

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE  
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE  
DIFERENTES FUENTES, PARA SU POSTERIOR  
UTILIZACIÓN COMO COMBUSTIBLE**

TESIS

PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

MIRIAM JUDITH MENCOS CONTRERAS  
AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICO

GUATEMALA, OCTUBRE DE 1999

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR



Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES, PARA SU POSTERIOR  
UTILIZACIÓN COMO COMBUSTIBLE**

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de  
Ingeniería Química

Guatemala, 20 de noviembre de 1997

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

|            |   |
|------------|---|
| DECANO     | Ing. Herbert René Miranda Barrios               |
| VOCAL 1o.  | Ing. José Francisco Gómez Rivera                |
| VOCAL 2o.  | Ing. Carlos Humberto Pérez Rodríguez            |
| VOCAL 3o.  | Ing. Jorge Benjamín Gutiérrez Quintana          |
| VOCAL 4o.  | Ing. Oscar Stuardo Chinchilla Guzmán            |
| VOCAL 5o.  | Br. Mauricio Alberto Grajeda Mariscal           |
| SECRETARIA | Ing. Gilda Marina Castellanos Baiza de Illescas |

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN  
GENERAL PRIVADO

|            |   |
|------------|---|
| DECANO     | Ing. Herbert René Miranda Barrios               |
| EXAMINADOR | Ing. Otto Raúl de León de Paz                   |
| EXAMINADOR | Ing. Julio Alberto Rivera Palacios              |
| EXAMINADOR | Ing. Orlando Posadas Valdez                     |
| SECRETARIA | Ing. Gilda Marina Castellanos Baiza de Illescas |

Guatemala, 2 agosto de 1999

Ing. Otto de León  
Director de Escuela  
Escuela de Ingeniería Química  
Presente.

Estimado Ing. De León:

De la manera más atenta y por este medio, le adjunto el informe final del trabajo de tesis titulado:

**ANALISIS COMPARATIVO DE LOS METODOS DE PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES PARA SU POSTERIOR UTILIZACION COMO COMBUSTIBLE.**

Este trabajo fue desarrollado por la estudiante universitaria de la carrera de Ingeniería Química: **MIRIAM JUDITH MENCOS CONTRERAS**, quien fue debidamente asesorada y supervisada por mi persona.

Habiéndose cumplido con los objetivos del trabajo, extiendo la **APROBACIÓN** del mismo, para que se hagan los trámites correspondientes, con la autorización que me confiere ser el **ASESOR** asignado para este trabajo. Sin otro particular, atentamente,

**ID Y ENSEÑAD A TODOS**



Ing. Máximo Letona  
Asesor de Tesis

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS  
DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

Guatemala, 20 de agosto de 1,999.

Ingeniero  
Otto Raúl de León de Paz  
Director Escuela Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Presente.

Estimado Ingeniero de León.

Por medio de la presente me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que he revisado el Informe Final de Tesis, titulado: **ANALISIS COMPARATIVO DE LOS METODOS DE PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES PARA SU POSTERIOR UTILIZACION COMO COMBUSTIBLE**, de la estudiante **Miriam Judith Mencos Contreras**, dejo constancia de aprobación para la autorización del respectivo trabajo.

Agradeciendo la atención que se sirva dar a la presente, le saluda.

Atentamente,

ID Y ENSEÑAD A TODOS

Dr. Adolfo Grajales Antonio  
REVISOR

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS  
DE GUATEMALA**



**FACULTAD DE INGENIERIA**

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Otto Raúl de León de Paz, después de conocer el dictamen del Asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de Tesis de la estudiante Miriam Judith Mencos Contreras, titulado: **ANALISIS COMPARATIVO DE LOS METODOS DE PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES, PARA SU POSTERIOR UTILIZACION COMO COMBUSTIBLE**, procede a la autorización del mismo.

Ing. Otto Raúl de León de Paz  
DIRECTOR ESCUELA INGENIERIA QUIMICA

Guatemala, octubre de 1,999.

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS  
DE GUATEMALA**

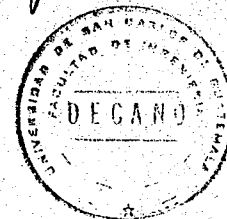


**FACULTAD DE INGENIERIA**

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, Ing. Otto Raúl de León de Paz, al trabajo de Tesis titulado: ANALISIS COMPARATIVO DE LOS METODOS DE PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE DIFERENTES FUENTES, PARA SU POSTERIOR UTILIZACION COMO COMBUSTIBLE, de la estudiante Miriam Judith Mencos Contreras, procede a la autorización para la impresión de la misma.

**IMPRIMASE:**

Ing. Francisco Gómez Rivera  
DECANO EN FUNCIONES



Guatemala, octubre de 1,999.

# **AGRADECIMIENTO**

## **A DIOS**

" A tí, Oh Dios de mis padres, te doy gracias y te alabo, porque me has dado sabiduría y fuerza..."

Dn.2:23.

## **A MIS PADRES**

Gracias papá por los mandamientos que me dió y su valioso ejemplo.  
Gracias mamá por todas sus enseñanzas, su amor y su paciencia.  
A ambos quiero agradecerles por haberme inspirado a llegar hasta aquí,  
porque su esfuerzo me motiva para seguir adelante.

## **A MIS HERMANOS**

Gracias por el tiempo que hemos estado unidos, comparto con ustedes esta gran satisfacción.

## **A TODA MI FAMILIA**

Gracias por su apoyo incondicional.

## **A MIS AMIGOS**

Gracias por los momentos tan hermosos que compartimos y que nos hicieron más que amigos, hermanos.

## **A MIS JEFES Y COMPAÑEROS DE TRABAJO**

Gracias porque con ustedes, aprendo y comparto la satisfacción de ser profesional, y son parte de mi familia.

## **AL ING. MÁXIMO LETONA Y AL ING. ADOLFO GRAMAJO**

Por su apreciada colaboración en la asesoría y revisión de esta tesis.

## **A LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA Y MIS CATEDRÁTICOS**

Porque su dedicación y esfuerzo dejaron huella en mi educación profesional.



## **DEDICATORIA**

**A los dos hombres, por quienes, esta tesis será solo el inicio...**

**Axel y Axelito...**

# ÍNDICE GENERAL

|  | Pág. |
|--|------|
| ÍNDICE DE ILUSTRACIONES  | iii  |
| LISTA DE SÍMBOLOS  | v    |
| GLOSARIO   | vi   |
| RESUMEN  | ix   |
| INTRODUCCIÓN   | x    |
| JUSTIFICACIONES  | xiii |
| Un enfoque ecológico   | xiv  |
| OBJETIVOS  | xix  |
| 1. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA                                 | 1    |
| 1.1 Electrólisis del agua  | 1    |
| 1.1.1 Electrólisis mediante energía solar                                  | 6    |
| 1.2 Disociación térmica del agua   | 11   |
| 2. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE VAPOR DE AGUA E HIDROCARBUROS        | 13   |
| 2.1 Proceso de Bosh  | 16   |
| 2.2 Obtención de hidrógeno a partir de biogás                              | 18   |
| 3. OXIDACIÓN PARCIAL DE HIDROCARBUROS                                      | 22   |
| 4. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE HIDROCARBUROS | 25   |
| 5. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL GAS DE COQUE                        | 26   |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 6.  | OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE VAPOR DE AGUA Y HIERRO      | 28 |
| 7.  | OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE VAPOR DE AGUA Y METANOL        | 35 |
| 8.  | OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA DISOCIACIÓN DEL AMONÍACO | 38 |
| 9.  | ANÁLISIS COMPARATIVO DE MÉTODOS                                | 40 |
| 10. | PURIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO                                     | 42 |
|     | 10.1Desoxidación catalítica                                    | 42 |
|     | 10.2Deshidratación del hidrógeno                               | 43 |
|     | 10.3Licuación de impurezas                                     | 43 |
|     | 10.4Procedimiento Girbotol                                     | 44 |
| 11. | ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS                                      | 47 |
|     | 11.1Método Órsat   | 47 |
|     | 11.2Métodos de concentración                                   | 48 |
|     | 11.3Conductividad térmica                                      | 48 |
| 12. | ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN HIDRURO METÁLICO                | 50 |
|     | CONCLUSIONES   | 52 |
|     | RECOMENDACIONES  | 53 |
|     | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS                                     | 54 |
|     | BIBLIOGRAFÍA   | 56 |
|     | APÉNDICE   | 57 |

# ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

## FIGURAS

| No. | TÍTULO  | Pág.  |
|-----|---|-------|
| 1.  | Medición de la contaminación  | xviii |
| 2.  | Fuentes de hidrógeno  | xx    |
| 3.  | Aplicación del método fotovoltaico en el Puerto Quetzal                     | 9     |
| 4.  | Electrólisis mediante energía solar   | 10    |
| 5.  | Método de producción de hidrógeno mediante vapor de agua e hidrocarburos    | 17    |
| 6.  | Sistema sencillo de producción de biogás                                    | 21    |
| 7.  | Diagrama de operaciones para el método hidrógeno con hierro y vapor de agua | 33    |
| 8.  | Diagrama de operaciones: el método de metanol y vapor de agua               | 37    |
| 9.  | Unidad de recuperación Girbotol   | 46    |
| 10. | Aparato Órsat   | 49    |

## TABLAS

| No. | TÍTULO  | Pág. |
|-----|---|------|
| I   | Propiedades físicas y químicas del hidrógeno                    | 59   |
| II  | Energía liberada por reacciones de combustión                   | 60   |
| III | Valor combustible y composición de algunos combustibles comunes | 61   |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>C</b>                           | Carbono                                  |
| <b>°C</b>                          | Grados de temperatura celcius            |
| <b>CH<sub>4</sub></b>              | Metano                                   |
| <b>CH<sub>4</sub>OH</b>            | Metanol                                  |
| <b>Cm</b>                          | Centímetro                               |
| <b>CO</b>                          | Monóxido de carbono                      |
| <b>CO<sub>2</sub></b>              | Dióxido de carbono                       |
| <b>Cp</b>                          | Capacidad calorífica a presión constante |
| <b>Cv</b>                          | Capacidad calorífica a volumen constante |
| <b>FeO</b>                         | Óxido ferroso                            |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | Óxido férrico                            |
| <b>g</b>                           | Gramo                                    |
| <b>H<sub>2</sub></b>               | Hidrógeno                                |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>              | Agua                                     |
| <b>j</b>                           | Julio                                    |
| <b>Kg</b>                          | Kilogramo                                |
| <b>Kj</b>                          | Kilojulio                                |
| <b>Kw</b>                          | Kilowatt                                 |
| <b>m</b>                           | Metro                                    |
| <b>m<sup>3</sup></b>               | Metro cúbico                             |
| <b>N<sub>2</sub></b>               | Nitrógeno                                |
| <b>O<sub>2</sub></b>               | Oxígeno                                  |
| <b>S<sub>2</sub></b>               | Azufre                                   |
| <b>SO<sub>2</sub></b>              | Dióxido de azufre                        |

# GLOSARIO

**Ánodo** Electrodo en el cual tiene lugar la oxidación.

**Cátodo** Electrodo en el cual tiene lugar la reducción.

**Celda electrolítica**

Dispositivo que hace que tenga lugar una reacción no espontánea por medio del paso de una corriente bajo un potencial eléctrico externo suficientemente alto.

**Combustible**

Material que arde con facilidad y se oxida ante la presencia de oxígeno; reacción acompañada de energía que habitualmente se manifiesta por incandescencia o llama.

**Combustión**

Combinación violenta, con desprendimiento sensible de calor y luz, del oxígeno del aire con el carbón, hidrógeno y azufre, que constituyen los elementos activos de los combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

**Contaminación**

Alterar, dañar alguna sustancia en pureza o estado en el que se encuentre.

**Coque**

Residuo de la destilación del carbón, después de haberlo sometido a una temperatura elevada fuera del contacto con el aire. Consta principalmente de carbono fijo y cenizas, pero siempre contiene una pequeña parte de materias volátiles que se reduce alrededor de 1% cuando el gas de coque se ha obtenido por destilación a temperaturas de más de 900°C, y, que puede alcanzar 10% cuando la temperatura de destilación ha sido de 550°C.

**Electrólito**

Materia o sustancia que se somete a la descomposición por electricidad.

**m<sup>3</sup> Normales**

Unidad de volumen en el sistema internacional de unidades de medida; medido a 25°C, y 1 atm de presión.



**Polución** Contaminación del aire o agua.

**Poder calorífico**

Es el calor que produce una combustión perfecta. Se mide en un calorímetro.

**Voltaje teórico**

Tensión de descomposición necesaria para que ocurra una reacción electrolítica a temperatura y presión normales.

**Voltaje mínimo,  
Experimental  
o práctico**

Tensión real requerida para descomposición electrolítica, causado por la sobretensión de los productos, y otros factores del equipo. El voltaje mínimo es el voltaje teórico más un factor denominado sobrevoltaje.

## RESUMEN

El presente informe trata sobre los diferentes métodos de producción de hidrógeno, analizados de tal forma que su producto represente beneficios posteriores en la combustión. Es decir, se analiza el producto obtenido, en cuanto al costo de su producción y calidad final, de manera que la energía que represente al combustionarse sea superior a la energía consumida para su producción.

El hidrógeno es un elemento singular, ubicado en el primer lugar de la tabla periódica, consecuentemente tiene número atómico 1, con valencia 1 y peso atómico 1.008. Bajo condiciones normales es un gas biatómico, inodoro, incoloro, insípido y la más ligera de todas las sustancias conocidas. Sin embargo, la característica principal, es que el hidrógeno tiene el calor específico ( capacidad calorífica) más elevado,  $C_p = 14.4 \text{ j/g}$ .

Cuando el  $H_2$  sufre ignición en el aire, se presenta una reacción vigorosa, formándose agua. Esto explica el enfoque de este trabajo. El hidrógeno es el combustible ideal proporciona la mayor energía que puede entregar cualquier sustancia al combustionarse y el producto de su combustión es agua, que no contamina al ambiente, como otros combustibles comúnmente usados.

De ahí, la importancia de analizar los métodos para producir hidrógeno. En el futuro, el ingeniero químico debe tener combustibles alternativos, dada la escases actual de los combustibles fósiles, y además el alto nivel contaminante de éstos.

Este trabajo presenta las características de los principales métodos de producción de hidrógeno, mediante materias primas tradicionales y no tradicionales, agua principalmente, hidrocarburos y otros. Personalizando algunas opiniones en base a un análisis objetivo de estos métodos.

# INTRODUCCIÓN

La tendencia hacia un escenario energético dominado por la electricidad se acelerará en el futuro, sobre todo si se le sigue dando prioridad al programa nuclear. Al ser los combustibles fósiles cada vez más caros y escasos, y al destinárseles fundamentalmente hacia la industria petroquímica, aumentará la demanda por un combustible capaz de sustituir a los derivados del petróleo que se emplean actualmente en los diferentes medios de transporte. Una alternativa es el hidrógeno. La base de la economía del hidrógeno del futuro la constituye la conversión y acumulación de energía bajo la forma de esta sustancia.

El hidrógeno es un elemento peculiar, sus características lo denotan y ubican en el primer lugar de la tabla periódica por ser un gas combustible ideal. Se quema sin crear productos nocivos al ambiente, puesto que al combinarse con el oxígeno se forma agua, que puede ser asimilada por el medio ambiente. Es sin duda el más limpio de todos los combustibles que puedan existir. Abunda en la naturaleza, ya que se obtiene principalmente del agua, y al combustionarse se cierra el ciclo, rehaciendo la fuente original.

En los siguientes capítulos se estudian los diferentes métodos para obtener hidrógeno a partir del agua. Sin embargo, el agua no es la única fuente de hidrógeno, por lo que se presentan los métodos alternativos para la producción de éste, a partir de materias primas tradicionales y no tradicionales.

El empleo de uno u otro procedimiento en una fábrica depende del costo de la energía, de la cantidad de hidrógeno deseada y de la pureza requerida<sup>2</sup>. En el caso de una instalación pequeña, puede producirse el hidrógeno con más facilidad electrolíticamente, sobre todo si se dispone de electricidad barata. En una fábrica grande hay que tener en cuenta muchos factores, tales como la cantidad y la naturaleza de las impurezas.

Como se observa en los párrafos anteriores, el hidrógeno es una sustancia bastante peculiar, y el foco de interés de este trabajo de tesis está guiado por su propiedad combustible. Es importante revisar las tablas II y III del apéndice, donde se demuestra que el hidrógeno es el combustible más poderoso, (ya que el poder de cualquier combustible aumenta cuando aumenta el porcentaje de hidrógeno en el mismo), y que el producto de su combustión no es dañino al ambiente.

El hidrógeno puede servir para fines diversos, pero sin duda uno de los más importantes es su propiedad "combustible ideal", que se enfatizará más adelante. Un importantísimo escritor de la ciencia ficción, Julio Verne, en "La Isla Misteriosa" vaticinó lo siguiente<sup>3</sup>

*"...¿Y qué quemarán los hombres cuando no haya carbón? agua. Sí mis amigos, creo que el agua se utilizará algún día como combustible, que el oxígeno y el hidrógeno, los elementos que la constituyen usados juntos o separados, depararán una fuente inagotable de luz y calor."*

## JUSTIFICACIONES

El hidrógeno es el combustible "ideal", ya que al ser quemado, produce un elemento que se adapta totalmente al ambiente. Tomando en cuenta la necesidad actual de buscar procesos limpios para, por lo menos si no mejorar, detener de alguna manera el crecimiento de la alta tasa de contaminación que existe a nivel mundial. Sin embargo, los métodos de producción utilizados son costosos. No se puede dejar de pensar que en el futuro exista en Guatemala una planta de producción de hidrógeno para utilización de tráfico vehicular y que con ello se reduzcan los niveles de contaminación ambiental.

Con este fin se creó "Hidrógeno para el futuro" que es una asociación conformada por estudiantes y profesores de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala y todas aquellas personas deseosas de desarrollar una tecnología mejor para la sociedad.

El trabajo creará la base del proyecto de esta asociación. Existe información dispersa en cuanto a la obtención de hidrógeno se refiere y se necesita que la misma esté condensada en un sólo texto de consulta.

Además, servirá de manual de información acerca de los diferentes métodos de obtención de hidrógeno para toda persona que necesita investigar sobre este tema en forma general.

## **Un enfoque ecológico**

Hace 40 años cuando se inició el transporte urbano y la autorización de autobuses con aceite diesel en Guatemala, el Dr. Carlos Martínez Durán habló de las propiedades cancerígenas del humo negro<sup>4</sup>.

El tema de la conservación de la atmósfera preocupa cada día a más personas. Las reformas a las leyes, en cuanto a la no emisión de gases tóxicos por vehículos automotores, hace pensar que estamos dando el último respiro de nuestra atmósfera.

El mal y exagerado uso de los combustibles fósiles ha contribuido altamente con la contaminación en los últimos años. El humo negro son, en su mayoría, partículas derivadas del escape de los motores diesel. Los principales contaminantes de la gasolina son el plomo, (es importante enfatizar que la gasolina de Guatemala ya no tiene plomo hace más de tres años), los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono y los óxidos nitrosos. El diesel no tiene plomo pero tiene hollín.

La gráfica No.1 presenta una medida de la contaminación en la ciudad capital hecha por PRO ECO, el año pasado.

Ésto indica que en la lucha por la conservación del ambiente, todos los habitantes de este planeta tienen algo que hacer y los guatemaltecos no somos la excepción. Una de las formas más efectivas para obtener este

beneficio global lo constituye el uso racional de los recursos y, en lo posible, el cambio de algunas costumbres.

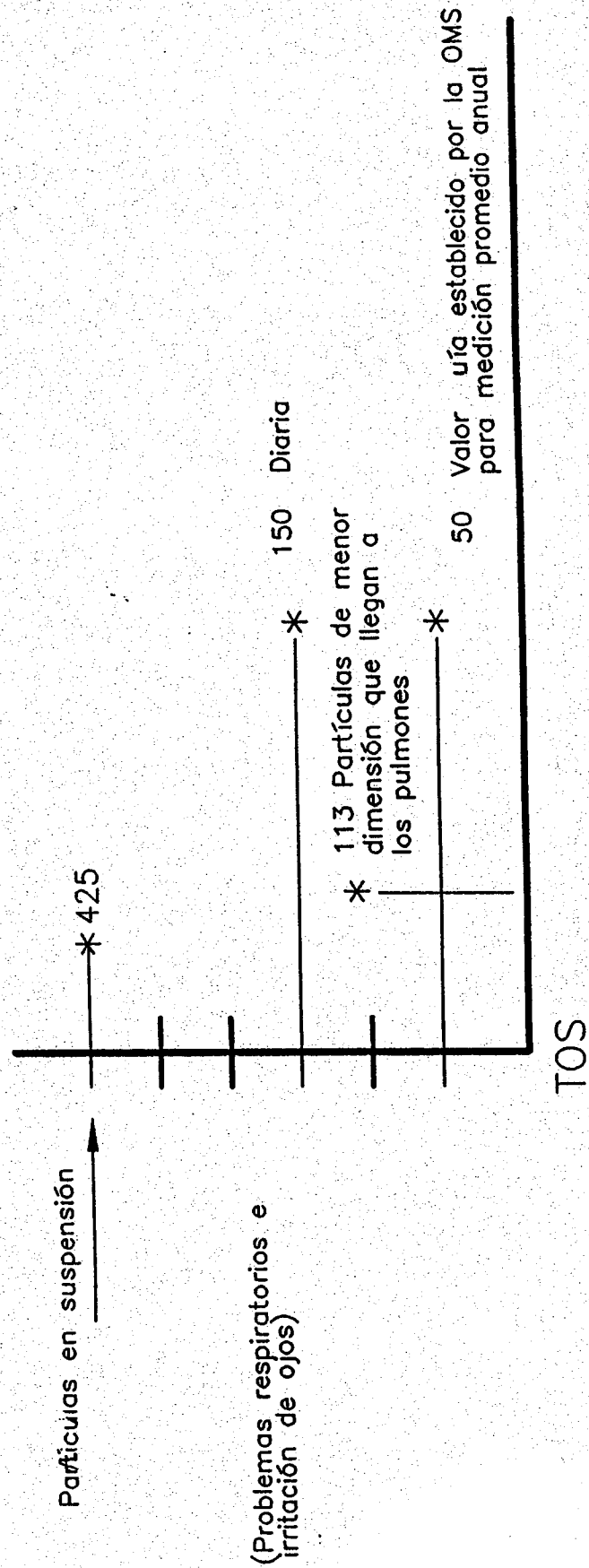
Uno de estos cambios, consiste en utilizar otras fuentes energéticas. En algunos casos, las opciones son económicamente altas, ante este dilema surgen las siguientes preguntas

¿Hasta cuando se dependerá únicamente del petróleo?

¿Cuánto cuesta, si es que tiene algún precio, recobrar nuestro ambiente?



Fig. No. 1 - MEDICIÓN DE LA POLLUCIÓN  
(Fuente: PRO-ECO)



\* Microorganismos por M<sup>3</sup>  
Medición hecha en estación  
EFPEM, Av. Petapa Zona 12

# OBJETIVOS

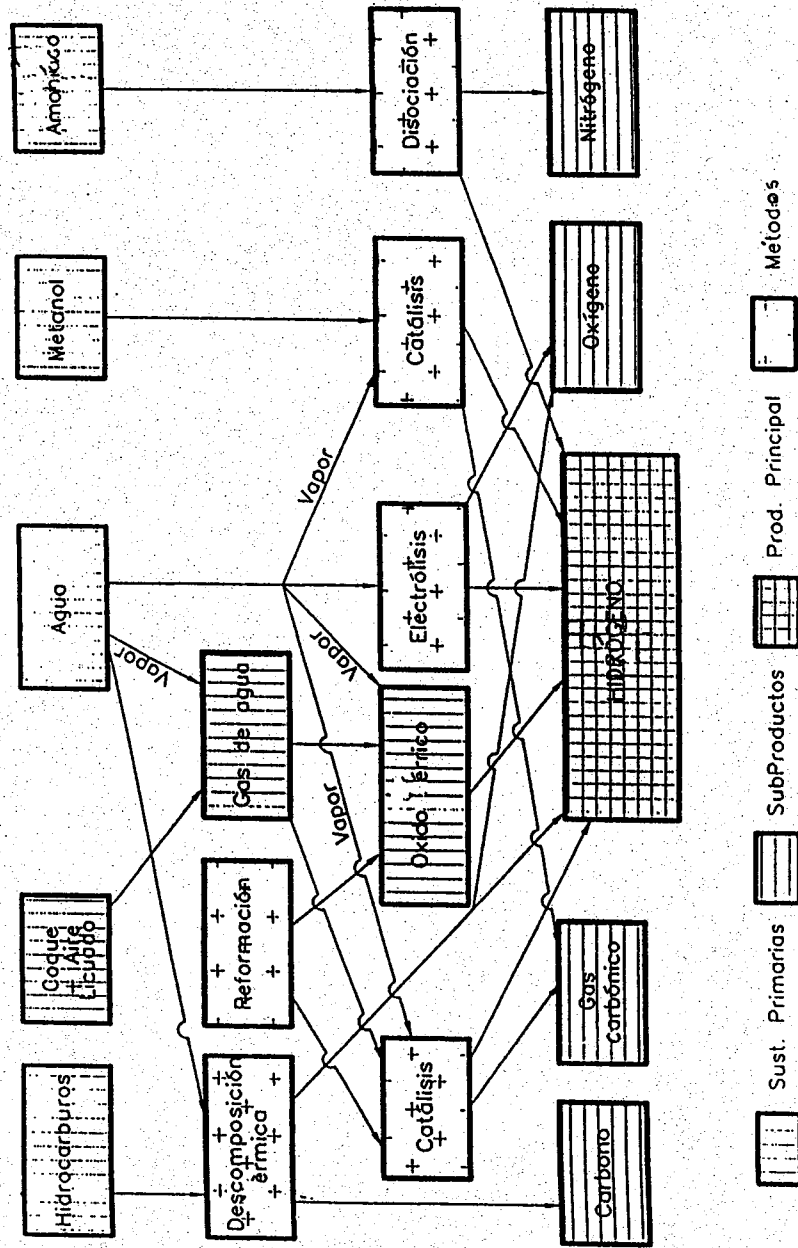
## Generales

1. Desarrollar un manual de consulta acerca de los diferentes métodos, tradicionales y no tradicionales, para obtener hidrógeno a partir de diferentes fuentes.
2. Apoyar, la búsqueda de fuentes energéticas no convencionales producidas a través de procesos limpios.

## Específico

1. Implementar la base bibliográfica del proyecto "Hidrógeno para el futuro", desarrollada por un grupo de intelectuales de la Escuela de Ingeniería Química.

Fig. No. 2 - FUENTES DE HIDRÓGENO



# 1. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA

La atracción que ejerce el hidrógeno como combustible estriba en su abundancia en el agua, como componente químico molecular de ésta, dada la escasez actual de fuentes energéticas. Por el momento casi todo el hidrógeno se produce del petróleo, pero ya existen varias plantas electrolíticas en funcionamiento.

Para obtener hidrógeno del agua se necesita una fuente de energía primaria que procure la disociación del líquido en sus dos elementos, hidrógeno y oxígeno. Esta disociación o rotura molecular se puede lograr por electrólisis o por acción termoquímica.

## 1.1 Electrólisis del agua

Las reacciones espontáneas de oxido-reducción se emplean para la fabricación de celdas voltaicas, aparatos electroquímicos que generan electricidad. También puede hacerse a la inversa, ésto es, usar la energía eléctrica para lograr las reacciones no espontáneas de oxido-reducción. Estos procesos que son dirigidos por una fuente de energía eléctrica, reciben el nombre de reacciones de electrólisis y tienen lugar en celdas electroquímicas.

La ruptura del agua por medio de la electrólisis es el método más generalizado, exige una fuente de energía eléctrica que a su vez se debe obtener de otra fuente de energía natural. Esta fuente de energía natural para producir electricidad, puede ser cualquiera, sin embargo, es preferible la energía solar, en virtud de haber sido empleada con éxito en las celdas solares de los viajes espaciales. El rendimiento de las células electrolíticas a

gran escala alcanza a ser, en el mejor de los casos, del 65-70%, estimándose que las centrales con una capacidad anual superior a las 7000 toneladas costarían dos veces más por unidad de contenido energético producido que la electricidad consumida. Esto aclara que el hidrógeno producido mediante este método es caro, se necesita perfeccionar el diseño de las celdas electrolíticas antes de que el precio del hidrógeno se reduzca a niveles asequibles.

El principal costo de explotación en la producción de hidrógeno electrolítico es la energía eléctrica, por lo que la economía de fabricación está estrictamente ligada al costo de la energía. También influye el aprovechamiento del oxígeno obtenido como subproducto.

A nivel industrial, se emplea generalmente una solución de hidróxido potásico o sódico en agua destilada, ya que el agua pura, es de conductividad eléctrica baja. Durante la electrólisis de esas soluciones, los iones del metal y los hidróxilos conducen la corriente, emigrando aquéllos hacia el cátodo y los iones hidroxilos hacia el ánodo, que son oxidados y convertidos en oxígeno y agua. En el cátodo, los iones positivos reducen el agua a hidrógeno e hidroxiliones. Así se produce concentración del álcali cáustico en el cátodo y dilución en el ánodo. Para vencer este efecto, es necesario hacer circular la solución por la cuba electrolítica o hay que tomar medidas para conseguir una fácil difusión entre los electrodos. En este sentido sí se mejora la eficiencia de corriente (96-100%) en las unidades electrolíticas de construcción moderna, en las cuales las fugas de gas son insignificantes y no se producen derivaciones apreciables de corriente eléctrica.

A presión y temperatura atmosféricas, el voltaje teórico necesario para disociar el agua es de 1.23 voltios<sup>5</sup>. De esta manera, la producción de 1000 m<sup>3</sup> normales de hidrógeno y 500 m<sup>3</sup> normales de oxígeno necesitaría 2782.8 Kw-hora de corriente continua, (suponiendo un precio promedio de Q.0.73/Kw-h, el costo total de electricidad sería de Q.2,046) si la eficiencia y el voltaje teórico de descomposición se toma como 100%. Pero el voltaje mínimo necesario para producir hidrógeno y oxígeno gaseosos de una solución de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio es aproximadamente 1.7 voltios. El exceso sobre 1.23 voltios se llama sobrevoltaje. El sobrevoltaje se puede dar de la descomposición, la concentración y la temperatura del electrolito, la densidad de la corriente (ésta a su vez se ve afectada por la forma de los electrodos, la distancia entre ellos y el tipo de diafragma usado para separar el hidrógeno y el oxígeno) y la descomposición y condiciones de la superficie de los electrodos.

El voltaje efectivo de trabajo en la operación industrial está comprendido frecuentemente entre 2.0 y 2.25 voltios, de modo que con una eficiencia de corriente de 100% el consumo de energía es de 4520-5085 Kw-hora por 1000 m<sup>3</sup> normales de hidrógeno producido (Q.3,710). La corriente continua se produce de ordinario por rectificación de corriente alterna empleando rectificadores de arco de mercurio o de otros tipos. Suponiendo un rendimiento de 90% en el rectificador, el uso de corriente alterna para producir hidrógeno por electrólisis del agua en celdas industriales es de 4943-4650 Kw-hora por 1000 m<sup>3</sup> normales de hidrógeno producido (con un costo de energía de Q.3,390).

La electrólisis produce calor suficiente para mantener la celda a buena temperatura, (la temperatura práctica de trabajo, limitada por el vapor

de agua es de 77°C), tanto que en ciertos casos es necesario enfriar el sistema.

Las reacciones muestran que el electrólito es meramente un transporte de iones, por lo que no hay consumo neto en el proceso. En consecuencia, se reemplaza sólo cuando existen pérdidas mecánicas en la corriente de gases salientes o a consecuencia de contaminación por el agua destilada usada para reponer las pérdidas o por la carbonatación debida al contacto con el gas carbónico atmosférico.

Actualmente se utilizan dos tipos de celdas la celda unipolar o del tipo de tanque y la celda bipolar o de filtro-prensa. Las celdas unipolares se construyen con tanque abierto o cerrado. En una celda unipolar, se suspenden electrodos grandes, rectangulares y paralelos en un tanque de electrólito. Los electrodos alternados están conectados en paralelo; de ordinario se emplea un numero impar de electrodos para mantener el tanque de acero con un potencial uniforme en ambos lados. Luego se conectan las celdas en serie a una fuente de corriente continua. Los cátodos suelen hacerse de hierro, y los ánodos suelen ser placas de hierro niqueladas. Los diafragmas colocados entre los electrodos impiden que se mezclen el hidrógeno y el oxígeno y estos gases pasan separadamente a cámaras colectoras colocadas encima de los respectivos electrodos. Los diafragmas pueden ser de tela de amianto, de tela metálica, o ser placas de níquel perforadas.

La celda electrolítica del tipo bipolar o de filtro prensa se utiliza principalmente en Europa<sup>6</sup>. Consta de un número de electrodos puestos en serie con diafragmas entre ellos; los electrodos estan aislados y sellados en

los bordes. Los diafragmas están montados en una armazón análoga a la de un filtro prensa. Se toman medidas para hacer circular el electrólito entre los electrodos y para retirar el hidrógeno y el oxígeno por la parte superior del espacio entre los electrodos y los diafragmas. Una cara de cada electrodo sirve como cátodo; la otra es el ánodo en la celda contigua. Este sistema elimina la necesidad de barras colectoras y otras conexiones eléctricas entre las celdas, mientras que la pequeña distancia entre los electrodos y la elevada densidad de corriente (21.5 amperios por  $\text{dm}^2$ ) reducen el espacio requerido en el suelo hasta una cifra considerablemente inferior a la usada con las celdas del tipo de tanque. Es más difícil mantener el buen funcionamiento continuo de este tipo de celdas que en el caso de las celdas unipolares.

Este método es uno de los más recomendados debido a que el hidrógeno se obtiene con porcentajes bastante altos de pureza. Sólo en los casos en que no se admiten vestigios de oxígeno, se elimina éste, haciendo pasar hidrógeno sobre catalizadores a temperatura elevada.

Además de su producción por electrólisis del agua, el hidrógeno se obtiene como subproducto en otros procesos electroquímicos, como la electrólisis de soluciones acuosas de cloruro de sodio para la fabricación de cloro e hidróxido sódico y el proceso electrolítico para la fabricación de cloratos y percloratos.



### 1.1.1. Electrólisis mediante energía solar

El sol ha sido una fuente de energía, casi inagotable, desde los inicios de la existencia, por lo que el ser humano ha transformado su tecnología para aprovecharlo. Así nace el sistema fotovoltaico para la producción de electricidad, haciendo uso de la luz solar.

La insolación anual en la tierra suma  $17 \times 10^{17}$  Kw-hora en comparación con la energía presente obtenida de combustibles fósiles y potencia de agua, que suma cerca de  $70 \times 10^{12}$  Kw-hora, es muy elevado<sup>7</sup>. Sin embargo, el uso de la energía solar ha estado limitado por la ineficiente tecnología de almacenamiento.

Los dispositivos fotovoltaicos convierten directamente la energía solar incidente en energía eléctrica. Esta fácil operación permite visualizar a los sistemas fotovoltaicos como una forma prometedora de obtener energía y pronosticar, para tales sistemas, un papel considerable en el futuro escenario de la energía. Las primeras celdas realizadas sobre una escala industrial datan del año 1950, en que se inició la generación de energía fotovoltaica.

El sistema de generación de hidrógeno y almacenamiento inmediato del mismo opera en ciclo abierto, no requiere de potencia externa u otras fuentes de energía más que la luz del sol y agua de mar, y, mediante un proceso reversible (que se puede seguir en la fig.3) convierte el hidrógeno en electricidad.

La figura 4 muestra como se aplicó este método contra la corrosión al muelle del Puerto Quetzal, usando el agua del mar como materia prima<sup>8</sup>.

La energía eléctrica se genera en el panel fotovoltaico. Éste está constituido por una unidad fundamental llamada celda, formada de un material semiconductor, la cual transforma la radiación solar en energía eléctrica de alta calidad.

Estas unidades se operan a voltajes y corrientes nominales establecidos; así pues, es necesario agruparlas en arreglos serie-paralelo o paralelo-serie, para obtener los requerimientos específicos de la potencia a consumir.

El arreglo posee un sistema de protección a base de diodos para controlar sombras de nubes sobre el panel. La potencia de salida de estos sistemas está determinada por las condiciones climatológicas del lugar.

Para ilustrar el funcionamiento de las celdas, se parte del supuesto que los electrones son átomos separados y que están acomodados en capas rodeando al núcleo. Las últimas dos capas reciben el nombre de bandas de valencia y bandas de conducción; estas bandas están separadas por una región prohibida, donde no se permite ningún estado para electrones.

La conducción en metales consiste en el movimiento de electrones. En términos de energía, esto significa que la conducción es posible si se transfiere energía cinética a los electrones. El silicio es un material semiconductor donde los enlaces entre los átomos vecinos son

moderadamente fuertes. Por lo tanto, debido a la vibración térmica de los átomos de silicón, algunos enlaces pueden ser rotos a cualquier temperatura arriba del cero absoluto. Cuando un enlace es roto, un electrón queda disponible a un agujero, por lo que la conducción de la electricidad se basa fundamentalmente en el transporte de una de estas dos cargas. Los agujeros se mueven en dirección opuesta al flujo de electrones.

En el caso de las celdas fotovoltaicas, cuando incide la luz, un electrón de valencia absorbe un quantum de energía igual o superior que la región prohibida. Un par electrón agujero es generado, lo que inicia el proceso de conducción, si los terminales de la celda están conectados a una carga.

La energía generada por el panel fotovoltaico es aplicada a un electrolizador de fibra de vidrio, que tiene un voltaje de operación dependiendo de la experiencia. De esta manera se encuentra el voltaje óptimo con la cual se disociará el agua salada y logrará beneficios en cuanto a disminución de costos por el arreglo del panel y pureza del gas hidrógeno producido. Si el potencial aplicado es elevado, se disociarán otros elementos que contaminarían al gas, además de la elevación de la temperatura, etc.

La energía proveniente del panel fotovoltaico es aplicada a un par de electrodos que comercialmente son de níquel o bien de titanio platinado, que posee una mayor durabilidad. Al pasar la corriente eléctrica de un electrodo al otro, a través del electrólito, se produce un intenso desprendimiento de gas hidrógeno en el electrodo negativo y de oxígeno en el electrodo positivo.

Fig. No. 3 - APLICACIÓN DEL MÉTODO FOTOVOLTAICO EN EL PUERTO QUETZAL

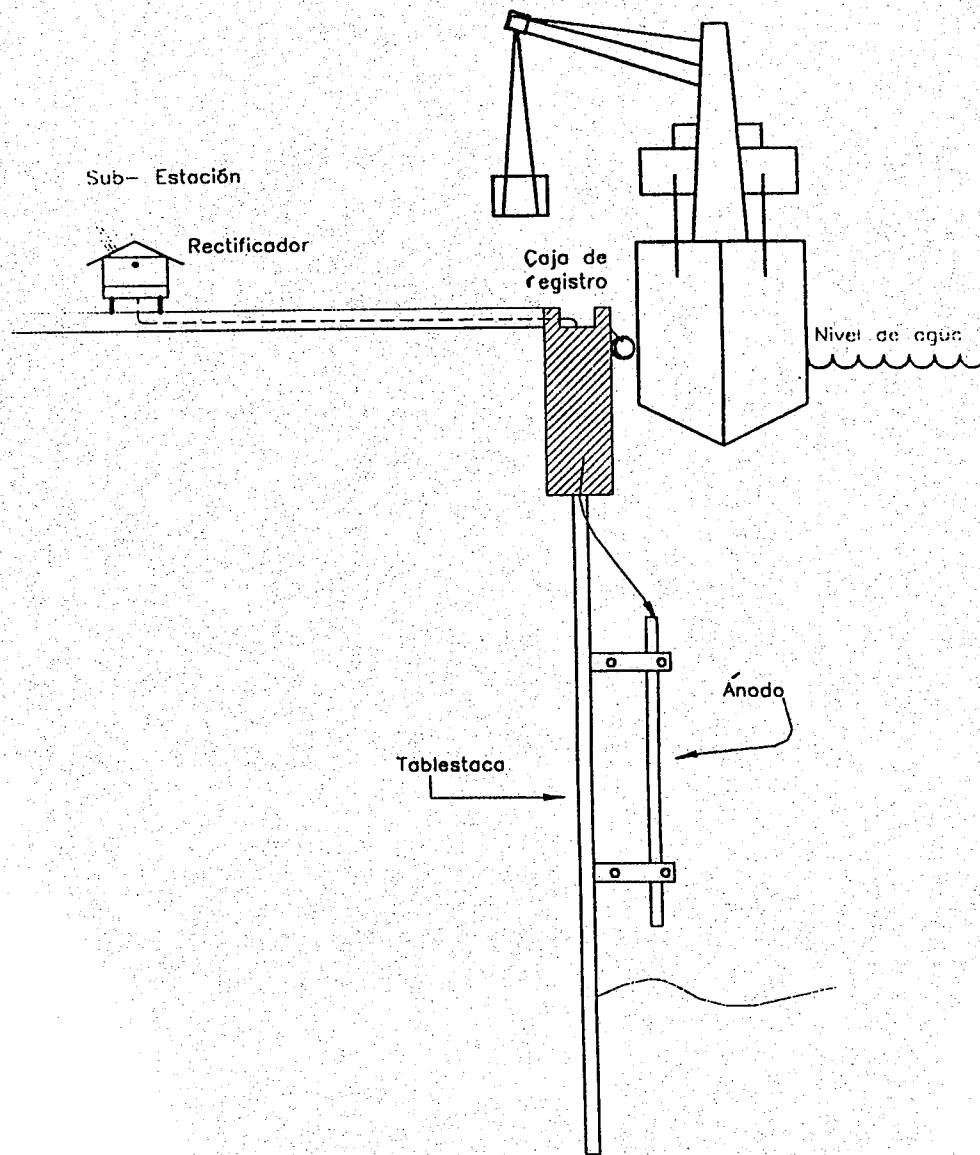
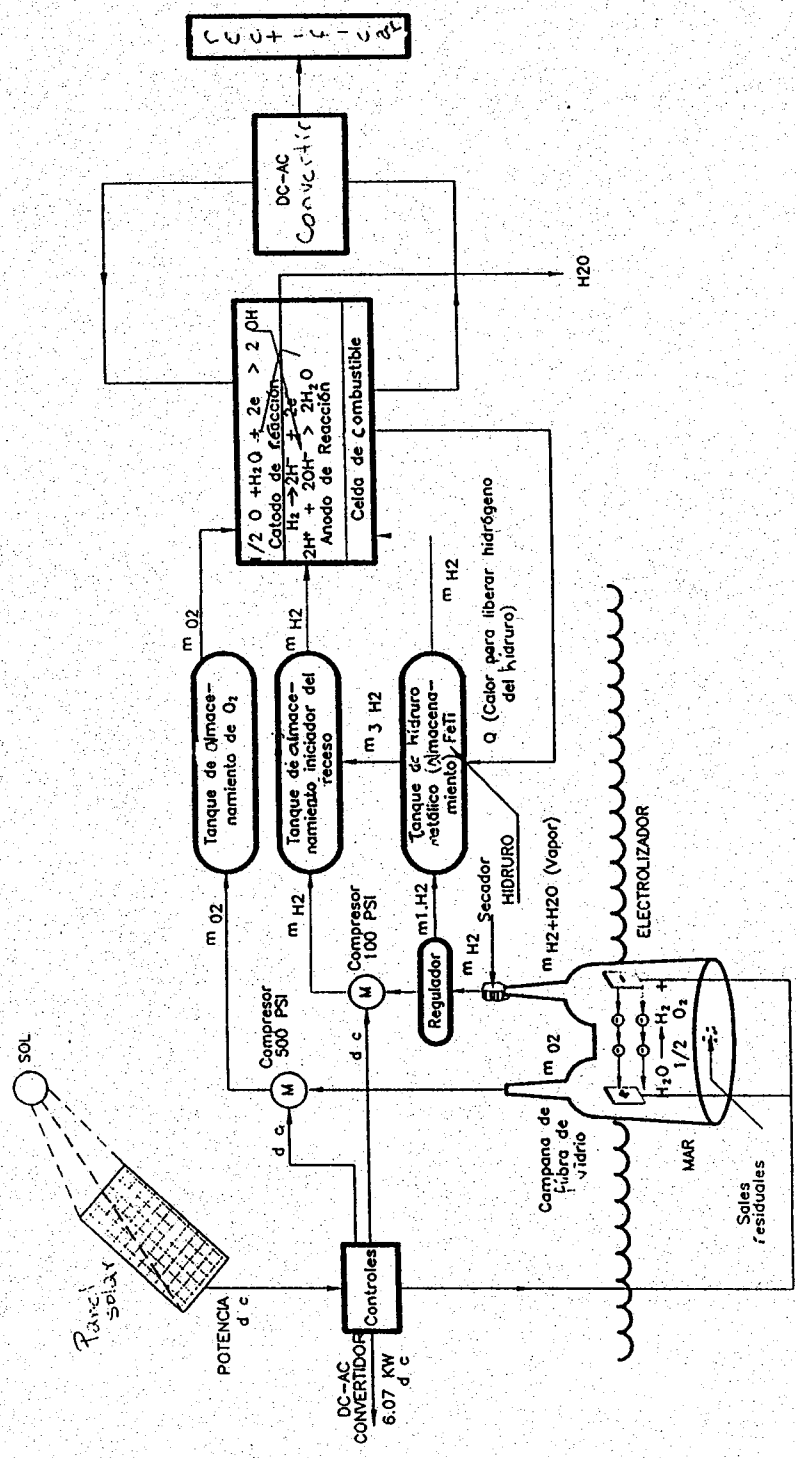


Fig No. 4 - ELECTROLISIS MEDIANTE ENERGÍA SOLAR



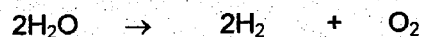
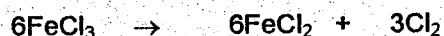
El gas hidrógeno pasa por un secador o deshidratador donde se elimina la humedad, producto del calor generado durante la electrólisis, y se mezcla con el gas en forma de vapor. También debe pensarse en hacer burbujear el gas en agua pura para así eliminar trazas de gas cloro que pudieran ir como contaminantes. Este gas así purificado, es introducido a un regulador que controla que la mayor parte del combustible entre al tanque que contiene en su interior una masa de ferruro de titanio, un hidruro, que tiene gran avidez por hidrógeno, logrando de esta manera almacenar grandes cantidades de este gas a bajas presiones. La otra fracción menor de gas es introducida mediante un compresor eléctrico, que emplea energía del panel fotovoltaico a otro tanque sin hidruro que es el encargado de iniciar el proceso de alimentación a una celda de combustible para que se efectúe la reacción, ya que el hidrógeno para ser liberado del hidruro necesita una fuente de calor. Durante la reacción de los gases hidrógeno y oxígeno se genera calor en la celda, éste se aplica al hidruro, quedando finalmente como el alimentador de la celda y también como recargador del tanque iniciador del proceso en caso de que el electrolizador no estuviera en posibilidad de poderlo llenar de nuevo.

## **1.2. Disociación térmica del agua**

En el proceso termoquímico de descomposición del agua se intenta también hacer uso de la energía solar empleando colectores parabólicos u hornos solares, con los que se puede elevar la temperatura del agua a valores altísimos que permitan la disociación química en hidrógeno y oxígeno.

Se puede obtener más éxito aprovechando el calor de fusión de un reactor nuclear cuya aplicación también se está teniendo en cuenta. Sin embargo, en este método la limitante es la temperatura, esto debido a que la temperatura de disociación de las moléculas del agua es de 2500°C, siendo posible, de todas maneras, dividir el agua mediante el uso de procesos químicos múltiples o escalonados, en cuyo caso se puede operar con temperaturas inferiores a los 1000°C.

Una posibilidad, identificada en el Centro de Investigaciones del Euratom<sup>9</sup>, consta de un proceso en tres fases de cloruro ferroso

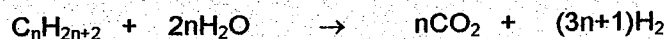
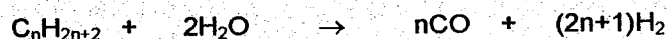


El control de la temperatura es imperante. Si se produce la primera reacción a una temperatura ligeramente inferior, se obtendrá hidróxido ferroso en vez de hidrógeno.

## 2. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE VAPOR DE AGUA E HIDROCARBUROS

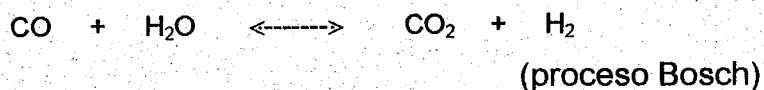
Este proceso consiste en la reacción catalítica de una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos, a una temperatura elevada, para formar una mezcla de H<sub>2</sub> y óxidos de carbono.

Las reacciones involucradas son las siguientes<sup>10</sup>



Las reacciones que ocurren con hidrocarburos no saturados y el vapor de agua son análogas.

Las dos reacciones son endotérmicas. La primera reacción es la de reformación. Es sumamente exotérmica y los moles del producto son más que los de reactante, por lo que la reacción se completa a alta temperatura y baja presión. Normalmente se utiliza un exceso de vapor. Aunque el propósito básico es el de evitar la formación de carbono, también ayuda a forzar la reacción hasta que se complete. La segunda reacción se considera que es la primera seguida por





Es importante resaltar, que esto hace que el proceso sea benéfico en todo sentido, ya que no se estaría contaminando con la producción de CO. El cambio neto elimina el monóxido de carbono por ser un elemento intermediario del mecanismo de reacción.

Esta tercera reacción es la de sustitución agua-gas. Es ligeramente exotérmica y se favorece por la baja temperatura, aunque no le afecta la presión. Un exceso de vapor también determina que la reacción se complete. A menudo se emplea un catalizador. Las dos reacciones ocurren juntas en el horno de reformación de vapor a temperaturas del proceso; incluye la temperatura, la presión, y el vapor en exceso, los cuales determinan el equilibrio y la velocidad a través del lecho catalítico, que determina el acercamiento al equilibrio. El producto contiene aproximadamente 75% de H<sub>2</sub>, 8% de CO y 15% de CO<sub>2</sub>; el resto consiste en nitrógeno y metano sin convertir.

Para la producción de H<sub>2</sub> adicional, la reformación es seguida por una etapa separada de conversión con sustitución agua-gas. Se agrega vapor y la temperatura se reduce entre 315 y 370°C para obtener condiciones de equilibrio más favorables. En una sola etapa se convierte de 80 a 95% del CO residual a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura del reactor aumenta; ésto favorece la velocidad de reacción, pero tiene un efecto adverso en el equilibrio. Cuando hay altas concentraciones de CO en la alimentación, la conversión con sustitución, por lo general, se lleva a cabo en dos o más etapas, con enfriamiento entre éstas para evitar un aumento excesivo de la temperatura. La primera etapa puede operar a temperaturas más altas para obtener velocidades elevadas

de reacción, y la segunda, a temperaturas más bajas, para obtener una conversión buena.

Aunque las ecuaciones que se muestran corresponden al caso general en el que se alimenta cualquier hidrocarburo, sólo los hidrocarburos ligeros se han utilizado con éxito en la práctica comercial. El gas natural es el más común, el propano y el butano (GPL) se emplean también con frecuencia. Con empleo de un catalizador especialmente preparado, la nafta es también una materia prima adecuada.

En la figura No.5 se muestra un ejemplo de fábrica de producción de hidrógeno muy puro partiendo de propano comercial y vapor de agua. El gas propano se purifica para privarle de compuestos orgánicos de azufre calentándolo a  $340^{\circ}\text{C}$ , y haciéndole pasar sobre bauxita para convertir por catálisis los compuestos orgánicos de azufre en ácido sulfhídrico, que se absorbe lavando el gas con sosa cáustica. También es posible utilizar carbón activado. Después se mezcla el gas propano con vapor de agua y se hace pasar sobre níquel catalizador a unos  $815^{\circ}\text{C}$ . Al salir del horno, se enfría la mezcla a unos  $370^{\circ}\text{C}$ , añadiéndole vapor de agua y luego se hace pasar por el convertidor de monóxido de carbono en la primera fase, donde la mayor parte de este gas se convierte en dióxido de carbono. Se enfría la mezcla gaseosa y se separa el gas carbónico por lavado con una solución acuosa de etanolamina. Luego se purifica el hidrógeno en dos fases adicionales de conversión del monóxido de carbono, seguida cada una por la separación del dióxido de carbono por el procedimiento Girbotol.

Este método es uno de los más utilizados debido a que su capacidad de producción es relativamente alta. En los Estados Unidos, muchas de las

fábricas grandes que producen amoníaco sintético usan el procedimiento del vapor de agua e hidrocarburos para producir hidrógeno partiendo del gas natural. La materia prima que más se utiliza es el gas natural (o Biogás 59.0% CH<sub>4</sub>) y como segundo, el gas propano.

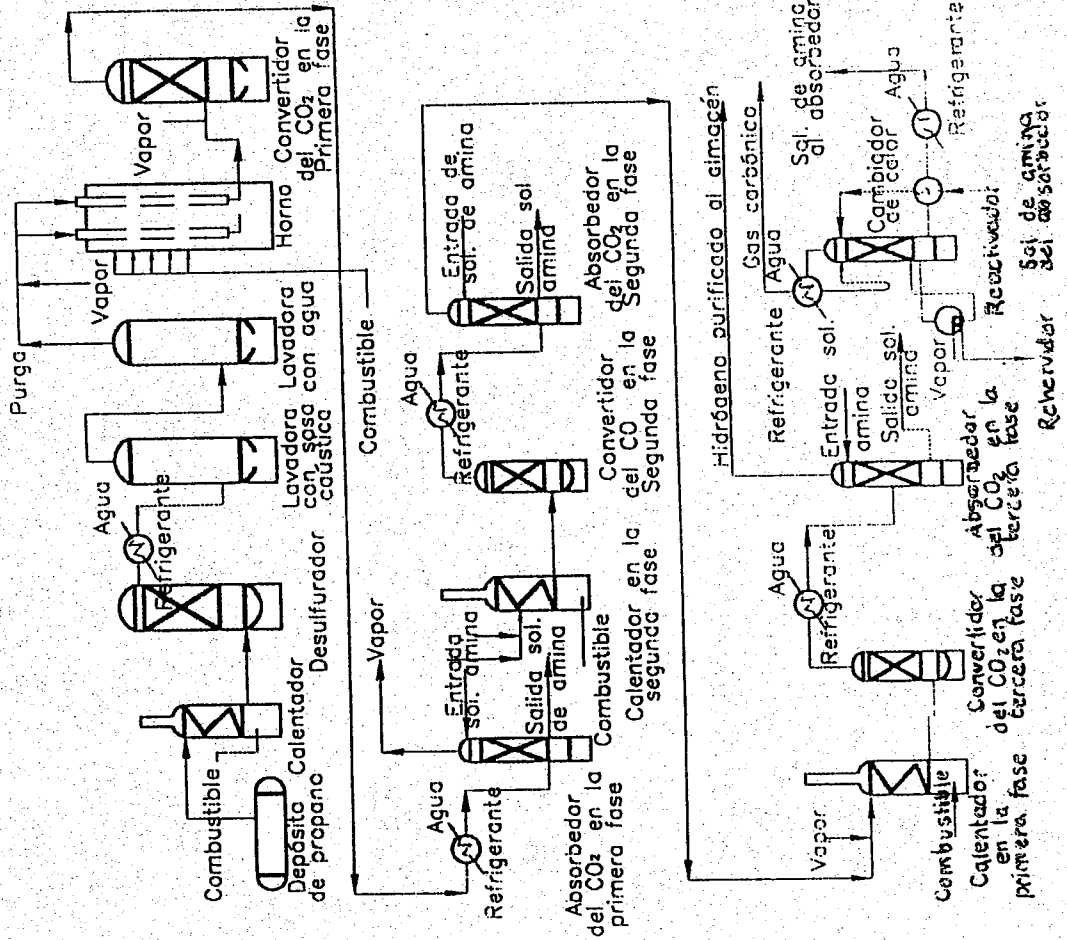
## 2.1 PROCESO DE BOSCH

Si una mezcla de gas de agua (un volumen) y de vapor (tres volúmenes), calentada a 450-500°C, pasa sobre un catalizador adecuado, generalmente óxido de hierro activado con óxido de cromo, se produce hidrógeno:



Esta reacción se realiza en presencia de hidrógeno inicial y de un exceso de vapor de agua necesario para forzar el equilibrio hacia la derecha.

Fig. No. 5 - MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE VAPOR DE AGUA E HIDROCARBUROS



Deben emplearse equipos de intercambio de calor eficaces para transferir a los gases entrantes el calor sensible de los gases que abandonan la cámara del catalizador. El  $\text{CO}_2$  contenido en el gas de agua y que se forma durante la reacción, que suma de un 20 a un 40%, se separa al ser arrastrado con agua bajo una presión de aproximadamente  $30.4 \times 10^5$  Pa, mientras que el CO que pudiera quedar como residuo se disuelve, lavando a  $20.26 \times 10^6$  Pa con una solución amoniacal de una sal cuprosa. Este proceso de catálisis del agua, ha sido utilizado en las instalaciones más grandes de todas las que consumen hidrógeno; ésto es, en las grandes fábricas de amoníaco sintético. Las materias primas son carbón para proporcionar el cok empleado, vapor y aire para fabricar el gas de agua azul y vapor para la transformación del monóxido de carbono en  $\text{CO}_2$  e hidrógeno.

## 2.2. Obtención de hidrógeno a partir de biogás

El biogás es una mezcla de gases obtenida a partir de la descomposición anaeróbica de desechos animales y vegetales. La tecnología de su elaboración es simple y consiste en mantener estos desechos fuera del contacto con el aire.

Su contenido aproximadamente es el siguiente<sup>11</sup>

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Metano               | 59.0% |
| Dióxido de carbono   | 38.0% |
| Hidrógeno            | 1.5%  |
| Nitrógeno            | 1.0%  |
| Sulfuro de hidrógeno | 0.5%  |

Como esta mezcla es, en principio, un combustible natural, podría pensarse en que la separación del hidrógeno puro es innecesaria; sin embargo, como uno de los fines principales de este trabajo de tesis es la contribución al cambio hacia los procesos limpios, debe pensarse en que quemar el biogás, por barato que ésto resulte, produce elementos contaminantes al ambiente.

El método de producción de biogás no tiene complejidades y es una tecnología puesta en marcha en áreas rurales de Guatemala; el equipo mostrado en la figura No.6 consta de las siguientes partes

**Digestor** recipiente donde se lleva a cabo la degradación de materia en ausencia de oxígeno. Por un extremo está conectado a la pileta de carga y por el otro con la pileta de descarga. En la parte superior tiene conectada una tubería pequeña, por donde sale el gas.

**Pileta de carga** es el lugar donde se hace la mezcla con que se alimenta al digestor.

**Pileta de descarga** es el lugar donde se recibe al subproducto que puede ser utilizado como fertilizante.

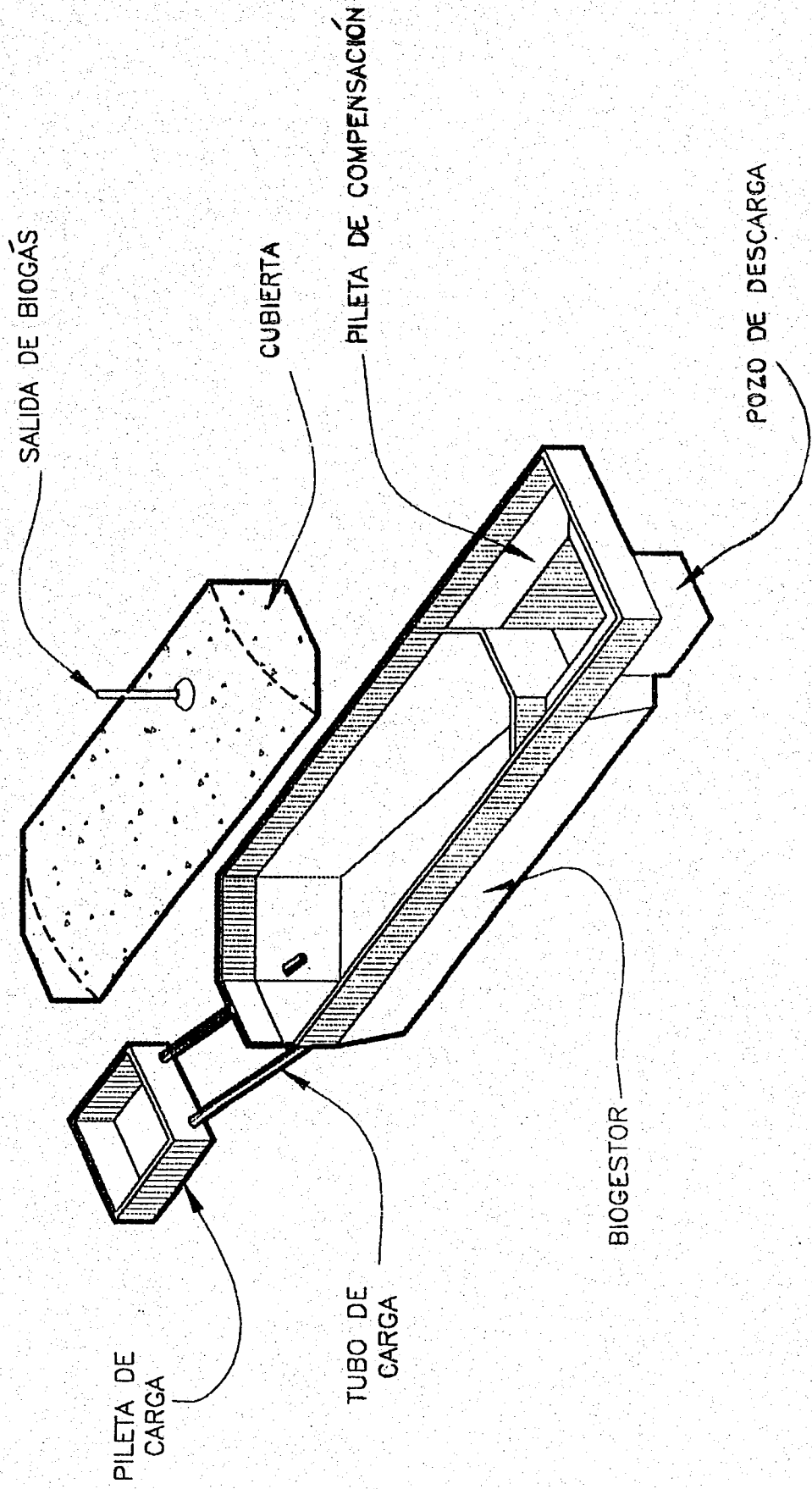
El digestor debe reunir ciertas características, entre las más importantes se encuentran:

- estar térmicamente aislado para evitar cambios de temperatura
- ser hermético, así evitará la entrada y salida de aire y fuga de biogás

- tener acceso para mantenimiento
- contar con una válvula de seguridad
- contar con un medio para romper las natas que se forman.

La separación del hidrógeno puede hacerse mediante los métodos presentados en la Sección de Purificación, donde se puede analizar la manera de arrastrar los otros componentes del biogás de una manera aprovechable y que no afecte al ambiente.

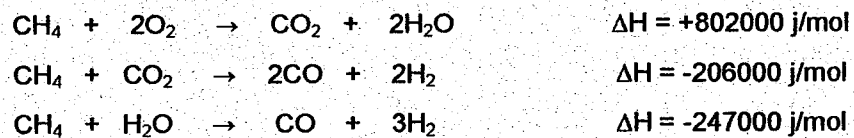
Fig. No. 6 - SISTEMA SENCILLO DE PRODUCCIÓN DE BIOGÁS



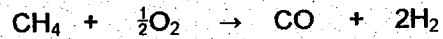


### 3. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE OXIDACIÓN PARCIAL DE HIDROCARBUROS

Estos procesos se sitúan después de los procesos vapor-hidrocarburo, en cuanto a la cantidad de hidrógeno producido. Pueden utilizar, como alimentación, gas natural, gas de refinería u otras mezclas gaseosas de hidrocarburos. Su principal ventaja radica en que pueden aceptar como alimento hidrocarburos líquidos como el gasóleo, el aceite diesel y el aceite combustible pesado. Existen tres versiones comerciales del proceso<sup>12</sup>. Originalmente fue desarrollado por Texaco, y más tarde, tanto Shell como Montecatini introdujeron variaciones que difieren, sobre todo, en el diseño y operación del quemador de oxidación parcial. Todos emplean la combustión parcial no catalítica de los hidrocarburos alimentados con oxígeno y en presencia de vapor en una cámara de combustión, con temperaturas de flama entre 1300°C y 1500°C. Cuando el metano es el principal componente de la alimentación, las reacciones que se llevan a cabo, son<sup>12</sup>



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



Esta reacción es exotérmica, por lo que el proceso global es un productor neto de calor; para tener una operación eficiente es importante la recuperación de calor (usando agua de desecho de calderas).

El gas producto tiene una composición que depende de la relación carbono/hidrógeno en la alimentación, así como la cantidad de vapor agregado. La presión no tiene un efecto significativo sobre la composición y, por lo general, el proceso se realiza entre 2 y 4 Mpa, lo que permite el empleo de equipo más compacto y reduce los costos de compresión. La siguiente composición es típica para un proceso de alimentado con combustóleo

| <u>Por ciento molar</u> |            |
|-------------------------|------------|
| H <sub>2</sub>          | 48.0       |
| CO                      | 46.1       |
| CO <sub>2</sub>         | 4.3        |
| CH <sub>4</sub>         | 0.4        |
| N <sub>2</sub> , etc.   | 0.3        |
| <u>H<sub>2</sub>S</u>   | <u>0.9</u> |
|                         | 100.0      |

Este gas tiene una relación de óxidos de carbono/hidrógeno mucho más alta que el gas de reformación de vapor.

En la aplicación comercial del proceso Texaco, se mezcla aceite precalentado, bajo presión con oxígeno y con vapor precalentado, y se alimenta al quemador de oxidación parcial. Se usan más o menos  $26 \text{ m}^3$  de oxígeno de 95 a 99%, para producir  $100 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2 + \text{CO}$ . El gas producto se enfría por contacto directo con agua, y luego se pasa por un lavador con agua y un filtro; conjunto de operaciones que sirven para retirar el carbono sin reaccionar del gas producto. Este carbono se extrae del agua de enfriamiento por ejemplo, por filtración, para disponer de él o para volverlo a usar, o también puede descartarse como una lechada de agua.

Las etapas remanentes del proceso para la conversión del gas producto de la oxidación parcial a hidrógeno, son las mismas que se aplican en el proceso de reformación agua-gas conversión con sustitución agua-gas, remoción del  $\text{CO}_2$  por medio del lavado de monoetanolamina y metanación.

## 4. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE HIDROCARBUROS

Las moléculas de hidrocarburos pesados pueden desdoblarse en moléculas de menor número de carbonos por medio de temperatura y presión elevadas. También por efecto de la presión elevada se pueden polimerizar dos moléculas en una sola, en general con pérdida de hidrógeno.

El metano se descompone a temperaturas muy altas para dar negro de carbón (negro de humo) e hidrógeno. Este procedimiento se ha utilizado en una instalación para producir hidrógeno destinado a la síntesis de amoníaco.

El diseño es tal que la temperatura llega a 1093°C. Consta de ladrillos refractarios en disposición escaqueada por los que se hace pasar gas natural hasta que la temperatura baja, de la indicada, a 900°C. Los gases del producto contienen aproximadamente 70% de hidrógeno, se lavan con agua y con aceite y el hidrógeno recibe una purificación final para los compuestos de carbono por un lavado con nitrógeno líquido.

## 5. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL GAS DE COQUE

El carbón, como fuente de hidrógeno, tendrá una importancia creciente en el futuro, a medida que las reservas de alimentaciones de hidrocarburos gaseosos y líquidos disminuyan. Aunque el carbón se empleaba en las primeras plantas de gas de agua y de gas pobre para la fabricación de una mezcla de  $H_2 - CO$ , estas plantas no pueden competir con los procesos más modernos. Además, los gases producidos requieren la conversión con sustitución agua-gas y subsecuente purificación para producir hidrógeno de alta pureza.

La mayor parte del hidrógeno que es utilizado para la síntesis del amoníaco a partir de aire atmosférico es derivado de la licuefacción del gas de coque cocido en horno. Ésto se hace mediante fraccionamientos adecuados del gas de coque con aire líquido. Puede ser obtenida una mezcla con 75% de hidrógeno y 25% de nitrógeno.

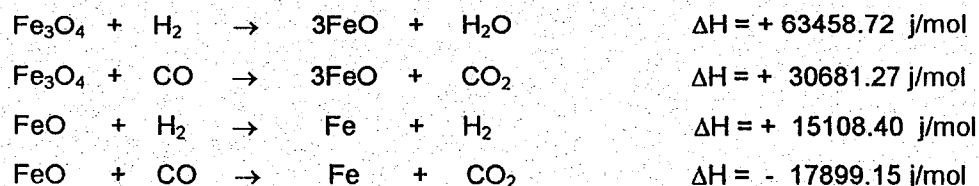
Cuando el hidrógeno se produce de esta manera, los requerimientos de carbón de hulla por tonelada de nitrógeno son menores que con otros métodos<sup>13</sup>, así

|   | tons |
|---|------|
| (i) hidrógeno a partir del proceso de vapor de hierro | 4.02 |
| (ii) procedimientos electrólitos                      | 5.08 |
| (iii) procesos con gas de agua                        | 3.62 |
| (iv) fraccionamiento del gas de coque                 | 2.72 |

El residuo gaseoso que queda de la remoción del hidrógeno a partir del coque, tiene un valor calorífico aproximado de 25% más alto que el del gas original y podría ser utilizado para diferentes propósitos industriales. Durante la preparación del hidrógeno tres fracciones son obtenidas a) la primera contiene aproximadamente 18% de monóxido de carbono, y 73% de nitrógeno; esta parte es usada para la síntesis del metanol; b) una fracción contiene aproximadamente 75% de metano, con un valor calorífico aproximado de 30 366 kJ/m<sup>3</sup>, que puede ser utilizado como materia prima; c) el último fraccionamiento puede ser comprimido en cilindros y empleado como combustible para transporte, alumbrado, cocina y calentamiento. Lo que indica que el proceso si no es limpio del todo, es decir que el producto obtenido no es puro desde el principio, aprovecha los subproductos, colaborando económicamente y evitando la producción de material de desecho.

## 6. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE VAPOR DE AGUA Y HIERRO

Las reacciones involucradas son las siguientes<sup>14</sup>

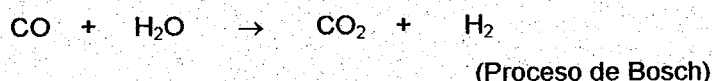


Las reacciones anteriores son reversibles y se realizan a temperaturas comprendidas entre 770 y 1038°C.

Este procedimiento es uno de los más antiguos, si de producción industrial se trata. El óxido de hierro usado es el que resulta de tostar siderita (carbonato ferroso). Ese óxido es poco poroso y tiene suficiente resistencia mecánica para que pueda ponerse como relleno en una columna de una altura de 1.20 a 2.10 metros usando terrones de un diámetro de 20 a 38 mm. Haciendo pasar el gas de agua (40% de monóxido de carbono, 50% de hidrógeno y 10% de vapor de agua) o gas pobre (25% de monóxido de carbono, 15% de hidrógeno y 60% de vapor de agua) a través de la capa de mineral caliente, se producen las reacciones arriba indicadas. Cuando se hace pasar vapor de agua a través del óxido reducido, se invierten las reacciones 1 y 3 con la producción de hidrógeno y formación de óxido original.

La reacción 4 es exotérmica, a diferencia de las tres anteriores. Ya que las reacciones 1 y 3 se invierten al pasar vapor de agua, el cambio neto en un ciclo completo de oxidación y reducción sería cero si se usara un gas reductor que contuviera solamente hidrógeno.

Debido a que el gas de agua y el gas pobre contienen monóxido de carbono, el cambio calorífico neto en el ciclo completo es el de la reacción,



En semejanza con el método de vapor de agua e hidrocarburos, no estaría produciendo compuestos tóxicos al ambiente; esta reacción es exotérmica, con liberación de 32551.52 j/mol a 900°C.

En el proceso se suministra calor quemando el gas reductor gastado, sobre la capa de mineral, para calentar una sección refractaria de recalentamiento. El fin es compensar las pérdidas de calor del sistema debido a que el calor que resulta de la oxidación del monóxido de carbono durante el ciclo reductor no es suficiente.

Este procedimiento se aplicó industrialmente por primera vez en 1903 por Howard Lane, ingeniero inglés que construyó una fábrica para la exposición de St. Louis (1904). En esa fábrica se produjo hidrógeno necesario para inflar los globos de la carrera de Gordon Bennett. Después se construyeron fábricas Lane para la hidrogenación de grasas y aceites. La instalación Lane constaba de 36 retortas verticales de hierro fundido colocadas en una cámara de ladrillos calentada por quemadores de gas. El



mineral de hierro estaba contenido en las retortas, por las que se hacía pasar gas de agua y vapor, alternativamente, por medio de válvulas reguladoras. El gas reductor gastado se quemaba en el horno para calentar las retortas<sup>15</sup>.

Un nuevo diseño, que consta de un recipiente cilíndrico de acero con revestimiento interior refractario y dos cilindros metálicos interiores concéntricos, fue inventado en 1913 por Messerschmitt. El espacio anular entre los cilindros contiene el mineral de hierro; el cilindro interno está lleno de material refractario escaqueado. Puede suministrarse calor a la capa de mineral a través de los dos últimos cilindros metálicos. Un tipo posterior de este generador consta de un casco cilíndrico vertical de acero revestido de refractario y con un cilindro metálico interior. El mineral se carga en el espacio anular entre el revestimiento refractario y el cilindro metálico. El cilindro está lleno de un material refractario escaqueado. Durante el ciclo de reducción, el gas de agua pasa a través de la capa de mineral hasta la parte superior del recipiente, donde entra aire para quemar el gas reductor gastado. Los gases calientes descienden por entre el material refractario colocado en el cilindro interior y salen por un conducto en el fondo. Durante el ciclo de vaporización, el vapor de agua es introducido por la parte inferior de la cámara interior, se calienta al ascender por entre el material refractario y luego desciende a través de la capa de mineral para producir hidrógeno.

Otro diseño muy similar a los anteriores consta de un casco cilíndrico vertical de acero con revestimiento interno refractario y una columna de mineral de hierro de una altura de 1.80 a 2.10 m, soportada por una rejilla. Encima de la capa de mineral hay un espacio adecuado para que sirva de cámara de combustión y sobre ella está montada una cámara llena de

material refractario escaqueado que sirve para calentar previamente el vapor. Este tipo de regenerador de hidrógeno de una sola retorta es llamado generador Bamag o del tipo de chimenea, que es muy utilizado.

Este sistema está provisto de aberturas para introducir y sacar el mineral de hierro. El gas reductor penetra por la parte interior del recipiente y asciende a través del mineral. Por encima de éste se introduce aire para quemar el gas reductor gastado. Los gases calientes ascienden por entre el material refractario y salen por una chimenea. En el ciclo de vaporización, se introduce el vapor por la parte superior y desciende por entre el material refractario y atraviesa la capa de mineral.

En los generadores anteriores se expulsa a la atmósfera el primer hidrógeno producido para que arrastre los gases reductores que contaminarían el hidrógeno. Al final del ciclo de vaporización se limpia la capa de mineral haciendo pasar, por unos momentos, aire a través de ella para quemar los compuestos de azufre, provenientes del gas reductor y el carbón acumulados.

La mayoría de los compuestos de azufre se convierten en ácido sulfhídrico durante el ciclo de vaporización y salen con el hidrógeno.

El carbón se forma a partir de la descomposición de monóxido de carbono del gas reductor en carbono y gas carbónico, reacción que es catalizada por el óxido de hierro.

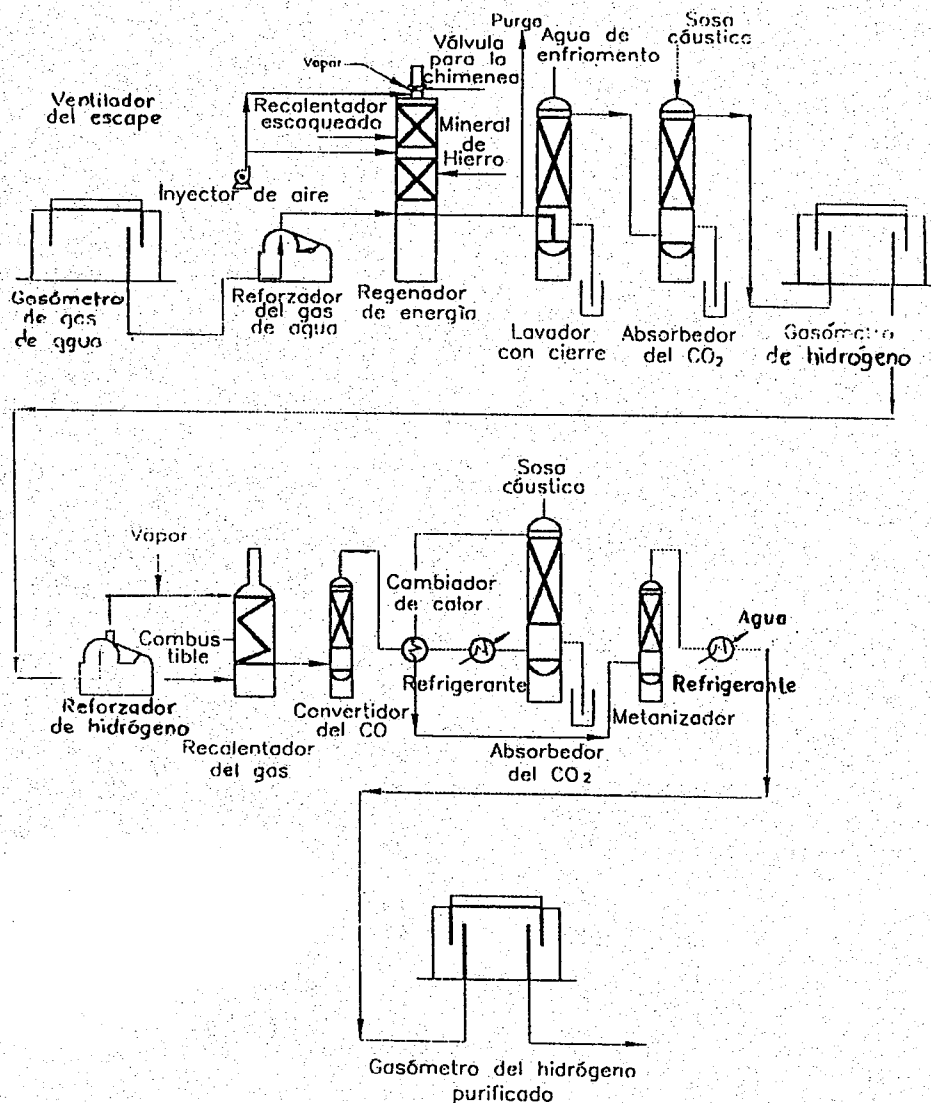
A continuación se presenta en la figura No.7 el diagrama para producir hierro purificado mediante el procedimiento de vapor de agua y

hierro, donde se puede apreciar que el gas de agua para el ciclo reductor se tiene en un gasómetro. El hidrógeno bruto procedente del generador (producido por el ciclo de vaporización), se enfría y se lava con una solución de sosa cáustica para eliminar gas carbónico y ácido sulfhídrico. Puede contener 0.2-0.5% del primero y 0.1-0.5% del segundo. El hidrógeno pasa después a un gasómetro. En este punto contiene aproximadamente 0.3% de monóxido de carbono, que se separa mezclando el hidrógeno con vapor de agua, calentándolo hasta 370°C, y haciéndolo pasar sobre óxido de hierro activado por cromo para que el monóxido de carbono sea oxidado y convertido en dióxido de carbono por el vapor de agua. La mezcla gaseosa se enfría y se lava con sosa cáustica para separar el dióxido de carbono. Se hidrogenan los últimos vestigios de monóxido de carbono para convertirlo en metano haciendo pasar el hidrógeno sobre níquel a 260-315°C. Luego se enfría el hidrógeno y se hace pasar a un gasómetro para almacenarlo.

El producto purificado en una instalación de este tipo contendrá 99.0-99.7% de hidrógeno, según la intensidad de la purga efectuada; el resto es nitrógeno y metano.

Con el procedimiento anterior el grado de utilización de mineral de hierro es muy pequeño, pues por cada 28.34 m<sup>3</sup> de hidrógeno producido por hora se necesitarían 907 kg de mineral, de modo que sólo 2% del mineral es oxidado y reducido. El ciclo normal de trabajo es de 10-15 minutos, dividido en partes iguales entre la reducción y la vaporización. La purga toma de 15 a 30 segundos, lo mismo que toma el cambio de válvulas.

Fig. No. 7 - DIAGRAMA DE OPERACIONES PARA LA PRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO CON HIERRO Y VAPOR DE AGUA



Sin duda el procedimiento de obtención de hidrógeno de esta manera es una opción bastante accesible, industrialmente, debido a la simpleza de sus operaciones. Es un proceso económico si se toma en cuenta el equilibrio térmico del sistema. La temperatura de trabajo empleada ordinariamente en la capa de mineral es de 815-980°C, los equilibrios entre el gas reductor, el vapor de agua y el mineral de hierro son de tal naturaleza que el grado de utilización del gas reductor aumenta bastante cuando se eleva la temperatura. La cantidad de vapor de agua necesario para producir hidrógeno aumenta también a medida que aumenta la temperatura. En consecuencia, la temperatura elegida para trabajar será un término medio que dependerá de los costos relativos del gas reductor y el vapor de agua. Por encima de 980°C, disminuye apreciablemente la duración del mineral de hierro, debido a la aglomeración.

El mineral de hierro usado en los generadores a base de vapor de agua y hierro pierde gradualmente su actividad y tiene que reemplazarse de cuando en cuando. De ordinario se obtiene una producción de hidrógeno de 46 800 a 93 600 m<sup>3</sup> por tonelada de mineral. Para reducir el mineral pueden usarse también otros gases reductores, como el gas pobre, siempre que se tomen medidas adecuadas para recuperar el calor.

Aunque otros métodos presentan opciones de industria más ventajosas que el método anterior, aún existen muchas plantas trabajando alrededor del mundo con este tipo de procedimiento, con una capacidad aproximadamente entre 1400 y 7000 m<sup>3</sup> de hidrógeno.

## 7. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE VAPOR DE AGUA Y METANOL

La reacción involucrada es<sup>16</sup>



donde el metanol y el vapor de agua reaccionan catalíticamente para producir hidrógeno y gas carbónico a 260°C.

Durante la Segunda Guerra Mundial se construyeron varias fábricas portátiles de hidrógeno para el ejército destinadas a producir hidrógeno y gas carbónico por el procedimiento de vapor de agua y metanol.

En la figura No.8 se puede observar el bombeo de metanol y agua a través de un vaporizador, en el cual se calientan a 260°C y después pasan por un convertidor catalítico, en el cual es convertido el metanol en hidrógeno y dióxido de carbono. Para que ocurra la reacción se necesita proporcionar calor al sistema. El suministro de calor se hace pasando los gases calientes que salen del vaporizador y la caldera por el convertidor alrededor de los tubos que contienen el catalizador. La mezcla gaseosa que sale del convertidor se enfría, se separan el agua y el metanol que no ha reaccionado y se hacen pasar los gases por el absorbedor de dióxido de carbono, donde éste es absorbido en una solución acuosa de

monoetanolamina. El hidrógeno sale del absorbedor para ser utilizado o para someterlo a nueva purificación. El producto contiene aproximadamente (en aproximadamente (en porcentaje molar) 98.4% de hidrógeno, 0.2% de dióxido de carbono, 0.8% de monóxido de carbono y el resto de metano. Si se continúa con la purificación se puede disminuir las cantidades de dióxido y monóxido de carbono.

Como el procedimiento es relativamente sencillo, sus condiciones también lo son, la temperatura es baja y en consecuencia las instalaciones pueden ser de acero ordinario. El proceso puede realizarse a presión hasta  $20.265 \times 10^5$  Pa, de modo que, si conviene, puede obtenerse y suministrarse el hidrógeno a presión elevada. Se necesitan aproximadamente  $0.067 \text{ m}^3$  de metanol y  $0.054 \text{ m}^3$  de combustóleo por cada  $100 \text{ m}^3$  de hidrógeno que se produce. Como subproducto se obtiene 62.5 kg. de gas carbónico puro por cada  $100 \text{ m}^3$  de hidrógeno.

En el párrafo anterior se hizo notar que la instalación era sencilla, no sólo por el tipo de equipo si no también porque la inversión a aplicar en el mismo es relativamente baja. Además las materias primas a utilizar son de fácil manejo. Sin embargo, estas ventajas son desvanecidas ante el costo del metanol, por lo que este procedimiento sólo se aplica en casos especiales.

## 8. OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA DISOCIACIÓN DEL AMONÍACO

La reacción involucrada es<sup>17</sup>

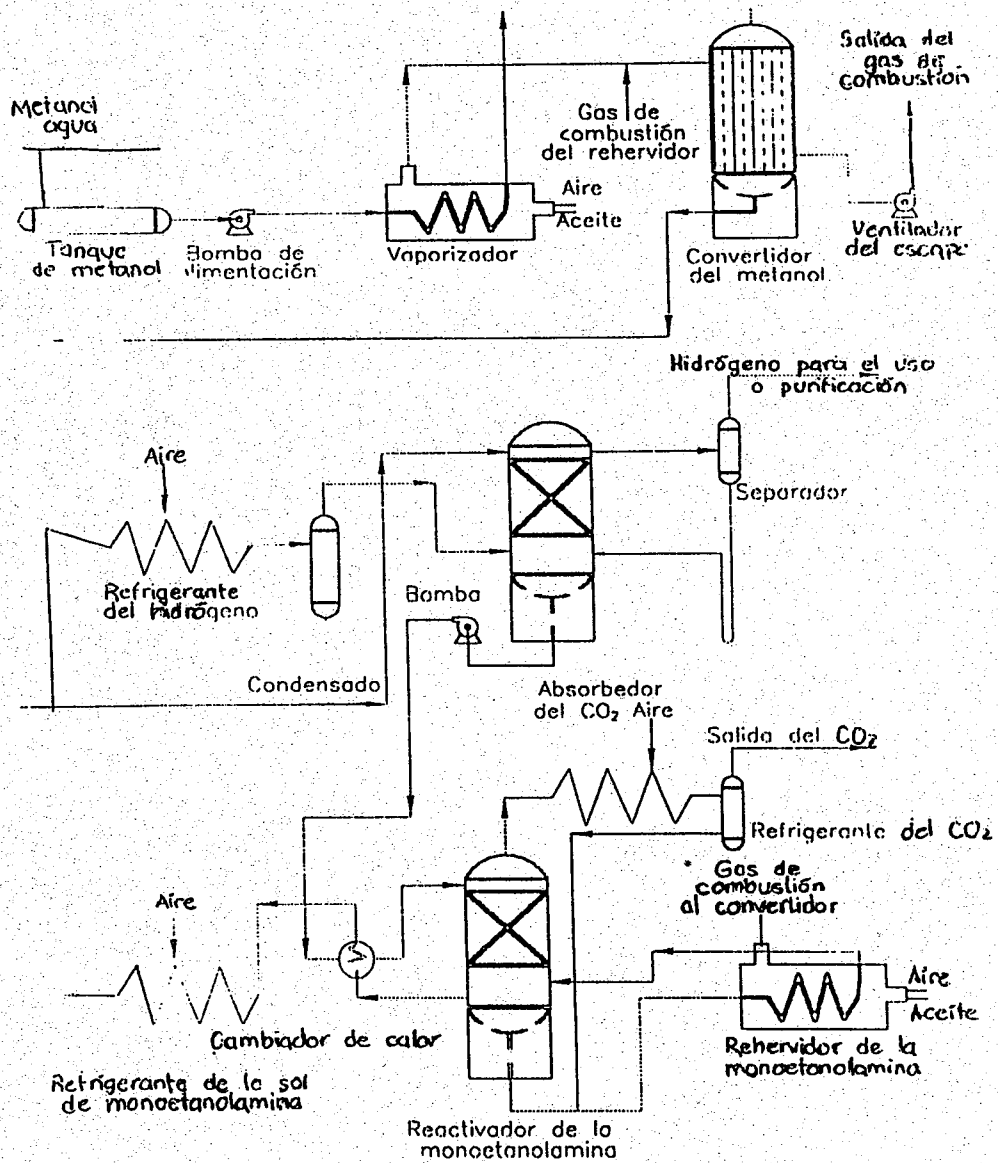


la reacción inversa a la síntesis del amoníaco. Esta reacción prosigue hasta su terminación a presión de 1.4 Kg/cm<sup>2</sup> (man), y temperatura de 870-1010°C.

Para seguir el procedimiento se ha diseñado una instalación normal para la disociación del amoníaco. Esta consta de un intercambiador de calor en el cual el amoníaco líquido es vaporizado y previamente calentado por los gases calientes que salen de la cámara de reacción. Es calentada eléctricamente, contiene granalla de níquel o bolas de material cerámico impregnadas con óxido de níquel como catalizador. Puede añadirse un lavador de agua para separar el amoníaco residual (0.01-0.02%), operación que tiene que ir seguida por la deshidratación del gas. Un solo cilindro de amoníaco anhidro, de 68 kg, produce 190 m<sup>3</sup> de amoníaco desintegrado. Esto es equivalente al contenido aproximado de 33 cilindros de hidrógeno.



Fig. No. 8 - DIAGRAMA DE OPERACIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON EL METANOL Y VAPOR DE AGUA



El procedimiento ofrece garantía económica sólo para cantidades inferiores a 600 m<sup>3</sup> por día, pero el producto resultante es inerte (el gas producido contiene 75% de hidrógeno y 25% de nitrógeno), lo que es fundamental para industrias como la de hidrogenación de grasas y aceites, metalúrgica (en la atmósfera protectora para el recocido brillante de metales y metalurgia de polvos), y en la soldadura con hidrógeno atómico.

## 9. ANÁLISIS COMPARATIVO DE MÉTODOS CUADRO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE PRODUCCION DE HIDRÓGENO

| MÉTODO                                  | FUENTE                           | USO   | EQUIPO  | ENERGIA  | SUBPRODUCTOS   | VENTAJAS   | DESVENTAJAS  |
|---|----------------------------------|---|---|--|--|--|--|
| Electrólisis mediante energía eléctrica | Agua                             | Es uno de los métodos más utilizados.   | Celdas electrolíticas la tecnología probada, es confiable     | Es un proceso caro. La demanda de energía es alta. En un proceso funcionando al 100% se necesitarían 2782.8 kw-h, en el mismo proceso, bajo condiciones reales se necesitarían 4943 kw-h | Se obtiene hidrógeno con valores altos de pureza. Se obtiene como subproducto oxígeno gaseoso. O <sub>2</sub>  | Es uno de los métodos que proporciona el H <sub>2</sub> con valores altos de pureza. Planta de pequeño tamaño, puede emplear combustible no fósil. | El coste de energía para la producción es alto, baja eficiencia neta de energía. Problemas de contaminación con la generación de electricidad. |
| Electrólisis mediante energía solar     | Agua de mar                      | Es el menos utilizado actualmente, debido a que su proceso merece tecnologías sofisticadas.   | Panel fotovoltaico de silicio celdas electrolíticas           | Funcionando al 100% se necesitarían 2782.8 kw-h, sin embargo esta energía es relativamente más barata que la eléctrica, sólo que se necesita invertir en equipo.                         | De la electrólisis se obtiene como subproducto el oxígeno gaseoso, sin embargo, en el proceso que se estudió se obtienen algunas trazas de sales minerales, ya que se obtiene a partir de agua de mar. | Se puede disponer de la energía del sol que aún no ha sido explotada.  | Depende mucho de los efectos climáticos del lugar. la conservación de la energía para el proceso.  |
| Disociación térmica del agua            | Agua                             | No es muy utilizado debido a que se necesitan temperaturas altas y mantener cuidados extremos con dicho parámetro                                   | Reactores nucleares   | Como es una disociación del agua, merece la misma cantidad de energía que en los dos casos anteriores.   | Si se mantiene la T <sup>o</sup> cte., se obtiene O <sub>2</sub> , y si no, se pueden obtener trazas de productos catalíticos que reaccionaron.  | Se estudia el uso del calor que generan otros procesos; además se puede utilizar el calor que se encuentra en la naturaleza.                       | Es muy impráctico. Las altas temperaturas que se manejan en el proceso deben ser imperativamente controladas                                   |
| Vapor de agua e hidrocarburos           | H <sub>2</sub> O e hidrocarburos | Es un proceso en el que industrialmente se usa propano, pero no es en gran escala. Tiene un alto futuro porque se puede utilizar como MP el biogás. | Torres empacadas, intercambiadores de calor. Bastante equipo. | Se tiene alta demanda de energía ya que debe suministrarse vapor como MP, además del calentamiento que el proceso necesita.  | Se obtiene como subproducto el CO <sub>2</sub> , que se puede lavar con solución de etanolamina  | Se sustituye un combustible común contaminante por uno de mayor fuerza y nocivo al ambiente.   | El costo de la materia prima es elevado.   |

CONTINUACIÓN:

| METODO                                  | FUENTE   | USO   | EQUIPO  | ENERGIA  | SUBPRODUCTOS   | VENTAJAS   | DESVENTAJAS   |
|---|--|---|---|--|--|--|---|
| Proceso de Bosch                        | CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O   | Se utiliza este proceso, principalmente para utilizar los productos en la preparación del NH <sub>3</sub> sintético | Intercambiadores de calor eficaces  | Se necesita mantener el calentamiento promedio a 450°C, catalizado con FeO y CrO   | Se obtiene como subproducto el CO <sub>2</sub> , que se puede lavar con solución de etanolamina  | El H <sub>2</sub> obtenido es de alta pureza, no hay subproductos nocivos al ambiente. Proceso caro.     | El proceso principal depende de un proceso primario para la obtención de gas de agua. Proceso caro.                   |
| A partir de Biogás                      | Biogás (mayor porcentaje de mezcla es CH <sub>4</sub> )  | Se utiliza en áreas rurales para se obtiene H <sub>2</sub> con muchos subproductos.                                 | Equipo sencillo de tanques de fermentación.   | La energía se obtiene del sol (si el proceso es anaerobio), la producción de gas la efectúa dicha fermentación.                                  | Se obtienen muchos gases producidos por la misma fermentación de materia orgánica. CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> , etc.                  | Se está reutilizando materia orgánica de desecho. La materia prima resulta barata.                       | Se obtiene poco rendimiento de H <sub>2</sub> puro, es necesario un proceso posterior de regeneración y purificación. |
| Oxidación Parcial de Hidrocarburos      | Hidrocarburos gaseosos o líquidos  | Es un proceso poco utilizado se utiliza generalmente como un proceso posterior.                                     | Horno quemador de oxidación parcial (cámara de combustión).                                   | Sólo es necesaria la chispa de combustión. La primera reacción proporciona el calor necesario para las siguientes.                               | Se obtiene como subproducto el CO <sub>2</sub> , que se puede lavar con solución de etanolamina. También se tiene metano.  | Se pueden aceptar como alimentación hidrocarburos líquidos.  | La oxidación puede liberar productos dañinos.   |
| Descomposición térmica de hidrocarburos | CH <sub>4</sub> y otros  | No es muy utilizado debido a que se necesitan parámetros altos y costosos en el proceso.                            | Horno de ladrillos escaqueados.   | Se necesita energía para mantener la polimerización controlada a 1093°C, además de tener altas presiones en                                      | Tienen subproductos de carbono   | Puede emplear combustible no fósil. Una eficiencia elevada significa menor uso del recurso.              | Problemas con los materiales en la contención de los reactantes: planta grande y compleja                             |
| Gas de coque                            | gas de coque y aire líquido  | Cast no se utiliza, debido a que la materia prima es muy cara   | torre de fraccionamiento  | Se necesita energía para proveerle calor al proceso  | Se obtiene un 25% de N <sub>2</sub> , pero también se obtienen   | La alternativa a corto plazo más barata y más segura para la reformación del metano.                     | Impactos en minería de carbón. Requiere gran tamaño de planta.  |
| Vapor de agua y hierro                  | óxido de hierro y vapor de agua industrialmente también se obtiene de 1a3% de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> | Es uno de los métodos más antiguos  | Una torre empacada con óxido de hierro poroso   | Se necesita energía para elevar rápidamente la temperatura de 770°C a 1038°C. Además en el proceso se libera calor al ambiente que puede ser re- | Se obtiene como subproducto el CO <sub>2</sub> , que muchas veces es liberado al ambiente. También se obtiene HS, industrialmente de 1a 3% de N <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> | Método de tiempos cortos y operaciones sencillas. Alta rentabilidad, costos directos bajos.              | Se debe invertir en varios procesos de purificación por la variedad de subproductos que se obtienen.                  |
| Metanol y vapor de agua                 | CH <sub>2</sub> OH y H <sub>2</sub> O  | Sólo en casos especiales debido a que la materia prima es muy cara  | Intercambiador de calor y torre empacada (bajo costo)   | Se consume energía en forma de combustible en el vaporizador.  | Se obtiene una pureza aproximada del 98.4% ya que se obtiene también CO y CO <sub>2</sub>  | La inversión inicial es baja. El procedimiento es relativamente sencillo. Materia prima de fácil manejo. | No es muy rentable en la ejecución porque el costo del metanol desvanece a la baja inversión.                         |
| Disociación del amoníaco                | NH <sub>3</sub>  | Sólo en casos especiales debido a que el costo sube mucho arriba de los 600 m <sup>3</sup>                          | Intercambiadores de calor Torre empacada con granalla de níquel o bolas de material cerámico. | Se necesita energía para proveerle calor al proceso  | Se obtienen productos altamente puros 75% de H <sub>2</sub> y 25% de N <sub>2</sub> , también NH <sub>3</sub> residual   | El H <sub>2</sub> obtenido es de alta pureza, se puede utilizar para la industria alimenticia.           | Es un proceso muy caro cuando la cantidad de gas necesario es imperante.  |

## 10. PURIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO

En los diferentes procesos de fabricación de hidrógeno difícilmente el producto obtenido es puro y, aunque en algunos de ellos se logra un porcentaje de pureza bastante alto, también es alto el costo de producción. Otras industrias, optan modestamente por un proceso donde el producto esté acompañado por otros elementos y luego pasar los productos por un proceso de purificación, también esto es evaluado económicamente, ya que son dos procesos funcionales en vez de uno solo.

Es importante enfatizar que el método de purificación depende del método utilizado en la producción de hidrógeno, por lo que hay que hacer un balance entre calidad y economía requerida del producto final.

Las principales impurezas del hidrógeno fabricado son dióxido de carbono, monóxido de carbono, oxígeno y vapor de agua. Los métodos para separar esas impurezas varían según el procedimiento de fabricación y según los usos a que se destina el gas.

### 10.1 Desoxidación catalítica

El mal desempeño de los diafragmas del método electrolítico, hacen que el hidrógeno obtenido mediante este método contenga a veces oxígeno. El hidrógeno obtenido por otros procedimientos electrolíticos, como la fabricación de cloratos y percloratos, puede contener cantidades apreciables de oxígeno como de impurezas. El oxígeno se separa del hidrógeno por

desoxidación catalítica; se hace pasar el hidrógeno sobre un catalizador (óxido de cobre o de hierro) a temperatura elevada, de modo que el oxígeno reacciona con el hidrógeno para formar agua.

## **10.2 Deshidratación del hidrógeno**

Existen varios métodos para la deshidratación del hidrógeno como: la compresión seguida de enfriamiento para condensar el agua, el uso de agentes deshidratantes líquidos, como el dietilenoglicol y las soluciones de sales de litio, y la refrigeración. Si se necesita un gas sumamente seco, se usa un desecante sólido, como gel de sílice, bauxita activada o alúmina. La instalación consta de un desecador de dos recipientes; el hidrógeno se hace pasar por uno de ellos durante varias horas, mientras el otro se está regenerando. La regeneración del desecante se efectúa por el calor. Este procedimiento se emplea mucho para deshidratar gases en aplicaciones de alta y baja presión y para capacidades grandes y pequeñas. Por este procedimiento pueden mantenerse puntos de rocío sumamente bajos del gas terminado. Los desecantes comúnmente usados resisten centenares de ciclos de regeneración sin pérdida de capacidad.

## **10.3 Licuación de impurezas**

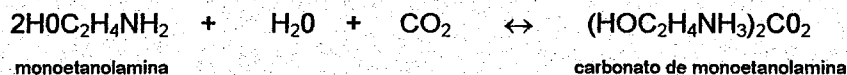
Cuando se necesita hidrógeno purificado, y el producto es proveniente de los gases de los hornos de coque que contienen monóxido de carbono e hidrocarburos como principales impurezas (después de separar el dióxido de carbono, los compuestos de azufre, cianuros y amoníaco por otros procedimientos de purificación), se hace pasar el

producto restante por el método de licuación. La licuación para purificar hidrógeno se utiliza principalmente en los casos en que este gas tiene que mezclarse con nitrógeno para hacer amoníaco gaseoso sintético. En este caso, se lava el hidrógeno impuro con nitrógeno, que licúa el monóxido de carbono y los hidrocarburos. El nitrógeno que es vaporizado en el proceso suministra el nitrógeno para la mezcla gaseosa de síntesis del amoníaco.

#### 10.4 Procedimiento Girbotol

Cuando el hidrógeno viene acompañando de carbonatos, uno de los métodos más exitosos es el denominado método Girbotol, o separación con solución de etanolaminas.

Este procedimiento fue inventado por The Girdler Corporation de Louisville, Kentucky<sup>17</sup>. Puede servir de amina primaria ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), secundaria o terciaria; la presencia de oxígeno hace que se prefiera la primaria o monoetanolamina. Esto se debe a que al oxidarse con oxígeno las etanolaminas se convierten en glicina y ácido oxálico; la monoetanolamina está menos expuesta a la oxidación que las otras aminas. El proceso Girbotol se funda en la naturaleza reversible de esta reacción<sup>18</sup>

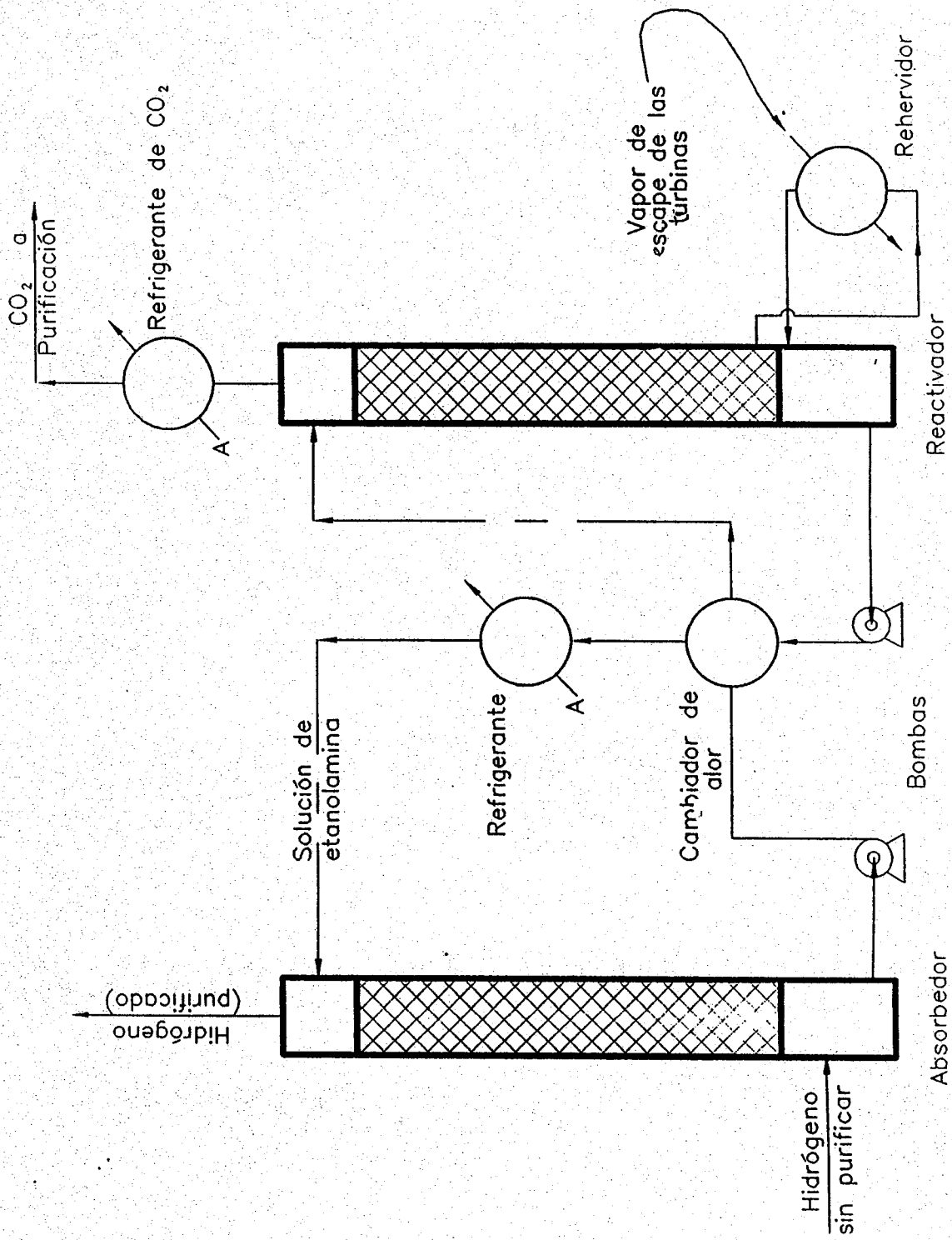


En general, la reacción se verifica de izquierda a derecha a bajas temperaturas, (27 a 66°C), y absorbe el dióxido de carbono del hidrógeno

que está en el absorbedor. La solución amínica rica en dióxido de carbono, sale por el fondo de la torre y atraviesa un cambiador de calor, donde es calentada por la solución débil caliente que regresa del reactivador. Al entrar en el reactivador, la solución corre en dirección contraria a un chorro de dióxido de carbono y vapor de agua que absorbe el gas carbónico que contiene la solución. La solución ya está activada cuando llega al fondo de la torre, donde se suministra calor por medio de una caldera calentada a vapor o fuego directo. Esta solución caliente (entre 100 y 150°C) sale de la torre por el cambiador de calor y el enfriador y vuelve a la torre de absorción. Para extraer el dióxido de carbono de gases de combustión que contienen oxígeno, se pasa una pequeña corriente lateral de solución por un aparato de redestilación, donde se extraen los productos de oxidación y de donde la amina destilada regresa al sistema. La figura No.9 muestra este proceso.



Fig. No. 9 - UNIDAD DE RECUPERACIÓN GIRBOTOL



# 11. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

A manera de controlar y seguir los procesos, es necesario analizar el gas en diversas fases de su producción y purificación. Los principales componentes del hidrógeno impuro son dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarburos saturados; oxígeno, nitrógeno e hidrocarburos no saturados se hallan en cantidades pequeñas. El método Órsat de análisis se usa en los casos en que basta que el error no exceda de  $\pm 0.2\%$ . El análisis de los vestigios de impurezas en el hidrógeno muy puro exige aparatos más complicados. En el método llamado de concentración, utilizado al presente, se concentran las impurezas de un gran volumen de hidrógeno. La exactitud de este método tiene un error máximo de  $\pm 0.002\%$ .

## 11.1 Método Orsat

Puesto que no existen absorbentes específicos del hidrógeno y de los hidrocarburos saturados, estos componentes son quemados para analizar los productos de la combustión. Después de separar el dióxido de carbono, los hidrocarburos no saturados y el monóxido de carbono, se inflama el gas restante en atmósfera de oxígeno sobre un alambre de platino calentado al rojo vivo. El hidrógeno es convertido en agua y el metano en dióxido de carbono y agua. Partiendo de la pérdida de volumen resultante de la combustión y del volumen de dióxido de carbono hallado por absorción en solución de hidróxido de potasio, se calculan los porcentajes de hidrógeno y metano. El gas que queda después de separar los componentes antes es

nitrógeno con otros gases inertes. La figura No.10 muestra un aparato Órsat simple.

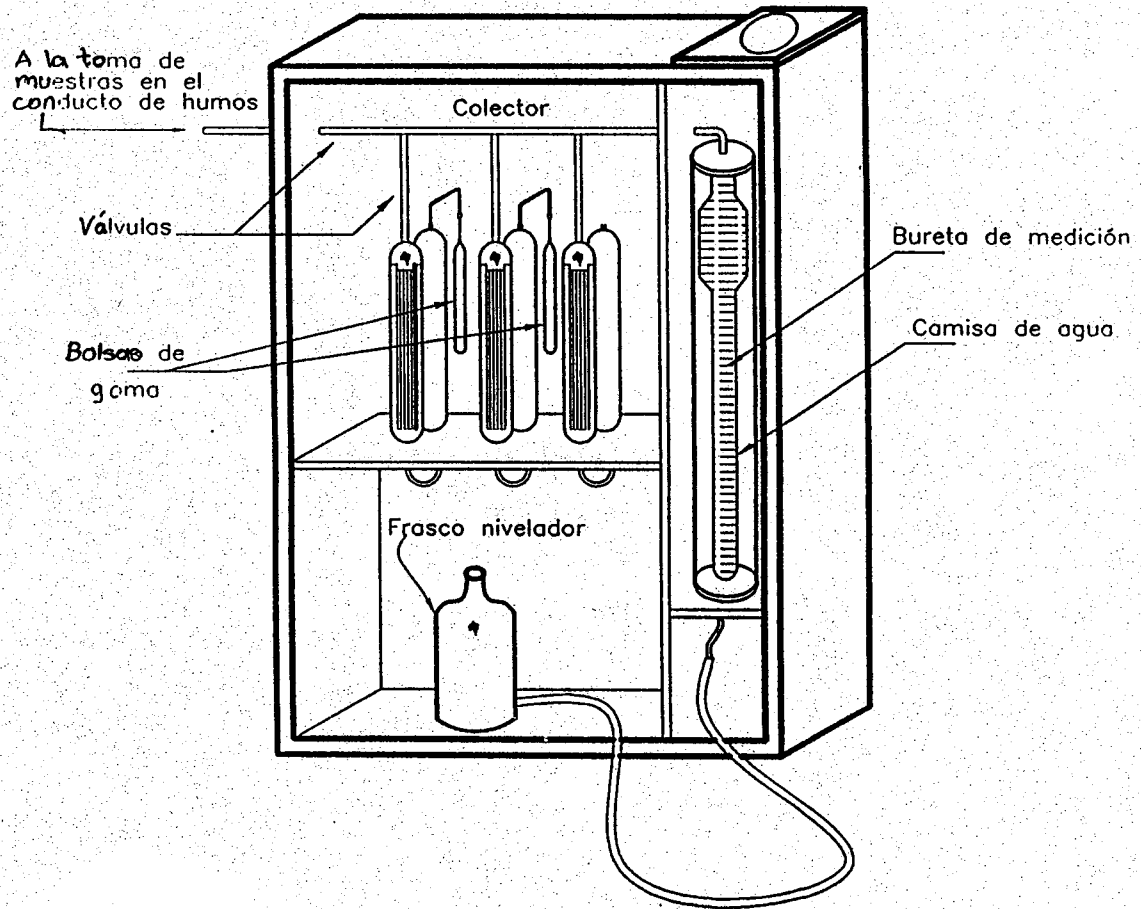
### **11.2 Métodos de concentración**

Cuando el hidrógeno tiene una pureza de por lo menos 98%, es este método el más utilizado. Se miden con gran certeza varios litros del gas que se quiere analizar y se hacen pasar por un tubo que contiene gel de sílice y está sumergido en nitrógeno líquido. A esta baja temperatura la sílice adsorbe selectivamente todas las impurezas del hidrógeno, mientras la mayor parte del hidrógeno pasa sin ser adsorbido. Las impurezas son fácilmente desorbidas, dejando que la sílice se caliente a temperatura ambiente. Se mide el volumen total desorbido y luego se analiza por el método Órsat. Partiendo del volumen total del gas que ha pasado a través del gel de sílice, del volumen total de gas recogido por desorción y del análisis de este gas, se determina el porcentaje de los componentes del gas.

### **11.3 Conductividad térmica**

En los procesos en que se usa hidrógeno, puede evaluarse el gas por conductividad térmica. Puesto que el hidrógeno tiene una conductividad térmica tan grande en comparación con otros gases, se usan analizadores registradores continuos basados en este principio.

Fig. No. 10 - APARATO ÓRSAT



## 12. ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN HIDRURO METÁLICO

Existen muchas formas de almacenar gas hidrógeno. Debido a que el método del hidruro metálico ofrece una tecnología innovadora se resumen aquí las características más importantes del mismo.

El gas hidrógeno puede almacenarse durante niveles bajos o no existencia de la luz del sol. El gas hidrógeno producido en un electrolizador, muchas veces es almacenado bajo este diseño.

El uso de un hidruro metálico para almacenar gas hidrógeno, es una tecnología relativamente nueva con futuro<sup>19</sup>. En particular se ha encontrado que una aleación de hierro-titanio posee excelentes cualidades para aplicaciones a sistemas solares. El hidrógeno a una presión relativamente baja puede ser agregado o removido del metal sólido, a una temperatura superior de unos pocos grados de la temperatura ambiente. Potencialmente la aleación puede ser ciclada (cargada y descargada con hidrógeno) indefinidamente. La aleación puede absorber hidrógeno hasta una presión de equilibrio, llamada presión de disociación, de aproximadamente 309.75 Pa. El hidrógeno puede ser almacenado como un hidruro a volúmenes y densidades cercanos a la del hidrógeno líquido. La aleación de hierro titanio es de un precio bajo comparado con otro tipo de aleaciones que se podrían utilizar.

La unidad de almacenamiento de hidrógeno puede ser descargada al agregarle 16942.9 kJ/kg de hidrógeno, y la eficiencia de almacenamiento se acerca al 95%. Si en el diseño de producción de energía hubiese una celda de combustible, ésta proporcionaría el calor requerido para la disociación.

Un rasgo significativo del almacenamiento en hidruros metálicos es su seguridad. El hidrógeno es químicamente enlazado con un metal no reactivo bajo una presión relativamente baja; así disminuyen las probabilidades de ruptura del tanque. Una fuga inadvertida de hidrógeno es inherentemente autolimitada desde que el porcentaje de hidrógeno liberado es rápidamente reducido con el enfriamiento asociado con la descarga. Bajos porcentajes de cambio en calor y temperatura de solamente unos pocos grados, están relacionados con la descarga. Las celdas de combustible tienen flexibilidad de trabajar con aire, con lo que puede reducirse el tamaño del tanque de almacenamiento, variando ligeramente la eficiencia del sistema.

## CONCLUSIONES

2. A partir de los métodos estudiados se concluye que el método para la obtención de hidrógeno, a partir de la ruptura de la molécula de agua mediante una fuente externa de energía proveniente del sol, es el más adecuado en la actualidad. Se cuenta con una fuente significativamente inagotable de energía y se puede utilizar como materia prima el agua del mar, tan abundante en la naturaleza, pero poco explotada.
3. El método de producción de hidrógeno mediante energía solar, es un proceso del todo limpio ya que está dado por una tecnología relativamente sencilla que no involucra subprocesos que generen contaminantes. Sin embargo, se debe invertir energía en el proceso de instalación de equipos capaces de capturar la energía proveniente del sol y almacenarla de manera adecuada.
4. El hidrógeno puede convertirse en una forma de energía secundaria en importancia, si los problemas de generación, almacenamiento y transporte pueden resolverse. Una vez producido, el hidrógeno mantiene la potencialidad de ventajas significativas, técnicas y económicas, sobre otras formas de energía.

## RECOMENDACIONES

1. Dar un impulso fuerte a la producción de hidrógeno a partir de agua de mar, por medio de una fuente de energía cargada con energía solar. La tendencia de la tecnología química es hacia procesos limpios y de costos bajos, utilizando los recursos naturales que en el futuro seguirán existiendo en tasas relativamente altas. Sin embargo, este método debe ser estudiado y practicado a conciencia ya que la forma de energía que se necesita invertir, (eléctrica, térmica, etc.) para la instalación de equipos, capaces de capturar y de retener la energía proveniente del sol, es alta y se tomarán varios años en recuperar, esto significa que si se empieza a trabajar lo antes posible, más pronto se verán los resultados.
2. Los ingenieros químicos tienen responsabilidad con el medio ambiente; se crea, pero se debe crear mediante procesos que no generen contaminación, y optimizar los ya existentes mediante su estudio y mediante el estudio de los subprocesos que sean involucrados.
3. Es importante que el estudio de las fuentes energéticas alternativas no se quede en los libros, o sólo como un trabajo de tesis, si no que constituya el inicio de la tecnología futura, en la que los ingenieros químicos deben participar.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kirck y Othmer. **Enciclopedia de Tecnología química** (Enciclopedia por tomos, 1982). Tomo 9: 212.
2. Norris Shreve. **Industria de Proceso Químico y Procesos de Química Industrial**. (España: Editorial Dossat, S.A., 1954), pp. 161-167.
3. Kirck y Othmer, op.cit. , p. 214
4. Editorial. Prensa Libre. (Guatemala: 11 de enero de 1996), p.6.
5. Theodore Brown. **Química, la ciencia central** (México: Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. 1990 ), pp . 642-649.
6. Kirck y Othmer, op.cit. , p. 118
7. Erick Estuardo, Ortiz Mainieri, **Almacenamiento de energía en hidrógeno para la protección catódica del muelle del Puerto Quetzal**. (Guatemala: Tesis Facultad de Ingeniería, USAC, 1985), pp. 1-20.
8. Loc. cit.
9. McMullan, Morgan, Murray, **Recursos energéticos** (España: Editorial Blauomé, 1980), pp, 79-81.
10. Kirck y Othmer, op.cit. , p. 120

11. Clara Luz León Chiong. **Impacto socio-económico de una planta productora de biogás en el medio rural de Santa Rosa** ( Guatemala: Tesis Facultad de Ingeniería, URL, 1986), pp. 1-17.
12. George Austin. **Manual de procesos químicos en la industria** ( México: McGraw-Hill/Interamericana de México, S.A. de C.V., 5a edición, 1992), pp. 77-78.
13. McMullan, op.cit., pp. 86-89.
14. Kirck y Othmer, op.cit. , p. 123
15. ibid. Tomo 3, pp. 721-726
16. Loc. cit.
17. Kirck y Othmer, op.cit. , Tomo 5, p. 517.
18. Austin, op.cit., pp.125-135.
19. Ortiz. Op.cit., p. 12.

## BIBLIOGRAFÍA

2. ARGUIMBAU, Francisco. **Combustibles y Combustión**. José Montesó, editor. España, 1950., pp. 19, 37, 107, 177, 261-262.
3. REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DE LA LENGUA. **Diccionario de la Lengua Española**. 21 edición. Madrid, 1992. 1513 págs.
4. ENCINAS, Manuel. **Energéticos y Desarrollo Tecnológico**. Editorial Limusa. México, 1979., pp. 188-189.
5. HIZMUZ, Goodfrey. **The elements of the fuel technology**. Leonard Hill Limited, London, 1958. pp. 274-277, 338-341, 354-355.
6. [http //www.ictnet.cs/cgis/fotomensaje?](http://www.ictnet.cs/cgis/fotomensaje?)
7. [http //www.mene.com/wwwboard/wwwboard.html](http://www.mene.com/wwwboard/wwwboard.html)
8. Hojas de ciencia y tecnología de la UNAM y de la Universidad de España.
9. PERRY, Robert y Don Green. **Chemical Engineering Handbook**. Número 11. McGraw Hill Book Company. USA. 1997, pp. 2336.
10. Prensa Libre. Editorial del 22 de junio de 1996., pp.3.
11. SMITH y otros. **Fuels & Combustion**. McGraaw Hill Book Company Inc. USA., Pp.: 118-129.

## APÉNDICE

TABLA I

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL HIDRÓGENO

|  | H <sub>2</sub>                            |
|--|---|
| Fórmula química                        | 2.016                                     |
| Peso Molecular                         | -259.1°C                                  |
| Punto de fusión                        | -252.6°C                                  |
| Punto de ebullición                    | 0.0895                                    |
| Peso específico del gas                | 0.0087cP                                  |
| Viscosidad a 15° y 1.0325 Pa           | 14.40 j/g                                 |
| Cp (0-200°)                            | 10.30 j/g                                 |
| Cv (0-200°)                            | 58.15 j/g                                 |
| Calor latente de fusión a -259°C       | 447.99 j/g                                |
| Calor latente de vaporización a -253°C | -240.0°C                                  |
| Temperatura crítica                    | 12.97*10 <sup>5</sup> Pa                  |
| Presión crítica                        | 31.2 g/l                                  |
| Densidad crítica                       | 0.0696                                    |
| Densidad relativa del aire seco        | 142.1 j/g                                 |
| Calor bruto de combustión              | 0.00365fC                                 |
| Coefficiente de dilatación calorífica  | 0.0016 cal/(seg)(cm <sup>3</sup> )(°C/cm) |
| Conductividad calorífica a 0°C         |   |

Fuente: Ref.5, pág.512, tomo.IX

TABLA II

## ENERGÍA LIBERADA POR REACCIONES DE COMBUSTIÓN

|   | julios     |
|---|------------|
| La combustión completa de 1 g de carbono (C) formando 3.667 g de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) da | 33 913.08  |
| La combustión completa de 1 g de carbono (C) formando 2.333 g de óxido carbónico (CO) da solamente        | 10 048.32  |
| La combustión completa de 1 g de hidrógeno (H <sub>2</sub> ) formando 9 g de agua líquida da              | 143 188.56 |
| La combustión completa de 1 g de hidrógeno (H <sub>2</sub> ) formando 9 g de agua en forma de vapor da    | 120 579.84 |
| La combustión de 1 g de azufre (S <sub>2</sub> ) formando 2 g de óxido sulfuroso (SO <sub>2</sub> ) da    | 10 467.80  |

Fuente: Ref.1, pág.37

TABLA III

## VALOR COMBUSTIBLE Y COMPOSICIÓN DE ALGUNOS COMBUSTIBLES COMUNES

|                                    | Composición elemental aproximada |     |    | Valor combustible<br>kJ/g |
|------------------------------------|----------------------------------|-----|----|---------------------------|
|                                    | C                                | H   | O  |                           |
| Madera (pino)                      | 50                               | 6   | 44 | 18                        |
| Carbón de antracita (Pennsylvania) | 82                               | 1   | 2  | 31                        |
| Carbón Bituminoso (Pennsylvania)   | 77                               | 5   | 7  | 32                        |
| Carbón de leña                     | 100                              | 0   | 0  | 34                        |
| Aceite crudo(Texas)                | 85                               | 12  | 0  | 45                        |
| Gasolina                           | 85                               | 15  | 0  | 48                        |
| Gas natural                        | 70                               | 23  | 0  | 49                        |
| Hidrógeno                          | 0                                | 100 | 0  | 142                       |

Fuente: Ref.2, pág. 117.

### Reacciones de combustión



$$1 \text{ gr C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ gr C}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} \frac{44 \text{ gr CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \boxed{3.667 \text{ gr CO}_{2(g)}}$$



$$1 \text{ gr C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ gr C}} \frac{1 \text{ mol CO}}{1 \text{ mol C}} \frac{44 \text{ gr CO}}{1 \text{ mol CO}} = \boxed{2.333 \text{ gr CO}_{(g)}}$$



$$1 \text{ gr H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ gr H}_2} \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2} \frac{18 \text{ gr H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{9 \text{ gr H}_2\text{O}_{(l)}}$$



$$1 \text{ gr H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ gr H}_2} \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2} \frac{18 \text{ gr H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \boxed{9 \text{ gr H}_2\text{O}_{(g)}}$$



$$1 \text{ gr S}_2 \frac{1 \text{ mol S}_2}{64 \text{ gr S}_2} \frac{2 \text{ mol SO}_2}{1 \text{ mol S}_2} \frac{64 \text{ gr SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} = \boxed{2 \text{ gr SO}_{2(g)}}$$