

ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE DERIVADOS DEL BIODIESEL**S.E. Antonini¹, E. Menapace², C.E. Cabrera², M. Iriart², C. Gualpa², L.J. Rovetto³**

Investigación y Desarrollo en Tecnología Química (IDTQ – Grupo Vinculado PLAPIQUI – CONICET)

Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

Av. Vélez Sarsfield 1611, Ciudad Universitaria. Córdoba, ARGENTINA.

Tel. (0351) 4334141 int. 220. E-mail: lrovetto@efn.uncor.edu

www.idtq.efn.uncor.edu

RESUMEN: El presente trabajo tiene como objetivo analizar de forma preliminar la factibilidad técnica y económica de la producción de hidrógeno a partir del glicerol generado como subproducto de la industria del biodiesel. Para esto, se estudia el sector del biodiesel en Argentina y su impacto en el mercado del glicerol. Se analiza además la demanda de hidrógeno actual en nuestro país, así como sus alternativas de producción. Se desarrolla una propuesta tecnológica de tratamiento de glicerol, vía reformado catalítico con vapor para la obtención de hidrógeno. Con el desarrollo de esta propuesta, se estima la inversión requerida y los costos operativos para la obtención de hidrógeno. De esta manera, se logra una valoración de dicha alternativa tecnológica, y se establece en esta instancia preliminar, que a pesar de que los costos operativos se encontrarían en un rango competitivo, su implementación dependerá de los incentivos para incorporar al hidrógeno fuente de energía renovable dentro del sistema energético actual.

Palabras clave: biodiesel, glicerol, hidrógeno, prefactibilidad técnico-económica.

INTRODUCCIÓN

El escenario productivo de fuentes de energía renovables para cubrir las necesidades de la población, marca una tendencia mundial creciente. En particular en nuestro país, la producción de biodiesel muestra un importante ritmo de crecimiento (CADER, 2010). Conjuntamente con este crecimiento, se incrementa la cantidad de glicerol generado como subproducto de la transesterificación de los aceites. Dentro de las numerosas posibilidades de uso que se están evaluando (Pachauri y He, 2006), se destaca una novedosa alternativa que se encuentra en etapa de investigación a nivel mundial: la utilización del glicerol como materia prima para la obtención de hidrógeno (Adhikari, et al. 2009a). Éste se presenta como una de las alternativas más prometedoras para el desarrollo de un sistema de energía renovable y limpia a través de su uso en celdas de combustible para generar energía eléctrica, calor y agua. Existe así un potencial de utilización de subproductos devaluados para la generar una fuente de energía renovable. El objetivo de este trabajo radica en analizar la factibilidad, de forma preliminar, de la implementación de esta tecnología en el mercado nacional.

El sector del Biodiesel en Argentina

A principios de 2010, el ya creciente volumen de biodiesel producido en Argentina principalmente para exportación, recibió un fuerte impulso del mercado interno para generar el B5, con un corte de 5% de éste en el diesel nacional. Así, la capacidad instalada total llegó a los 2,4 millones de t/año, de las cuales 0,9 serán para el mercado nacional (CADER, 2010). Las proyecciones sobre la evolución de la producción prevén un crecimiento sostenido, tanto del mercado interno con el B7 y B10 como de las exportaciones, por lo que se alcanzaría una producción de 3,2 millones de toneladas en el 2015.

El biodiesel puede ser fabricado a partir de diferentes materias primas: aceites no comestibles, algas, desperdicios de grasas y aceites, grasas animales, y aceites comestibles. En Argentina, la utilización de soja transgénica en 1996 permitió un incremento en el área de cultivo destinada a su producción y convirtió a ésta en la principal materia prima utilizada. Esta expansión de la soja tuvo lugar a expensas de otros cultivos menos rentables (Tomei y Upham, 2009) por lo que ha generado preocupación por el posible incremento de precios de los alimentos básicos (Jidon y Naoko, 2010). En este marco, es esperable que en un futuro cercano se puedan utilizar otros cultivos, como la jatrofa y el ricino. La Tabla 1 resume el rendimiento de diferentes materias primas para la obtención del biodiesel.

Cultivo	Rendimiento (Kg/ha)	% de aceite	Kg aceite/ha	Factor de conversión	Litros de Biodiesel/ha
Jatrofa	2500	55	1375	0,96	1419
Ricino (tártago)	2500	50	1250	0,96	1290
Colza	1800	50	900	0,96	929
Soja	2700	18	486	0,96	502
Cártamo	1100	35	385	0,96	397

Tabla 1: Rendimientos de biodiesel por hectárea para distintos cultivos. Fuente: SAGPYA

¹ Ingeniero Químico, Master en Administración (UNC)

² Estudiante del 5^{to} año de Ing. Química (UNC)

³ Ingeniera Química, Doctor en Ingeniería Química (UNC)

Respecto a la materias primas utilizadas, desde la Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER) se propone investigar las algas, la jatrofa y otras oleaginosas no comestibles que se desarrollan en otros climas y suelos menos fértiles como Catamarca, Chaco y Formosa, para producir el denominado biodiesel de “segunda generación”, alimentar el crecimiento de la industria nacional del biodiesel y dar una gran oportunidad para las provincias que hasta ahora no han participado en el desarrollo de los biocombustibles. Así, disminuiría la concentración geográfica del sector que actualmente tiene el 85% de la capacidad instalada en la provincia de Santa Fe.

La industria argentina de biodiesel ha evolucionando hacia una configuración con tres clases o “castas” de productores, cada una con condiciones especiales que la diferencian de las otras (CADER, 2009). El grupo más exitoso esta conformado por las “Grandes Aceiteras” (300.000 a 500.000 t/año) que poseen plantas propias de biodiesel y acumulan el 57% de la capacidad instalada; cuentan con ubicaciones estratégicas sobre los puertos, un excelente acceso a capital de trabajo, un nivel de profesionalismo muy alto y redes internacionales de logística y producción altamente desarrolladas. Pero por sobre todo, tienen acceso a la materia prima: el aceite de soja. La segunda clase esta conformada por plantas grandes pero que no están directamente asociadas con una aceitera, llamados los “Independientes Grandes” que alcanzan un 25% de la capacidad actual instalada con una producción de 100.000 a 250.000 t/año. Cuentan con inversores fuertes y plantas de excelente calidad (al igual que el primer subgrupo, típicamente de tecnología extranjera), pero sufren la debilidad de no contar con materia prima propia, por lo que algunos han incursionado en el desarrollo de cultivos oleaginosos de segunda generación para reducir esta dependencia. La tercera clase que sólo alcanza al 18% de la capacidad total instalada, es la más castigada y corresponde a las plantas medianas y pequeñas, los llamados “Independientes Chicos” (10.000 a 50.000 t/año). Las fábricas disponen de tecnología nacional (muchas de excelente calidad), pero típicamente ubicadas lejos de los puertos o de accesos troncales a las materias primas. Por ser emprendimientos más pequeños, no tienen suficiente capital de trabajo para subsistir una exportación; por ello este grupo ha sido el más favorecido en la distribución del cupo nacional, captando el 44% de éste.

La visión del gobierno nacional, reflejada en la ley de biocombustibles, contempla una gran expansión de plantas medianas (50.000 tn/año) en todo el país. Aunque estas son menos eficientes desde el punto de vista económico que las plantas grandes, sus beneficios radican en una mayor generación de empleo y una distribución de la riqueza a una mayor cantidad de emprendedores en economías regionales dispersas.

Respecto a la industria del biodiesel en Argentina se puede concluir que:

- Es un mercado que ya se ha consolidado y tiene importantes perspectivas de crecimiento
- Presenta una posibilidad de diversificación tecnológica con los llamados biodiesel de segunda y tercera generación
- Es previsible una expansión geográfica de la actividad como consecuencia del uso de nuevas materias primas
- Es esperable una desconcentración del mercado, con mayor crecimiento de los productores medianos

El mercado del Glicerol en Argentina

El principal subproducto en la producción de biodiesel es el glicerol crudo en aproximadamente 10% en peso del aceite. Debido al aumento de la producción de biodiesel y de glicerol en la misma proporción, se ha incrementado el interés en alternativas para hacer más rentable la producción de biodiesel generando valor añadido al principal subproducto y prevenir futuros problemas ambientales por su acumulación (Rivaldi et al. 2008; Pachauri y He, 2010).

El glicerol obtenido como subproducto del biodiesel se lo denomina “glicerol crudo” y contiene impurezas del aceite en bruto, fracciones del catalizador, mono y diglicéridos y restos de metanol. Las proporciones de cada compuesto están cuantificadas en la Tabla 2 (Thompson y He, 2006).

Compuesto	Glicerol	Agua	Cenizas o Sales	Ácidos grasos libres	Gomas	Biodiesel
Composición del glicerol crudo [%]	80-84	8-12	2-6	1-4	<0.82	<0.4

Tabla 2: Composición del glicerol crudo obtenido como subproducto de la producción de biodiesel (Thompson y He, 2006).

Actualmente, se conocen más de 1500 usos del glicerol, tanto en su forma refinada como del denominado crudo. A los fines de nuestro estudio, analizamos sus usos “no energéticos” y sus usos “energéticos” (Pachauri y He, 2006; SI3EA, 2003; Ochoa et al., 2009)

Dentro de los usos “no energéticos”, los más relevantes son:

- Cosméticos: 16 % del consumo total de glicerol y uno de los de mayor crecimiento (> 50% en los últimos 15 años) (Narech, 2010).
- Producción de comidas y bebidas: 8.5 % del consumo y un crecimiento similar al rubro anterior.
- Papel e impresión: su uso es muy limitado, solo el 0.9 %; o el 3.1%. si se incluye el consumo en films de celulosa.
- Lubricante de maquinarias procesadoras de alimentos y en la manufactura de resinas: su uso ha caído a menos del 6% en los últimos años.
- Producción de monómeros en polímeros sintéticos, poliésteres elásticos, poliuretanos basados en L-lisina y 1.3 PD, fibras elastoméricas, resinas fenólicas y lubricantes poliméricos.
- Materia prima para fabricar explosivos en base en trinitroglicerina (nitroglicerina).

- Como suplemento dietario de aves, ganado porcino, ovejas y vacas lecheras (Drackley, 2010).
- Producción de Poligliceroles, ésteres de poliglicerol, utilizados como aditivos antiestáticos, lubricantes o plastificantes, solventes y anticongelantes.

Para el uso “energético” del glicerol se utilizan dos rutas: la bioconversión y la termoconversión. En la bioconversión el glicerol se transforma en un gas combustible. Dentro de la termoconversión, se presentan varias alternativas:

- Incineración directa: el poder calorífico del glicerol crudo es de aproximadamente 6000 Kcal/Kg y el del puro es de 4500kcal/Kg, la presencia de metanol y residuos de etanol en el crudo explica el hecho que su valor es mayor que el del glicerol puro. El glicerol debe ser incinerado a altas temperaturas para evitar que emita vapores y sustancias tóxicas. Se debe contar con quemadores que permitan alcanzar una combustión completa a una temperatura del orden de los 1000 °C (Bectel Process Engineering; 2010).
- Transformación en combustible de automóviles según dos procesos: éteres de glicerol, a partir de eterificación con olefinas ligeras, o éteres de glicerina, a partir de su esterificación con ácidos carboxílicos o transesterificación con ésteres.
- Otros usos energéticos, con menor nivel de desarrollo son el craqueo a hidrocarburos y el reformado a hidrógeno.

Como consecuencia del aumento de la producción de biodiesel y el resultante exceso de glicerol generado, el precio de éste ha seguido una marcada tendencia a la baja, hasta llegar a unos 0,6 US\$/Kg (Figura 1), incluso se llega a asumir que en un futuro tendrá valor un negativo que incrementará el costo neto de producción de biodiesel. (Millar-Klein Associates, 2006; Neuron BioIndustrial, 2008).

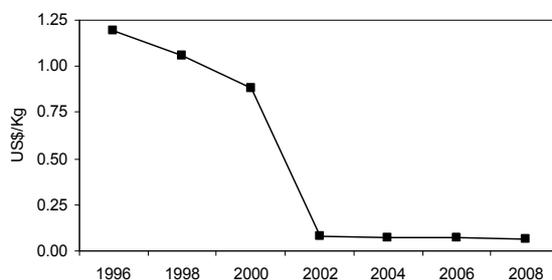


Figura 1: Evolución del precio del glicerol crudo en Argentina (Millar-Klein Ass., 2006; Neuron BioIndustrial, 2008).

Sector del hidrógeno en Argentina

Para la producción de hidrógeno existen múltiples alternativas tecnológicas, con diferentes grados de evolución y desarrollo, distintos niveles de rendimientos, escalas de operación y costos. La Tabla 3 resume una descripción de las tecnologías más relevantes (Comisión Europea, 2003):

Tecnología	Ventajas	Obstáculos
Electrólisis: descomposición del agua utilizando la electricidad	Disponible comercialmente como tecnología comprobada; proceso industrial perfectamente entendido; modular; H ₂ de gran pureza; conveniente para producir H ₂ a partir de electricidad renovable, compensa la naturaleza intermitente de algunas energías renovables.	Competencia con el uso directo de la electricidad renovable.
Reformado: descomposición de hidrocarburos con calor y vapor	Perfectamente entendido a gran escala; generalizado; H ₂ de bajo costo a partir de gas natural; oportunidades para combinar con la fijación de CO ₂ a gran escala (almacenamiento del carbono)	Unidades a pequeña escala no comerciales; el H ₂ contiene algunas impurezas (en algunas aplicaciones se requiere la limpieza del gas); emisiones de CO ₂ ; la fijación del CO ₂ genera costo extra.
Gasificación: descomposición de hidrocarburos pesados y biomasa en H ₂ y gases para reformado	Perfectamente entendido para hidrocarburos pesados a gran escala; aplicación combustibles sólidos y líquidos; posibles sinergias con combustibles sintéticos derivados de la biomasa	Unidades pequeñas muy escasas; el H ₂ suele exigir una limpieza sustancial antes de su uso; las gasificación de biomasa en fase de demostración; compite con combustibles sintéticos derivados de biomasa
Ciclos termoquímicos a base de calor barato, alta temperatura procedente de la energía nuclear o solar concentrada	Producción potencialmente a gran escala, bajo costo, sin emisión de gases invernadero para la industria pesada o el transporte; colaboración internacional (Estados Unidos, Europa y Japón) en investigación y desarrollo	Requiere investigación y desarrollo no comerciales sobre el proceso; materiales y tecnología; se precisa acceso a reactor nuclear de alta temperatura (HTR)
Producción biológica: algas y bacterias que generan directamente H ₂ en ciertas condiciones	Recurso de gran envergadura potencial	Ritmo de producción de H ₂ lento; requiere grandes superficies; los organismos mas apropiados son objeto de investigación

Tabla 3: Resumen de ventajas y desventajas de diferentes tecnologías para la producción de hidrógeno.

El nivel de desarrollo de las distintas tecnologías es variado y los costos asociados varían significativamente como se puede observar en la Figura 2. En el mercado nacional, el principal proceso utilizado para la producción de hidrógeno a escala industrial es el reformado de gas natural. Para dicho proceso se utilizan reformadores de vapor con capacidades de hasta 100.000 m³/h. (Asociación Argentina de Hidrógeno, 2005). Una de las plantas dedicadas a la producción de hidrógeno, es la de Profertil, ubicada en Bahía Blanca, cuya planta de producción de amoníaco posee unidad de reformado, cuyo objetivo es convertir el gas natural (principalmente CH₄) en una mezcla de hidrógeno, nitrógeno y óxidos de carbono, a través del agregado de vapor de agua y de aire.

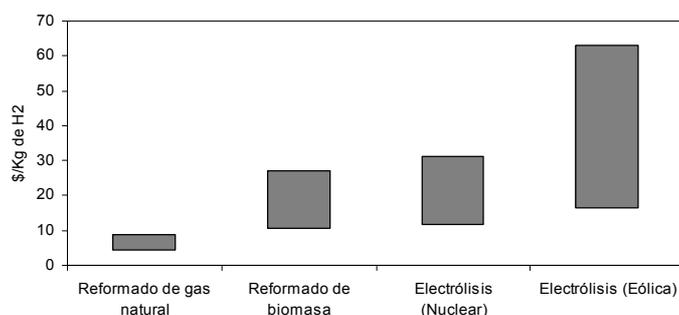


Figura 2: Rango de costos de producción de hidrógeno según tecnología (Pedace y Corner, 2006; Song y Orkan, 2010)

El gas de síntesis (H₂-CO) es materia prima para la generación de gran variedad de productos como amoníaco, ácido nítrico y en consecuencia todos los fertilizantes nitrogenados (incluida la urea) y metanol que permite la generación de muchos compuestos químicos (solventes y polímeros). Otros usos que se le dan al hidrógeno y/o gas de síntesis, están orientados a la reducción de hierro e hidrogenación de grasas (Galetti, 2010). Así, tanto el hidrógeno, como el gas de síntesis, se utilizan en una gran variedad de procesos, pero generalmente son obtenidos "in situ". Esto se debe básicamente a que la baja densidad del hidrógeno (4 veces menor que CH₄) y su elevada difusividad hacen más costoso y peligroso su transporte (Galetti, 2010).

Además de la producción para la industria química, existen en Argentina experimentos a escala piloto de producción de hidrógeno con fines energéticos. Entre los cuales se encuentran proyectos de generación de hidrógeno a partir de energía eólica: Proyecto Experimental Pico Truncado en la provincia de Santa Cruz (primera planta latinoamericana de producción de hidrógeno a partir de energía eólica), Centro Regional de Energía Eólica de Chubut (Arroyo Verde) y el de Koluel Kaike en Santa Cruz. También la Planta Experimental de Generación de Hidrógeno y Oxígeno de Comodoro Rivadavia (Chubut), montada por la empresa Hychico S.A. que produce alrededor de 60m³/h de hidrógeno y 60m³/h de oxígeno, por medio de electrólisis del agua.

Pese a estas múltiples iniciativas, la tecnología más barata de producción de hidrógeno en Argentina es la del reformado del gas natural y sus usos como vector energético son experimentales. Por esto, se espera que las primeras aplicaciones del hidrógeno como combustible, más allá de experiencias piloto, surjan del impulso generado por iniciativas gubernamentales como la incorporación del hidrógeno en el transporte urbano de pasajeros. En este sentido, si consideramos los valores actuales de costo del combustible líquido vehicular, \$3-4/L, y que 1kg de H₂ se corresponde energéticamente con 4L aproximadamente de combustible líquido, se puede estimar en una primera instancia que la producción de hidrógeno en Argentina no requeriría de grandes subsidios si el costo del H₂ se ubicara en los \$12-16/kg (Rodríguez et al., 2009).

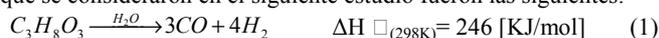
FACTIBILIDAD TECNICA DEL PROCESAMIENTO DEL GLICEROL

Análisis termodinámico de producción

Para el procesamiento del glicerol, se propone como tecnología el reformado catalítico con vapor de agua; la cual es ampliamente utilizada para la producción de gas de síntesis (H₂-CO). Partiendo de glicerol como materia prima se obtiene H₂, CH₄, CO y CO₂ en proporciones dependiente de las condiciones de operación del proceso.

El efecto de variables operativas del proceso sobre la conversión del glicerol y composición de la corriente gaseosa a la salida del reformador, fue determinado mediante un análisis termodinámico de minimización de energía libre de Gibbs

(Adhikari et al., 2007; Rossi et al., 2009; Wang et al., 2009). Durante el proceso de reformado de glicerol las reacciones que ocurren dentro del reformador y que se consideraron en el siguiente estudio fueron las siguientes:



La composición de la corriente gaseosa queda determinada por el avance de las reacciones anteriormente listadas, siendo la reacción (1) endotérmica, mientras que la reacción *water-gas shift* (2), y la reacción de metanación (3) exotérmicas. Mediante cálculos de equilibrio termodinámico se evaluó la conversión de la reacción en función de la temperatura y la relación H₂O/glicerol alimentada.

Se determinó que para lograr altos niveles de producción de H₂ se requiere trabajar a temperaturas mayores a 750K (rango analizado 500 - 1000K). A T < 700K se favorece la reacción de metanación (3) (altamente indeseable). Los resultados obtenidos muestran que a medida que aumenta la temperatura del reformador, aumenta la producción de H₂ y disminuye la de CH₄; por ejemplo desde 800 a 900K la concentración de H₂ aumenta de 54.4 % a 64%, mientras que simultáneamente la concentración de CH₄ varía de 11.7% a 2.0%; y la relación H₂/CO₂ producido aumenta de 1.9 a 2.9.

En cuanto a la relación H₂O/glicerol por encima del valor estequiométrico, se planteó trabajar con exceso de agua (3, 6 y 9) favoreciendo la reacción *water-gas shift* (2) lo cual incrementa la producción de H₂. Se determinó que a mayor relación H₂O/glicerol en la alimentación se genera más H₂, sin embargo debido al costo energético y de operación que implica trabajar con grandes volúmenes de agua, se establece una situación de compromiso y se estableció para análisis del proceso una relación en la corriente de alimentación H₂O/glicerol=6.

En función de los parámetros establecidos la producción de H₂ obtenido del glicerol asciende al 76%; los valores obtenidos son comparables con datos teóricos y experimentales de la literatura para sistemas similares (Dauenhauer et al., 2006; Adhikari et al., 2007; Slinn et al., 2008). La Tabla 4 resume información sobre la composición de la corriente gaseosa a la salida del reformador que opera a 900K.

Compuesto	Composición de la corriente gaseosa [mol %] en base libre de H ₂ O	Volumen de producción STP [m ³ /hr]	Poder calorífico resultante de la corriente gaseosa generada [MJ/hr]	Rendimiento [L de gas STP/Kg de glicerol]
H ₂	64	147.96	1598.53	1296.73
CH ₄	2	4.64	165.87	40.65
CO	12	27.86	352.20	244.16
CO ₂	22	50.80	-	445.22

Tabla 4: Composición de la corriente gaseosa a la salida del reformador a 900K, H₂O/glicerol=6

Diseño del proceso de reformado de glicerol

Se proponen tratar mediante el proceso de reformado catalítico un volumen total de 1000 tn/año, correspondiente al 10% de la producción de una planta de biodiesel de productores “Independientes Chicos” (CADER, 2010). La Figura 3 representa un esquema básico del proceso propuesto. En el presente trabajo se presentan resultados sobre el estudio de la etapa de reformado exclusivamente (contorno con línea de puntos).

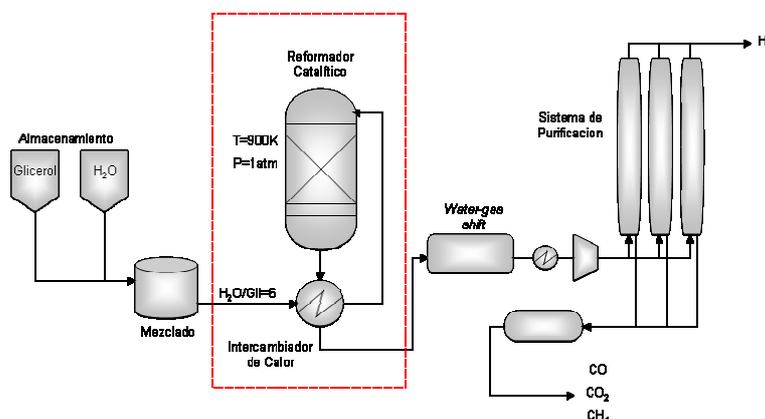


Figura 3: Esquema del proceso de reformado catalítico de glicerol para la obtención de H₂. El contorno con línea de puntos corresponde a la etapa de estudio actual.

En función del volumen a tratar requerido, los cálculos termodinámicos previamente detallados e información cinética disponible (Adhikari et al., 2009b), se propone para tratar los 114.15 Kg/hr de glicerol + 134 Kg/hr de agua un reformador catalítico continuo de 200 lt de capacidad. La mezcla de alimentación es precalentada previo ingreso al reformador en un intercambiador de calor desde 298K hasta la temperatura de reacción. La energía necesaria para calentar y vaporizar la mezcla fue evaluada en función de su composición en 779154 KJ. La corriente caliente del intercambiador que proporciona dicha energía, corresponde a los gases de salida del reformador que se encuentran a 900 K y cuya capacidad calorífica media ha sido valuada en 7.15 KJ/Kg.K. Considerando una eficiencia del intercambiador de 0.9 la temperatura de dichos gases desciende hasta los 412 K. La alimentación de glicerol y agua gaseosa ingresa al reformador que se encuentra relleno de pellets cerámicos con catalizador para acelerar la velocidad de reacción de reformado, siendo el Ni el más utilizado comúnmente para reacciones de reformado o metales nobles como Pt, Rh, etc. (Hirai et al., 2005; Adhikari et al., 2008).

Como fuera mencionado anteriormente dado el carácter endo o exotérmico de las reacciones que tienen lugar dentro del reformador, parte de la energía requerida para el reformado de glicerol (reacción endotérmica) es suministrada por la ocurrencia de las reacciones de *water-gas shift* (2) y de metanación (3), ambas exotérmicas, pero siendo esta última indeseable ya que consume parcialmente el H₂ generado. En función de la composición de los gases producto obtenidos del estudio termodinámico, es posible establecer el grado de ocurrencia de cada una de estas reacciones en paralelo, y su contribución energética al balance global de energía del reformador. Se determina que para el flujo másico establecido (148.15 Kg/hr de glicerol) manteniendo la T de reacción a 900 K son necesarios aproximadamente 198630KJ. Dicha energía puede ser suministrada al reformador mediante calefacción eléctrica o por combustión, sin dudas los costos operativos son determinantes al momento de establecer la tecnología económicamente adecuada para la generación de calor requerida en el proceso. El requerimiento energético de esta etapa del proceso puede ser expresado en función de la producción de H₂, y corresponde a 3500 Kcal/KgH₂; y considerando una eficiencia térmica del reformador de 0.7, se determinó que el calor suministrado debe ascender a 5078 Kcal/KgH₂.

La producción de H₂ obtenida bajo las condiciones planteadas en este estudio se lista en la Tabla 4, conjuntamente con el rendimiento en litros de gas/Kg de glicerol tratado y el poder calorífico de la corriente de gases producto de la reacción, donde radica el potencial energético del proceso.

Los gases a la salida del intercambiador, aun calientes pueden proporcionar la energía acorde a su capacidad calorífica (6.94 KJ/KgK según la composición establecida). Considerando la masa de dicha corriente de gases es posible obtener energía suficiente para generar aproximadamente 76 Kg de vapor de agua por hora. Asimismo, los gases producto del reformado de glicerol pueden pasar por una nueva etapa de conversión a baja temperatura donde se favorezca la reacción *water-gas shift* (2) para obtener un mayor rendimiento de H₂ a partir de CO presente en la mezcla (12%).

Los gases finalmente obtenidos deben ser separados, comprimidos y distribuidos, sin embargo en la presente etapa de estudio, la tecnología para la separación/purificación de los gases así como un sistema de secuestro de CO₂ de carbono para hacer de éste un proceso no contaminante no han sido tenidas en cuenta. Se encuentra también bajo consideración para la siguiente etapa de estudio de este proceso, el recirculado del excedente de agua y la utilización del CH₄ generado como fuente de energía para el proceso mediante su combustión (dando lugar a un proceso de reformado autotérmico), o bien, como materia prima para reformado con vapor y consecuente obtención de H₂.

Las mencionadas cuestiones a considerar en la próxima etapa de estudio, como la tecnología más adecuada para la separación de los gases, la utilización del CO, y CH₄, serán evaluadas para lograr mediante su implementación la optimización energética de este proceso y según los resultados del presente estudio.

FACTIBILIDAD ECONÓMICA

Inversiones

En base al esquema del proceso desarrollado y el análisis de costos realizado por Spath (2005) con Aspen Plus® y el módulo de estimación de inversiones Questimate® se estimaron los costos de los equipos denominada como inversión directa (Tabla 5). Para adecuar los cálculos a la escala de trabajo prevista se utilizó el factor de escala propuesto por los autores de 0,6. La inversión adicional en terreno, obra civil, asesoramiento fue calculada como el 33,8% de la inversión total (Spath, 2005)

Inversión directa (Equipos)	Costo (Millones de pesos)
Reformador	\$ 2,9
Compresión de hidrógeno	\$ 0,3
Sistema de generación de vapor e intercambiadores de calor	\$ 1,7
Subtotal	\$ 4,9
Inversión indirecta	\$ 2,5
Total	\$ 7,4

Tabla 5: Inversión requerida para el proceso de reformado catalítico

Costos de operación

Los costos operativos se han estimado en tres grupos, los costos variables de materia prima y de energía y los costos fijos de operación (Tabla 6).

Los costos de materia prima están compuestos por:

- Glicerol: Según el balance desarrollado se necesitan 8,6 kg de glicerol/Kg de H₂ con un costo de 0,242\$/Kg (Neuron BioIndustrial, 2008).
- Catalizador: El costo de catalizador se consideró de 0,19 Dólares/KgH₂ (0,74\$/Kg H₂) según lo establecido por Song y Urkan (2009) para un proceso similar.

Los costos de energía están compuestos por:

- Gas natural: éste es utilizado para aportar calor al reformador. Del balance de energía surge que son necesarias unas 5078 Kcal/Kg H₂ y considerando que un m³ de gas natural aporta 9300 kcal, se estima un requerimiento de 0,55 m³ de gas natural/KgH₂ y un costo de 0,6 \$/m³ de gas natural
- Energía eléctrica: es utilizada principalmente para el funcionamiento de bombas y compresores. Según Spath (2005) se necesitan 1,6 Kwh por Kg de H₂ con un costo local de 0,44 \$/Kwh.

Los costos fijos de operación están compuesto por:

- Personal: se propone que la planta trabaje como un subproceso de una planta de producción de biodiesel, por lo que se considera sólo el personal de planta y no se incluyen los servicios centrales. Dada la escala y la complejidad de las operaciones se estima que se requieren 7 personas con un costo salarial medio de 70.000 \$/año.
- Mantenimiento: se considera 2,3% de la inversión total.
- Seguros: se considera 1,5% de la inversión total.
- Amortización: se considera un período de 10 años para la inversión directa, equipos, y 40 años para la inversión indirecta, principalmente obra civil.

Según las estructura de costos detallada en la Tabla 6 se observa que el costo de producción está en el orden de los 12-16 \$/Kg propuestos para que sean una alternativa viable de sustitución de combustibles convencionales.

	Costo	Costo anual	Costo/Kg H ₂
Materia prima	Glicerol	\$ 241.800	\$ 2,07
	Catalizador	\$ 86.612	\$ 0,74
Energía	Gas Natural	\$ 12.765	\$ 0,11
	Electricidad	\$ 81.775	\$ 0,70
Fijos	Personal	\$ 490.000	\$ 4,19
	Mantenimiento	\$ 169.050	\$ 1,45
	Seguro	\$ 110.250	\$ 0,94
	Amortización	\$ 547.500	\$ 4,68
	Total	\$ 1.739.752	\$ 15

Tabla 6: Costos de operación totales y unitarios.

CONCLUSIONES

El trabajo llevado a cabo nos permite concluir que la propuesta de generación de hidrógeno a partir del subproducto del proceso productivo del biodiesel, el glicerol, podría introducirse en la cadena de valor de la producción de biodiesel con un efecto positivo en su rentabilidad y con una importante perspectiva de crecimiento. Se observa que el sector de biodiesel ya está consolidado por lo que se prevé un aumento en la disponibilidad y estabilidad en el costo de la principal materia.

El estudio técnico preliminar establece que es factible la implementación del reformado catalítico con vapor de agua como tecnología alternativa. La misma presenta rendimientos considerables a las condiciones operativas establecidas en este estudio, siendo además una alternativa de generación de energía renovable. Se considera que el potencial de la implementación de dicha tecnología puede ser explotado para convertirse en un proceso competitivo a nivel local.

El análisis económico del proceso de producción de hidrógeno a partir de glicerol mediante reformado catalítico con vapor, establece que si bien existe una economía de escala importante, esta alternativa se presenta como una posibilidad interesante para medianos y pequeños productores; en esta instancia preliminar se logró establecer que los costos se encontrarían en un rango competitivo y no se requeriría de grandes subsidios gubernamentales para su implementación.

Nuestro país aun no posee una demanda natural de hidrógeno y su posible uso como vector energético en reemplazo de combustibles fósiles, tal como ocurre en otros países, depende de programas de incentivos que ponderen en mayor medida aspectos medioambientales en detrimento de valoraciones puramente económicas.

BIBLIOGRAFIA

- Adhikari, S., Fernando, S. D. Haryanto, A. (2009a). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management* 50, 10, 2600-2604
- Adhikari, S., Fernando, S. D. Haryanto, A. (2009b). Kinetics and Reactor Modeling of Hydrogen Production from Glycerol via Steam Reforming Process over Ni/CeO₂ Catalysts. *Chemical Eng. & Technology* 32, 4, 541-547.
- Adhikari, S., Fernando, S. D., To, S. D. F., Bricka, R. M., Steele, P. H. Haryanto, A. (2008). Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts. *Energy & Fuels* 22, 2, 1220-1226.
- Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S. R., Filip To, S. D., Mark Bricka, R., Steele, P. H. Haryanto, A. (2007). A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 14, 2875-2880.
- Asociación Argentina de Hidrógeno. (2005). Revista H₂. Año VII, Octubre 2005.
- Bectel Process Engineering. (2010) Glycerine-AVA System From waste to Steam <http://bectel.com>: 01/04/2010
- Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER). (2009). ESTADO DE LA INDUSTRIA ARGENTINA DE BIOCOMBUSTIBLES/Reporte Segundo Cuatrimestre 2009.
- Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER). (2010). ESTADO DE LA INDUSTRIA ARGENTINA DE BIOCOMBUSTIBLES/Comienza el mercado nacional de biodiesel y etanol.
- Comisión Europea. (2003). La energía del H₂ y las pilas de combustible. Una visión para nuestro futuro. Oficina de publicaciones oficiales de las comunidades europeas. EUR 20719, 32 pp
- Dauenhauer, P. J., Salge, J. R. Schmidt, L. D. (2006). Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *Journal of Catalysis* 244, 2, 238-247.
- Drackley J. (2010). Alimentación del ganado vacuno lechero. La glicerina como ingrediente potencial. Disponible en: <http://albeitar.portalveterinaria.com/>: 01/04/2010
- Galetti A. (2010). Comunicación personal 20/06/2010.
- Hirai, T., Ikenaga, N., Miyake, T. Suzuki, T. (2005). Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst. *Energy & Fuels* 19, 4, 1761-1762.
- Jidon J. y Naoko E. (2010). Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1312-1320
- Miller-Klein Associates. (2006). Impact of Biodiesel Production on the Glycerol Market. www.hgca.com, 15/07/2010.
- Neuron BioIndustrial. (2008) Producción de biodiesel a partir de glicerina cruda. www.neuronbp.com, 15/07/2010

- Ochoa J., Gómez O., Pesquera A., Ramírez C., Maestro B., Nieto J. (2009) Nuevas rutas de valorización química para obtención de productos de interés industrial a partir de glicerol. Fundación Leia C.D.T.. Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible. Jornadas técnicas. www.pte-quimicasostenible.org, 12/06/2010
- Pachauri N, He B. (2006). Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research. American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual Meeting, Portland, OR.
- Pedace A., Codner, D. (2006). Prospectiva del H₂: escenarios sustentables y agenda de I & D de largo plazo. Petrotecnia. Revista del Instituto Argentino del petróleo y el gas. Febrero 2006, 92-100.
- Profertil (2010). Descripción de la planta de amoníaco y urea. www.profertil.com.ar, 15/07/2010
- Rivaldi J, Sarrouh B, Fiorilo R y da Silva J. (2008). Glicerol de biodiesel. BIO TECNOLOGÍA, Ciencia y desenvolvimiento. Año X N°37 44-50.
- Rodríguez C., Riso M., Jiménez Yob G., Ottogalli R, Santa Cruz R., Aisa S., Jeandreving G., Leiva E. (2009) Análisis de la producción de H₂ en la provincia de Córdoba a partir de recursos eólicos. Congreso Hyfusen, CNEA, 2009.
- Rossi, C. C. R. S., Alonso, C. G., Antunes, O. A. C., Guirardello, R. Cardozo-Filho, L. (2009). Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. Int. Journal of Hydrogen Energy 34, 1, 323-332.
- Sistema de información de eficiencia energética y energías alternativas, Ministerios de Minas y Energía, Colombia (SI3EA). (2003). Estrategia de inserción del biodiesel en el mercado de los combustibles en Colombia. www.si3ea.gov.co, 01/03/2010
- Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C. Andrews, J. (2008). Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. Bioresource Technology 99, 5851-5858.
- Song H., Orkan U. (2010). Economic analyses of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations. Hydrogen Energy 35, 127-134.
- Spath P., Aden A., Eggeman T., Ringer M., Wallace B., and Jechura J. (2005) Biomass to Hydrogen Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier. Technical Report NREL/TP-510-37408.
- Thompson JC, He BB. (2006) Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. Applied Engineering in Agriculture 22, 261–265.
- Tomei J. y Upham P. (2009). Argentinean soy-based biodiesel: An introduction to production and impacts. Energy Policy 37, 3890–3898
- Wang, X., Li, M., Wang, M., Wang, H., Li, S., Wang, S. Ma, X. (2009). Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. Fuel 88, 11, 2148-2153.

ABSTRACT: The aim of this work is to analyze in a preliminary form the technical and economical viability of hydrogen production from glycerol as a biodiesel industry byproduct. To achieve this, the biodiesel production in Argentina, as well as its impact over the glycerol market is studied. The current hydrogen demand in our country and its production alternatives are also analyzed. To obtain hydrogen from glycerol the steam reforming process is proposed as a technological option. Based on this, the required investment and operating costs are estimated. The assessment of this technical alternative in this preliminary stage, establish that even when the operating costs are at a competitive level, its implementation will depend on the motivation to incorporate hydrogen as a renewable energy source in the actual energy system.

Key words: biodiesel, glycerol, hydrogen, technical-economical viability.