de almacenamiento (Agua de proceso)	1	100	\$1,900.00
Reformador de vapor	1	80	\$34,893.65
Columna de separación de gases (Hidrógeno)	1	80	\$9,778.75
Tanque de almacenamiento (Hidrógeno)	1	350	\$44,057.63

Elaboración propia.

En la tabla 12, están representados los equipos que se utilizarán en el proceso con sus respectivos costos, estos costos son aproximados de acuerdo a los valores de masa, volumen, flujo, corridas, condiciones del proceso y en relación a las líneas de producción que se manejarán durante de pirólisis.

Tabla 13.- Costos de servicios

Requerimientos de servicios					
Servicio	Cantidad	Presentación	Costo unitario (MXN)	Costo total (MXN)	Costo anual (MXN)
Agua de proceso (Día)	0.128	m ³	\$0.11	\$0.014	\$4.3435
Agua potable (Día)	6.85	m ³	\$2.43	\$16.65	\$5,165.6625
Gas natural (Mes)	5,033.619	Kg	\$22.97	\$115,622.2284	\$115,622.2284
Electricidad (Mes)	1,000	kW	\$1.008	\$1,008	\$12,096

Elaboración propia.

En el apartado de Gas natural, se utilizará tan solo un mes de este combustible, una vez pasado el tiempo estimado, el costo por combustible será nulo (\$0.00), ya que una parte del hidrógeno que se produce se utilizará como combustible para el calentamiento del horno del proceso principal (pirólisis).

7.7. Capital de trabajo.

Los recursos financieros de este proyecto que necesita para continuar funcionando y realizar sus actividades se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 14.- Capital de trabajo

Concepto.	Costo anual. (MXN)
Materia prima.	\$332,524.6271
Mano de obra.	\$1,533,000
Mantenimiento.	\$60,590.67
E. Electricidad.	\$12,096
Agua.	\$5,170.006
Otros	\$680,508.75
Total	\$2,623,890.053

Elaboración propia.

Este método es una estimación de acuerdo cómo se comportaría de forma anual el capital de trabajo que necesitaría la empresa para poder operar.

7.8. Flujo neto de efectivo (Anual \$MXN)

Tabla 15.- Flujo neto de efectivo anual

Concepto	Cantidad
Costos fijos anual	\$2,291,365.426
Costos variables anual	\$332,524.6271
Ganancia total anual	\$9,484,732.013
Fondo de expansión a largo plazo	\$5,167,453.566
Fondo para mantenimiento	\$5,834,907.131
Fondo para emergencias	\$4,183,742.319
Ganancias	\$6,860,841.96

Elaboración propia.

Se considera más fondo para el mantenimiento ya que dentro de este fondo incluye los servicios de CIP, Almacenes, compra de refacciones, compra de faltantes y también se deja capital en caso de requerir una refacción o equipo de forma urgente.

El fondo de expansión a largo plazo se considera en caso de una futura expansión, el aporte de capital por parte de inversionistas o préstamos bancarios de inversión sea menor que el solicitado la primera vez, esto nos permite optimizar las ganancias al pagar un menor interés en caso de pedir un préstamo.

El fondo para emergencias está pensado en caso de alguna falla en la planta y en caso de tener que hacer un paro de emergencia, la finalidad de esto es que la empresa pueda cubrir las cuotas mensuales que se le plantean al menos unos meses sin tener producción, pagar alguna multa o en caso de que el fondo para mantenimiento no alcance para cubrir las necesidades del momento, se podría tomar una parte de este fondo como ayuda.

7.8.1 Inversión inicial

Estableciendo una inversión inicial de **\$22,061,993.07** pesos para realizar todo el proyecto involucrando equipo de proceso, servicios, edificación de la planta de producción, seguros, etc., realizamos las evaluaciones económicas que presentamos a continuación.

7.9. Valor Presente Neto (VPN)

Tabla 16.- Valor Presente Neto (VPN)

Inversión		\$22,061,993.07		
Año		Valor Presente		
0	-\$9,484,732.013	-\$9,484,732.013		
1	\$6,860,841.96	\$6,237,129.678	\$2,623,890.053	anual
2	\$6,860,841.96	\$5,670,142.838		
3	\$6,860,841.96	\$5,154,543.704		
4	\$6,860,841.96	\$4,686,641.143		
5	\$6,860,841.96	\$3,639,113.99		
TEMA=	10%	anual		
VPN	\$15,902,839.34			

Elaboración propia.

Cuando el Valor Presente Neto es mayor que cero ($VPN > 0$), es decir, cuando es positivo, indica que el dinero invertido en el proyecto renta a una tasa superior a la tasa de interés de oportunidad; por tanto, el proyecto es factible y aceptable.

7.10. Tasa Interna de Retorno (TIR)

Tabla 17.- Tasa Interna de Retorno (TIR)

Inversión		\$22,061,993.07		
Año				
0	-\$9,484,732.013			
1	\$6,860,841.96	\$2,623,890.053	anual	
2	\$6,860,841.96			
3	\$6,860,841.96			
4	\$6,860,841.96			
5	\$6,860,841.96			
Tasa de Interés	10%	anual		
TIR	67%			

Elaboración propia.

Se obtuvo un TIR mayor a la tasa de interés que es del 10% por lo que indica que:

- Que la inversión es rentable.
- El proyecto es aceptable.
- En este caso, la tasa de rendimiento interno que obtenemos es superior a la tasa mínima de rentabilidad exigida a la inversión.

7.11. ByPack

Tabla 18.- ByPack anual

Parámetro	Análisis Anual				
	0	1	2	3	4
Entrada	0	\$9,484,732.013	\$8,294,032.891	\$7,778,433.757	\$7,310,531.196
Salida	0	\$2,623,890.053	\$2,623,890.053	\$2,623,890.053	\$2,623,890.053
Ganancias	0	\$6,860,841.96	\$5,670,142.838	\$5,154,543.704	\$4,686,641.143
Adeudo	\$22,061,993.07	\$15,201,151.11	\$9,531,008.272	\$4,376,464.566	\$310,176.577

Elaboración propia.

El análisis de ByPack anual nos dice que a partir de tercer y cuarto año de la planta el retorno de la inversión se empezará a ver reflejado, esto liquidando el adeudo y empezar a obtener ganancias de la venta del producto.

Este análisis solo se realizó en la parte del hidrógeno, posiblemente el retorno sea antes si los demás productos obtenidos se les hace un análisis similar, además del cambio en los precios de venta del hidrógeno.

ByPack del Año 3 al 4 (Mensual)

Tabla 18.- Análisis ByPack mensual del 3er año

Mes	Entrada	Salida	Ganancia	Adeudo
1	\$609,210.933	\$218,657.5044	\$390,553.429	-\$3,985,911.137
2	\$1,218,421.866	\$437,315.0088	\$781,106.857	-\$3,595,357.708
3	\$1,827,632.799	\$655,972.5132	\$1,171,660.285	-\$3,204,804.279
4	\$2,436,843.732	\$874,630.0176	\$1,562,213.714	-\$2,814,250.85
5	\$3,046,054.665	\$1,093,287.522	\$1,952,767.142	-\$2,423,697.421
6	\$3,655,264.998	\$1,311,945.026	\$2,343,320.571	-\$2,033,143.992
7	\$4,264,475.931	\$1,530,602.531	\$2,733,874.00	-\$1,642,590.563
8	\$4,873,686.864	\$1,749,260.035	\$3,124,427.428	-\$1,252,037.134
9	\$5,482,897.797	\$1,967,917.540	\$3,514,980.857	-\$861,483.705
10	\$6,092,108.073	\$2,186,575.044	\$3,905,534.285	-\$470,930.276
11	\$6,701,319.663	\$2,405,232.548	\$4,296,087.714	\$80,376.847
12	\$7,310,531.196	\$2,623,890.053	\$4,686,641.143	\$310,176.577

Elaboración propia.

Este último análisis es para ver en qué mes se empezaría con la liquidación de los adeudos y empezar a ver reflejadas las ganancias del proceso, se observa que a partir del mes 11 (Noviembre) es cuando se obtienen números positivos de acuerdo con lo señalado.

8.- Conclusiones

- Se logró diseñar el diagrama de flujo de proceso de pirólisis a partir de biomasa lignocelulósica con captura CO₂.
- Se diseñó un reactor con medidas muy parecidas a tamaños comerciales.
- Al realizar la simulación en el programa Berkeley Madonna se pudo comprobar que variando la temperatura se ve favorecida la rapidez de reacción, la transferencia de masa, la producción de gas y por ende la producción de H₂.
- Al hacer una comparación entre distintos combustibles el H₂ demuestra ser más rentable en relación a los otros.
- Al llevar a cabo un análisis económico se comprobó la factibilidad y rentabilidad del proceso.
- Al realizar un análisis se puede observar que en su totalidad los productos del proceso pueden ser aprovechados en diferentes áreas.
- Es importante señalar que no solo basta con buscar nuevas fuentes de energía, también se debe buscar reducir el consumo de estas, no tendría sentido tener sistemas muy eficientes si los usuarios finales desperdician energía.

9.-Propuestas de uso para los productos secundarios

9.1.-Posibles usos del CO y CO₂

Como sabemos este proyecto se enfocó en el Hidrógeno, pero no es el único producto de pirólisis, tenemos dentro de los gases productos como el CO y CO₂ que dentro de otro tipo de industrias son indispensables para sus procesos, el CO se utiliza en la industria metalúrgica en la fundición de acero, en industrias de fabricación de papel y plantas productoras de formaldehído.

El CO₂ en las industrias de alimentos y bebidas, farmacéutica, en la misma industria petrolera, tratamiento de aguas residuales, para soldaduras y metalurgia, etc.

9.2.-Posibles usos del Tar (Facción líquida)

Dentro de los productos en Fase Líquida, está el Tar o líquido pirolítico, que este tiene como usos principales la creación de biocombustibles, además de estar compuesto por hidrocarburos aromáticos mononucleares, hidrocarburos insaturados y cierta cantidad de compuestos parafínicos. La parte ligera del líquido se emplea como tal para preservar maderas de construcción o en la composición del alquitrán para la construcción de carreteras. Los residuos pesados, conocidos como brea, su aplicación fundamental es para la producción combustible por mezcla con aceite de creosota que compite con el fuelóleo, debido a su menor contenido en azufre.

9.3.-Posibles usos del Char (Facción Sólida)

Para finalizar tenemos el Char o Coque, que es la parte sólida de los productos, este se puede utilizar también como combustible natural con pocas impurezas y alto contenido energético, como agente reductor y soporte para materias primas de otras industrias como la metalúrgica en la fabricación de hierro y acero y en la producción de gas productor en combinación con el Nitrógeno.

Esta parte se puede estudiar aún más para lograr mayor producción de Hidrógeno dentro del proceso o procesos diferentes al propuesto, además de que mercado para cada uno de los productos y subproductos existe, por lo cual se puede decir que se vende o se utiliza dentro de la misma planta de producción, con ello se reafirma la rentabilidad del proceso.

Tabla 19.- Productos secundarios y sus posibles usos

Producto	Usos
CO	Industria metalúrgica, industria papelera y plantas productoras formaldehídos.
CO ₂	Industria alimenticia, industria farmacéutica, industria metalúrgica, industria petrolera, etc.
Tar	Biocombustibles y construcción (brea).
Char	Biocombustible e industria metalúrgica.

Elaboración propia.

10.-Anexo 1

Normatividad aplicable

- **ASEA-00-001-A**

Autorización para el manejo de residuos peligrosos para actividades del Sector Hidrocarburos. Incineración

Cualquier proceso para reducir el volumen y descomponer o cambiar la composición física, química o biológica de un residuo sólido, líquido o gaseoso, mediante oxidación térmica, en la cual todos los factores de combustión, como la temperatura, el tiempo de retención y la turbulencia, pueden ser controlados, a fin de alcanzar la eficiencia, eficacia y los parámetros ambientales previamente establecidos. En esta definición se incluye la pirólisis, la gasificación y plasma, sólo cuando los subproductos combustibles generados en estos procesos sean sometidos a combustión en un ambiente rico en oxígeno.

Es un documento legal mediante el cual la ASEA autoriza el manejo de residuos peligrosos para su incineración, para dar cumplimiento con lo establecido en el Artículo 50 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR).

- La Norma Oficial Mexicana **NOM-098-SEMARNAT-2002**, Protección ambiental- Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes. Se recomienda utilizar el formato de SEMARNAT FF-SEMARNAT-040.
- **Norma Oficial Mexicana NOM-L-62-CT-1981**, Esta Norma Oficial Mexicana establece el procedimiento para determinar el carbón residual que queda después de la evaporación y pirólisis de un aceite. Este Método se aplica al combustible y a otros productos de petróleo de baja volatilidad.
- **NMX-AA-018-1984** Protección al ambiente - Contaminación de suelo - Residuos sólidos municipales - Determinación de cenizas.
- **NMX-AA-021-1985** Protección al ambiente - Contaminación del suelo - Residuos sólidos municipales - Determinación de materia orgánica.
- **NMX-AA-022-1985** Protección al ambiente - Contaminación del suelo - Residuos sólidos municipales - Selección y cuantificación de subproductos.
- **NMX-AA-033-1985** Protección al ambiente - Contaminación del suelo - Residuos sólidos municipales - Determinación de poder calorífico superior.
- **NMX-AA-068-1986** Protección al ambiente - Contaminación del suelo - Residuos sólidos municipales - Determinación de hidrógeno a partir de materia orgánica.

NOM-013-ASEA-2021 Instalaciones de Almacenamiento y Regasificación de Gas Natural Licuado y subproductos derivados de hidrocarburos, gases comprimidos, nitrógeno, hidrógeno, solventes, lubricantes y aceites dieléctricos.

Estándar API 650 Uno de los códigos de diseño más utilizados para el diseño de tanques de almacenamiento. El principal objetivo de este estándar es el diseño y cálculo de los diferentes elementos del tanque. El código se basa en los conocimientos y experiencias, fabricantes y usuarios de tanques de almacenamiento de fabricación soldada de diferentes tamaños y capacidades. El alcance de esta norma se limita a los tanques en los que se almacenan fluidos líquidos, son diseñados para soportar una operación a presión atmosférica o menos de 18 kPa, siempre y cuando las presiones internas que no excedan el peso del techo, con temperaturas no superiores a 93 ° C. Las temperaturas internas podrían llegar hasta 260° C con ciertas restricciones

La Norma ASME VIII Está dedicada a la definición de los requisitos de proyecto para recipientes a presión. Por más de un siglo las reglas descritas en su ámbito han permitido el desarrollo seguro de calderas, tanques de almacenamiento e, incluso, sistemas de ductos. Aunque más recientemente, los modelos de análisis vía el método de los elementos finitos se han convertido parte importante de la evaluación de acuerdo con las normas del Código ASME. Su utilización está relacionada a dos factores preponderantes en cualquier proceso de desarrollo: agilidad del proyecto y reducción de costos.

11. Bibliografía y cibergrafía

1. Jensen, W. (2021). *Hidrógeno verde en México: el potencial de la transformación*. *Alianza Energética*, 1(1), 1–54. https://www.energypartnership.mx/fileadmin/user_upload/mexico/media_elements/reports/Hidro%CC%81geno AE Tomo I.pdf
2. Rudolf, C. H. (1977). *Química General* (1.a ed.). Reverte.
3. Carolina, M (2009). *Hidrogênio é o Futuro*. Revista Galileu.
4. Hüttermann, A. (2019). *The Hydrogen Bond: A Bond for Life*. de Gruyter.
5. Linares Hurtado, J. I., & Moratilla Soria, B. Y. (2007). *El hidrógeno y la energía* (1.ª ed.). Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI.
6. Basu, P. (2018). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (3rd ed.). Academic Press.
7. Sedema. (2021, 2 junio). *Residuos*. Recuperado 22 de junio de 2021, de <https://sedema.cdmx.gob.mx/programas/programa/residuos-solidos>
8. SEMARNAT, C. N. I. D. S. (2017, 4 septiembre). *Informe Nacional México. SEMARNAT*. Recuperado 4 de mayo de 2021, de <https://www.fao.org/3/j2215s/j2215s08.htm>
9. Twenergy. (2019, 10 septiembre). *La biomasa forestal se abre paso en México*. Twenergy. Recuperado 24 de junio de 2021, de <https://twenergy.com/energia/energias-renovables/la-biomasa-forestal-se-abre-paso-en-mexico-1225/>
10. Comisión Nacional Forestal. (2018, 18 octubre). *Lidera México en producción y consumo de madera de pino en América Latina y El Caribe*. Recuperado 21 de junio de 2021, de <https://www.gob.mx/conafor/prensa/lidera-mexico-en-produccion-y-consumo-de-madera-de-pino-en-america-latina-y-el-caribe>
11. Perlack RD., Wright LL., Graham RL., et al. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. USDA and DOE Joint Report 2005, DOE/GO-102005-2135 or ORNL/TM-2005/66, 2005.

12. Faaij A. Modern Biomass Conversion Technologies. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 11(2): p. 335-367, 2006. 51
13. Johnson JM-F, Coleman MD, Gesch R, et al. Biomass-bioenergy crops in the United States: a changing paradigm. Am. J Plant Sci Biotechnol. 1:1–28, 2007.
14. Howard R.L. Abotsi E2. Jansen van Rensburg E.L. Howard S. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. Afr J Biotechnol. Vol. 2 (12), 602-619. 2003.
15. Wong KKY., Tan LUL., Saddler JN. Multiplicity of b-1,4-xylanase in microorganisms: functions and applications. Microbio Rev. 52:305–317, 1988.
16. Ye Sun, Jiayang Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresour Technol. 83, 1–11, 2002.
17. Lynd R.L. Paul J. Weimer. Willem H. van Zyl. Isak S. Pretorius. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. Microbiol Molec Bio Rev, Vol 66, No. 3, p. 506–577. 2002.
18. Lynd, L.R., C.E. Wyman, and T.U. Gerngross. Biocommodity Engineering. Biotechnol Progress. 15(5): p. 777-793, 1999.
19. Zeikus JG., Lee C., Lee YE., Saha BC. Thermostable saccharidases: new sources, uses, and biodesign. In: Leatham GF, Himmel ME (eds) Enzymes in biomass conversion. American Chemical Society, Washington, D.C., pp 36–51, 1991.
20. Laine C. Structure of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Res Proj. ISSN 1457-6252, pp. 16-17, 2005.
21. Viikari L., Tenkanen M., Buchert J., Ratto M., Bailey M., Siikaaho M., Linko M. Hemicellulases for industrial applications. In: Saddler JN (ed). Bioconv forest agri plant resid. CAB, Oxford, pp 131–182, 1993.
22. Sistemas de Precios Forestales Maderables. (2021, Abril). Reporte primer semestre 2021, Sistema de Precios de Productos Forestales Maderables. (No 1). CONAFOR.
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/662537/SIPRE_Primer_se_mestre_2021_con_fotos.pdf

23. Basile, A., Dalena, F., Tong, J., & Nejat Veziroğlu, T. (2017). *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy*. Stevenage, Herfordshire: The Institution of Engineering and Technology.
24. Bódalo Santoyo, A., Villora Cano, G., & López Cabanes, A. (1980). *Pirólisis de hidrocarburos: el proceso de pirólisis con vapor, modelos cinéticos*. EDITUM.
25. Bridgwater, A. (2008). *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2* (Revised ed.). Cpl Press.
26. Osorio Velasco, J., & Fernando Tirado, D. (2013). *Pirólisis Rápida de Biomasa* (1.ª ed.). Universidad Nacional de Colombia.
27. P. Kaushal and J. Abedi, "A simplified model for biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 5, pp. 748–755, Sep. 2010.
28. Xu, J. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics (1.a ed., Vol. 1). *AIChE Journal*.
29. Palomo González, L. F. (2020). *Valorización de Productos de la Conversión Termoquímica de Biomasa Lignocelulósica Residual: Biochar como Aditivo Agrícola*. [Tesis de maestría no publicada]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí Facultad de Ciencias Químicas.
30. W.-C. R. Chan, M. Kelbon, and B. B. Krieger, "Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle," *Fuel*, vol. 64, no. 11, pp. 1505–1513, Nov. 1985.
31. *Separación de gases*. (2017, 26 mayo). TODOENPOLIMEROS. Recuperado 10 de diciembre de 2021, de <https://todoenpolimeros.com/2017/05/26/membranas-para-separacion-de-gases/>
32. Ag, S. (2021, 4 febrero). Adsorción por oscilación de presión • SAMSON. Samson. Recuperado 23 de diciembre de 2021, de <https://www.samsongroup.com/es/equipos-y-aplicaciones/soluciones/adsorcion-por-oscilacion-de-presion/>

33. Xebec. (2020, 27 noviembre). Cómo funciona | Xebec - Xebec Adsorption Inc. XEBEC ADSORPTION INC. Recuperado 10 de diciembre de 2021, de <https://xebecinc.com/como-funciona/?lang=es>
34. Melero, J. (2020, 26 agosto). *Modelos de logística de distribución*. Transgesa. Recuperado 30 de mayo de 2022, de <https://www.transgesa.com/blog/modelos-logistica-distribucion/#:%7E:text=%2C%20clientes%2C%20etc.-,Modelo%20descentralizado,almacenes%20de%20proximidad%20o%20delegaciones>.
35. *Producción descentralizada de energía para un mundo más democrático y verde*. (2018, 26 abril). MIT Technology Review. Recuperado 30 de mayo de 2022, de <https://www.technologyreview.es/s/10198/produccion-descentralizada-de-energia-para-un-mundo-mas-democratico-y-verde>
36. Zhou, H. (2018). *Combustible Solid Waste Thermochemical Conversion: A Study of Interactions and Influence Factors* (Softcover Reprint of the Original 1st 2017 ed.). Springer.
37. Conesa Ferrer, J. A. (2017). Reactores de lecho fluidizado, Diseño de reactores heterogéneos. Universidad de Alicante. 143-168
38. Others. (2020, mayo 19). *08 CAPITULO VI - Memoria de Cálculo Diseño Reactor Lecho Fluidizado*. fdocuments.mx; Unknow. <https://fdocuments.mx/document/08-capitulo-vi-memoria-de-c-2f08ca-captulo-vi-memoria-de-clculos-127.html?page=1>
39. Cahyadi, A., Neumayer, A. H., Hrenya, C. M., Cocco, R. A., & Chew, J. W. (2015). Comparative study of Transport Disengaging Height (TDH) correlations in gas–solid fluidization. *Powder Technology*, 275, 220–238.
40. *México y su transición a un sistema energético basado en el hidrógeno*. (2021, 29 mayo). Conacyt. Recuperado 26 de junio de 2021, de <https://centrosconacyt.mx/objeto/hidrogeno/>

41. Agencia Nacional de Seguridad Industrial y de Protección al Medio Ambiente del Sector Hidrocarburos. (2021, marzo). NORMA Oficial Mexicana NOM-013-ASEA-2021, Instalaciones de Almacenamiento y Regasificación de Gas Natural Licuad (NOM-013-ASEA-2021). NORMA Oficial Mexicana. <https://sidof.segob.gob.mx/notas/docFuente/5636594>
42. Arveng. (2022, 14 enero). ¿Cuándo usar Tanques de Almacenamiento? API 650. Arveng Training & Engineering. <https://arvengtraining.com/cuando-usar-tanques-de-almacenamiento-api-650/>
43. Vetturazzi, R. (2018, 16 septiembre). ASME VIII. ASME ESSS. Recuperado 10 de mayo de 2022, de <https://www.esss.co/es/blog/asme-viii-la-utilizacion-de-metodos-computacionales-en-la-verificacion-de-normas-tecnicas/>
44. McLaren JS. The economic realities, sustainable opportunities, and technical promises of biofuels. *AgroBioForum*. 11:8–20, 2008.
45. Singh, A., & Rathore, D. (2018). *Biohydrogen Production: Sustainability of Current Technology and Future Perspective* (Softcover Reprint of the Original 1st 2017 ed.). Springer.
46. Fogler, S. H. (2016). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (5.^a ed.). Prentice Hall College Div.
47. García Bustamante, C. A., & Maserá Cerutti, O. (2016). *ESTADO DEL ARTE DE LA BIOENERGÍA EN MÉXICO* (1.^a ed., Vol. 1). Red Temática de Bioenergía (RTB) del Conacyt.
48. Endesa. (2021, 1 febrero). *Centrales de biomasa y sus tipos*. Recuperado 21 de junio de 2021, de <https://www.fundacionendesa.org/es/educacion/endesa-educa/recursos/centrales-renovables/central-de-biomasa>
49. Tominaga, H., & Tamaki, M. (1999). *Chemical Reaction and Reactor Design* (1.a ed., Vol. 1). Wiley.
50. Hernández Alava, J. M. (2016). LA REVISTA DE INGENIERIA DYNA MEJORA NOTABLEMENTE SU FACTOR DE IMPACTO EN EL ULTIMO INFORME JCR 2015. *DYNA INGENIERIA E INDUSTRIA*, 91(1), 590.

51. Sinnott, R. (2022). *Diseño en ingeniería química* (1.a ed., Vol. 1). Reverté.
52. McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1985). *Unit Operations of Chemical Engineering* (4 Sub ed., Vol. 1). McGraw-Hill College.
53. A., Reuters, Santiago, J., del PilarMartínez, M., Coronel, M., Reuters, Reuters, & R. (2017, 23 diciembre). *Se comercializarán 700,000 árboles de Navidad en México*. *El Economista*. Recuperado 25 de junio de 2021, de <https://www.economista.com.mx/empresas/Se-comercializaran-700000-arboles-de-Navidad-en-Mexico-20171130-0044.html>
54. A, S. (2018, 2 abril). *La Economía del hidrógeno*. Redalyc. Recuperado 26 de junio de 2021, de https://www.redalyc.org/pdf/416/41616101.pdf?fbclid=IwAR1lqw2zLNkM3C5OV_RVQ1v6Z7_CBkPig3TH0Ve0qiv5hfHGikPVH2mP38c
55. Agencia de Seguridad, Energía y Ambiente. (2021, 24 marzo). *ASEA 00 001 A*. Recuperado 23 de junio de 2021, de <https://www.gob.mx/asea/documentos/autorizacion-para-la-incineracion-de-residuos-peligrosos-generados-en-actividades-del-sector-hidrocarburos-asea-00-001-a?state=published>
56. AR. (2020, 2 mayo). *Story Map Tour*. ARCGIS. Recuperado 25 de junio de 2021, de <https://www.arcgis.com/apps/MapTour/index.html?appid=67cd9982dd24447483ca92987c37feff>
57. BBC News Mundo. (2021, 31 marzo). *Hidrógeno verde: 6 países que lideran la producción de una de las «energías del futuro» (y cuál es el único latinoamericano)*. Recuperado 26 de junio de 2021, de <https://www.bbc.com/mundo/noticias-56531777>
58. DOF. (1981, 6 abril). *Norma Oficial Mexicana NOM-L-62-CT-1981*. Recuperado 22 de junio de 2021, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4726032&fecha=06/04/1982

59. Estrategica, E. (2020, 25 agosto). *Estado y situación del Hidrógeno en el mundo*. Energía Estratégica. Recuperado 27 de junio de 2021, de https://www.energiaestrategica.com/estado-y-situacion-de-hidrogeno-en-el-mundo/?fbclid=IwAR3zof9N6A0Pyun4omN0k0Ru8sjXI2VhEW991IFmQ8MXHJS97DLpX2c7_Ck
60. FAO. (2018, 9 febrero). *Tendencias y perspectivas de bienes y servicios forestales*. Recuperado 26 de junio de 2021, de <https://www.fao.org/3/j2215s/j2215s08.htm>
61. PROFEPA. (2004, 1 octubre). *La Norma Oficial Mexicana NOM-098-SEMARNAT-2002*. Recuperado 20 de junio de 2021, de <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1309/1/nom-098-semarnat-2002.pdf>
62. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2019, 10 enero). *Normatividad aplicable al tema de residuos*. Recuperado 3 de junio de 2021, de <https://www.gob.mx/semarnat/acciones-y-programas/normatividad-aplicable-al-tema-de-residuos#prensa>
63. Semarnat. (1984, 2 marzo). *NORMA MEXICANA NMX-AA-18-1984*. Recuperado 9 de junio de 2021, de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/NMX-AA-018-1984.pdf>
64. Semarnat. (1985a, abril 8). *NORMA MEXICANA NMX-AA-021-1985*. Recuperado 20 de junio de 2021, de <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/NMX-AA-021-1985.pdf>
65. Semarnat. (1985b, abril 8). *NORMA MEXICANA NMX-AA-033-1985*. Recuperado 20 de junio de 2021, de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/NMX-AA-033-1985.pdf>
66. Semarnat. (1986, 3 abril). *NMX-AA-068-1986*. Recuperado 21 de junio de 2021, de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/D03435.pdf>

67. Semarnat. (2985, 9 abril). *NORMA MEXICANA NMX-AA-022-1985*. Recuperado 21 de junio de 2021, de <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/NMX-AA-022-1985.pdf>
68. Z.P, J. A. (2018, 29 marzo). *EFFECTO DE LOS PRETRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y LA SACARIFICACIÓN DEL BAGAZO DE Agave tequilana*. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Recuperado 20 de junio de 2021, de https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/676/1/PCER_M_Tesis_2012_Jose_Alberto_Zumarraga_Pech.pdf
69. Hutson, Nick D .; Rege, Salil U .; y Yang, Ralph T., (2001)"Separación de aire por absorción de oscilación de presión usando un absorbente superior", Laboratorio Nacional de Tecnología Energética, Departamento de Energía, marzo de 2001
70. Ruthven, Douglas M.,(2004). Principios de Absorción y Proceso de Absorción, Wiley-InterScience, Hoboken, NJ, 2004, p. 1
71. Yang, Ralph T,(1997). "Separación de gases por procesos de absorción", serie sobre ingeniería química, vol. I, World Scientific Publishing Co., Singapur
72. Santos, João C .; Magalhães, Fernão D .; y Mendes, Adélio,(2019) "Absorción por oscilación de presión y zeolitas para la producción de oxígeno", en *Processos de Separação*, Universidad do Porto, Porto, Portugal
73. Statista. (2022, 9 marzo). Demanda mundial de hidrógeno 2030–2070. Recuperado 16 de marzo de 2022, de <https://es.statista.com/estadisticas/1292994/demanda-mundial-de-hidrogeno/>
74. Albuquerque, F. (2017, 1 febrero). Desarrollo Económico en México y América Latina. CEPAL. Recuperado 8 de septiembre de 2021, de <https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/2717/S2001704.pdf?sequence=1>