

ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOETANOL DE TUCUMÁN

Juan Manuel Baigorri, UNSTA, juanmbariv@gmail.com

Laura Melissa Juárez, UNSTA, melissa.juarez00@gmail.com

Mariana Belén Peralta, UNSTA, marianabperalta92@gmail.com

Enrique Alberto Feijóo, UNSTA, enrique.feijoo@unsta.edu.ar

Gimena del Huerto Zamora Rueda, UNSTA, gimena.zamora@unsta.edu.ar

Resumen— En la actualidad la matriz energética mundial sigue basándose en el uso de combustibles de origen fósiles, los cuales además de ser limitados, emiten gran cantidad de gases de efecto invernadero, entre otros contaminantes. En la búsqueda de alternativas energéticas capaces de revertir este escenario, aparece el hidrógeno como una opción a ser tenida en cuenta, ya que el mismo es considerado una fuente de energía limpia, que puede ser quemado como los combustibles carbonosos convencionales, o convertirse directamente en electricidad en las pilas de combustibles. Así mismo, es capaz de proporcionar más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible conocido. En Argentina, la producción de hidrógeno, principalmente se origina a partir de energía eólica, obteniéndolo con una pureza del 99,99 %. El presente trabajo tiene como objetivo un análisis bibliográfico de la obtención de hidrógeno para la producción de energía eléctrica a partir de bioetanol de caña de azúcar, principal cultivo de Tucumán. A partir del correspondiente estudio se determinó que utilizar el método de reformado de bioetanol, tiene una eficiencia mayor al resto, debido a que se comprobó que cada molécula de bioetanol contiene una energía específica de 8,15 KWh/kg contra 33,3 KWh/kg del hidrógeno. Con el presente trabajo se trata de posicionar al hidrógeno entre una de las posibles alternativas para la producción de energías renovables, fomentar su investigación y desarrollo dentro del país, y aportar una nueva opción para el bioetanol de los ingenios tucumanos.

Palabras clave— *hidrógeno, energía, bioetanol.*

1. Introducción

En la actualidad, la energía tiene un protagonismo fundamental en lo referido a satisfacer necesidades humanas, como ser: la alimentación, el cobijo, el transporte y el trabajo. De modo tal que, cumple un rol importante a nivel industrial y posibilita avances económicos y sociales en países en vías de desarrollo. Esto provocó una fuerte dependencia de los combustibles de origen fósil, en especial del petróleo y gas natural, los cuales generan cantidades masivas de CO₂. Los gases de efecto invernadero considerados en el Protocolo de Kioto son: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido de nitrógeno (N₂O), hidrofluorocarburos (HFC), perfluorocarburos (PFC) y

hexafluoruro de azufre (SF_6). provocan el efecto invernadero, el cual se ve reflejado en un incremento en la temperatura del planeta, que en este último periodo fue de $0,6^\circ\text{C}$, con graves consecuencias para la estabilidad y equilibrio del clima según Laborde [1]. Además, la Agencia Internacional de la Energía (AIE), la Comisión Europea y el Departamento de Energía de los Estados Unidos confirman que tanto la necesidad energética como la dependencia de combustibles fósiles continua creciendo, por ello, recomiendan que los gobiernos de cada país modifiquen sus políticas energéticas. La AIE asegura que los recursos energéticos mundiales son suficientes para cubrir la demanda de las próximas tres décadas, sin embargo esto no garantiza el abastecimiento generalizado, teniendo en cuenta que las reservas de combustibles fósiles es cada vez más reducido y selectivo en base a lo informado por Alvarado Flores [2]. En nuestro país, las reservas comprobadas de petróleo se estabilizaron en niveles cercanos a los 2.300 millones de barriles, por lo tanto se estima una reserva de unos 11,5 años; mientras que las reservas de gas natural se encuentra en niveles cercanos a los 350 mil millones de metros cúbicos, los que nos permite tener una reserva de unos 8 años. (Sanagua [3])

El uso intensivo de los combustibles fósiles no desaparecerá a corto-mediano plazo, es por eso que resulta fundamental encontrar alternativas para su reemplazo, es decir, diversificar la matriz energética, con el uso de las energías renovables.

En los últimos años, el mercado mundial de energías renovables viene creciendo de manera sólida, centrándose en la energía eólica, solar fotovoltaica y biocombustibles. Sin embargo, presentan inconvenientes en el rendimiento, continuidad, almacenamiento, etc. (Rodríguez Cuesta [4])

Este tipo de energías limpias son temporales y muy difícil de almacenar, la electricidad que se puede producir de ellas tampoco puede ser almacenada en cantidades apreciables, por ello es necesario encontrar un elemento o vector que permita su acumulación transitoria, como ser el hidrógeno, siendo un vector energético que se puede transportar, almacenar y convertir en otras formas de energías, característica que no posee la electricidad, por lo tanto, puede suministrar energía en los puntos de consumo según Alvarado Flores [2].

El hidrógeno es el elemento más simple, ligero y abundante del Universo, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón, sin embargo no aparece como un gas libre, sino combinado con otros elementos, principalmente con moléculas orgánicas y el agua en base a lo expuesto por González García- Conde [5]. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas incoloro, inodoro e insípido. A pesar de no ser tóxico, es muy inflamable, sobre todo en contacto con flúor y cloro. Su punto de ebullición es de $-252,88^\circ\text{C}$ y su temperatura de fusión se encuentra en $-259,13^\circ\text{C}$. Como muestra la Figura 1, el hidrógeno puede producirse a partir de fuentes renovables, como ser la biomasa, o no renovables como el gas natural y el carbón, además de utilizar la electricidad por medio de electrolizadores, también provenientes de recursos renovables o no. En la actualidad, se obtiene principalmente de los procesos de reformado de combustibles fósiles y es utilizado en su mayoría, para la producción de amoníaco y procesos de refinería, asociándose a su uso un total de emisiones anuales de aproximadamente 500 megatoneladas de CO_2 . Por este motivo, es que se comenzó a considerar los procesos de producción basados en fuentes renovables, como ser la biomasa.

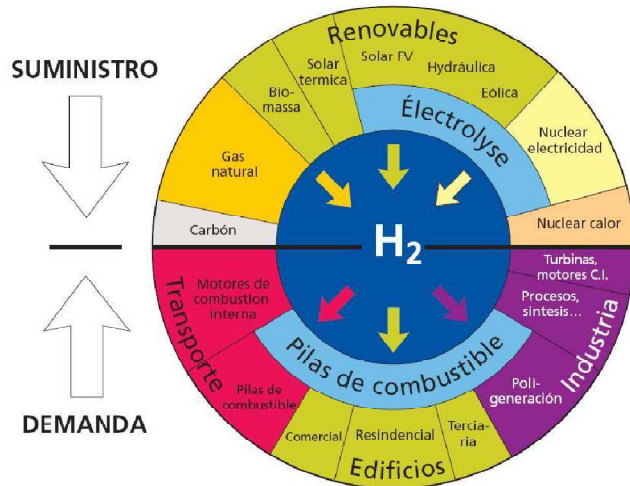


Figura 1: Fuentes de energía, vías de conversión y aplicaciones González García-Conde [5].

Así mismo, esta figura muestra un ejemplo de un sistema de suministro-consumo basado en la economía del hidrógeno expuesto por González García-Conde [5], donde se puede observar el uso destacado de las pilas de combustibles en el transporte, construcción e industria, las mismas son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica sin necesidad de transformaciones intermedias. (Rodríguez Reyes [6])

A nivel mundial países como: Estados Unidos, Japón, la Unión Europea, Canadá, China, Corea y Australia, entre otros, han lanzado o reforzado acciones a favor del hidrógeno por medio de desarrollos industriales, inversiones y políticas de estado. La mayor parte de los fabricantes de automóviles están llevando a cabo programas para desarrollar vehículos impulsados por células de combustibles a base del hidrógeno, como el Toyota Mirai, introducido al mercado en el año 2015. Además, se está trabajando en la elaboración de normas (ISO/TC 197) orientadas a establecer códigos y estándares de seguridad para este elemento. (Alvarado Flores [2])

En la Argentina, a mediados de los años 80 se comenzó a visualizar al hidrógeno como fuente de energía. Fue el Dr. J.C Bolcich, por entonces Jefe del Grupo de Metalurgia del Centro Atómico Bariloche el primero en instalar este concepto, de este modo en sucesivos años dirigió trabajos finales de estudiantes del Instituto Balseiro basados en hidrocarburos metálicos para almacenamiento de hidrógeno, también es el fundador de la Asociación Argentina del Hidrógeno y el organizador de la Conferencia Mundial sobre hidrógeno realizada en 1998 en Buenos Aires. Destacando que él fue quien impulsó en Latinoamérica la ley de hidrógeno. (Laborde [1]).

Cabe destacar, que es la empresa Hychico[7] se encarga de producir la mayor cantidad de hidrógeno en nuestro país. Fundada en diciembre del 2008 en la Ciudad de Comodoro Rivadavia, Provincia de Chubut, este cuenta con dos electrolizadores de capacidad total de 120 Nm³/h de hidrógeno, obteniendo una pureza del 99,998 %, el cual es mezclado con gas natural para alimentar un moto-generator de 1,4 MW, que posee un motor de combustión interna adaptado especialmente para operar con gas mezclado con hidrógeno.

En estos últimos años, el gobierno nacional se está enfocando en aumentar la oferta de las energías renovables por medio de diversas inversiones, como es el caso del PLAN RENOVAR. Se espera que en el año 2025 el 20% de la generación eléctrica sea a partir

de fuentes renovables en base a los informado por Sanagua [3], es aquí donde podemos destacar al bioetanol de caña de azúcar como una opción para la producción de hidrógeno para generar energía eléctrica, ya que es una fuente de energía renovable. La caña de azúcar es el principal cultivo de nuestra provincia, el bioetanol obtenido a partir de este permite disminuir la dependencia de petróleo y diversifica la matriz energética de la región.

Es así que; el Centro Azucarero Argentino [8] demuestra que actualmente Argentina es uno de los productores medianos de la industria sucroalcoholera, concentrando su actividad principalmente en dos regiones del Noroeste del país, por un lado en la provincia de Tucumán y por otro en las provincias de Salta y Jujuy. Esta actividad se lleva a cabo en 20 ingenios, de los cuales 15 se encuentran en nuestra provincia (Tucumán), logrando una producción equivalente de 2,2 a 2,5 millones de toneladas de azúcar, 690 millones de litros de etanol de caña destinados al Plan Nacional de Biocombustibles y 100 MW/h por cogeneración eléctrica de biomasa. Cabe destacar, que el precio del litro del bioetanol de caña, fijado el pasado 14 de mayo por la Sub Secretaria de Recursos Hidrocarbúricos, es de \$17,737, lo que representa un incremento de 5,12% en relación al valor que regía el año pasado. Esta actividad genera aproximadamente unos 54.000 puestos de trabajos directos y 140.000 indirectos, aportando el 10 % del Producto Bruto Provincial. Por tal motivo, es que la producción de bioetanol es un factor fundamental para la industria sucroalcoholera del NOA.

Teniendo en cuenta lo anteriormente citado, el objetivo del presente trabajo fue realizar de un análisis bibliográfico de la obtención de hidrógeno, particularmente el obtenido a partir de bioetanol de caña de azúcar para la producción de energía eléctrica.

2. Materiales y Métodos

2.1 Revisión bibliográfica sobre los procesos de obtención de hidrógeno:

Se realizó una búsqueda de los antecedentes sobre la obtención de H₂, destacando la producción de H₂ a partir de bioetanol de caña de azúcar.

2.2 Materia prima - Producción de bioetanol en Tucumán

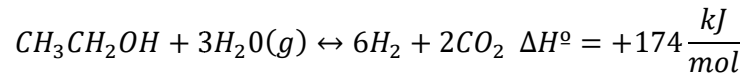
En la Tabla 1 se presenta los valores de producción de bioetanol en Tucumán desde el 2012 al 2016, informado por el Ministerio de Energía y Minería de la Nación [9], en la misma se puede observar que la producción de bioetanol en Tucumán fue incrementando a lo largo de los años y que en el 2016 se obtuvo una cantidad de bioetanol de 20.488m³ que pueden ser aprovechados para producir H₂.

Tabla 1: Producción de bioetanol de caña de azúcar de Tucumán

Año	Bioetanol [m³]
2012	9.252
2013	13.036
2014	14.117
2015	16.037
2016	20.488

Fuente: Elaboración propia Ministerio de Energía y Minería de la Nación Argentina [9]

2.3 Obtención de H₂ a partir de etanol por reformado de etanol mediante la siguiente reacción:



Fuente: Reyes Rodríguez [10]

2.4 Cálculo de la energía específica del H₂ y del bioetanol: se realizará en base al valor del poder calorífico superior en kJ/kg y afectado por la conversión que 1kJ equivale a 0,00027778 KWh. También se realizará la comparación con otros combustibles y con bioetanol de otros países. Y el valor teórico de la energía de específica H₂ obtenido a partir de bioetanol.

3. Resultados y Discusión

3.1 Revisión bibliográfica sobre los procesos de obtención de hidrógeno:

En la Figura 2 se presentan las diferentes fuentes para la obtención de H₂, como ser a partir de la energía nuclear, las fuentes de energías renovables, que es nuestro caso de investigación y a partir de fuentes de energías no renovables, que se trata de sustituir según lo informado por Linares Hurtado [11]

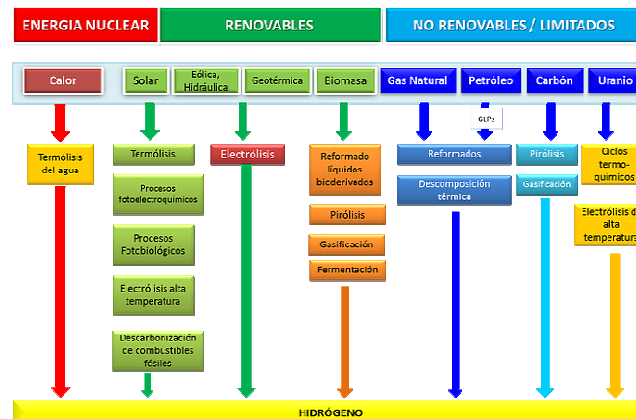


Figura 2: Obtención de H₂ a partir de diferentes fuentes. Linares Hurtado [11]

Además, para la obtención de H₂ el 96% se obtiene a partir de combustibles fósiles, siendo el reformado con vapor de agua de gas natural el más usado (49%), junto con el reformado con vapor de agua o la oxidación parcial de las fracciones del petróleo (29%) y la gasificación del carbón (18%) y sólo el 4% es producido mediante la electrólisis del agua.

A continuación se enumera los procesos de obtención de H₂:

- El proceso de **electrólisis** consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Cuando ocurre en condiciones ambiente (25°C y 1 atm) se producen 1,02 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido. Sin embargo, si la reacción transcurre con vapor de agua a 1.000°C se producen 1,36 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido.
- La **oxidación parcial** consiste en una reacción catalítica exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de O₂ inferior a la requerida para producir la

combustión completa, obteniendo así H_2 y CO. El CO es convertido en CO_2 mediante la reacción de desplazamiento agua-gas. Se utiliza como medio para producir hidrógeno embarcado en aplicaciones de transporte, al poder utilizar así la experiencia de vehículos alimentados con gas natural.

- El proceso de **reformado con vapor de agua** el combustible reacciona con el agua y forma idealmente CO_2 y H_2 . Se trata de una reacción endotérmica, que se produce a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones entre 3 a 25 bar. Se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos, etc) alcoholes y a gasolinas.
- El **reformado autotérmico** se trata de un método que combina el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial. Utilizando el calor liberado de la oxidación parcial para mantener la reacción del reformado de vapor.
- La **pirólisis** consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor en ausencia de oxígeno. También resulta interesante la aplicación de la pirólisis a los residuos sólidos urbanos logrando obtenerse líquidos hidrocarbonados que posteriormente pueden ser reformados para obtener hidrógeno.
- El proceso de **gasificación** consiste en una combustión con defecto de oxígeno en donde se obtiene CO, CO_2 , H_2 y CH_4 , en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón.
- En cuanto a la obtención **de H_2 a partir de energía renovable**, utilizando como materia prima la biomasa, que es de nuestro gran interés pueden ser de tipo termoquímico (pirólisis y gasificación) o de tipo biológico (fermentación alcohólica, digestión anaeróbica). En la Figura 3 se esquematizan los principales caminos para producir hidrógeno a partir de la biomasa.

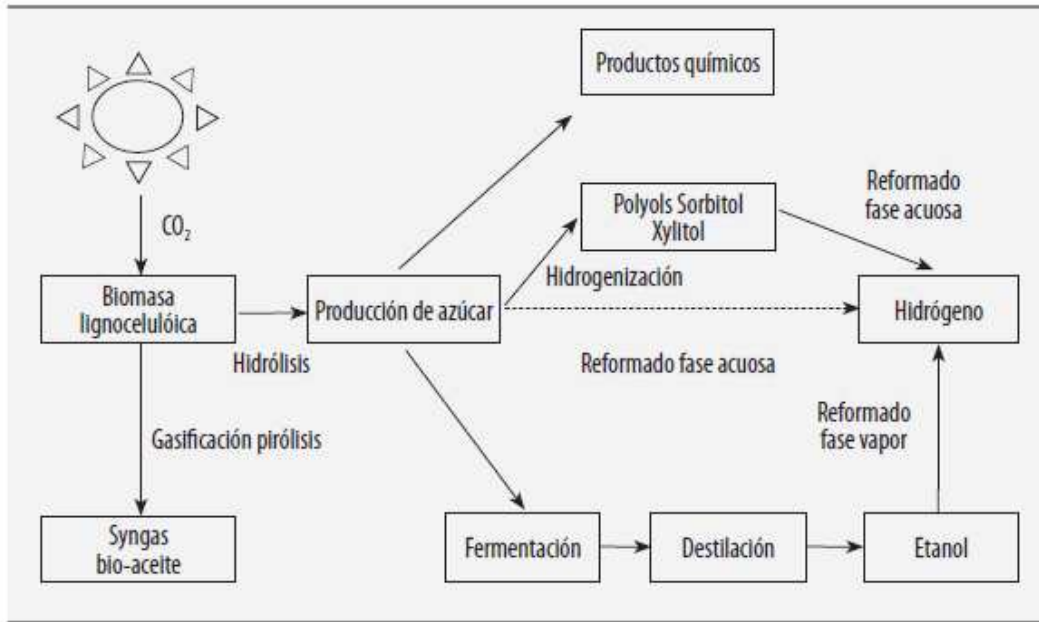
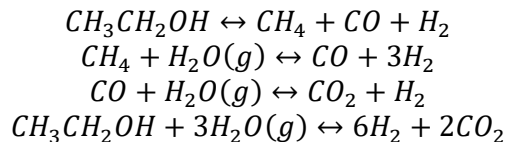


Figura 3: Procesos de obtención de H₂ a partir de biomasa según Linares Hurtado [11]

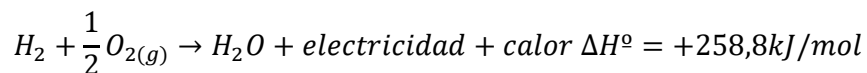
3.2 Obtención de H₂ a partir de etanol por reformado de etanol: el etanol se pone en contacto con el vapor de agua que se convierte principalmente en hidrógeno, metano y óxidos de carbono, de acuerdo a las reacciones estequiometría de descomposición del etanol, reformado con vapor de agua de metano y reacción de desplazamiento agua-gas. La última reacción representa el proceso general de reformado con vapor de agua:



Como se puede observar en la estequiometría reaccionan 1 mol de etanol para formar 6 moles de H₂, formados en la última reacción, con un calor de reacción de $\Delta H^\circ = 174 \text{ kJ/mol}$. Al ser una reacción endotérmica que consume, el mecanismo es más barato y eficiente para producir hidrogeno a partir de etanol, ya que ambos reactantes (agua y etanol) incluyen átomos de hidrógeno que contribuyen al rendimiento total. La eficiencia térmica obtenida es del 85% según Reyes Rodríguez [10]

El reformado de vapor de agua, es un proceso catalítico altamente endotérmico, por lo que se requiere un aporte de calor de una fuente externa para evaporar los reactivo y propiciar la reacción. Sin embargo, desde el punto de vista energético, se ve favorecido respecto al reformado de los otros hidrocarburos que se utilizan actualmente para producir H₂: la energía requerida para la extracción de un mol de H₂ a partir del etanol es siempre menor que utilizando otros hidrocarburos, como por ejemplo el metano (32,33 kJ frente a 72,82 kJ por mol de H₂ producido a 600 K) Reyes Rodríguez [10].

Luego el hidrógeno para producir la energía eléctrica se utiliza en una pila de combustible, obteniendo de manera teórica una energía de 258,8 kJ/mol



3.3 Cálculo de la energía específica del H₂ y del bioetanol: en la Tabla 2 se muestra los valores de la energía específico del H₂ y su comparación con otros combustibles, en la misma podemos observar que la cantidad de energía de H₂ es mayor comparada con los otros combustibles con un valor de 33,33 [KWh/kg], según Reyes Rodríguez [10], comparada otros combustibles como ser el gas natural que se informo un valor de 15,54 [Kw-h/kg] en base a Reyes Rodríguez [10] y en comparación con el etanol de caña de azúcar que es de 8,15[KWh/kg] para Tucumán presentado por Albornoz Iramain [12]; 7,84 [KWh/kg] para el etanol de Brasil informado por Horta Noguera [13] y 8,07 [KWh/kg] para el etanol de Colombia en base a Cáceres Olivero [14].

Tabla 2: Valor de energía específica de H₂ en comparación con otros combustibles

Combustible	PCI [kJ/kg]	Energía específica [KWh/kg]
H ₂	119.999	33,33
Gas natural	55.949	15,54
GLP	45.625	12,70
Gasolina	43.054	12,00
Carbón	28.424	8,70
Madera	13.129	4,80
Etanol de Tucumán	29.340	8,15
Etanol de Brasil	28.225	7,84
Etanol de Colombia	29.054	8,07

Fuente: Elaboración propia con datos de Reyes Rodríguez [10], Albornoz Iramain [12], Horta Noguera [13] y Cáceres Olivera [14]

Como vimos en la reacción anterior a partir de 1 mol de bioetanol se obtienen 6 moles de H₂ por lo que la energía específica para H₂ a partir de este biocombustible sería de 199,98 KWh/kg.

4. Conclusiones y recomendaciones

- De esta investigación se puede concluir que el H₂ está tomando un gran impulso como fuente de energía renovable para la producción de energía eléctrica limpia, obteniendo un valor de energía específica a partir del reformado con vapor de etanol de 199,98 kW/Kg, un valor bastante considerable en comparación con otros biocombustibles.
- Así mismo, la utilización del bioetanol de caña de azúcar como materia prima regional, tiene grandes ventajas: es fácil de almacenar, manipular y transportar, además tiene baja toxicidad y volatilidad.
- Por ser un biocombustible obtenido a partir de biomasa, genera menores niveles de CO₂ debido a que las emisiones liberadas a la atmósfera son luego recapturadas en el proceso de fotosíntesis para producir nueva biomasa.
- Cabe destacar, que los ingenios de la región NOA son los que aportan la mayor cantidad de etanol de caña de azúcar del país, y Tucumán en particular produjo

20.488 m³ de este biocombustible en el 2016, lo cual indica que se dispone de la cantidad necesaria para poder satisfacer la obtención H₂ a partir de bioetanol de caña de azúcar.

- A futuro, se planea continuar con esta línea investigación, referida a la obtención H₂ con reformado de vapor a partir de bioetanol de caña de azúcar a escala laboratorio y luego a nivel industrial.

5. Referencias

- [1] Laborde, M. A.; E. A. Lombardo ; F. B. Noronha; J. S. Boaventura; J. L. García Fierro y M. P. González. (2010). Potencialidades del hidrogeno como vector de energía en Iberoamérica. Ediciones CYTED (Red de Hidrógeno). España.
- [2] Alvarado Flores, J. J. (2015). La necesidad de incorporar el hidrógeno como potencial fuente alterna de energía en la legislación mexicana. Revista catalana de Ambiental v.6, n. 1.
- [3] Sanagua, J. G. (2017). Los hidrocarburos y el futuro de la matriz energética de Argentina. XX Congreso Geológico de Argentina. Pre- Documento Matriz energética p.8-16.
- [4] Rodríguez Cuesta, J. M. (2016).Electrolisis a alta temperatura. Tesis de grado en Ingenieria de la Tecnologías del Dep. de Ingeniería Energética Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla.
- [5] Gonzalez Garcia- Conde, A. (2004). H2 Como combustible. Jornadas de Energía Escuela Politécnica Superior – Cátedra de Procesos Industriales Sostenibles Universidad de Girona.
- [6] Martínez Reyes, R. (2016). Pilas de combustible tipo PEM. Aplicación al suministro de energía eléctrica a una vivienda. Tesis de grado del Dep. de Ingeniería Energética-Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.
- [7] Hychico. Disponible en : www.hychico.com.ar . Visitada el día 14 de mayo de 2018
- [8] Centro Azucarero Argentino. Disponible en www.centroazucarero.com.ar página web visitada el día 14 de mayo de 2018.
- [9] Ministerio de Energía y Minería de la República Argentina- Estadísticas de biocombustibles (2016). Disponible en <https://www.minem.gob.ar/>
- [10] Reyes Rodríguez, M. (2016).Producción de hidrogeno a partir de reformado de bioetanol en reactor catalítico de membrana. Maestría en Ingeniería Ambiental del Instituto de Técnicas Energéticas. Barcelona.
- [11] Linares Hurtado, J. I. y B. Y. Moratilla Soria. (2007). El hidrógeno y la energía : Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Edita: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, Universidad Pontificia Comillas.
- [12] Albornoz Iramain, M.; F. García Contreras; I. Terán Bulacio y G. Zamora Rueda.(2016). Análisis de la tecnología flex-fuel en el noroeste argentino: revisión bibliográfica y caracterización energética del bioetanol. Libro de Actas del III Congreso Argentino de Ingeniería.p.2036-2042.

- [13] Horta Nogueira, L.A.; Abel Seabra, J.E.; Best, G.; Verde Leal, M.R. y Khaled Poppe, M. (2008). Bioetanol de caña de azúcar- energía para el desarrollo sostenible. 1ª Edición. Rio de Janeiro.
- [14] Cáceres Oliveros, K.K. y Galezo Quinteros, J. (2007). Caracterización y análisis de mezclas de gasolina con el 20% de etanol (E20). Tesis de grado de la Universidad de Santander. Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química Bucaramanga, Colombia.