



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL GLICEROL COMO
SUBPRODUCTO EN LA PRODUCCIÓN
DE BIODIÉSEL**

TESIS presentada por:

XÓCHILT NAHUATT RAMOS

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESORA DE TESIS:

**DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA MARIA
DEL CARMEN CHAVEZ PARGA**

Morelia, Michoacán.

ENERO 2013

DEDICATORIAS

Esta tesis la dedico con gran amor para quienes siempre me han apoyado en todo momento y han confiado en mi a pesar de cualquier circunstancia.

A Dios.

A mi mamá: Nicolasa.

A mi abuelita: Rosa Melba.

A mis hermanos: Khristian, José David y César Adrián.

Y también a una persona maravillosa Jesús Azael y a mis amigos en especial a Gilberto, Venancio, Jorge que estuvieron conmigo en esta etapa de mi vida compartiendo momentos felices y amargos brindándome su apoyo y cariño incondicional. Los quiero.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido alcanzar una más de mis metas a nivel profesional, darme la salud, bendiciones y las respuestas para la realización de este proyecto.

A mi mamá que siempre me ha brindado su amor, apoyo, consejos y me ha impulsado a seguirme preparando.

A mis hermanos por confiar en mí y darme el cariño necesario.

Al Lic. Eleazar Morales Romero por su apoyo incondicional para realizar este proyecto de maestría, por sus buenos consejos y su amistad brindada.

A la Universidad Michoacana en especial a la Facultad de Ingeniería Química por haberme permitido ser parte de su alumnado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme los recursos financieros necesarios durante el desarrollo de este proyecto.

A mis asesores Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga y Dr. Agustín Jaime Castro Montoya porque a pesar de las circunstancias siempre me brindaron su ayuda y apoyo para lograr este trabajo.

A los miembros del comité de sinodales, Dr. José María Ponce Ortega, Dr. Marco Antonio Martínez Cinco y Dr. Pablo Ibarra Castro, gracias por su tiempo y sus valiosas aportaciones para la realización de esta tesis.

A los profesores de la maestría en especial al Dr. Jaime Espino Valencia y Dr. Luis Ignacio Salcedo por brindarme sus conocimientos, apoyo y ayuda durante mi estancia en el posgrado y sobre todo por brindarme su amistad.

A mis compañeros del posgrado Brígido Jesús y Christian Vianey por brindarme su apoyo incondicional, estar conmigo en todo momento y por esas palabras de aliento que me ayudaron a continuar. Gracias amigos por su amistad verdadera y sincera.

RESUMEN

OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL GLICEROL COMO SUBPRODUCTO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

Tesis presentada por: I.Q. Xóchilt Nahuatt Ramos

Agosto 2012

Dirigida por: Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

Este trabajo de tesis propone una metodología como una alternativa para evitar que el glicerol obtenido durante la producción de biodiésel sea desechado. Sin embargo para que sea posible su uso en la industria farmacéutica y cosmética se debe purificar a grado USP (*United States Pharmacopeia*). De no ser así solo se emplea para uso industrial.

Primero se realiza un proceso simulado en Aspen Plus[®] 7.2 utilizando el modelo *Non-Random Two Liquids* (NRTL); posteriormente, una etapa experimental. Se simula un proceso que consiste en la recuperación del metanol usando separador flash, neutralización del catalizador por medio de un reactor, seguido de un proceso de filtración de los ácidos grasos y sal presente en la corriente, y finalmente se separa agua y alcohol del glicerol por medio de destilación. Los resultados muestran que es posible obtener glicerol al 99.97% peso (glicerol refinado).

Para el proceso experimental se emplean diferentes muestras; la primera proviene de una mezcla de composición desconocidas de metanol, ácidos grasos y catalizador, obteniéndose el 97.4% de purificación. La segunda muestra es obtenida del proceso de producción de una sola mezcla de biodiésel, alcanzando el 98.02% de pureza. La etapa experimental consiste en la evaporación del metanol y agua, seguida por un tratamiento con ácido cítrico al 35% para convertir los jabones presentes a ácidos grasos, finalmente se blanquea el glicerol con tierra Supreme B-81. Las muestras se analizan por espectroscopia infrarroja, logrando obtener su purificación a grado técnico.

ABSTRACT

PRODUCTION AND PURIFICATION OF GLYCEROL AS A BY-PRODUCT IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL

Thesis submitted by: I.Q. Xóchilt Nahuatt Ramos

August 2012

Directed by: Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya

This thesis proposes a methodology as an alternative to prevent the glycerol obtained during biodiesel production is discarded. However, for possible use in the pharmaceutical and cosmetics must be purified USP grade (United States Pharmacopeia). Otherwise only used for industrial.

First is a process modeled in Aspen Plus[®] 7.2 using the Non-Random Two model Liquids (NTRL), subsequently an experimental stage. Simulating a process that consists in recovering the methanol using a distillation column, neutralizing the catalyst by means of a reactor, followed by a filtration process of the fatty acid salt present in the stream, and finally removing water and alcohol of glycerol by means of distillation. The results show that it is possible to obtain 99.97 wt% glycerol (refined glycerol).

For the experimental process using different samples, the first from a mixture of unknown composition methanol, fatty acid catalyst, yielding 97.4% of purification. The second sample is obtained from the production process of a single mixture of biodiesel, reaching 98.02% purity. The experimental stage consists of the evaporation of methanol and water, followed by treatment with 35% citric acid to convert the fatty acid soaps present to finally bleached with earth glycerol Supreme B-81. The samples were analyzed by infrared spectroscopy, obtaining its purification to technical grade.

CONTENIDO

Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	vi
Abstract	viii
Contenido	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tablas	xii
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Justificación	4
1.4 Hipótesis	4
1.5 Objetivos	4
1.5.1 Objetivo General	4
1.5.2 Objetivos Particulares	5
Capítulo 2	6
Marco Teórico	6
2.1 Glicerol	6
2.2 Propiedades Físicas	7
2.3 Propiedades Químicas	8

2.4 Procesos de producción del glicerol	8
2.4.1 Transesterificación	8
2.4.2 Saponificación	9
2.4.3 Por vía sintética a partir del propileno	10
2.5 Tipos de glicerol	10
2.6 Usos del glicerol	12
2.6.1 Usos industriales	12
2.6.2 Usos en medicina	13
2.6.3 Usos cosméticos y de consumo	13
2.7 Mercado del glicerol	14
2.8 Valorización química del glicerol	15
2.9 Blanqueado glicerol	16
2.10 Simulación	16
2.10.1 Simulación con Aspen Plus® 7.2	16
2.10.2 Análisis de Sensibilidad	17
2.11 Operaciones de separación por transferencia de materia de interfase	17
 Capítulo 3	 19
Metodología	19
3.1 Caso de estudio en la simulación del proceso de purificación del glicerol utilizando Aspen Plus® 7.2	19
3.1.1 Simulación del proceso de recuperación del metanol	20
3.1.2 Simulación del proceso de neutralización	21
3.1.3 Simulación del proceso de separación de sólidos	21
3.1.4 Simulación del proceso de purificación glicerol USP	22

3.2 Etapas a nivel laboratorio	22
Capítulo 4	24
Análisis de Resultados	24
4.1 Análisis de sensibilidad de la simulación	24
4.2 Resultados de la simulación del proceso de purificación del glicerol	28
4.2.1 Recuperación del metanol	28
4.2.2 Proceso de neutralización	29
4.2.3 Proceso de filtración	30
4.2.4 Proceso de purificación glicerol USP	31
4.3 Resultados del proceso experimental de la purificación del glicerol de una mezcla de diferentes concentraciones de biodiesel	32
4.4 Resultados del proceso experimental de la purificación del glicerol obtenido de la producción del biodiesel a nivel laboratorio.	35
4.5 Resultados del análisis de la espectroscopia infrarrojo	36
4.6 Discusión de resultados	40
Capítulo 5	42
Conclusiones y recomendaciones	42
5.1 Conclusiones	42
5.2 Recomendaciones	43
Capítulo 6	44
Referencias Bibliográficas	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de purificación del glicerol.	3
Figura 2.1 Reacción global de transesterificación de un triglicérido.	8
Figura 2.2 Reacción química del proceso de saponificación para producir jabón.	9
Figura 2.3 Calidades del glicerol.	10
Figura 2.4 Usos principales del glicerol.	14
Figura 3.1 Etapas para la purificación del glicerol.	19
Figura 3.2 Recuperación de metanol.	20
Figura 3.3 Proceso de Neutralización con HCl.	21
Figura 3.4 Proceso de separación de sólidos.	21
Figura 3.5 Proceso de purificación Glicerol USP.	22
Figura 3.6 Metodología experimental.	23
Figura 4.1 Influencia del número de etapas teóricas requeridas para el metanol.	24
Figura 4.2 Influencia de la etapa de alimentación.	25
Figura 4.3 Influencia de relación molar de reflujo.	26
Figura 4.4 Influencia de etapas teóricas requeridas para la purificación del glicerol.	26
Figura 4.5 Influencia de la etapa de alimentación del glicerol.	27
Figura 4.6 Influencia de la relación molar de reflujo en la purificación del glicerol.	27
Figura 4.7 Color a diferentes concentraciones de Tierra Supreme B-81.	34
Figura 4.8 Espectro Infrarrojo para el glicerol en diferentes porcentajes de concentraciones.	37
Figura 4.9 Curva de calibración del glicerol.	38
Figura 4.10 Espectro Infrarrojo de las muestras purificadas del glicerol.	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades físicas del glicerol.	7
Tabla 2.2 Especificaciones de calidad para cada grado de glicerol.	11
Tabla 4.1 Resultados de la separación flash.	29
Tabla 4.2 Resultados de la reacción de neutralización.	30
Tabla 4.3 Resultados del proceso de filtración.	31
Tabla 4.4 Resultados del proceso de destilación grado USP.	32
Tabla 4.5 Resultados de los componentes presente en el glicerol.	35
Tabla 4.6 Resultados del proceso de purificación del glicerol.	36
Tabla 4.7 Resultados de la Espectrometría Infrarrojo de las muestras analizadas.	39

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Los combustibles tienen una función importante en nuestra sociedad, se utiliza para el funcionamiento de máquinas industriales y en los vehículos de transporte de personas y de carga, principalmente. Es así, como los combustibles tales como el diésel y la gasolina, se han convertido en una necesidad, la cual es satisfecha por las industrias dedicadas al refinamiento del petróleo.

La *National Biodiesel Board* (la Asociación de Productores Norteamericanos de Biodiésel) define al biodiésel como un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites o grasas, vegetales o animales (Castro, 2007).

Este biocombustible se obtiene mediante un proceso químico llamado transesterificación, en el cual los aceites orgánicos son combinados con un alcohol y alterados químicamente para formar un éster etílico o metílico, el cual recibe finalmente el nombre de biodiésel. En la síntesis, se forman entre el aceite y el alcohol, normalmente metílico, ésteres en una proporción aproximada del 90% más un 10% de glicerol.

El glicerol obtenido como subproducto de la síntesis de biodiésel, utilizando como materia prima aceites usados es considerada un desecho industrial, por el bajo nivel de pureza y su alto grado de contaminación de naturaleza indeterminada (Orantes, 2008).

El glicerol es un trialcohol que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción y son la base de la versatilidad de éste como materia prima. Entre las diferentes aplicaciones se encuentra su uso como humectante, plastificante, emoliente, espesante, disolvente, lubricante y anticongelante. El suministro de glicerol crudo en el mercado se mantuvo relativamente estable hasta 2003, cuando la producción de biodiesel empezó a aumentar en Estados Unidos (Ott y col., 2006).

Desde entonces, la disponibilidad del glicerol crudo casi se ha duplicado, mientras que la demanda del producto se ha mantenido en gran medida sin cambios.

Como se indicó, el glicerol se utiliza en muchos productos de consumo, debido a la relativa no toxicidad y a la contribución que realiza en las propiedades del producto como son la estabilidad y compatibilidad hacia otros compuestos químicos. Para estas aplicaciones orientadas a los consumidores, la calidad y pureza de los productos es de vital importancia. El uso del glicerol certificado USP (*United States Pharmacopeia*) y FCC (*Food Chemicals Codex*), comparado con el glicerol de calidad técnica para su aplicación en productos de consumo, garantiza que el fabricante ha especificado la calidad del glicerol y la coherencia necesaria para estos productos.

1.2 ANTECEDENTES

Se citan algunos trabajos realizados, en donde se describe la importancia de la purificación del glicerol y sus posibles usos.

Aimaretti y col. (2008), mencionan que el aumento en la producción del biodiesel provoca excedentes de glicerol sin calidad comercial, obtenida como subproducto de éste. Proponen investigar usos alternativos que permitan el aprovechamiento de este subproducto para sintetizar gliceril-tert-butil-eter (GTBE) un aditivo que, incorporado al diesel de petróleo o biodiesel mejora la eficacia de la combustión y disminuye la emisión de contaminantes ambientales.

Otro estudio es reportado por Orantes en el 2008, donde describe el proceso de purificación del glicerol obtenido como subproducto de la síntesis de biodiesel en la que usan como materia prima aceites usados. Para realizar dicha purificación lo realizan por el método de destilación a presión reducida, el cual presenta ciertas condiciones de operación que se ven influenciadas por la temperatura y la presión y que van a determinar en cierto momento la eficiencia del método. A esta muestra destilada le hacen pruebas analíticas para determinar su nivel de pureza, por medio de los estándares de la USP XXIV, con lo que determinan que la muestra solamente se llegó a purificar en un 75%, esto en base al parámetro de pureza cromatográfica.

Posada y Cardona (2010), discuten diferentes aspectos relacionados con la producción, el mercado y las aplicaciones del glicerol en productos de consumo. Las tres principales calidades del glicerol ofrecidas en el mercado y que analizan son: glicerol crudo comercial (80%-88% en peso), glicerol grado técnico (98% en peso) y glicerol refinado (grado USP o FCC, 99.7% en peso). Simulan en Aspen Plus® los esquemas de purificación para obtener los grados comerciales del glicerol mencionados. En la figura 1.1 se ilustra el diagrama de flujo propuesto del proceso de purificación del glicerol: (a) purificación al 88% y 98% en peso; (b) purificación al 99.7% en peso. Demuestran que es posible recuperar el metanol a una pureza de 99% en peso, el cual puede ser reutilizado en la producción de biodiesel. Finalmente, los resultados muestran que el proceso de purificación del glicerol hasta diferentes grados de pureza puede ser factible económicamente; sin embargo no reportan las especificaciones de los equipos empleados.

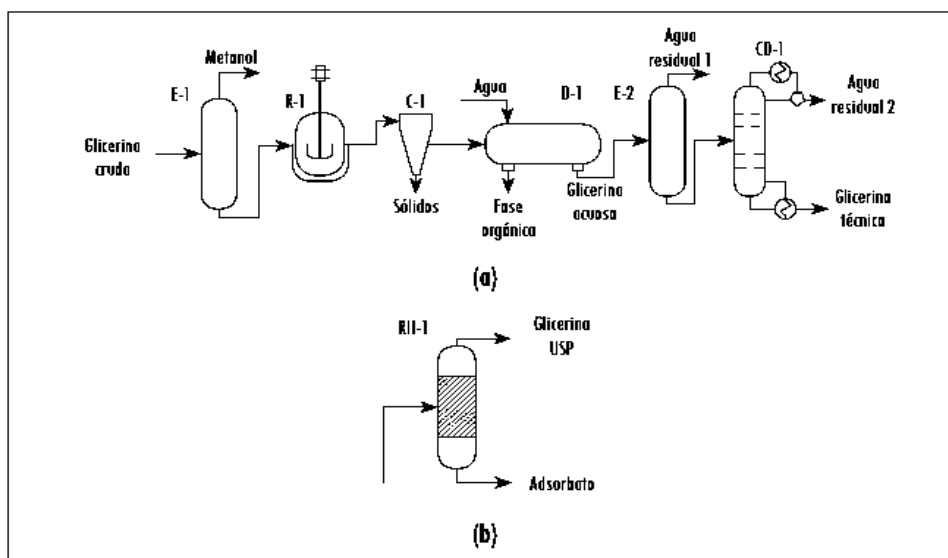


Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso de purificación del glicerol. E-1: evaporador I; R-1: reactor de neutralización, C-1: centrífuga, D-1: tanque de lavado, E-2: evaporador II, CD-1: torre de destilación. RII-1: resina de intercambio iónico (Posada y Cardona, 2010).

También existen literaturas de patentes desde 1931 sobre procesos de purificación del glicerol para evitar sea un desecho y poder ser empleado como materia prima en otros procesos.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es un compuesto orgánico que se utiliza en la elaboración de cosméticos, medicamentos y aplicaciones más importantes a nivel industrial. Éste se obtiene a partir de la producción de biocombustibles (biodiésel obtenido de aceites y grasas animales y/o vegetales usados). Lamentablemente el glicerol obtenido a partir de aceites usados es de muy baja calidad para ser utilizable en la industria farmacéutica a causa de sus impurezas; si tomamos en cuenta que en la producción total de biodiésel el 10% lo representa el glicerol, considerado desecho, se hace necesario purificarlo. Se busca que con el glicerol, producto de materia prima contaminado se logre una purificación que permita llevarla a un grado de pureza superior al glicerol crudo y pueda ser empleada.

Con este estudio también se determina el análisis del proceso y de sensibilidad, empleando un simulador especializado como el Aspen Plus[®] 7.2 que permite realizar estimaciones de los procesos de purificación del glicerol, para posteriormente llevarlo a cabo a nivel experimental y así validar los resultados obtenidos en ambos procesos.

1.4 HIPÓTESIS

El glicerol obtenido como subproducto en la producción del biodiésel a partir de diferentes concentraciones en su composición y de una sola mezcla de biodiésel puede ser purificado a nivel experimental a grado técnico ó grado refinado.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GENERAL

Purificar el glicerol obtenido como subproducto en la producción de biodiésel a nivel experimental y comparar con los resultados de la simulación en Aspen Plus[®] 7.2.

1.5.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar mediante simulación en Aspen Plus® 7.2 el proceso de purificación del glicerol.
- Llevar a cabo experimentalmente el proceso de purificación para su posterior comparación con los resultados obtenidos de las simulaciones.
- Determinar el grado de pureza del glicerol purificado.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 GLICEROL

Es un alcohol con tres grupos hidroxilos, o sea, un triol. Su fórmula química es $C_3H_8O_3$. Su nombre IUPAC es 1,2,3 – Propanotriol. Comercialmente se le conoce como Glicerina. La palabra glicerol, procede del griego *Glykos*, que significa dulce. Además el glicerol es un compuesto higroscópico, lo que quiere decir que tiene la capacidad de absorber la humedad presente en el medio ambiente que lo rodea; es fácilmente soluble en agua, y su temperatura de ebullición es 290°C. Es un compuesto líquido si se encuentra a temperatura ambiente (a unos 25°C).

El glicerol se encuentra en todos los tipos de aceites, así como en las grasas animales o vegetales, siempre que éstas vayan asociadas a otros ácidos grasos como puede ser, por ejemplo, el oleico, o esteárico. Aceites como la de palma, o el aceite de coco, poseen una gran cantidad de glicerol, en torno a un 70-80% de ácidos grasos.

El glicerol es utilizado a nivel mundial, hasta el año 1949, procedía de las industrias jaboneras. Hoy en día, alrededor del 70% de su producción, se lleva a cabo en Estados Unidos, procedente de los glicéridos, es decir, procedentes de las grasas y aceites, siendo de tipo sintético el resto de la producción, a partir del propileno.

Además, el glicerol es un subproducto del biodiésel, éste se genera en cantidades considerables en los procesos que dan lugar a la fabricación del biodiésel. En este caso, el glicerol como subproducto, sigue sin ser tóxico, ni siquiera irritante, además de ser biodegradable y se puede reciclar pues gracias a sus propiedades físicas y químicas, puede ser convertido en un tipo de disolvente, el cual puede usarse como alternativa a los disolventes de tipo orgánico utilizados normalmente. Una de sus principales características es el alto punto de ebullición que posee, así como la estabilidad física y química cuando se encuentra en condiciones normales (presión y temperatura).

2.2 PROPIEDADES FÍSICAS

El glicerol es un líquido incoloro, neutro, de apariencia espesa, y con un sabor dulce muy característico. Tiene un punto de ebullición muy elevado; cuando lo enfriamos, su estructura se vuelve gelatinosa. Es soluble en agua y alcohol, pero insoluble en aceite. Como disolvente, el glicerol se comporta de forma magnífica, ya que es capaz de disolver sustancias que en principio no son solubles ni en alcohol, ni en agua.

Las propiedades físicas del glicerol se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas del glicerol.

Propiedades Físicas	Valor
Punto de ebullición normal	290 °C
Punto de fusión	18 °C
Densidad relativa a 20 °C	1.261
Presión de vapor a 50 °C	0.0025 mmHg
Tensión superficial a 30 °C	62.08 dinas/cm
Viscosidad a 20 °C	939 cP
Calor específico a 26 °C	0.7595 Cal/g-°C
Calor de vaporización a 195 °C	18, 170 Cal/mol
Índice de refracción en la línea D de sodio	1.47367
Solubilidad	Es completamente miscible en agua y con alcohol, poco soluble en éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en los hidrocarburos.

2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

En cuanto a sus propiedades químicas, excepto en reacciones con fuertes agentes oxidantes, el glicerol es susceptible de oxidación solamente por catálisis a altas temperaturas. No es ácido, ni básico, y por consiguiente no es corrosivo.

Debido a que es un alcohol trihídrico (tres grupos hidroxilo), puede sufrir las reacciones usuales de esta clase de sustancias químicas, incluyendo esterificación y deshidratación, tanto intramolecular como intermolecular (polimerización).

2.4 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL GLICEROL

2.4.1 TRANSESTERIFICACIÓN

Los ésteres grasos son fabricados actualmente por la transesterificación de triglicéridos con alcoholes ligeros. Los triglicéridos se encuentran principalmente en aceites vegetales o grasas animales, conocidos generalmente como lípidos. Las reacciones de transesterificación toman lugar en presencia de un medio catalítico, ácido o básico. El éster graso es formado simultáneamente con la formación de glicerol dada por el reacomodo del grupo OH. La reacción global puede expresarse tal como se muestra en la Figura 2.1.

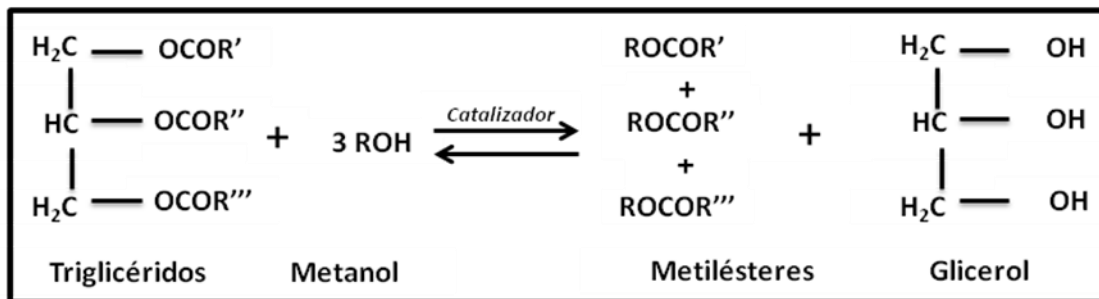


Figura 2.1 Reacción global de transesterificación de un triglicérido.

De este modo, tres moléculas de éster graso son producidas por cada molécula de triglicérido que necesita 3 moléculas de alcohol. El rendimiento en el biodiésel es

aproximadamente el 90% pero la máxima composición aceptable depende de las constantes de equilibrio para cada paso intermedio, obteniéndose de este proceso 10% del glicerol. En consecuencia, un exceso sustancial de alcohol es necesario para obtener un rendimiento más grande. Así como un bajo contenido en monoglicéridos y diglicéridos (Demirbass, 2008).

2.4.2 SAPONIFICACIÓN

Los jabones se preparan por medio de una de las reacciones químicas más conocidas: llamada saponificación de aceites y grasas.

Los aceites vegetales, como el aceite de coco o de olivo, y las grasas animales, como el sebo, son ésteres de glicerina con ácidos grasos. Por eso cuando son tratados con una base fuerte (álcali) como sosa (hidróxido sódico, NaOH) o potasa (hidróxido potásico, KOH) se saponifican, es decir producen la sal del ácido graso conocida como jabón y liberan glicerina. En el caso de que la saponificación se efectúe con sosa, se obtendrán los jabones de sodio, que son sólidos y ampliamente usados en el hogar. En caso de hacerlo con potasa, se obtendrán jabones de potasio, que tienen consistencia líquida.

La reacción química que se efectúa en la fabricación de jabón se puede representar en forma general en la Figura 2.2.

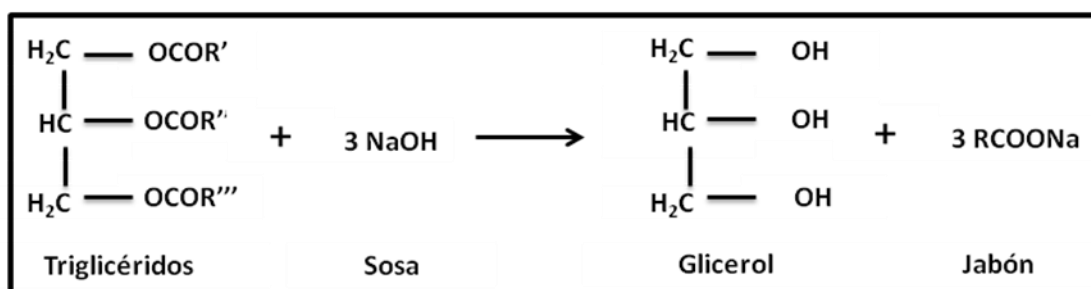


Figura 2.2 Reacción química del proceso de saponificación para producir jabón.

2.4.3 POR VÍA SINTÉTICA A PARTIR DEL PROPILENO

El glicerol de origen sintético se obtiene a partir del propileno, distinguiéndose fundamentalmente dos procesos. En uno se trata el propileno con cloro para obtener cloruro de alilo, el cual reacciona con una solución de hipoclorito sódico para dar glicerol-diclorohidrina, a partir de la cual se obtiene el glicerol por hidrólisis alcalina. El otro proceso consiste en oxidar el propileno para formar acroleína, la cual se reduce a alcohol alílico. Este compuesto puede hidroxilarse con peróxido de hidrógeno en solución acuosa para obtener glicerol directamente, o tratarse con hipoclorito sódico para obtener glicerol-monoclorohidrina que más tarde, mediante hidrólisis alcalina, se convierte en glicerol (Durán, 2011).

2.5 TIPOS DE GLICEROL

Comercialmente se pueden encontrar tres tipos principales de glicerol en función de su grado de pureza: glicerol crudo, glicerol grado técnico y glicerol refinado (grado USP o FCC). La Figura 2.3 presenta los tres tipos, así como las concentraciones de glicerol que cada uno contiene y el tipo de aplicaciones para las cuales son efectivas (Posada y Cardona., 2010; Cardona y col., 2010).

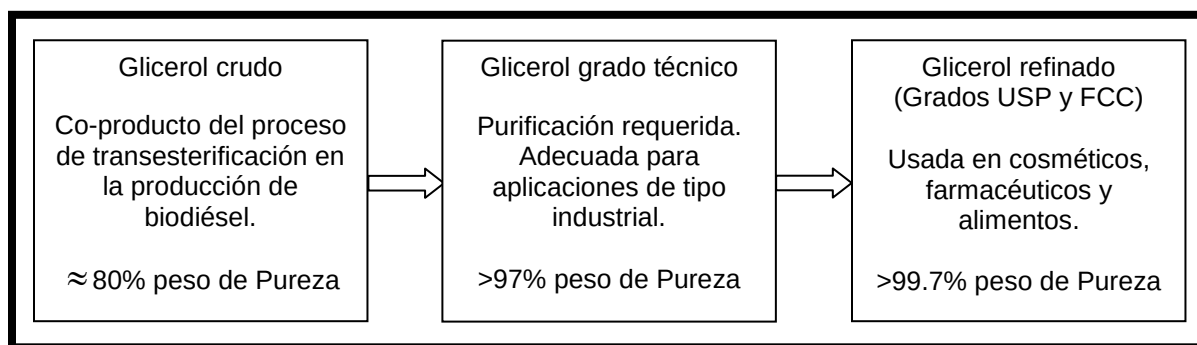


Figura 2.3 Calidades del glicerol.

La Tabla 2.2 resume las principales especificaciones de calidad y los umbrales para los contaminantes presentes en estos gliceroles (Posada y Cardona, 2010; Cardona y col., 2010).

Tabla 2.2 Especificaciones de calidad para cada grado de glicerol.

Propiedades	Glicerol Crudo	Glicerol Grado Técnico	Glicerol Refinada Grado USP (99.7%)
Contenido de glicerol (%)	40 - 88	97 mín.	99.70
Ceniza (%)	2 máx.	NA	NA
Contenido de humedad (%)	NA	2 máx.	0.3 máx.
Cloruros (ppm)	NA	10 máx.	10 máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1.262 (@ 25 °C)	1.2612 mín.
Sulfato (ppm)	NA	NA	20 máx.
Análisis (%)	NA	NA	99 - 101 (base seca)
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Componentes clorados (ppm)	NA	30 máx.	30 máx.
Residuos de ignición (ppm)	NA	NA	100 máx.
Ácidos grasos y esteres	NA	1 máx.	1 máx.
Agua (%)	12 máx.	5 máx.	0.5 máx.
pH (solución 10%)	4 - 9	4 - 9.1	NA
Residuos orgánicos (%)	2 máx.	2 máx.	NA

El glicerol crudo contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales. Normalmente tiene un contenido de glicerol entre 40% y 88% en peso. El glicerol crudo es el co-producto natural obtenido durante el proceso de producción de biodiésel.

El glicerol grado técnico (>97%) es un producto de alta pureza con la mayoría de sus contaminantes completamente removidos. El glicerol grado técnico está libre de metanol, jabones, sales y otros componentes extraños.

El glicerol refinado (Grado USP o FCC, >99.7%) es un producto de calidad farmacéutica adecuada para usarla en alimentos, cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones especiales. Todos estos productos deben cumplir las especificaciones de farmacopea de Estados Unidos (USP 30). Para ser denominada glicerina grado USP las empresas están estrictamente reguladas en lo que respecta a sus instalaciones de fabricación, métodos de pruebas, inspección, distribución y almacenamiento. El glicerol grado USP debe seguir estrictamente las normas y directrices establecidas por la *Food and Drug Administration* (FDA) (Cardona y col., 2010).

2.6 USOS DEL GLICEROL

2.6.1 USOS INDUSTRIALES

- *Industria de lacas y pinturas.* Componente clave de los barnices que se utilizan para acabados. En algunos casos, se utiliza glicerina al 98% para preparar barnices electroaislantes.
- *Industria tabacalera.* Debido a la elevada capacidad higroscópica del glicerol, es posible regular la humedad con el fin de eliminar el sabor desagradable e irritante del humo de tabaco.
- *Industria textil.* Proporcionando elasticidad y suavidad a las telas.
- *Industria del cuero.* Se añade a disoluciones acuosas de cloruro de bario con el fin de preservar las pieles. También se añade a emulsiones de cera para curtir las.

- En ciertas maquinarias se utiliza como lubricante.
- Anticongelante.
- Fabricación de resinas utilizadas como aislantes.
- Fluido separador en tubos capilares de instrumentos.

2.6.2 USOS EN MEDICINA

- En el área de la *medicina* se utiliza en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes (como excipiente; como antiséptico para prevenir infecciones en heridas; como inhibidor de cambios enzimáticos durante la fermentación de ungüentos, pastas o cremas; como disolvente de iodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides y cloruro de mercurio).
- Se utiliza formando parte de los supositorios debido a su acción laxante. El mecanismo de acción de estos supositorios se basa en dos propiedades del glicerol: es higroscópico y ligeramente irritante de mucosas.

2.6.3 USOS COSMÉTICOS Y DE CONSUMO

- La elaboración de cosméticos como por ejemplo, jabones de tocador. El glicerol aumenta su detergencia, da blancura a la piel y la suaviza.
- Lubricación de maquinarias específicas. Por ejemplo, de producción de alimentos y medicamentos (por no ser tóxica).
- Como baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C.
- Elaboración de productos de consumo. Principalmente, se utiliza para preparar extractos de té, café, jengibre y otros vegetales, fabricación de refrescos; aditivo (tipo comestible) para mejorar la calidad del producto.

2.7 MERCADO DEL GLICEROL

Las aplicaciones comerciales tradicionales del glicerol están relacionadas con su uso como aditivo o como material crudo, en productos alimenticios, tabaco, fármacos, para la síntesis de nitroglicerina, resinas alquídicas y poliuretanos (Posada y col., 2009), como muestra la Figura 2.4.

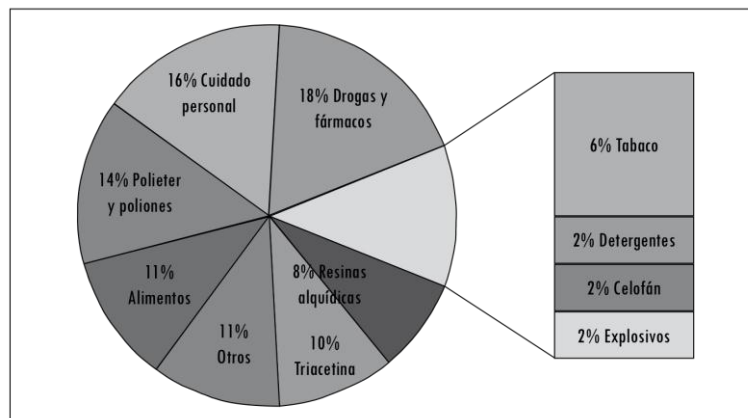


Figura 2.4 Usos principales del glicerol.

La cantidad de glicerol que se destina a aplicaciones técnicas es de alrededor de 160,000 toneladas y se espera un crecimiento anual de 2.8% (Yazdani y González, 2007). Por otro lado, los precios del glicerol refinado han permanecido casi sin cambios, mientras que la saturación del mercado con glicerol crudo ha hecho caer vertiginosamente sus precios. Por esto, últimamente han estado aumentando los usos alternativos para la glicerina cruda y la capacidad para refinarla.

A partir de 2006 la sobreoferta obligó a los productores de biodiésel a que recibieran precios de venta de hasta dos centavos de dólar por tonelada o incluso menores precios por el subproducto crudo. Aunque para mediados de 2007 se alcanzaron precios de entre seis y diez centavos por tonelada de glicerol sin refinar (Ito, 2005). Además, el mercado y los precios del glicerol refinado se han mantenido fuertes, con una recuperación de 30 a 40 centavos por toneladas, dependiendo de la calidad y grado de pureza (Ito, 2005).

Por otro lado, se están desarrollando usos alternativos para este abundante biomaterial, como por ejemplo es empleado como sustrato para la obtención de biogás por medio de una fermentación anaeróbica, conversión del glicerol a hidrógeno y monóxido de carbono, el glicerol como conservante celular, glicerol como alimento balanceado para ganado vacuno y porcino, entre otras aplicaciones (Groesbeck, 2008; Carrazo y col., 2010).

Diferentes revisiones sobre las rutas de transformación de glicerol (Carrazo y col., 2010) han mostrado la importancia comercial del glicerol y su potencial como posible materia prima para sintetizar componentes de valor agregado como son los obtenidos por oxidación, hidrogenólisis, esterificación, pirolisis y gasificación (Duane y col., 2007; Zheng y col., 2008; Da-Silva y col., 2009; Sandun, 2007; Karinen y col., 2006; Corma, 2008).

2.8 VALORIZACIÓN QUÍMICA DEL GLICEROL

El glicerol está considerado como uno de los doce “*top building blocks*” procedentes de la conversión de la biomasa por el *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* y el *Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)*, pertenecientes al Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE). Es decir, se considera una materia prima de gran relevancia para la obtención de otros productos de mayor valor añadido y elevado consumo a nivel mundial.

La estructura multifuncional del glicerol puede ser explotada mediante multitud de reacciones, dentro de las cuales se puede mencionar: la reacción de oxidación de glicerol para obtener dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesooxálico o ácido tartrónico, entre otros. La reacción de deshidratación para obtener acroleína, la oligomerización para obtener poligliceroles, la esterificación para la obtención de diacilglicerol, la obtención de carbonato de glicerol mediante la reacción de carboxilación. Y destaca principalmente la reacción de reducción, que permite la obtención de 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol (Werpy y col., 2004).

2.9 BLANQUEADO GLICEROL

El propósito de la etapa de blanqueado es desodorizar y decolorar el glicerol para mejorar el índice de color para que el resultado sea de mayor calidad, para ello se puede emplear carbón activado (Orantes, 2008), trisil, sílica (Martínez, 2008), tierra Supreme B-81 (se propone emplearlo en este trabajo). El producto de esta etapa del proceso es llamado glicerol terminado (Barnhurst y col., 1990).

Debido a que la materia prima de la tierra Supreme B-81, esta compuesto de metales como P, Ca, Fe, Mg y Ni posee propiedades únicas de adsorción y filtración. Sus principales características es que remueve jabón y fosfolípidos presentes en las muestras, minimiza el incremento de ácidos grasos libres durante el blanqueo y elimina los cuerpos de color proveniente de una variedad de aceites.

2.10 SIMULACIÓN

Una definición formulada por Robert E. Shannon es: "Simulación es el proceso de diseñar y desarrollar un modelo computarizado de un sistema o proceso y conducir experimentos con este modelo con el propósito de entender el comportamiento del sistema o evaluar varias estrategias con las cuales se puede operar el sistema" (Coss, 2003).

2.10.1 SIMULACIÓN CON ASPEN PLUS® 7.2

El uso de simuladores dentro del ámbito de la ingeniería química cobra una gran importancia debido a que minimiza el esfuerzo humano para la resolución de los cálculos complejos que normalmente lleva asociado un proceso de ingeniería.

Aspen Plus® es un simulador que resuelve los balances de materia y energía, así como el análisis de sensibilidad para procesos químicos. Aspen Plus® puede resolver el diagrama de flujo de tres maneras distintas: como simulador modular secuencial (SMS), como simulador orientado a ecuaciones (SOE) y un tercer modo que comprende aspectos de los dos anteriores. De forma esquemática, el SMS resuelve las ecuaciones

equipo a equipo, dividiendo el sistema de ecuaciones en módulos que corresponden a las diferentes operaciones básicas. Selecciona las corrientes, de modo que es necesario determinar las variables que se han de iterar. Así, aunque Aspen Plus® ya selecciona dichas corrientes mediante algoritmos que tiene implementados, el usuario también puede escoger las variables a iterar. El SOE en cambio, resuelve el sistema de forma simultánea.

2.10.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Aspen Plus® permite variar las entradas de un proceso y puede tabular el efecto de un conjunto de resultados de su elección. Este procedimiento se llama Análisis de Sensibilidad. La sensibilidad de un modelo o un sistema real se puede determinar mediante cambios en los parámetros de interés y teniendo en cuenta sus influencias en cada variable.

Una de las ventajas de la simulación es que se puede estudiar la sensibilidad del rendimiento de los procesos a los cambios en las variables de operación.

El análisis de sensibilidad es una herramienta muy importante para analizar la importancia relativa de los parámetros del modelo y en el diseño de experimentos para su buena determinación. Los parámetros del modelo se determinan generalmente a partir de datos experimentales. Al hacer esto, el análisis de sensibilidad es muy valiosa en la identificación de las mejores condiciones experimentales para la estimación de un parámetro de modelo en particular (Ingham y col., 2007).

2.11 OPERACIONES DE SEPARACIÓN POR TRANSFERENCIA DE MATERIA DE INTERFASE

Si la mezcla que se ha de separar es una disolución homogénea de una sola fase (gaseosa, líquida o sólida), generalmente es preciso generar una segunda fase antes de que pueda llevarse a cabo económicamente la separación de una especie química. Esta segunda fase se puede generar por medio de un agente energético de

separación (AES) o por medio de un agente material de separación (AMS), tal como un disolvente o un absorbente.

La aplicación de un AES implica la transferencia de calor y/o trabajo hacia o desde la mezcla objeto de separación. Un AMS puede ser parcialmente inmiscible con una o más de las especies de la mezcla. En este caso, el AMS es generalmente el componente de mayor concentración en la segunda fase. Alternativamente, el AMS puede ser totalmente miscible con la mezcla pero alterar selectivamente las volatilidades de las especies con el fin de facilitar una más completa separación de ciertas especies cuando se utiliza conjuntamente con un AES. Después de un suficiente contacto entre las fases, la operación de separación se completa por gravedad y/o mediante una técnica mecánica para separar las dos fases (Seader y col., 2011).

Los AMS empleados para llevar a cabo el proceso de purificación del glicerol son embudos de separación, centrifuga, ácido cítrico y tierra Supreme B-81 para el blanqueado; y el AES empleado es el horno de calentamiento para retirar agua y metanol.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 CASO DE ESTUDIO EN LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL GLICEROL UTILIZANDO ASPEN PLUS® 7.2

Primero para su estudio se hace un análisis de sensibilidad empleando torres de destilación en la recuperación de metanol así como en la última etapa de purificación del glicerol para observar el comportamiento y ver si es conveniente su empleo o se debe usar separador flash, para así identificar las mejores condiciones del proceso y llevar a cabo la simulación.

Se propone un proceso de purificación del glicerol (ver Figura 3.1) que consiste en separador flash para obtener el componente más volátil (metanol); seguido por el proceso de neutralización de los restos de catalizador presente en la corriente, para ello se emplea un reactor estequiométrico y ácido clorhídrico diluido; posteriormente se separan los sólidos (sal y ácidos grasos) del glicerol empleando un filtro y finalmente se pasa a una columna de destilación para eliminar agua y metanol presente en el glicerol. Primero para su estudio se hace un análisis de sensibilidad, para identificar las mejores condiciones del proceso (se lleva a cabo a una presión de 14.7psia; la separación flash a 195°C y el reactor a 25°C).

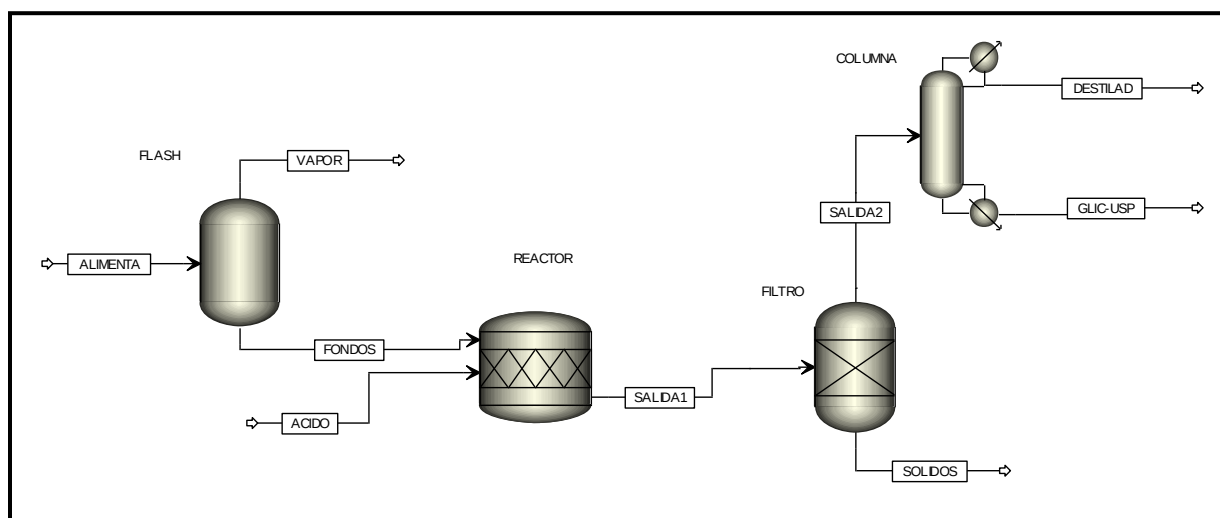


Figura 3.1 Etapas para la purificación del glicerol.

3.1.1 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL METANOL

La simulación se hace utilizando el modelo Non-Random Two Liquids (NRTL), para calcular actividades en la fase líquida en todo el proceso y la ecuación de estado Hayden-O'Connell, para calcular la actividad en la fase gaseosa (Posada y Cardona, 2010).

La composición del glicerol analizado se calculó a partir de los resultados reportados por Posada y Cardona (2010): metanol de 32.59% peso, glicerol 62.85% peso, metóxido de sodio 2.62% peso, grasas compuesto de la siguiente forma: ácido oleico 0.480% peso, ácido esteárico 0.103% peso, ácido linoleico 0.200% peso, ácido linolénico 0.182% peso, ácido eicósico 0.879% peso y ácido palmítico 0.096% peso.

Se plasma el icono del separador flash en el entorno de trabajo de Aspen Plus y se especifican las composiciones de cada una de las corrientes entrantes (ver Figura 3.2). Si el usuario así lo desea entonces se cambia de igual modo el nombre de cada corriente y del equipo para localizarlo con mayor facilidad.

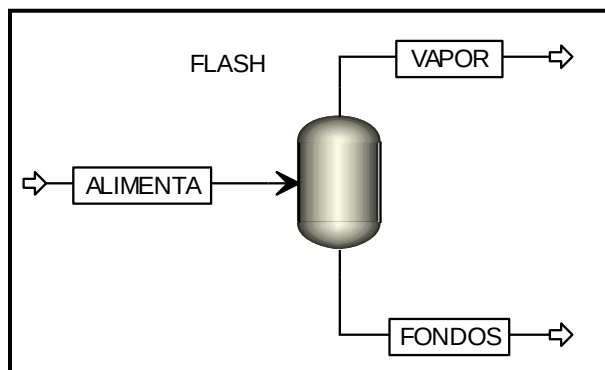


Figura 3.2 Recuperación de metanol.

3.1.2 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN

La corriente de fondos del flash 1 es neutralizada por una solución ácida utilizando un reactor estequiométrico cuyas condiciones de operación son 25°C y 14.7psia. La composición del metóxido es 0.818 agua y 0.182 ácido clorhídrico dado en fracción molar, dando como producto sal y agua que posteriormente será retirada. Como resultado el diagrama queda como se muestra en la Figura 3.3.

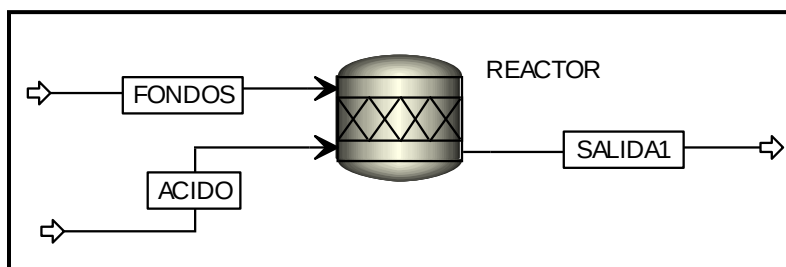


Figura 3.3 Proceso de Neutralización con HCl.

3.1.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS

Las sales producidas y las grasas son retiradas en una etapa de separación de sólidos, para separar los componentes de entrada de flujo en dos corrientes de salida con base a fracciones parciales, lo cual se especifican las grasas y la sal como corriente de salida de sólidos. El equipo no requiere condiciones de temperatura y presión para su operación. A continuación se presenta en la Figura 3.4 de cómo quedara el diagrama de filtración (separación de sólidos).

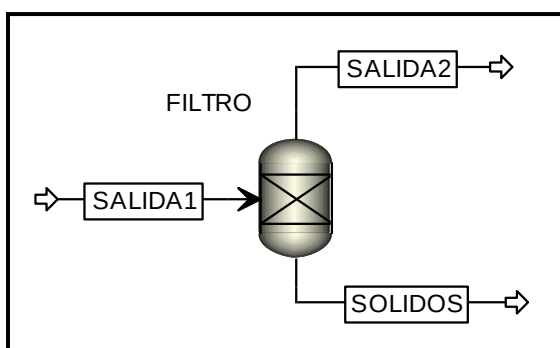


Figura 3.4 Proceso de separación de sólidos.

La resultante corriente de glicerina, rica en agua pero libre de sales, sólidos y grasas, con bajo contenido de metanol, es sometida nuevamente a una separación flash para retirar agua y metanol presente.

3.1.4 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN GLICEROL USP

Para obtener glicerol grado USP, se especifica la columna de destilación a presión de 14.7 psia, relación de reflujo a 1, flujo destilado de 15.7 lbmol/hr, con 5 números de etapas (éstas condiciones de operación se obtienen del análisis de sensibilidad) usando un condensador total. Se presenta el diagrama en la Figura 3.5.

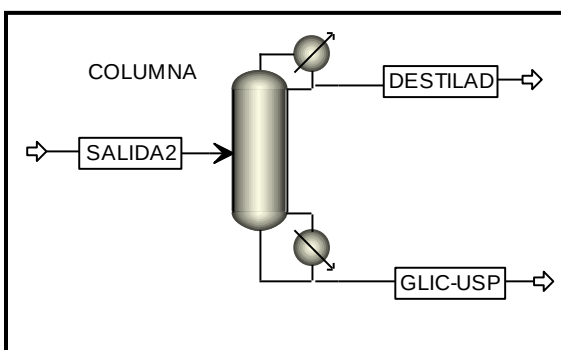


Figura 3.5 Proceso de purificación Glicerol USP.

3.2 ETAPAS A NIVEL LABORATORIO

Esta etapa consiste en purificar primero el glicerol proveniente de muestras de biodiésel de diferentes concentraciones desconocidas de metanol, catalizador y ácidos grasos; se trabaja con esta muestra debido a su existencia en el laboratorio para después comparar con la segunda muestra del glicerol obtenido de una producción de biodiésel (misma que se hará en el laboratorio) conociendo su composición.

La metodología propuesta para este procedimiento se observa en la Figura 3.6, donde se describe paso a paso el proceso a seguir en el laboratorio.

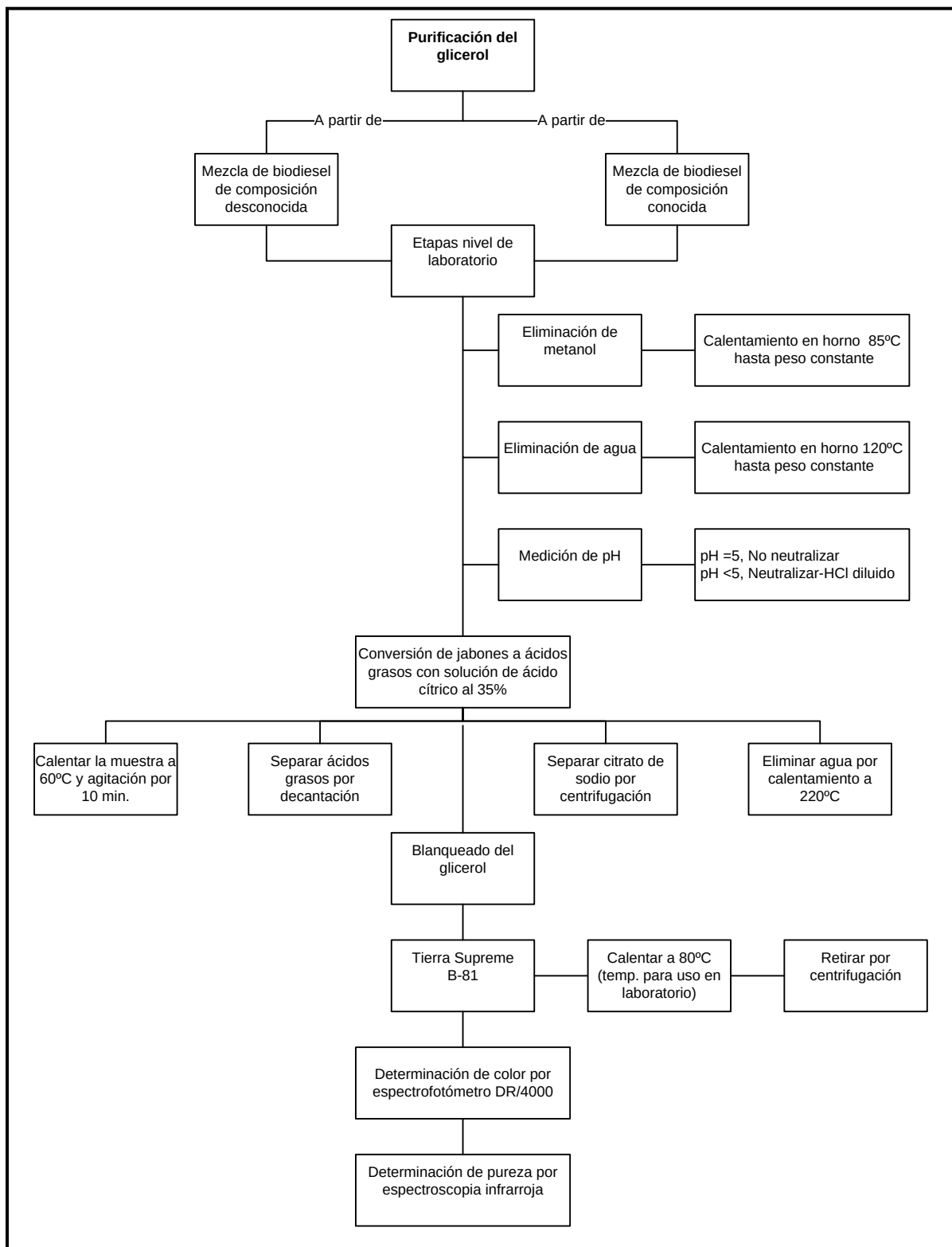


Figura 3.6 Metodología experimental.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE LA SIMULACIÓN

Para el desarrollo del esquema de simulación se emplean datos que incluyen las condiciones operacionales así como también las especificaciones técnicas de los equipos. Se realiza un análisis de sensibilidad modificando una variable a la vez, y manteniendo constantes las condiciones de operación, para observar esta manera el efecto de esta variable sobre el proceso.

Primero se realiza el análisis de sensibilidad para la Columna 1, con el fin de analizar algunas variables para obtener buenos resultados en la recuperación del metanol. La Figura 4.1 muestra las combinaciones consideradas para número de etapas teóricas requeridas se observa que para un número de etapas teóricas menores a 3 hay una composición molar de 0.96 mientras que el número de etapas teóricas mayores a 3 se obtiene una composición de destilado de 0.999, lo cual se demuestra que no existe diferencia significativa si se emplea mas de una etapa en el proceso.

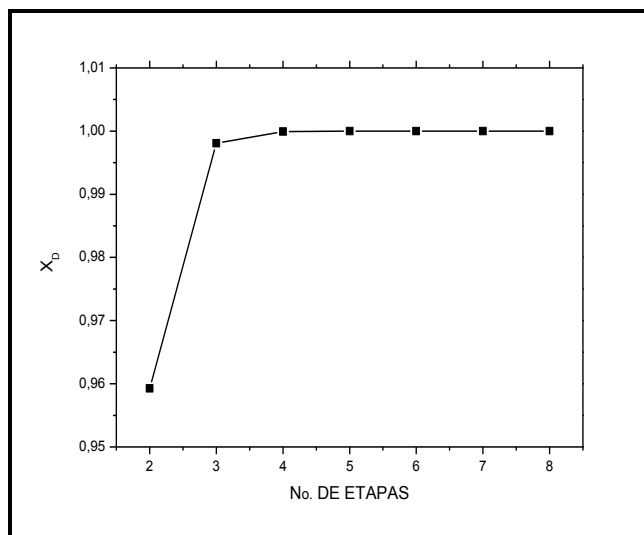


Figura 4.1 Influencia del número de etapas teóricas requeridas para el metanol.

Para la etapa de alimentación se observa que la composición molar de destilado alcanzado es ≈ 1 (ver Figura 4.2) entrando la alimentación por la etapa 2, 3 ó 4.

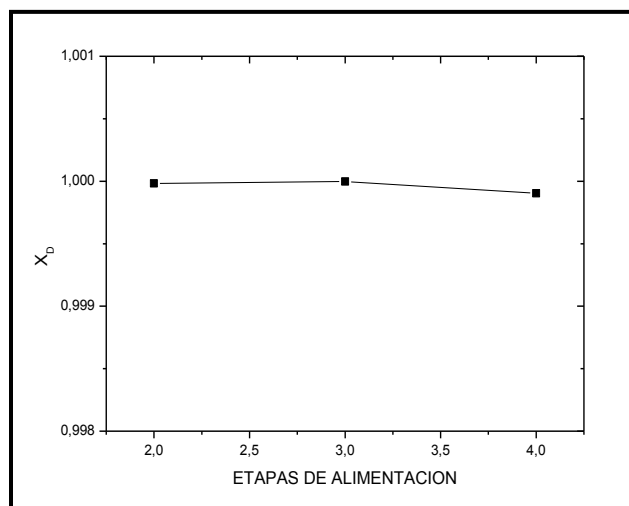


Figura 4.2 Influencia de la etapa de alimentación.

Por último para la Columna 1 (recuperación del metanol) se realiza el análisis de sensibilidad para la relación de reflujo. Como puede apreciarse en la Figura 4.3 aún para valores muy bajos de la relación de reflujo se alcanza un destilado con alta pureza, lo cual indica que el proceso de recuperación del metanol no requiere de una columna convencional de separación por lo tanto, se estima que puede llevar a cabo en un separador flash.

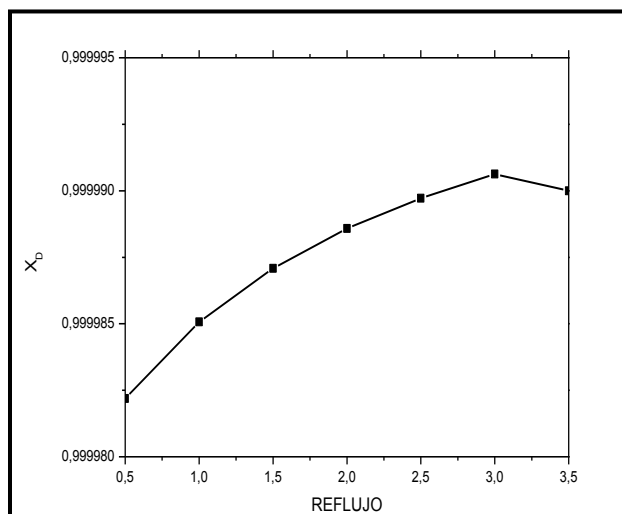


Figura 4.3 Influencia de relación molar de reflujo.

Para la Columna 2 (purificación del glicerol), los resultados se presentan en la Figura 4.4, donde observa que en la etapa 2 se obtiene una composición molar de fondos de 0.97 y que a partir de la etapa 3 se alcanza la composición molar de 0.99.

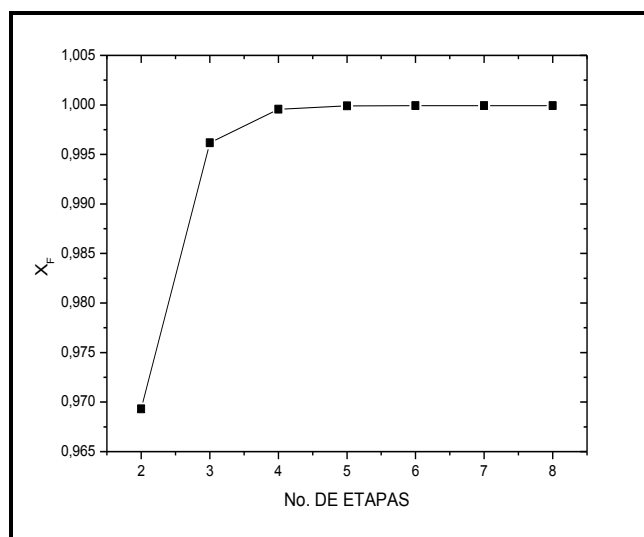


Figura 4.4 Influencia de etapas teóricas requeridas para la purificación del glicerol.

Para la etapa de alimentación, se observa en la Figura 4.5 que a partir de la etapa 5 se empieza a obtener una composición de fondos del glicerol de 0.98 molar por

consiguiente, la etapa de alimentación debe ser menor a 4 para tener una composición ≈ 1 .

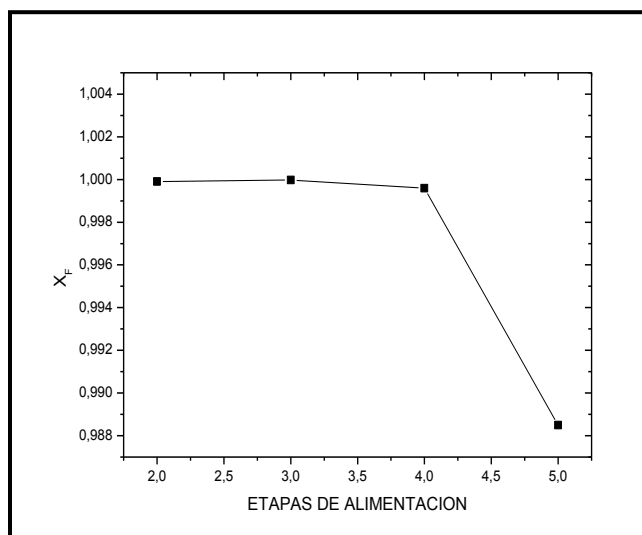


Figura 4.5 Influencia de la etapa de alimentación del glicerol.

Finalmente se hace el análisis para la relación de reflujo, se propone un intervalo de 0.5 a 3.5. Nótese que al variar la relación de reflujo entre 0.5 y 3.5 no existen cambios significativos en la composición de fondos (ver Figura 4.6).

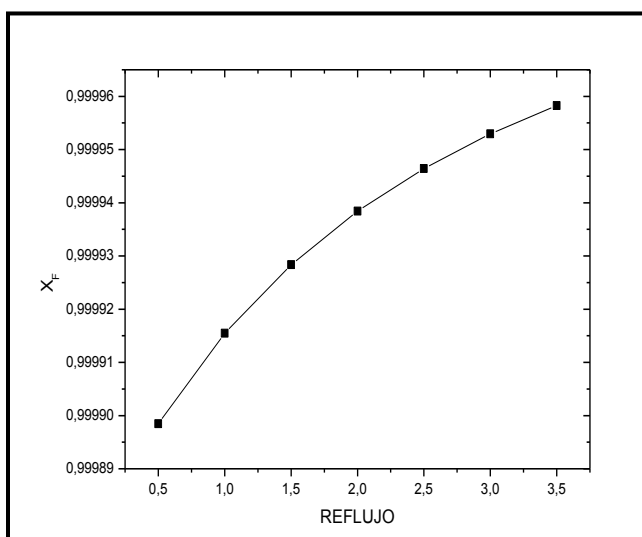


Figura 4.6 Influencia de la relación molar de reflujo en la purificación del glicerol.

4.2 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL GLICEROL

La figura 3.1 presentado en la sección 3 muestra el diagrama propuesto en este trabajo de tesis para la simulación del proceso de purificación del glicerol, donde se sugiere usar un separador flash en lugar de una columna de destilación debido a que se obtiene una recuperación del metanol deseable, reportándose a continuación los resultados obtenidos de cada sección.

4.2.1 RECUPERACIÓN DEL METANOL

El aprovechamiento del alcohol en exceso recuperado es fundamental debido a que se recomienda desde 50% (metanol) de exceso de alcohol en la reacción de transesterificación. La recuperación y deshidratación del alcohol permite su reutilización en la reacción para la producción de biodiésel, disminuyendo la necesidad de alcohol nuevo para reposición de las cantidades efectivamente usadas en la reacción y eventuales pérdidas.

Se realiza un análisis de sensibilidad para el flash 1 para alcanzar las mejores condiciones de operación, del cual se obtiene que a una temperatura menor a 195°C y una presión mayor de 14.7psia disminuye la recuperación del metanol, es decir, disminuye el destilado del metanol y disminuye la composición del glicerol en el destilado; a una temperatura mayor de 195°C y una presión menor de 14.7psia aumenta el destilado del metanol y el destilado de glicerol así como presencia mínima de ácidos grasos, lo cual no es conveniente para el proceso. Por lo tanto se determina que para la recuperación del metanol las condiciones del equipo son a 195°C y 14.7psia.

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados obtenidos en la primera parte del proceso de simulación, que involucra la recuperación del metanol de la alimentación dada.

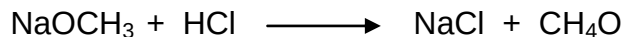
Tabla 4.1 Resultados de la separación flash.

COMPONENTES	ALIMENTACION (lbmol/h)	VAPOR (lbmol/h)	FONDOS (lbmol/h)
METANOL	32.590	31.299	1.291
GLICEROL	62.850	1.400	61.450
NAOCH ₃	2.620	TRAZAS	2.620
OLEICO	0.480	<0.001	0.479
ESTEARICO	0.103	<0.001	0.103
LINOLEICO	0.200	<0.001	0.200
LINOLENICO	0.182	<0.001	0.182
EICOSICO	0.879	<0.001	0.879
PALMITICO	0.096	<0.001	0.096

Como se puede observar en los resultados mostrados en la Tabla 4.1 se logra recuperar el 96% del metanol presente en la alimentación. Cabe mencionar que también durante esta separación se pierde 1.4 lbmol/h de glicerol presente en la mezcla.

4.2.2 PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN

Para llevar a cabo esta reacción se prepara una solución acuosa en fracción molar quedando 0.818 agua y 0.182 de ácido clorhídrico, esto con el fin de que la reacción de neutralización se lleve a cabo y se elimina los restos del catalizador que se encuentran presente en la muestra, dando como resultados la eliminación de éste y la formación de metanol y cloruro de sodio. La reacción química llevada acaba se muestra a continuación:



La Tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos en el proceso de neutralización.

Tabla 4.2 Resultados de la reacción de neutralización.

COMPONENTES	FONDOS (lbmol/h)	ÁCIDO DILUIDO (lbmol/h)	SALIDA1 (lbmol/h)
METANOL	1.291	-	3.911
GLICEROL	61.450	-	61.450
NAOCH ₃	2.620	-	-
OLEICO	0.479	-	0.479
ESTEARICO	0.103	-	0.103
LINOLEICO	0.200	-	0.200
LINOLENICO	0.182	-	0.182
EICOSICO	0.879	-	0.879
PALMITICO	0.096	-	0.096
H ₂ O	-	11.776	11.776
HCl	-	2.620	<0.001
NaCl	-	-	2.620

4.2.3 PROCESO DE FILTRACIÓN

Como se pudo observar en la sección anterior de la neutralización, se forma debido a la reacción ácida, cloruro de sodio. Misma que para ser eliminada de la corriente del glicerol se pasa al proceso de filtración, así como también en dicha etapa se logra sedimentar las grasas por la diferencia de densidades permitiendo que éstas sean eliminadas en este paso. Para ello se utiliza un separador convencional, los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resultados del proceso de filtración.

COMPONENTES	SALIDA1 (lbmol/h)	SALIDA2 (lbmol/h)	SÓLIDOS (lbmol/h)
METANOL	3.911	3.911	-
GLICEROL	61.450	61.450	-
NAOCH ₃	-	-	-
OLEICO	0.479	-	0.479
ESTEARICO	0.103	-	0.103
LINOLEICO	0.200	-	0.200
LINOLENICO	0.182	-	0.182
EICOSICO	0.879	-	0.879
PALMITICO	0.096	-	0.096
H ₂ O	11.776	11.776	-
HCl	<0.001	<0.001	-
NaCl	2.620	-	2.620

En los resultados se muestra que se elimina todos los ácidos grasos presentes así como la eliminación del cloruro de sodio debido a la diferencia de densidades, quedando solo los componentes glicerol, agua y metanol; donde estos dos últimos serán eliminados en una última etapa de destilación.

4.2.4 PROCESO DE PURIFICACIÓN GLICEROL USP

El propósito de esta última etapa de tratamiento es obtener glicerol grado USP, quitando de la corriente final el agua y metanol que se encuentra presente en el glicerol. Para ello se emplea una columna de destilación. Los resultados se presentan a continuación (Tabla 4.4).

Tabla 4.4 Resultados del proceso de destilación grado USP.

COMPONENTES	SALIDA2 (lbmol/h)	DESTILADO (lbmol/h)	GLICEROL-USP (lbmol/h)
METANOL	3.911	3.911	TRAZAS
GLICEROL	61.450	0.014	61.435
NAOCH ₃	-	-	-
OLEICO	-	-	-
ESTEARICO	-	-	-
LINOLEICO	-	-	-
LINOLENICO	-	-	-
EICOSICO	-	-	-
PALMITICO	-	-	-
H ₂ O	11.776	11.775	0.001
HCl	<0.001	<0.001	TRAZAS
NaCl	-	-	-

Con el diagrama de simulación propuesto se obtiene glicerol grado USP con una pureza del 99.97% del mismo.

4.3 RESULTADOS DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE LA PURIFICACIÓN DEL GLICEROL DE UNA MEZCLA DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE BIODIÉSEL

Los ensayos de purificación del glicerol se realizan con muestras obtenidas a partir de la transesterificación de aceite palma RBD (Refinado, Blanqueado y Desodorizado) utilizando catálisis alcalina (hidróxido de sodio) y diferentes relaciones desconocidas de aceite-alcohol, el alcohol utilizado para la transesterificación fue metanol.

La muestra inicial son 120 gramos de glicerol; la primera etapa del proceso de purificación consiste en la eliminación del alcohol, para ello se emplea el horno a una temperatura inicial de 85°C, y cada 2 horas se pesan las muestras hasta encontrar peso constante, siendo 16 horas en total de calentamiento logrando retirar el 46.72% de metanol presente en el glicerol.

Una vez que ha sido eliminado el alcohol, se continúa con la evaporación cuyo objetivo es la eliminación del agua contenida en el glicerol, para lo que se emplea el horno a 120°C. Se realiza el mismo procedimiento anterior, y se van registrando los datos obtenidos cada dos horas, siendo un total de 8 horas de calentamiento, retirando el 2.12% de agua.

Continuando con el proceso de purificación del glicerol, una vez que ha sido retirado el metanol y agua presente en ella, se mide el pH (5) y se concluye que no se requiere neutralizar.

Como siguiente paso es la conversión de los jabones presente en la muestra de glicerol a ácidos grasos. Para ello se prepara una solución de ácido cítrico al 35% (se propone este porcentaje), se calienta la muestra de glicerol a 60°C y se le añade la solución de ácido cítrico a 900 rpm durante 10 minutos. Una vez realizado este procedimiento se separa éstos del glicerol por medio de decantación. Se pesa los ácidos grasos obtenidos dando como resultado 12.73 gramos.

Por último se continúa con el tratamiento de blanqueado del glicerol (48.66 gramos). Se emplea tierra Supreme B-81, los gramos empleados depende de que tan claro se quiera tener la muestra. Se utiliza el espectrofotómetro DR/4000 programa 1680 para medir el color a diferentes concentraciones de porcentaje de tierra. Se muestra en la Figura 4.7 que a mayor porcentaje de tierra empleada para el tratamiento de blanqueamiento se obtiene un tono más claro de color.

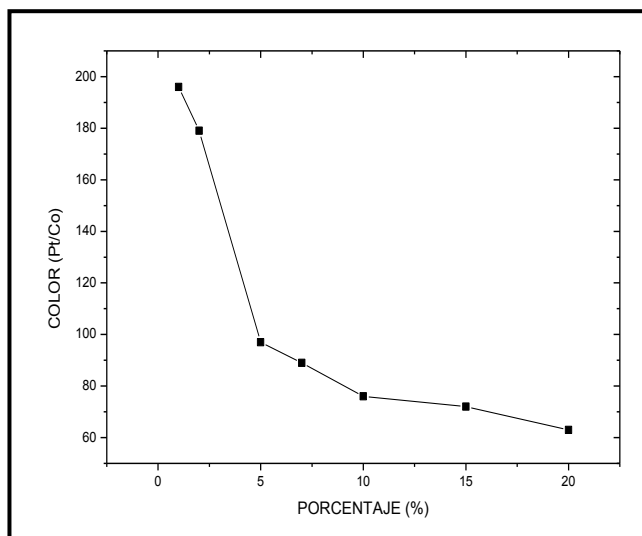


Figura 4.7 Color a diferentes concentraciones de Tierra Supreme B-81.

Para este caso se usa 4.8 gramos de tierra, blanqueado de tierra al 10% (76 Pt/Co) que se le agrega al glicerol y se calienta a 80°C (temperatura de blanqueado reportado en la hoja de especificaciones de la tierra Supreme B-81) para después ser retirada por centrifugación.

La Tabla 4.5 muestra la composición final de los componentes, tanto en porcentaje como en peso, presente en la muestra del glicerol. Se puede observar que la cantidad de metanol es elevada debido a que el glicerol es proveniente de un lote de biodiésel donde se uso un exceso de alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

Tabla 4.5 Resultados de los componentes presente en el glicerol.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN	
	PORCENTAJE (%)	PESO (g)
Metanol	46.72	56.064
Agua	2.12	2.544
Ácidos Grasos	10.6	12.73
Glicerol	40.56	48.662

4.4 RESULTADOS DEL PROCESO EXPERIMENTAL DE LA PURIFICACIÓN DEL GLICEROL OBTENIDO DE LA PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL A NIVEL LABORATORIO.

Para llevar a cabo la purificación del glicerol obtenida como subproducto de la transesterificación de ácidos grasos usando como materia prima aceite de palma RBD, hidróxido de sodio como catalizador y metanol, fue necesario la producción de 1 kilo de biodiésel a nivel laboratorio dando como resultado 84 gramos de glicerol a analizar.

El primer paso para la purificación del glicerol es la eliminación del alcohol para lo cual se emplea calentamiento en el horno a 85°C como temperatura inicial. Registrándose 36 horas de evaporación, retirándose el 18.62% de metanol presente en la muestra.

Después, se procede a evaporar el agua calentándola en el horno a 120°C. Siendo 14 horas de tratamiento retirando el 8.74% de agua. Posteriormente con la solución de ácido cítrico al 35% se convierten los jabones a ácidos grasos, separando por decantación y el citrato de sodio por centrifugación. Como resultado tenemos 1.97 gramos de ácidos grasos.

Se determina el pH dando como resultado 5. Finalmente se blanquea el glicerol (59.03 gramos), para ello se usa el 20% de tierra Supreme B-81 que corresponde a 9 gramos con respecto a los gramos total del glicerol a blanquear, como se muestra en la Figura 4.7 se observa que la tendencia es tener una tonalidad más clara de 63 (Pt/Co), se le añade a la muestra y se calienta a 80°C para después ser retirada por centrifugación.

En la Tabla 4.6 se muestra la composición final del glicerol analizado, se reporta en porcentaje y en peso cada una de los componentes presentes en la muestra.

Tabla 4.6 Resultados del proceso de purificación del glicerol.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN	
	PORCENTAJE (%)	PESO (g)
Metanol	18.63	15.65
Agua	8.75	7.35
Ácidos Grasos	2.35	1.97
Glicerol	70.27	59.03

4.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de absorción infrarrojo para el componente del glicerol desde el 60% al 100% de su concentración con la finalidad de tener los espectros en esas concentraciones para realizar una curva de calibración del glicerol, los cuales son obtenidos por el método convencional en el equipo Spectrum 400 de Perkin Elmer.

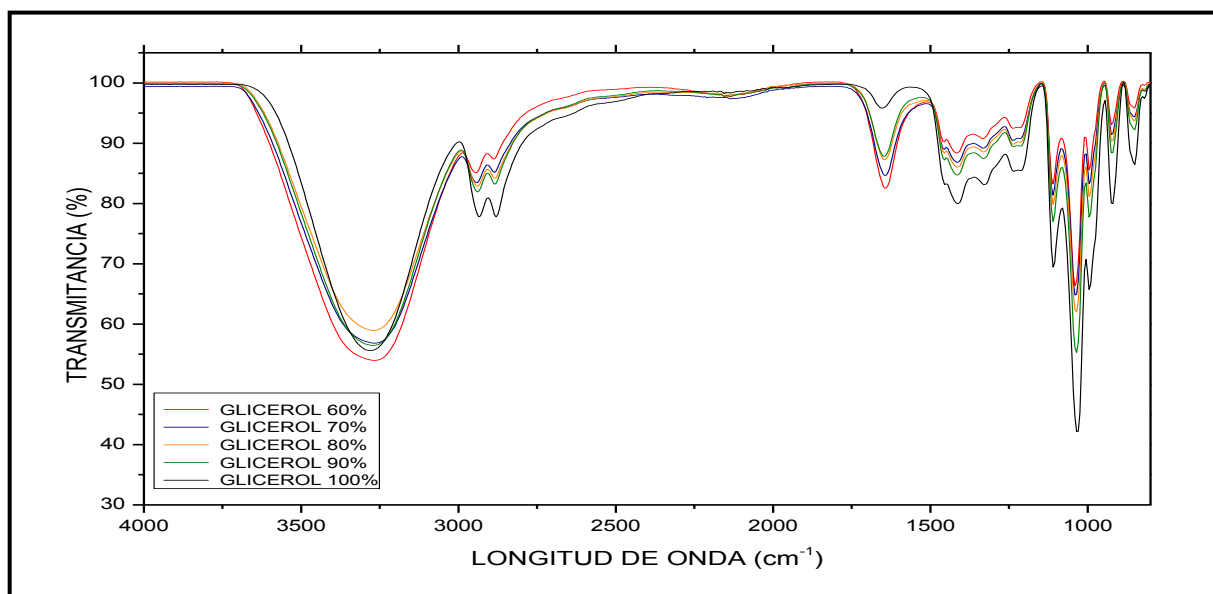


Figura 4.8 Espectro Infrarrojo para el glicerol en diferentes porcentajes de concentraciones.

De acuerdo a los espectros presentados se determina la longitud de onda 2985.4 cm^{-1} y 2829.7 cm^{-1} con una correlación de 0.998, que indica que las longitudes de ondas seleccionadas son las adecuadas ya que en ellas se encuentra en mayor composición puro el componente a analizar. Los resultados de los valores de la composición del glicerol se muestran en la Figura 4.9, con lo cual se obtiene la curva de calibración del glicerol.

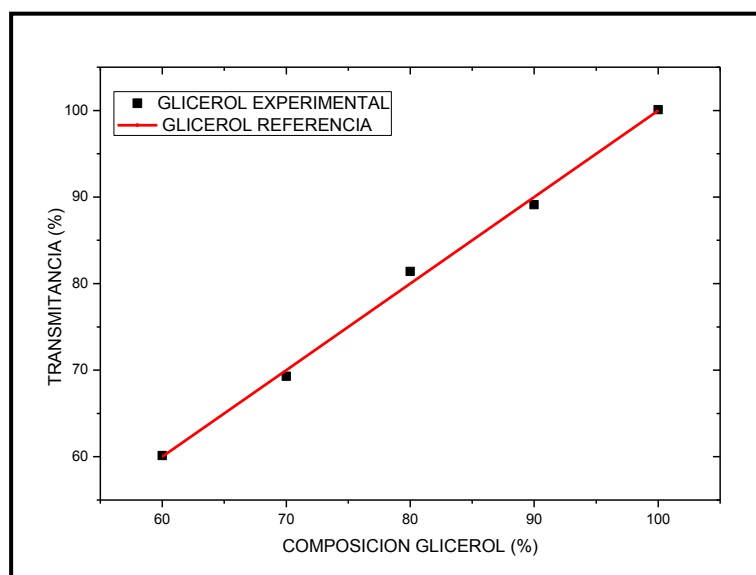


Figura 4.9 Curva de calibración del glicerol.

De la misma manera se ilustran los espectros de absorción de infrarrojo de las muestras purificadas, una como resultado de la mezcla de diferentes concentraciones de biodiésel y otra proveniente de una sola mezcla de biodiésel (ver Figura 4.10).

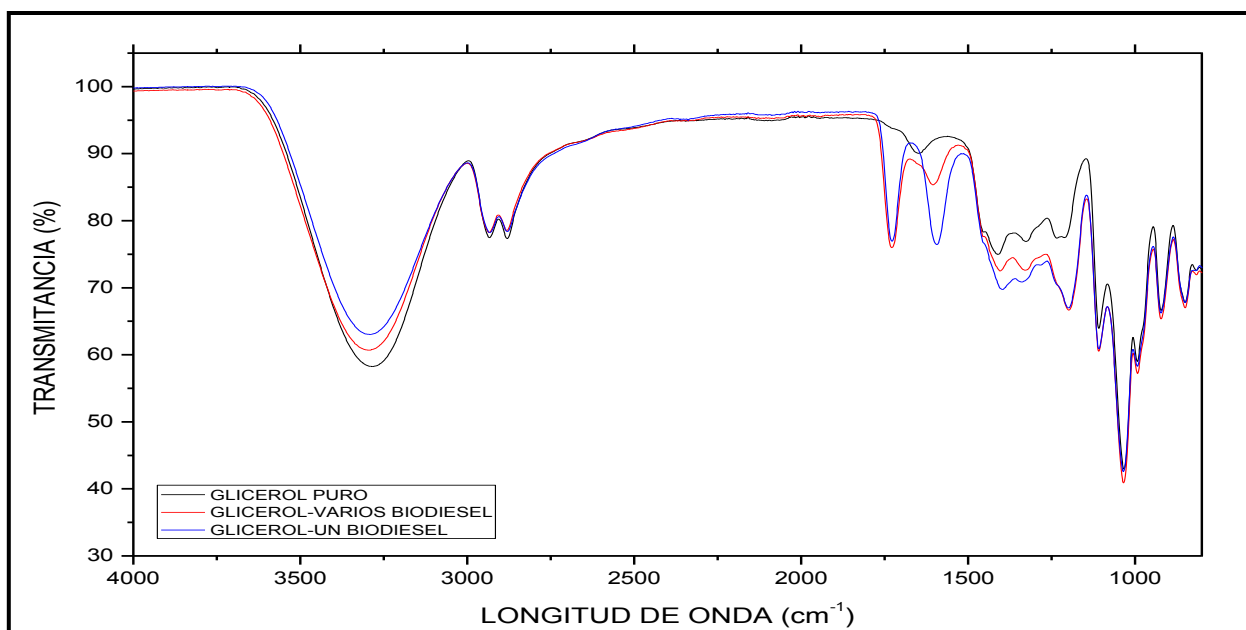


Figura 4.10 Espectro Infrarrojo de las muestras purificadas del glicerol.

En la Figura 4.9 se observa que los picos comprendidos a longitudes de onda 2985.4 cm^{-1} y 2829.7 cm^{-1} muestra que no existe una diferencia significativa entre las dos muestras comparados con el espectro del glicerol puro, lo que indica que las muestras analizadas no difieren mucho de la pureza del glicerol comercial. En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos de los espectros analizados en el infrarrojo.

Tabla 4.7 Resultados de la Espectrometría Infrarrojo de las muestras analizadas.

MUESTRAS	PORCENTAJE PUREZA
	(%)
Glicerol varias mezcla biodiésel	97.40
Glicerol una sola mezcla biodiésel	98.02

4.6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se evalúan las condiciones más adecuadas para la simulación del proceso de purificación del glicerol por medio de un análisis de sensibilidad en Aspen Plus® 7.2, se compara con el modelo propuesto por Posada y Cardona (2010) donde emplean un lavado con agua para la corriente de producto del reactor así como el uso de resina de intercambio iónico para obtener glicerol USP, demostrándose en este trabajo de tesis que el modelo propuesto de simulación permite obtener glicerol refinado al 99.97% empleando una columna de destilación como método riguroso en la parte final del proceso con 5 etapas entrando la alimentación en el plato 3, con un reflujo de 1 lbmol/h sin necesidad del uso del tanque de lavado y un tratamiento final con resina para el glicerol; además se recupera el metanol mediante un separador flash.

Se prueban dos metodologías destinadas a la purificación del glicerol, encontrándose en la metodología experimental que el glicerol proveniente de varias mezclas de diferentes concentraciones de biodiésel es un líquido viscoso de color marrón oscuro cuya composición es 46.72% de metanol, 2.12% de agua y 10.6% de ácidos grasos. Algunos de los ácidos grasos fueron liberados como jabón, éstos se hacen reaccionar con ácido cítrico para convertirlos en ácidos grasos libres y poder ser separados por una decantación simple. Este paso permite omitir la etapa de neutralización, misma que es propuesto en este trabajo de tesis. De este proceso se obtiene el 40.56% de glicerol bruto, observándose que esta muestra tiene mayor composición de metanol lo que la hace más impura y tener menor cantidad de glicerol purificado, alcanzando un porcentaje de pureza del 97.4%. De igual manera se realiza para la muestra del glicerol proveniente de una sola mezcla de biodiésel compuesto de 18.63% de metanol, 8.75% de agua 2.35% de ácidos grasos alcanza el 98.02% de pureza, éstos valores son bajos debido a que en la producción de biodiésel no hay un exceso de metanol y catalizador (NaOH) para la reacción de transesterificación lo que permite alcanzar el 70.27% de glicerol. Se separa el glicerol de dos de sus mayores contaminantes que son el metanol y agua. Para el blanqueamiento final de las muestras del glicerol se somete a un proceso de decoloración con tierra Supreme B-81 donde se remueven jabón y grasas que pudieran estar presentes en las muestras, a mayor concentración de tierra empleada en el blanqueamiento se obtiene mayor eliminación

de los cuerpos de color proveniente de los aceites, en la primera muestra se usa el 10% de tierra dando como resultado un color de 76 (Pt/Co), mientras que para la segunda muestra se emplea el 20% obteniendo un color de 63 (Pt/Co); para tener 40 (Pt/Co) (colorimetría especificada para el glicerol grado técnico) se debe emplear el 24.6% de tierra Supreme B-81 para el blanqueado de las muestras purificadas. Se usa el espectrofotómetro DR/4000 programa 1680 para realizar la medición de colorimetría.

El tipo de glicerol purificado se analiza por el método de identificación de absorción infrarrojo, ambas muestras se refinan a glicerol grado técnico (>97%).

Sin embargo, con la metodología experimental propuesta en este trabajo para purificar el glicerol con las condiciones de temperatura diferente para cada etapa del proceso (85°C para evaporar metanol, 125°C para evaporar agua, 60°C para convertir jabones a ácidos grasos, 80°C para el blanqueado del glicerol) se alcanza mayor porcentaje de pureza que la del trabajo reportada por Orantes (2008) donde logra obtener el 75% de pureza del glicerol por el método de destilación a presión reducida. Esto se puede atribuir a la influencia de la temperatura en la destilación que varió de 15°C a 120°C debido a que no hubo control de este factor, así mismo la presión de vapor se mantuvo constante a 110Pa, dichas variables determinaron la eficacia del método empleado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Del proceso de simulación:

- El proceso de simulación implementado para la purificación del glicerol, procedente del proceso de producción de biodiesel, es efectivo. Se encuentra que con el uso de la columna de destilación se obtiene glicerol USP.
- Es posible recuperar el exceso de metanol con una pureza del 96% peso.
- Se logra eliminar la presencia de residuos de ácidos grasos, ésteres, agua y otros componentes presentes en el glicerol, permitiendo alcanzar glicerol refinado.

De la etapa experimental:

- El uso de ácido cítrico permite una opción para convertir los jabones a ácidos grasos y así eliminar la etapa de neutralización propuesta en la simulación.
- Con el blanqueamiento empleando tierra Supreme B-81 en un 10% y 20% se alcanza un color de 76 (Pt/Co) y 63 (Pt/Co) respectivamente.
- El glicerol proveniente de la composición de una mezcla de varias concentraciones de biodiésel se purifica al 97.4% (muestra con exceso de metanol y ácidos grasos), así mismo de la composición de una sola mezcla de biodiésel se obtiene el 98.02% de pureza alcanzando mayor porcentaje debido a su composición con bajo contenido de metanol y ácidos grasos que la primer muestra analizada.
- La metodología experimental propuesta no alcanza el grado de glicerol refinado, pero se logra purificar a grado técnico.

5.2 RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de recomendaciones que pudieran ayudar al aprovechamiento del glicerol obtenido del proceso de la producción del biodiésel.

- Realizar una evaluación económica del proceso simulado de la purificación del glicerol obtenido a partir de la producción del biodiésel, para analizar su factibilidad.
- Investigar otros procesos en biorefinerías para el aprovechamiento del glicerol.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aimaretti N., Intilángelo L., Clementz A., Ansaldi J. y Yori J. C. (2008), “Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción del biodiésel” Revista Invenio. Vol. II., 137-144.

Barnhurst J., Brierly A., Armado J. y Smith B. (1990), “Recuperación de la glicerina proveniente de la saponificación de grasas y aceites”. MET Technical Information Setter, 100.

Cardona C.A., Posada J.A., Quintero J.A. (2010), “Aprovechamiento de subproductos y residuos agroindustriales: Glicerina y Lignocelulósicos”. Primera Edición. Manizales, Colombia, 51-68.

Carrazo P.M., González V., Picchio M.L. (2010), “Evaluación de procesos de transformación de glicerina”. Universidad Tecnológica Nacional, 2-12

Castro Paula (2007), “Opciones para la producción y uso del biodiésel en soluciones prácticas”. El Perú, 40.

Corma A. (2008), “Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network”. Journal of Catalysis. Vol. 257, 163-171.

Coss Bu Raúl (2003), “Simulación. Un enfoque práctico”. Editorial Limusa, 12.

Da-Silva G. P., Mack M. y Contiero J. (2009), “Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology”. Biotechnology Advances. Vol. 27, 30-39.

Demirbass A. (2008), “Biodiesel, a realistic fuel alternative for diesel engines”, Editorial Springer, Inglaterra, 111-139.

Duane T., Jonhson D. T., Taconi K. A. (2007), “The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production”. Environmental Progress. Vol. 2, 338-348.

Durán Martín Desireé (2011), “Hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol con catalizadores binarios de cobre”. Tesis Doctoral. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España.

Groesbeck, C. N. (2008), “Effect of crude glycerol on pellet mill production and nursery pig growth performance” <<http://www.icspricing.com>> página web consultada el día 03 marzo de 2011.

Ingham J., Dunn I. J., Heinzle E., Prenosil J. E., Snape J. B. (2007), “Chemical Engineering Dynamics”. Alemania. Tercera Edición. 85-87.

Ito T. (2005), “Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process”. Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol.100, 260-265.

Karinen R. S. y Krause A. O. I. (2006), “New biocomponents from glycerol”. Applied Catalysis A: General. Vol. 306, 128-133. DACAMc Coy (2006), “Glycerine surplus. Chemical and Engineering news”. Vol. 84, 7-8.

Martínez Lara Josué (2008), “Obtención de biodiésel a partir de aceite de desecho y uso de sílice en su purificación”. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 25-27, 39.

Orantes, María José (2008), “Purificación de glicerina a pequeña escala como subproducto de reacción de la síntesis de biodiésel por el método de destilación a presión reducida”. Tesis de Licenciatura. Universidad de San Carlos de Guatemala. 1-50.

Ott L., Bicker M. y Vogel H (2006), “Catalytic dehydration of glycerol in sub and supercritical water: a new chemical process for acrolein production”. Green Chemistry. Vol.8, 214-220.

Posada J.A., Cardona C.A. y Cetina D.M. (2009), “Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado”. Cardona, C. A. Avances investigativos en la producción de biocombustibles. Manizales: Artes Graficas Tizán, 103-127.

Posada J.A., Cardona C.A. (2010), “Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel”. Colombia, 11-22.

Sandun F. (2007), "Glycerol based automotive fuels from future biorefineries". *Fuels* Vol. 86, 2806-2809.

Seader J.D., Henley E.J., Roper D.K. (2011), "Separation Process Principles. Chemical and Biochemical Operations". Tercera Edición, E.U.A. 7-11.

Werpy T., Petersen G., Aden A., Bozell J., Holladay J., White J., Manheim A., Eliot D., Lasure L., Jones S. (2004), "Top Value Added Chemicals From Biomass". Volume 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, 52-57.

Yazdani S. S. y González R. (2007), "Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry". *Current Opinion in Biotechnology*. Vol. 18, 213-219.

Zheng Y., Chen X. y Shen Y. (2008), "Commodity chemicals derived from glycerol, and important biorefinery feedstock". *Chemical Reviews*. Vol. 108, 5253-5277.