

## Producción del combustible hidrógeno a partir de residuos orgánicos

cDra. Virginia Montiel Corona

[montiel@xanum.uam.mx](mailto:montiel@xanum.uam.mx)

[zeltzin24.vm@gmail.com](mailto:zeltzin24.vm@gmail.com)



# Contenido

- Introducción
- Fuentes de biomasa
- Métodos termoquímicos de producción de H<sub>2</sub>
- Métodos biológicos de producción de H<sub>2</sub>
- Viabilidad económica, ambiental y tecnológica
- Conclusiones



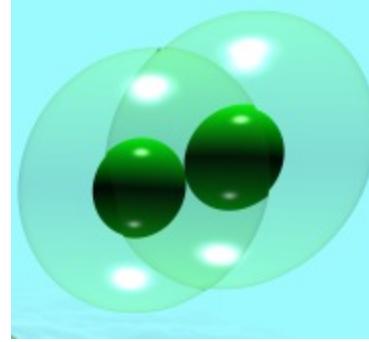
# Introducción



Eólica, solar, mareomotriz,  
geotérmica, hidroeléctrica,  
biodiesel, bioetanol e hidrógeno



# H<sub>2</sub> alternativa prometedora

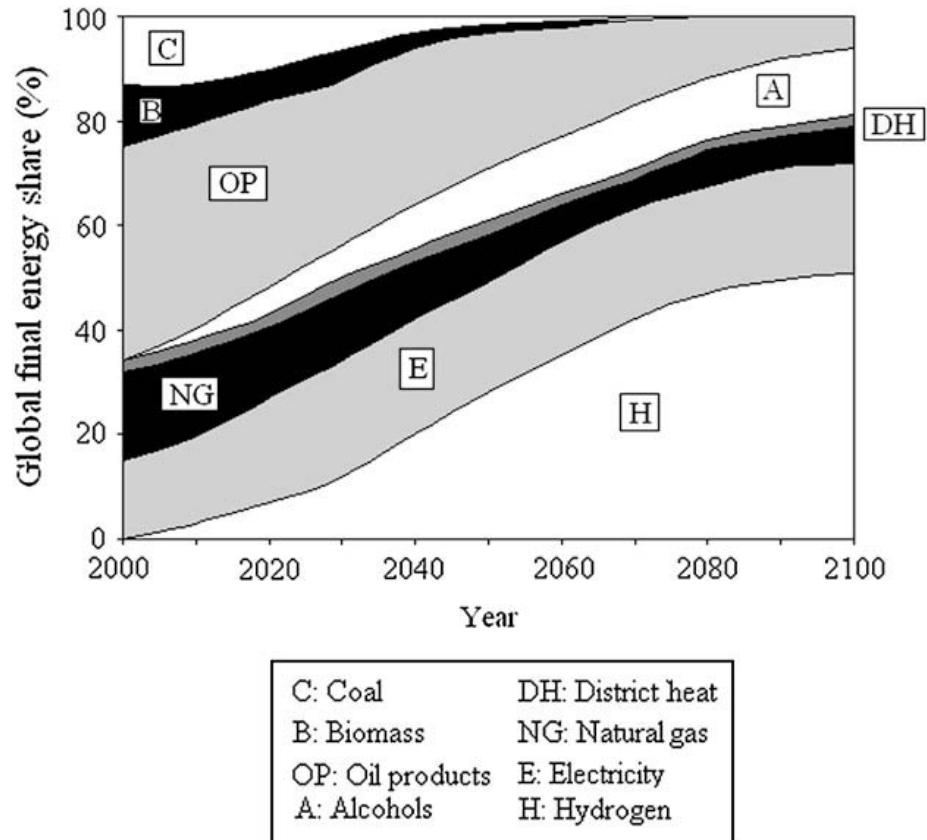


- Alto contenido energético (en base a masa)
- Combustible limpio, sin emisiones de COx, SOx y NOx

## Propiedades clave para hidrógeno y otros combustibles

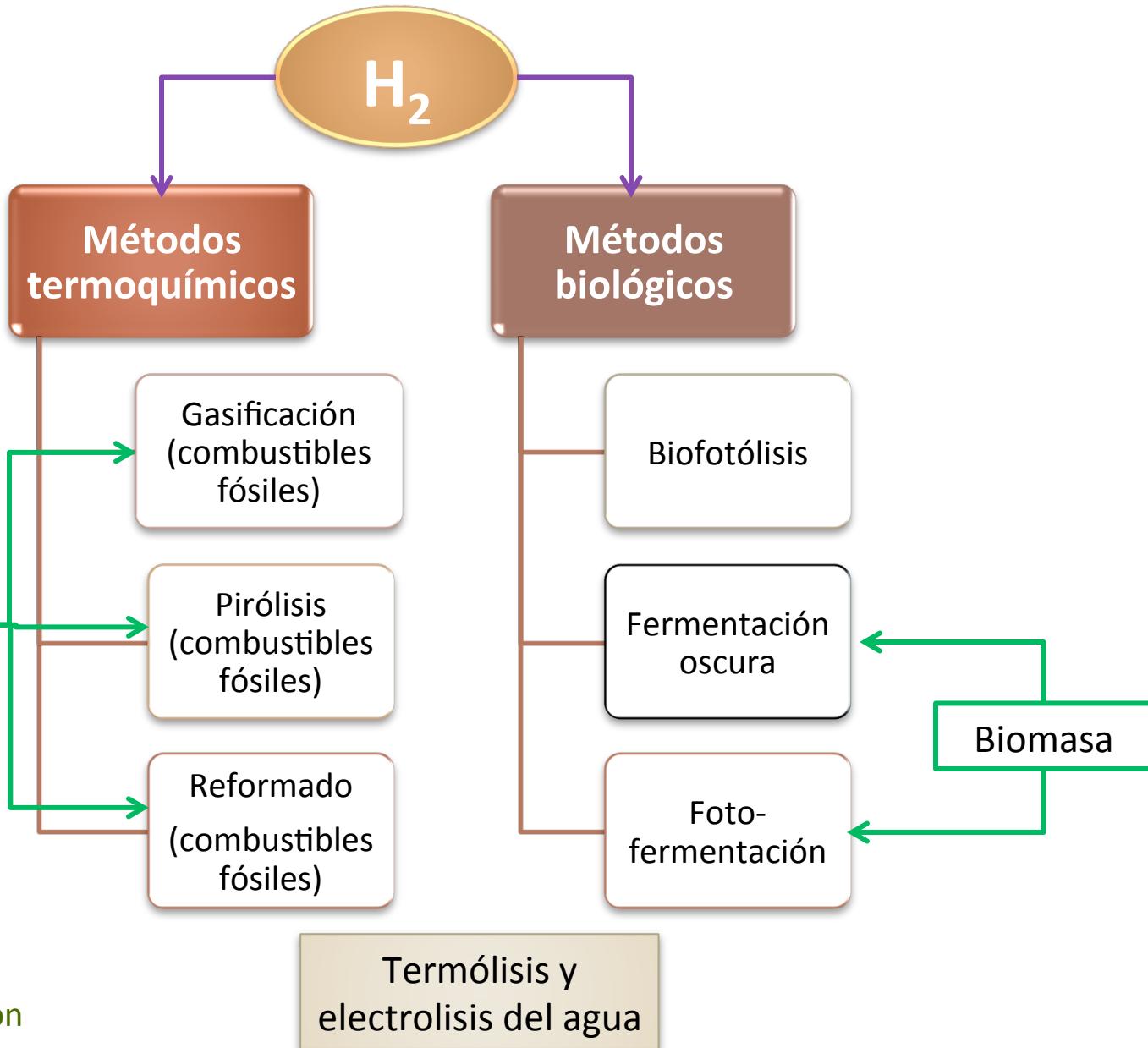
Tipo de combustible	Energía por unidad de masa (J/Kg)	Energía por unidad de volumen (J/m <sup>3</sup> )	Emisiones de carbono (Kg C/Kg combustible)
Hidrogeno líquido	141.9	10.1	0.00
Hidrogeno gaseoso	141.9	0.013	0.00
Gasolina	47.4	34.85	0.86
Etanol	29.9	23.6	0.50
Bio diesel	37.0	33.0	0.50
Gas natural	50.0	0.04	0.46

- **Vector energético. El hidrógeno jugará un papel importante como un medio de almacenamiento y transporte de energía renovables**
- **Se ha proyectado que se tendrá una conversión completa a una economía basada en hidrógeno para el 2050**



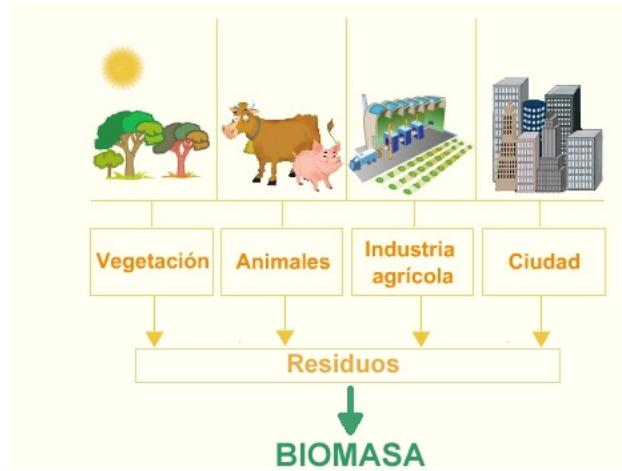
Evolution of global market shares of different final energy carriers for the period 1990–2100  
Source: Balat *et al.*, 2010.

El H<sub>2</sub> producido a partir de combustibles fósiles emite la misma cantidad de CO<sub>2</sub> como la combustión directa de los combustibles fósiles



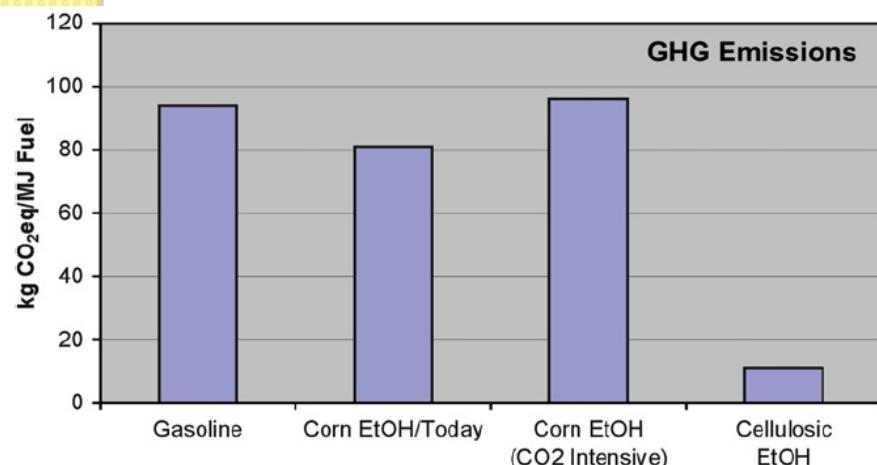
# Fuentes de biomasa

1. Cultivos energéticos
2. Los residuos agrícolas
3. Residuos forestales de tala de árboles y limpieza de la tierra
4. Residuos industriales y municipales, así como los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales

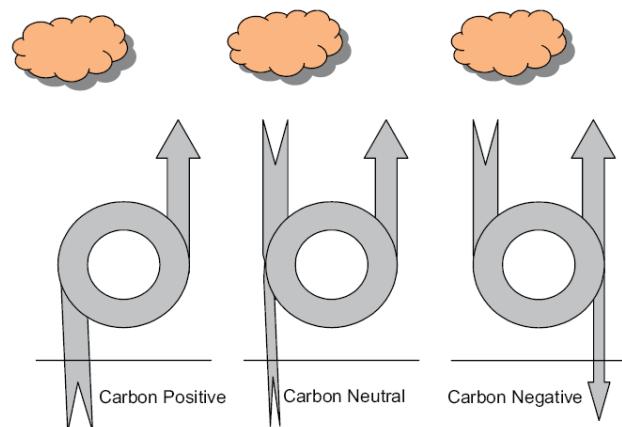


# Impacto ambiental

- La biomasa se considera una fuente de energía carbono-neutro
- Algunos estudios recientes han sugerido que el uso de biocombustibles a partir de cultivos energéticos puede aumentar las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con el uso de combustibles fósiles. Esta afirmación se basa en los cambios de uso del suelo causada por el creciente uso de biocombustibles y el aumento consiguiente de la tierra agrícola requerida para satisfacer tanto las necesidades alimentarias y de combustible.

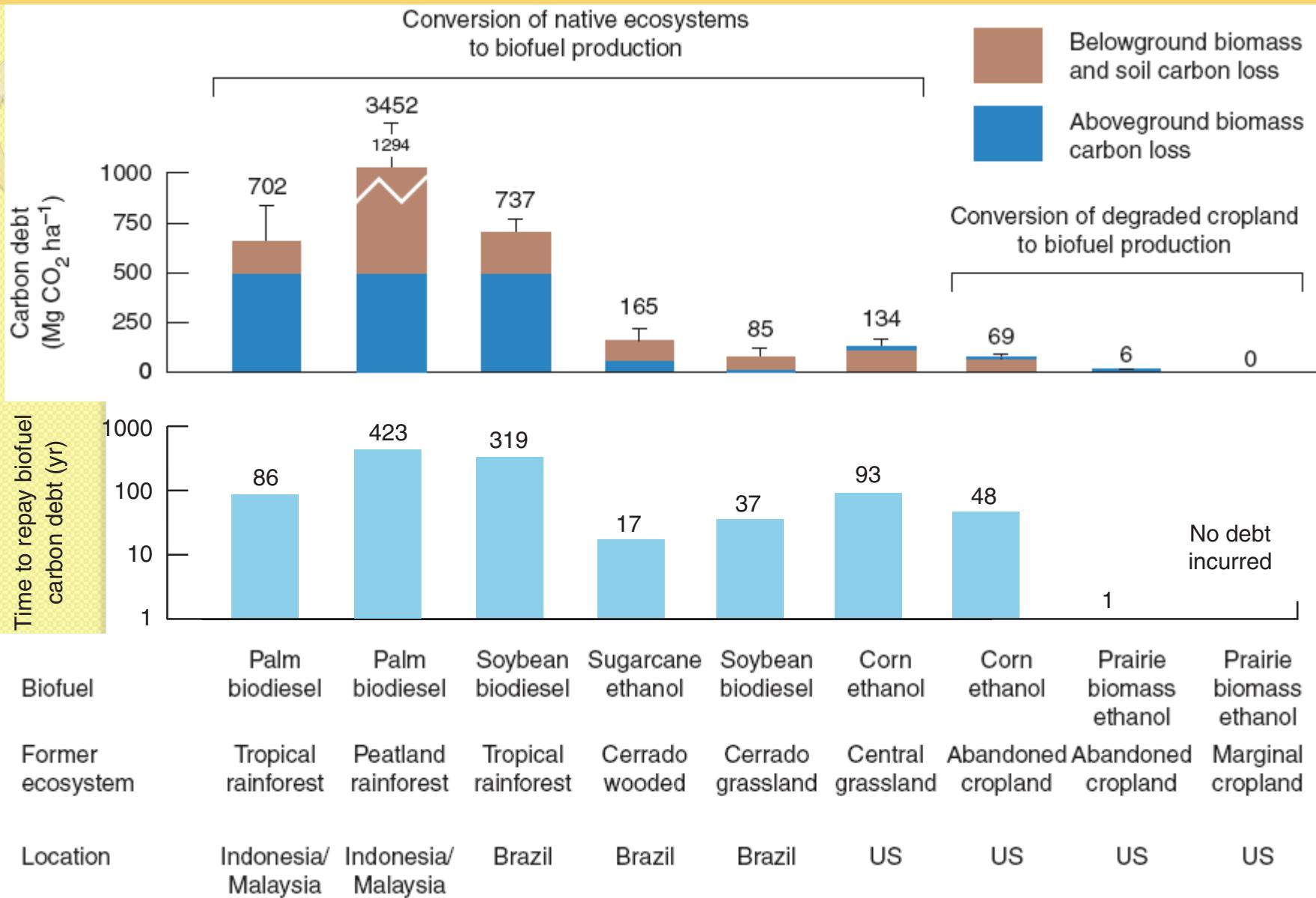


Fuente: Farrel *et al.*, 2008



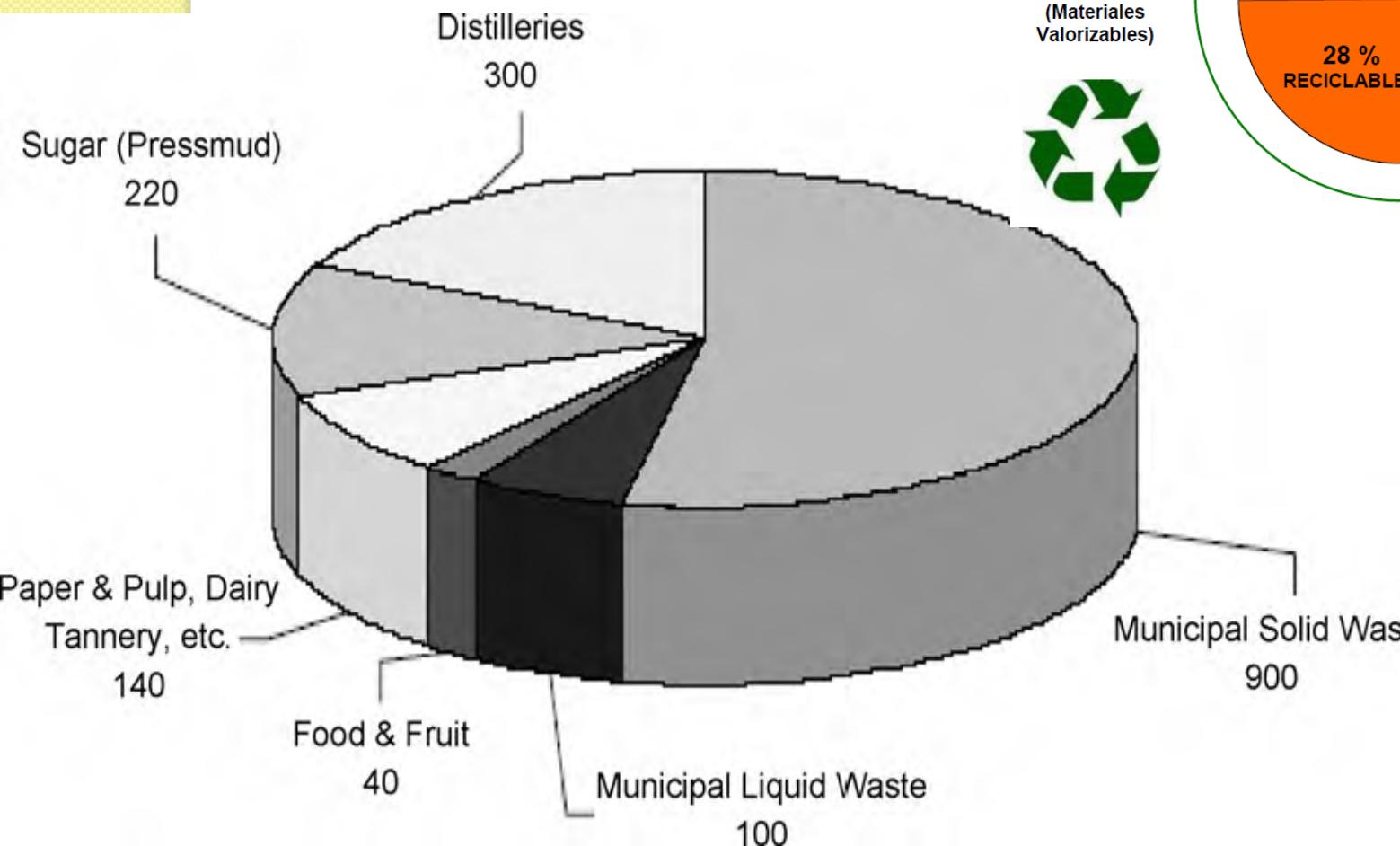
Fuente: Mathews J. A. 2008

# “Deuda de carbono” originada por el tipo de biocombustible y por tipo de tierra en que se produce



Fuente: Fargione J. et al. 2008

# Recuperación potencial de energía (MWe) de diferentes residuos



81 % Que  
pueden ser  
manejados  
como  
RECURSOS  
(Materiales  
Valorables)



53 %  
ORGÁNICOS

28 %  
RECICLABLES

19 %  
OTROS

19 % Que  
pueden ser  
manejados  
como  
RESIDUOS



**Algunos datos que sirven para tener una idea del volumen de residuos que generan diferentes tipos de industrias son los siguientes:**

- la industria de la cerveza solamente utiliza el 8% de los componentes del grano, el resto 92%, es un residuo;
- la industria del aceite de palma utiliza el 9%, el 91% restante es un residuo;
- la industria del café utiliza el 9.5%, el 90.5% restante es un residuo y
- la industria del papel utiliza menos del 30%, el resto es un residuo.

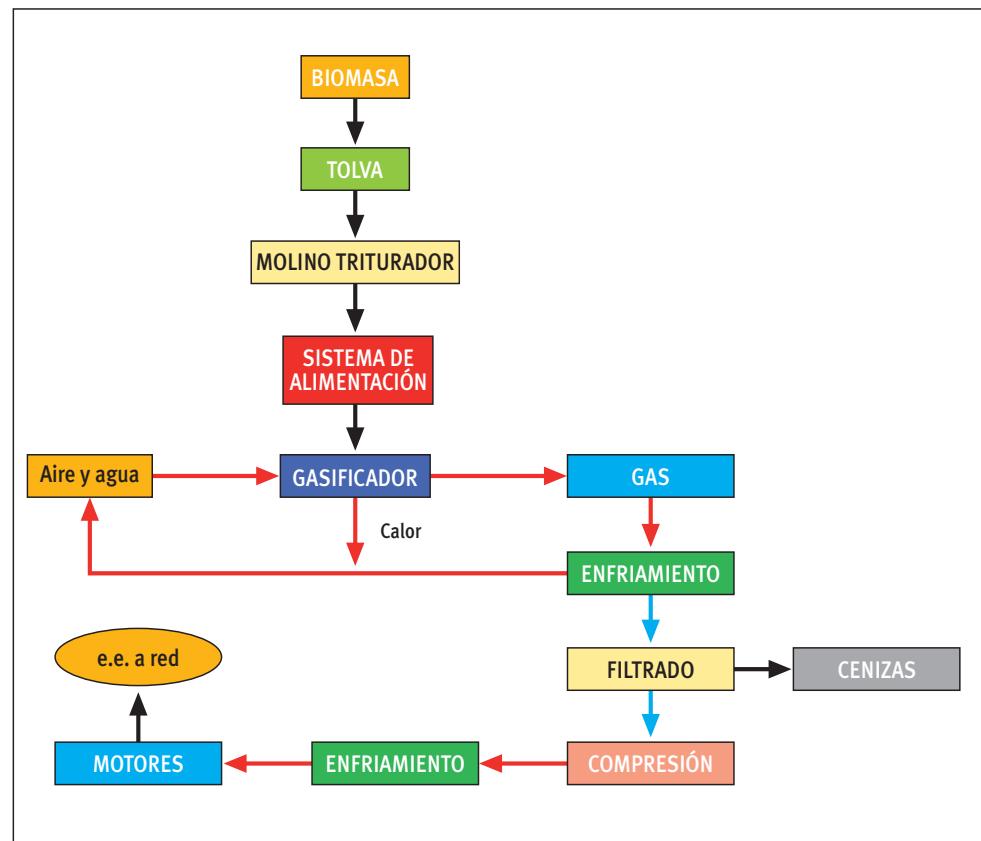
En 2006 en México se produjeron 75.73 millones de toneladas de materia seca residual proveniente de 20 cultivos (maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo, frijol, entre otros).

Saval, 2012.

**La materia prima representan del 36 al 62% del costo final de producción de hidrógeno**

# Métodos termoquímicos de producción de hidrógeno a partir de biomasa

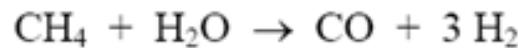
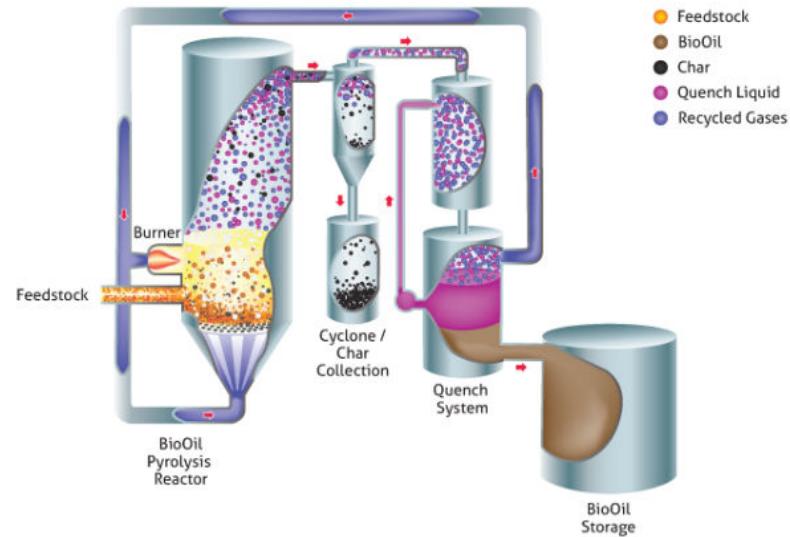
La pirólisis y la gasificación de la biomasa, son los dos principales procesos termoquímicos disponibles para convertir la biomasa en hidrógeno.



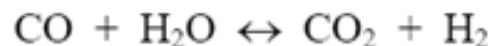
# Pirólisis de biomasa

- La pirólisis es la conversión de la biomasa en aceites líquidos, carbón sólido, y productos gaseosos. Las temperaturas implicadas están típicamente en el intervalo de 650-800 K a una presión de 1-5 bar, y la velocidad de la reacción y la temperatura determinan el tipo de pirólisis.

- $C + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + CO_2$
- $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
- $CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$
- $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
- $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + CO$



$$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -41.2 \text{ kJ/mol}$$

# GASIFICACIÓN

**Las principales etapas durante la gasificación son:**

## Secado.

Calentamiento de 100ºC a 200 ºC, que provoca evaporación del agua contenida



**Pirólisis** (ruptura por calor), en la que se rompen las moléculas grandes dando lugar a otras de cadena más corta que, a la temperatura del reactor, están en fase gaseosa. (350 y 500 ºC).



carbón, cenizas, vapores de agua y una mezcla de compuestos condensables de alto peso molecular, gases como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> hidrocarburos de bajo peso molecular.



**Oxidación.** Los productos de pirólisis ( vapores condensables y no condensable y carbón) son sometidos a gasificación, donde son parcialmente oxidados. (1100 ºC).



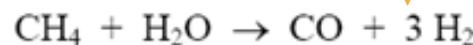
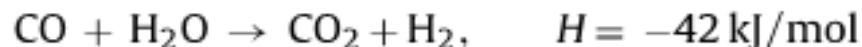
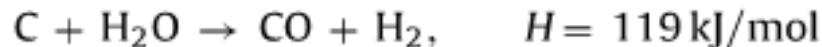
**Reducción.** Los gases se reducen de forma permanentes en la zona de reducción.

# Reacciones

*Oxidation zone*



*Reduction zone*



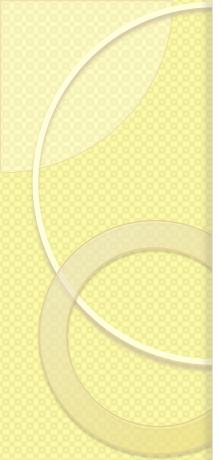
$$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -41.2 \text{ kJ/mol}$$

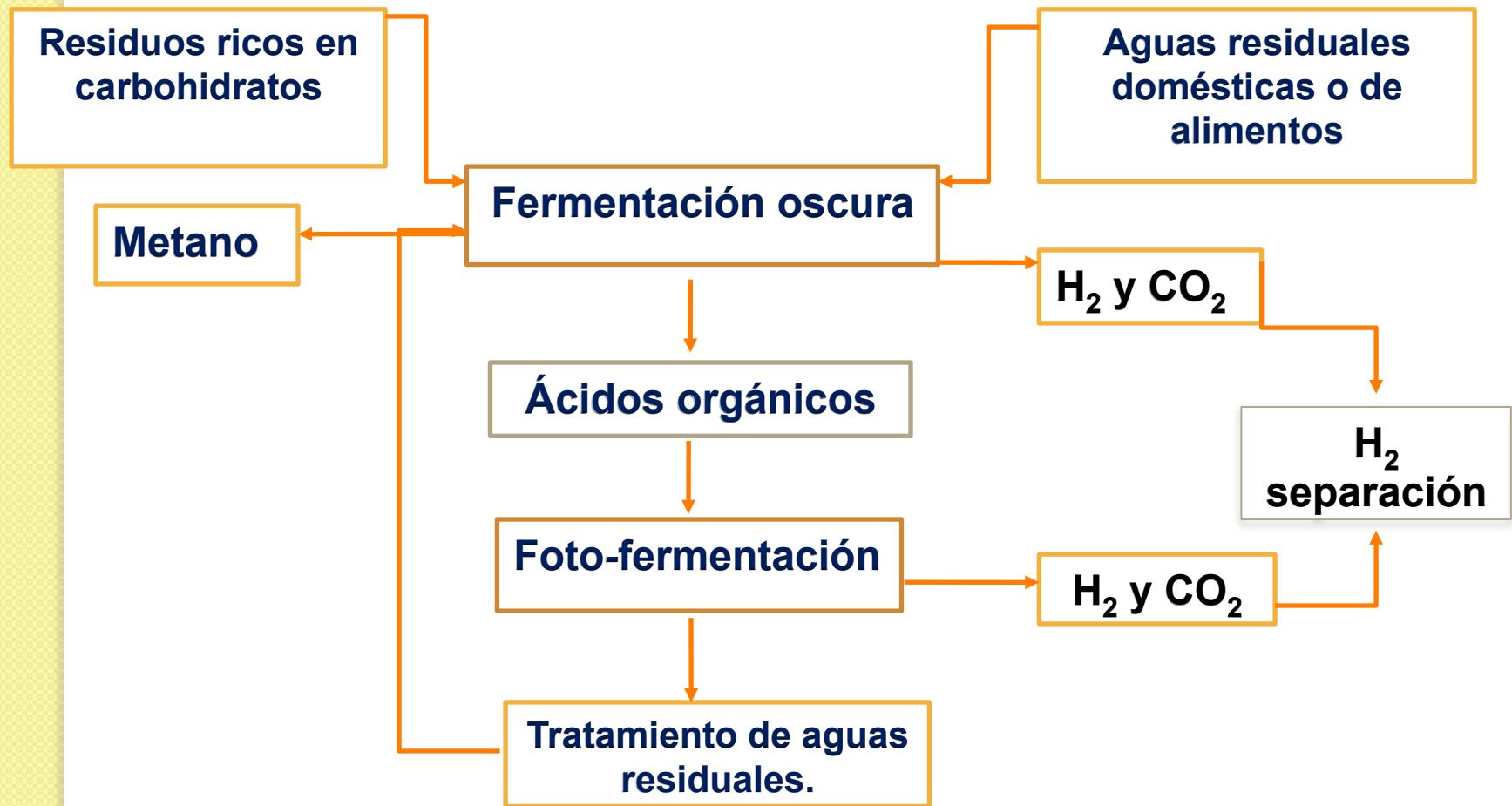
# Composición típica del producto gaseoso en la gasificación

Reactor type	Gas composition (vol% dry)					Calorific value (MJ/m <sup>3</sup> )
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
Fluidized bed, air-blown	9	14	20	7	50	5.4
Updraft, air-blown	11	24	9	3	53	5.5
Downdrafr, air-blown	17	21	13	1	48	5.7
Downdraft, oxygen- blown	32	48	15	2	3	10.4
Pyrolysis reactor	40	20	18	21	1	13.3

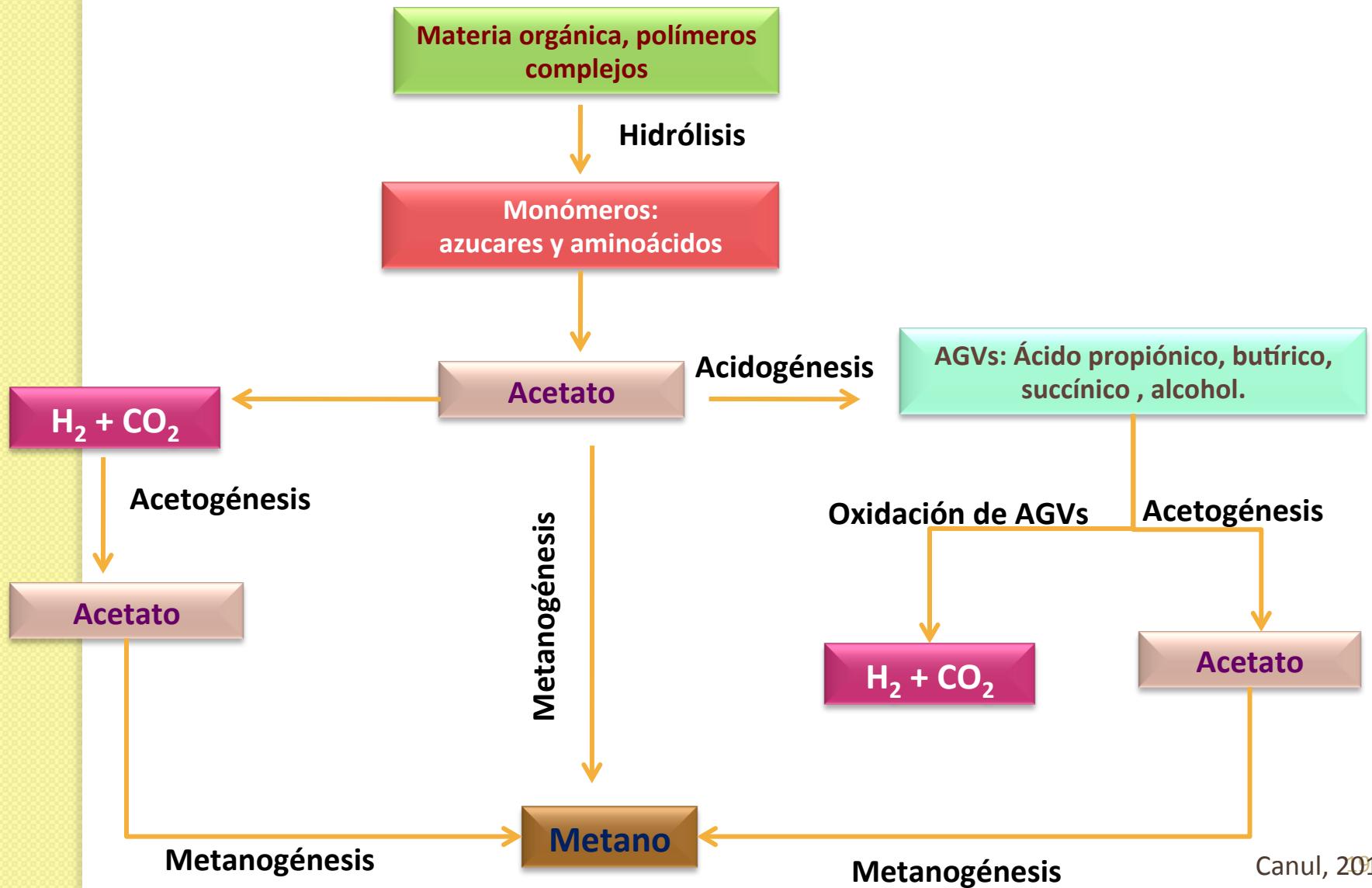


# **Métodos biológicos de producción de hidrógeno**

# Producción de H<sub>2</sub> en dos etapas a partir de residuos orgánicos

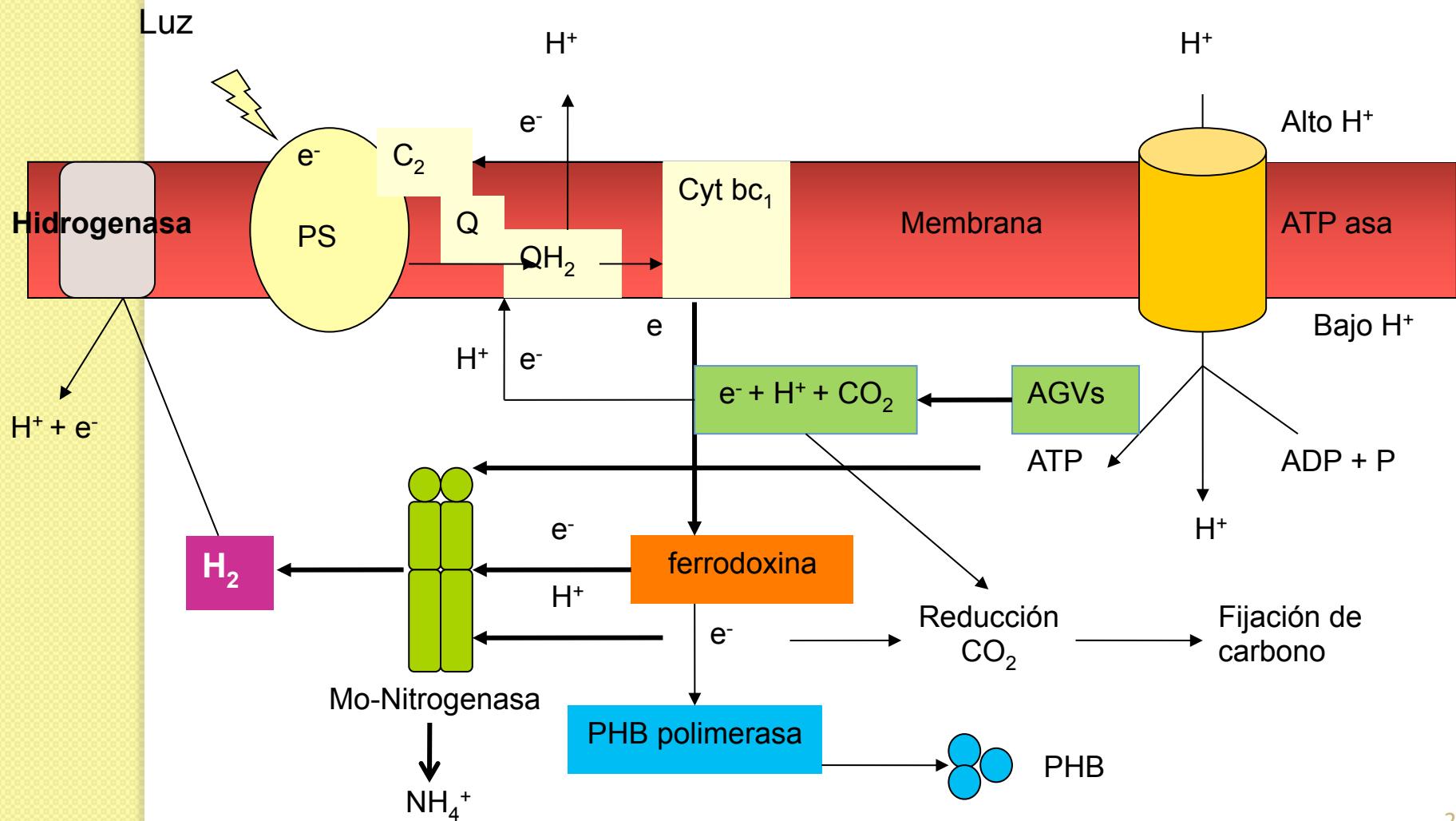


# Producción de hidrógeno por fermentación oscura



# Producción de hidrógeno por fermentación luminosa

*Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodospirillum rubrum* y *Rhodopseudomonas palustris*

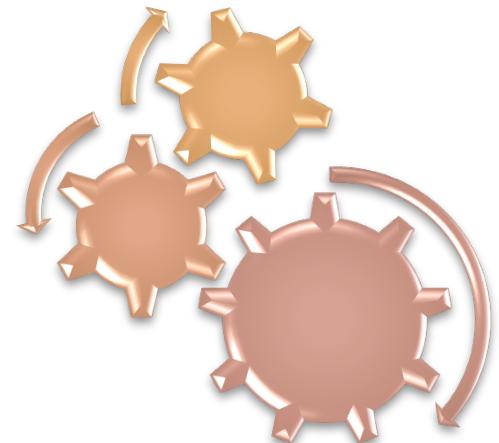


## Rendimientos de producción de hidrógeno en proceso secuencial fermentación oscura – foto fermentación

Sustrato	Inóculo. F. oscura	Inóculo. F. luminosa	F. oscura (mol H <sub>2</sub> /mol glucosa)	F. luminosa (mol H <sub>2</sub> /mol glucosa)	Modo de operación F.osc./ F. lum.	Ref.
Sacarosa (17.8 g/L)	Clostridium pasteurianum	R. palustris WP3-5	<b>1.9</b>	<b>3.22</b>	Lote/lote	[1]
Almidón de papa dulce (10 g/L)	C.butyricum y Enterobacter aerogenes HO-39	R. sphaeroides M-19	<b>2.4</b>	<b>4.6</b>	Lote/Lote	[2]
Melaza de remolacha (15 g /L)	Caldicellulosi-ruptor saccharolyticus	hup-mutant of R.capsulatus	<b>2.1</b>	<b>4.75</b>	Lote/Lote	[3]
Almidón de mandioca (10.4 g/L)	Mezcla de bac. Anaerobias (principalmente Clostridium)	Rhodobacter palustris	<b>2.53</b>	<b>3.54</b>	Lote/Lote	[4]
Trigo (10g/L)	Lodo anaerobio	Rhodobacter sphaeroides (NRRL-B1727)		<b>0.45 mol H<sub>2</sub>/mol acetato</b>	Continuo/ continuo	[5]
Papa	Lodos activados	R. capsulatus B10	<b>0.7</b>	<b>4.9</b>	Lote/Lote	[6]

1. Dasgupta *et al.*, 2010; 2. Yokoi *et al.*, 2001; 3. Ozgur *et al.*, 2010; 4. Cheng *et al.*, 2010; 5. Ozmihci *et al.*, 2010; 6. Laurinavichene *et al.*, 2010.

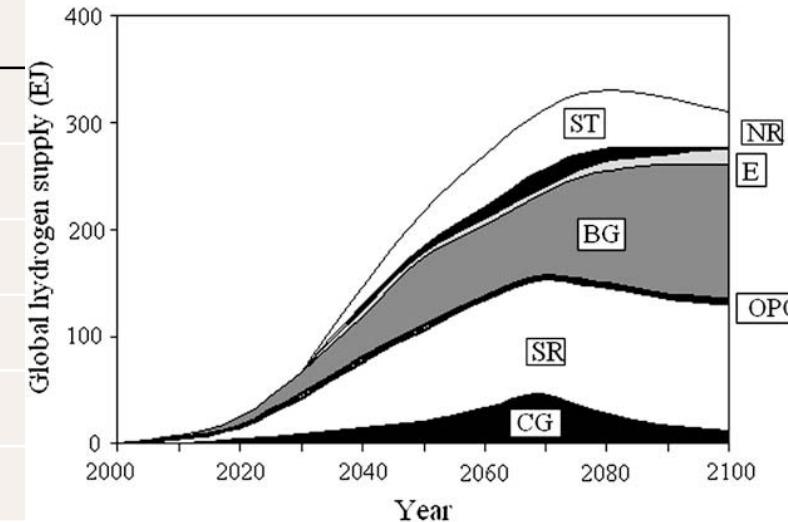
# Viabilidad económica, ambiental y tecnológica



# Viabilidad económica

## Costo estimado de la producción de hidrógeno por fuentes convencionales y energías alternativas

Método	US \$/kg Balat <i>et al.</i> , 2009
Reformado de metano	0.78
Gasificación de carbón	1.41
Gasificación de biomasa	1.24
Pirólisis de biomasa	1.26
Electrolysis (convencional)	2.88
Electrolysis (solar)	4.29
Electrolysis (viento)	3.5
Electrolysis (nuclear)	4.36
Producción fotobiológica	3.77



Reformado de metano \$1

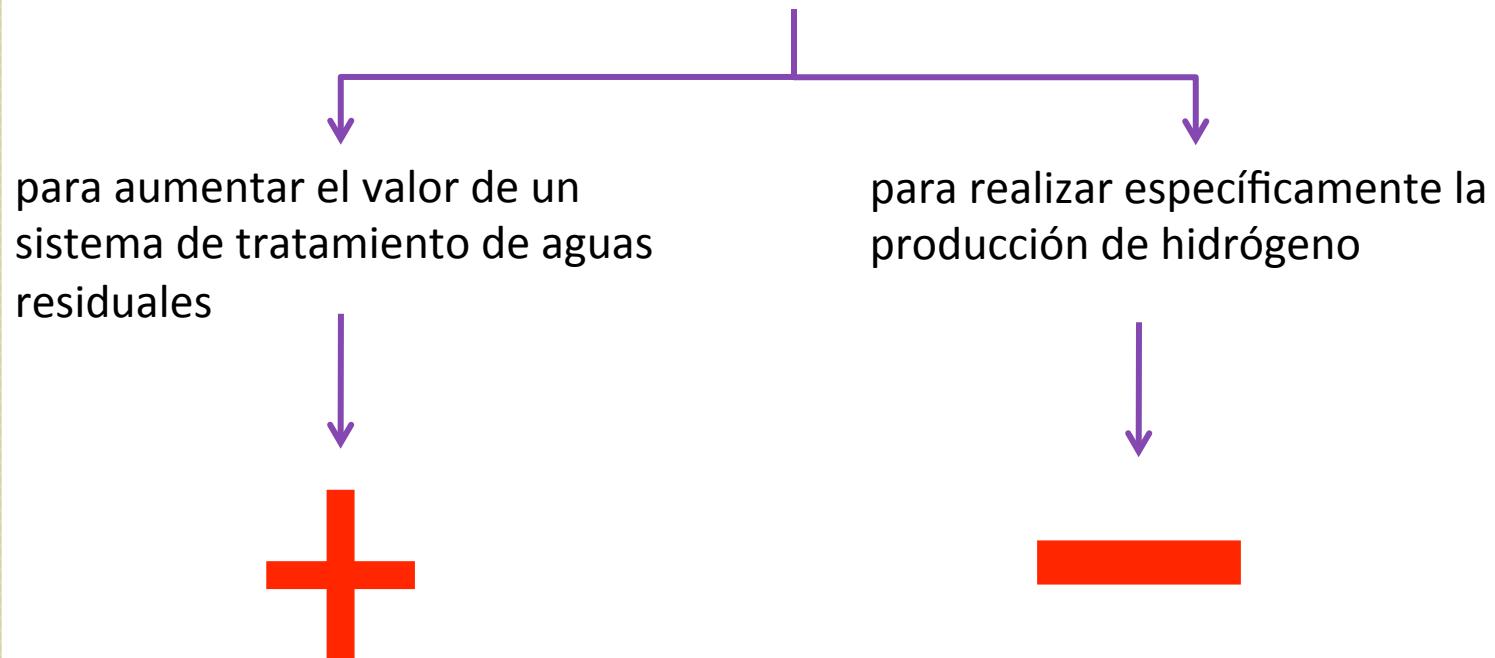
Fermentación \$ 2-4

Chang *et al.* 2012

# Viabilidad económica

**En cuanto al costo de producción de hidrógeno por fermentación oscura y fotofermentación hay muy poca información**

Análisis del valor para la comercialización de la producción fermentativa de hidrógeno a partir de biomasa



# Viabilidad ambiental y económica

## Comparison of biohydrogen production processes

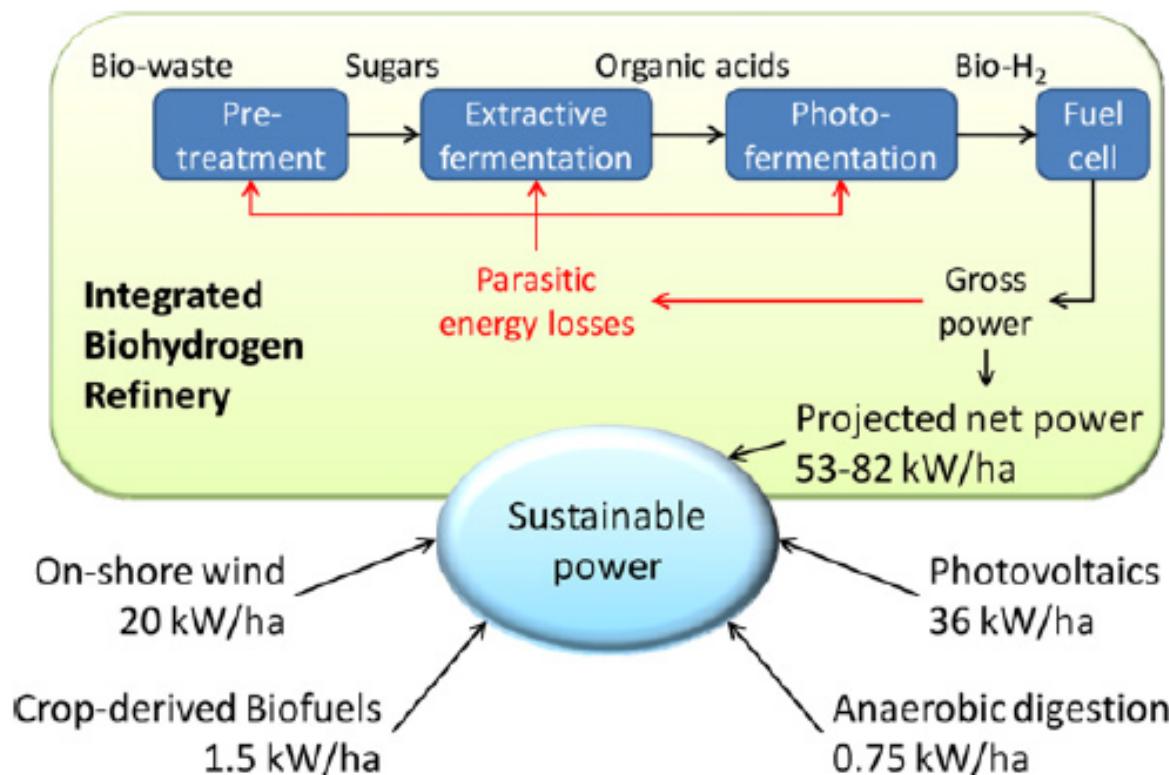
S. Manish, Rangan Banerjee. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 279 – 286

Results of net energy analysis (per kg of hydrogen production)

Process	Case 1: Without by-products				Case 2: With by-products		
	GHG (kg CO <sub>2</sub> )	Non-renewable energy use (MJ)	Energy efficiency (%)	Net energy ratio	GHG (kg CO <sub>2</sub> )	Non-renewable energy use (MJ)	Energy efficiency (%)
Steam methane reforming	12.8	188	64	0.64	12.8	188	64
Dark-fermentation	5.5	61.7	9.6	1.9	-87	-1060	89.1
Photo-fermentation	3.5	40.1	25.6	3.0	-21.9	-247.5	82.3
Two-stage process	3.4	39.3	27.2	3.1	-19.5	-218.2	81.6
Biocatalyzed electrolysis	5.3	64.8	25.7	1.8	-17.5	-180	76.8

# An integrated biohydrogen refinery: Synergy of photofermentation, extractive fermentation and hydrothermal hydrolysis of food wastes

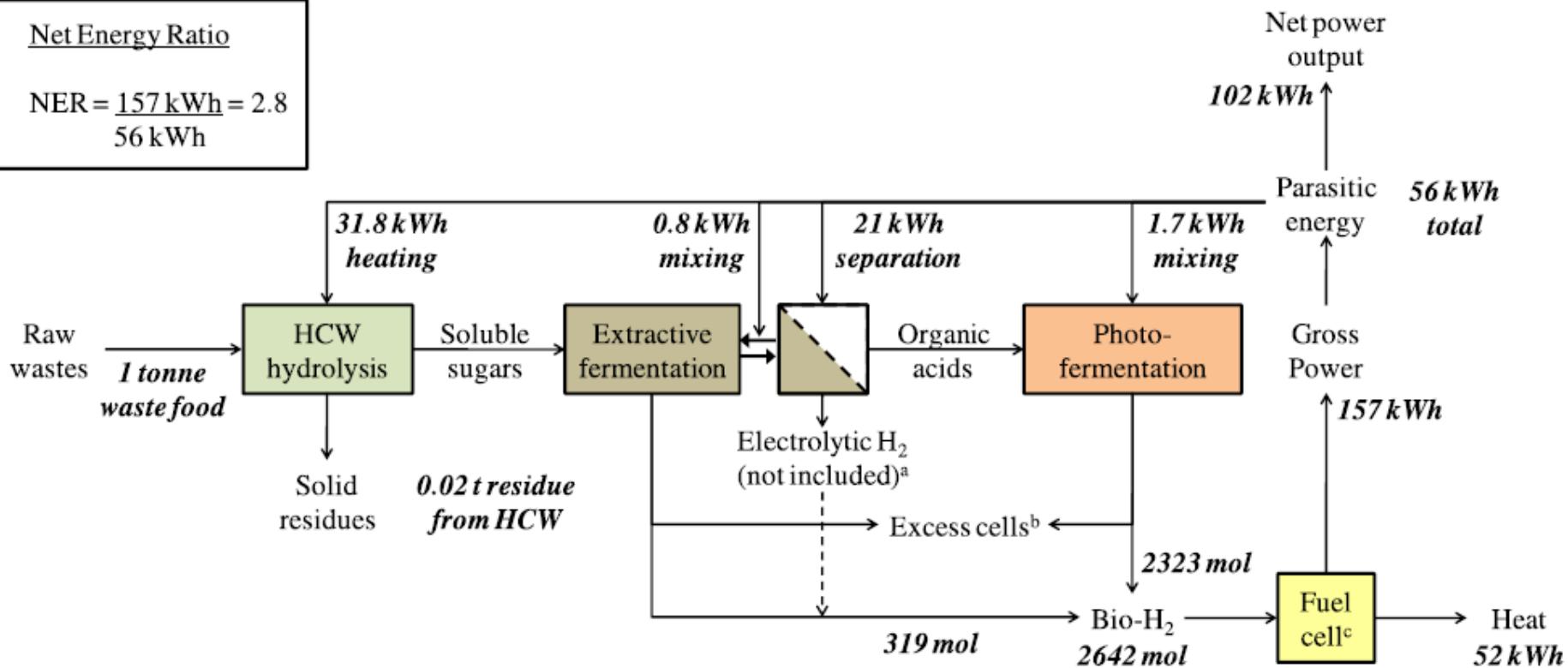
M. D. Redwood, R. L. Orozco, A.J. Majewski, L. E. Macaskie. Bioresource Technology 119 (2012) 384–392



# Net energy analysis of an integrated biohydrogen refinery (IBHR) using pre-treatment by HCW and extractive fermentation

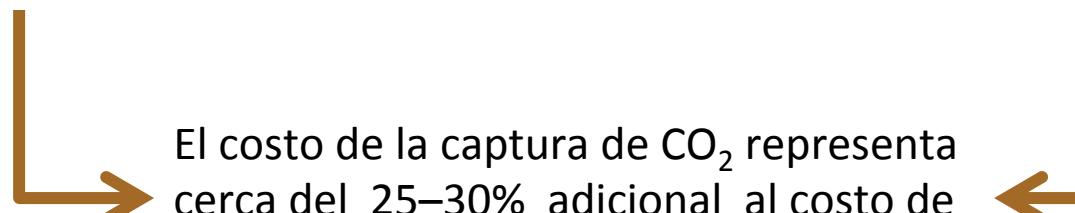
## Net Energy Ratio

$$\text{NER} = \frac{157 \text{ kWh}}{56 \text{ kWh}} = 2.8$$



# Viabilidad ambiental

- Métodos biológicos
- Los procesos puede operar a presión y temperatura ambiente, y son energéticamente menos intensivos y más amigables ambientalmente.
- Emisiones de CO<sub>2</sub>
- Métodos termoquímicos
- Los procesos operan a altas temperaturas y presiones, por lo que son energéticamente intensivos y menos amigables con el ambiente.
- Emisiones de CO<sub>2</sub>



# Pirolisis y gasificación

En Europa operan comercialmente algunas plantas de gasificación, por ejemplo, en Noruega, Finlandia, Alemania y Francia.

Thermoselect en Alemania tuvo que cerrar en 2004 luego de años de mal funcionamiento, problemas operativos y grandes emisiones de sustancias tóxicas.

Una planta gasificación en Wollongong, Australia, operada por la empresa Brightstar Environmental, cerró luego de cuatro años de mal funcionamiento y de liberar emisiones de sustancias tóxicas por encima de los límites permitidos.

Similares problemas tuvo la planta piloto de gasificación por plasma en la ciudad de Ottawa, Canadá. La empresa no había logrado mantener el nivel de emisiones de sustancias tóxicas por debajo de los límites reglamentarios.

Otro caso reciente es la planta de gasificación en la Isla de Wight, en el Reino Unido, que dejó de operar en julio de 2010 por superar en ocho veces los límites legales de emisiones de dioxinas.

## Viabilidad tecnológica

- La pirolisis y la gasificación cuentan con una tecnología bien conocida y desarrollada
- En cuanto a los métodos biológicos, por el momento y en el corto plazo la fermentación oscura es el único proceso factible de escalar.

# **Conclusiones**

**Los residuos biomásicos son la mejor opción como materia prima para la producción de hidrógeno.**

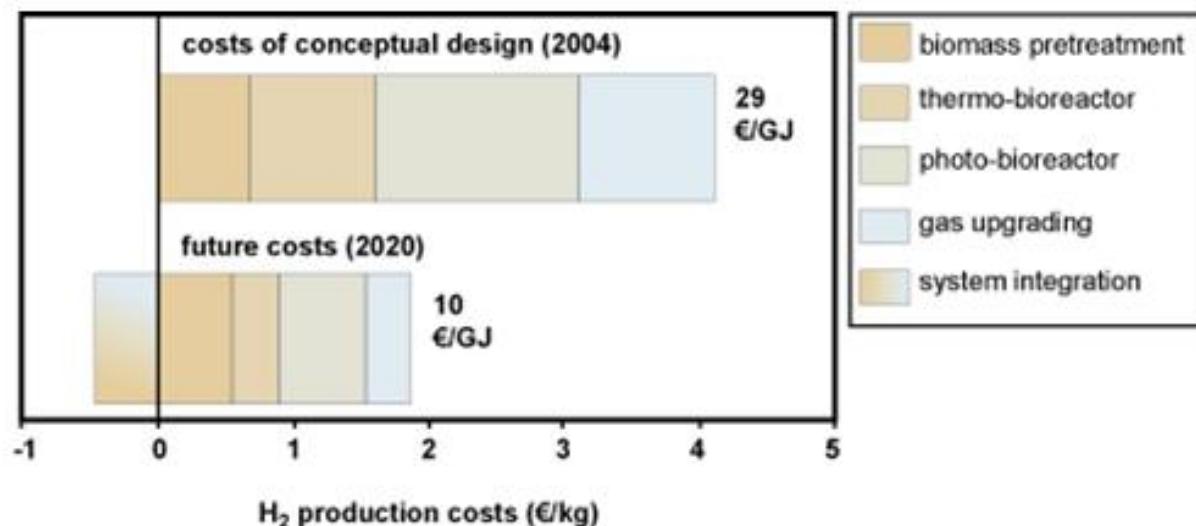
**La producción de H<sub>2</sub> en el corto plazo a partir de biomasa será por métodos termoquímicos. Sin embargo su producción por métodos biológicos bajo un esquema de biorrefinería tiene mayores ventajas ambientales, no obstante todavía se encuentran en fase de desarrollo.**

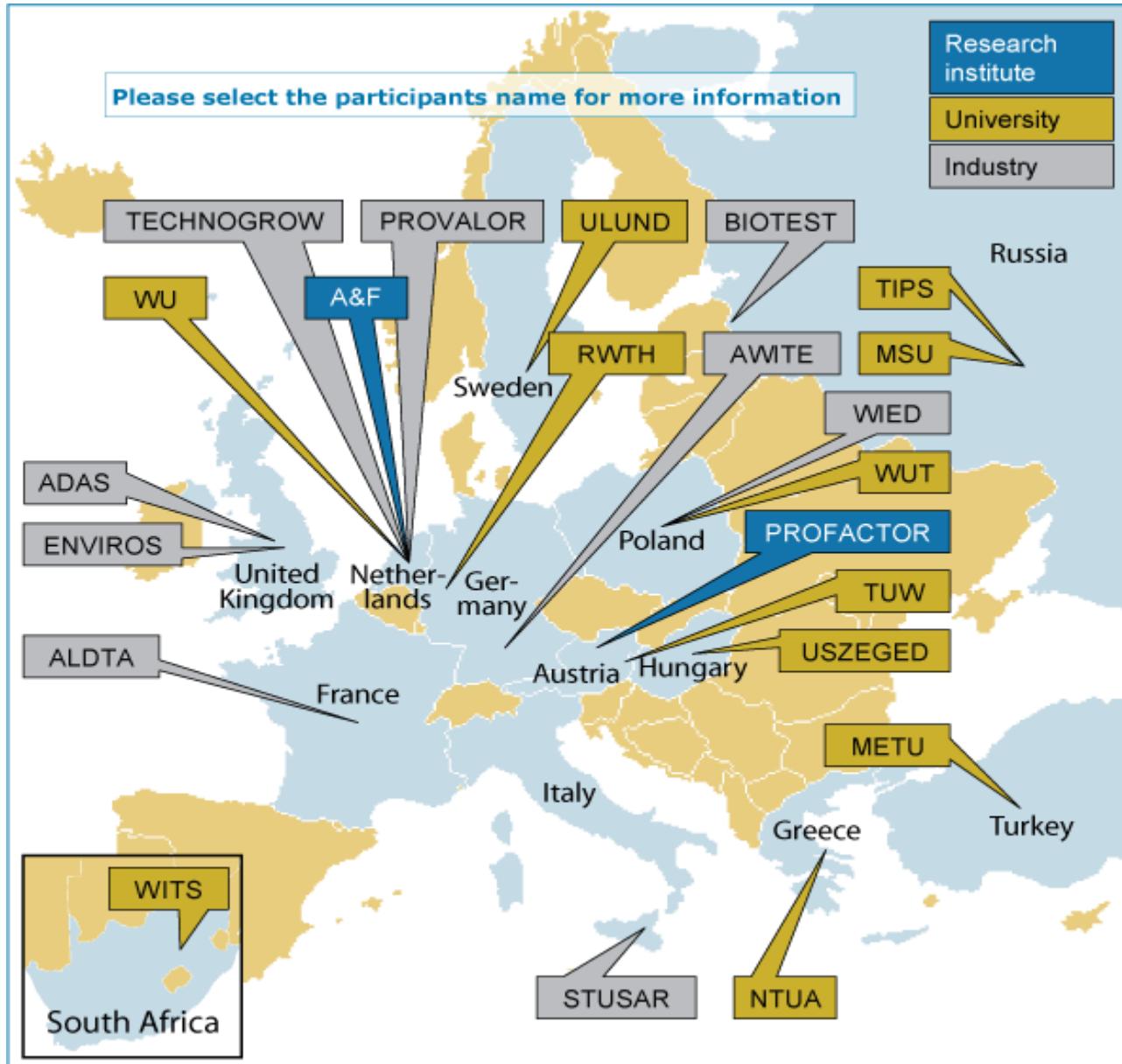
# HYVOLUTION

## Non-Thermal Production of Pure Hydrogen from Biomass

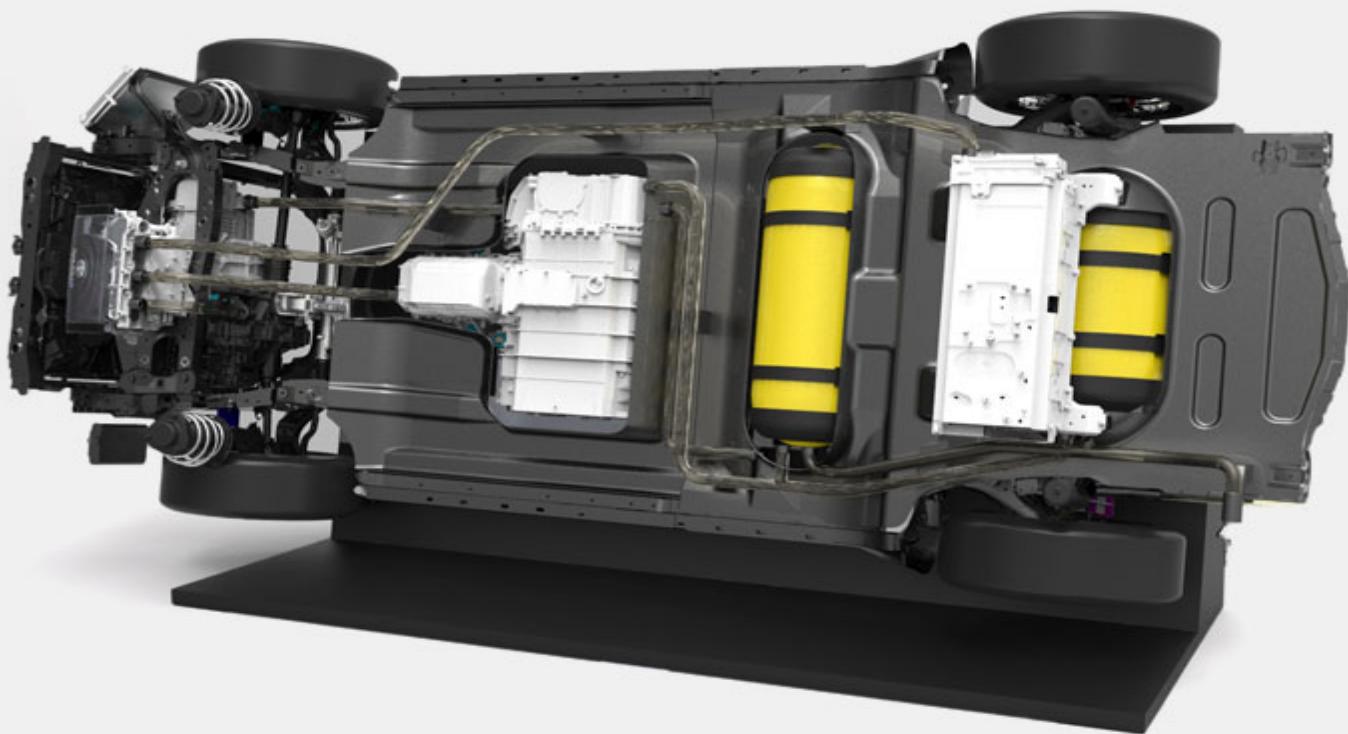
is a European Union 6th framework integrated project that aims to develop such a sequential two-stage bioprocess for the cost-effective production of pure hydrogen at small scale from locally obtained biomass feedstock.

*Assembled efforts in HYVOLUTION aimed at a reduction in production costs of hydrogen from biomass in 2020*





# TOYOTA



# HYUNDAI



# Por su atención gracias!

montiel@xanum.uam.mx  
zeltzin24.vm@gmail.com

