

Universidad De Costa Rica
Facultad De Ingeniería
Escuela De Ingeniería Química

Diseño conceptual de un proceso a escala piloto para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerina cruda obtenida como subproducto en la elaboración de biodiesel

Informe de Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química.

Pablo Josué Corrales Aguilera

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica

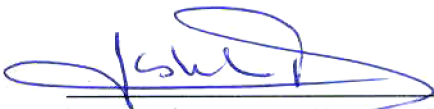
2021

Tribunal Examinador

Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química.

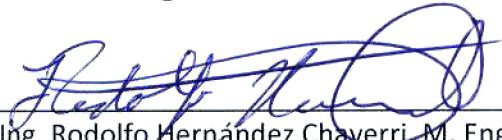
Sustentante: Pablo Josué Corrales Aguilera.

Aprobado por:



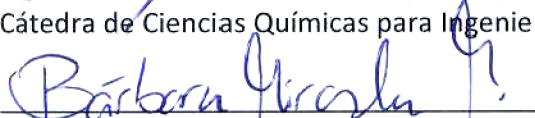
Ing. Esteban Duran Herrera, PhD.
Escuela de Ingeniería Química, UCR

Presidente del Tribunal



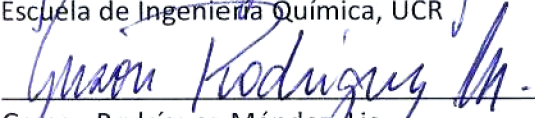
Ing. Rodolfo Hernández Chaverri, M. Eng.
Cátedra de Ciencias Químicas para Ingenierías, UNED

Director del proyecto



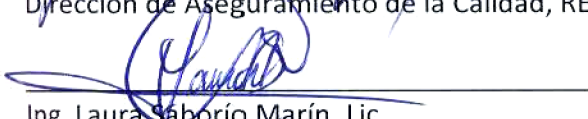
Ing. Bárbara Miranda Morales, PhD.
Escuela de Ingeniería Química, UCR

Miembro Asesor



Gerson Rodríguez Méndez, Lic.
Dirección de Aseguramiento de la Calidad, RECOPE

Miembro Asesor



Ing. Laura Saborío Marín, Lic.
Escuela de Ingeniería Química, UCR

Lectora Invitada

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio Brenes

2021

Dedicatoria

A todas las personas que, consientes o no, Dios puso en mi camino y me impulsaron a culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres principalmente, los cuales son de las mayores bendiciones en mi vida y quienes me han apoyado incondicionalmente desde que me enseñaron a caminar.

A mis hermanos, los cuales nunca me han dejado solo en este camino.

A Jime, quien siempre fue esa persona especial que me daba mil y un motivos por crecer y ser mejor persona cada día.

A mis compañeros y profesores, quienes han hecho esta una de las mejores etapas de mi vida.

Agradecimiento

Primeramente, a Dios, quien desde antes de nacer me escogió como suyo y quien siempre ha estado y estará conmigo.

A mis padres, quienes siempre me han amado y me han dado las oportunidades que quizás ellos en su momento no tuvieron. En cada logro de mi vida está presente su legado. A mis hermanos, que siempre creyeron en mí y siempre conté con su apoyo.

A mis profesores, que han sido fundamentales para formarme como profesional, pero más importante como persona íntegra. Especialmente al Ing. Rodolfo Hernández Chaverri, M. Eng., quien sé que siempre me pidió más porque era consciente de lo que podía dar, y a la Ing. Bárbara Miranda Morales, PhD., quien fue otra de mis guías y apoyo en el desarrollo de este trabajo. Al Lic. Gerson Rodríguez Méndez, quien siempre estuvo anuente a colaborar académicamente, con instalaciones, materia prima o lo que requiriera, con el apoyo del personal de RECOPE.

A la UNED y en especial al Laboratorio de Investigación en Ciencias Exactas y Naturales (LICEN), quienes me brindaron sus instalaciones y reactivos, facilitándome el desarrollo de la parte experimental de este proyecto. Agradecimiento especial al químico Ronald Sánchez, quien siempre me brindó su colaboración sincera en el laboratorio y siempre tuvo una taza de café a mi disposición durante esas tardes de trabajo.

A mis compañeros de carrera, especialmente a los de los últimos semestres. Joshua, Acuña, Germitan, Dieguito, Óscar, Estef, Hannia, Tere, Giovanni, Beatriz, Simon (gemelo), Dalila, Adrián... Gracias por su amistad, por las experiencias que compartimos y por todos los proyectos en los cuales trabajamos y aprendimos juntos.

A todo el personal de la UCR (administrativos, conserjes, choferes, guardas, las señoras de las sodas, entre otros), los cuales son esenciales en el desarrollo de todos los estudiantes de la U.

Por último, a Jime, quien siempre fue la mejor compañera y mi mejor amiga en todos los años de la U. Su impacto en mi vida va mucho más de lo académico y siempre le estaré agradecido por ello.

¡Gracias a todos!

Resumen

En el presente proyecto se desarrolló el diseño conceptual de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol por reacción de hidrogenólisis a partir de glicerina cruda, obtenida como subproducto del proceso de síntesis de biodiesel. Para ello, el proyecto se dividió en 4 etapas principales.

La primera etapa tuvo como objetivo presentar una recopilación del panorama que se ha presentado en Costa Rica durante los últimos años en materia de legislación, acciones ejecutadas por el Gobierno Central y desarrollo que ha tenido el país con el fin de aprovechar el biodiesel como una opción real para disminuir la dependencia de los derivados del petróleo. De esta manera, se logró diagnosticar el entorno de la producción nacional de biodiesel y se estimó la generación de glicerina como residuo del proceso. Se obtuvo que la producción de biodiesel en Costa Rica fue de alrededor de 4.5 millones de litros para el 2019, mientras que la capacidad instalada es de 104.4 millones de litros por año. Es decir, únicamente se está aprovechando alrededor del 4.31 % de la capacidad instalada. Se estima que el potencial de generación de glicerina como subproducto en Costa Rica es de 38 280 – 51 480 kg mensuales, lo que equivale a 460-620 mil kg de glicerina por año.

Seguidamente, se desarrolló una etapa en la que se caracterizó, purificó y cuantificó la glicerina cruda que se utiliza como materia prima en el sistema piloto propuesto. Las muestras crudas de glicerina cruda obtenida de dos distintos productores nacionales de biodiesel (H&M y de RECOPE). En el caso de H&M, la materia prima empleada en la producción del biodiesel consta de cebo animal y aceite de frituras, mientras que la glicerina de RECOPE es obtenida a partir de aceite de palma. Ambas fuentes fueron comparadas y, con un nivel de significancia de 0.05, se concluyó que hay diferencia en la composición de metanol, ácidos grasos, sales y agua entre la glicerina cruda de RECOPE y

la de H&M. Así como, en la viscosidad entre la glicerina de RECOPE y la de H&M, tanto en el caso de la glicerina cruda como en la purificada.

A partir de los resultados obtenidos en la etapa anterior, referente a la purificación y caracterización de la glicerina cruda analizada, se procedió a definir las etapas y operaciones unitarias básicas necesarias para llevar a cabo el proceso de producción de 1,2-propanodiol. Con el fin de poder llevar a cabo los balances de masa y energía, se realizó una simulación en el software *Aspen Plus V11*, que involucró el sistema de reacción y las etapas posteriores a este. Considerando una tasa de procesamiento de 38 400 kg de glicerina cruda mensuales, el diseño de la planta piloto para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerina generada como subproducto en la elaboración de biodiesel permitiría generar alrededor de 305 kg de 1,2-propanodiol por día, con una pureza del 99.56 %.

Para determinar la viabilidad del proceso propuesto se lleva a cabo un análisis de costos de la realización del proyecto, así como un análisis de los riesgos y beneficios que presenta. Se seleccionó Ochomogo en Cartago como posible lugar para instalar el proceso, debido a su cercanía con Energías Biodegradables (productor de cerca del 80 % de la producción nacional de biodiesel en el 2019) y su cercanía con las instalaciones de RECOPE. Al analizar los resultados obtenidos en dólares constantes a un plazo de 10 años, se obtiene un TIR de -22.1 %. Al ser este valor menor al TCC real (10 % al considerar la inflación), se interpreta que el proyecto no es factible ni rentable en aspectos económicos. También, con respecto al VAN, se obtuvo un valor de - \$ 2 973 738. Esto significa que, pasados los 10 años, se obtuvo una pérdida del proyecto de esta cantidad a dinero actual, una vez restados todos los egresos.

Índice General

	Página
Tribunal Examinador.....	i
<i>Dedicatoria</i>	i
Agradecimiento	iii
Resumen	v
Índice General	vii
Índice de Cuadros.....	xiii
Índice de Figuras	xvii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Justificación.....	2
1.2 Objetivos.....	5
1.2.1 Objetivo General	5
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Glicerol	7
2.1.1 Propiedades y usos del glicerol	7
2.1.2. Producción de glicerol.....	10
2.1.3. Glicerina como subproducto de la generación de biodiesel	12
2.1.4. Tratamiento y refinado de la glicerina	14
2.1.5. Rutas de valorización	17
2.2. Hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO	19
2.2.1. Propiedades, producción y usos del 1,2-propanodiol.....	22
2.2.2. Sistemas catalíticos y condiciones de operación.....	24
2.2.3. Mecanismo de reacción.....	29

Capítulo 3. Estimación de la producción nacional de biodiesel y la generación de residuos como la glicerina	33
3.1 Metodología empleada para la estimación de la producción nacional de biodiesel y generación de glicerina como residuo del proceso	33
3.1.1 Revisión literaria	34
3.1.2 Entrevistas no estructuradas a los distintos productores de biodiesel	34
3.1.3 Síntesis de la información	35
3.1.4 Estimación de producción de biodiesel y subproductos.....	35
3.2 Acciones desde el Gobierno Central	36
3.3 Inconsistencias a nivel de Gobierno Central	43
3.4 Capacidad actual de producción de biodiesel y generación de glicerina	46
3.5 Estimación de generación de glicerina como subproducto	51
3.6 Costa Rica comparada con otro productor de biocombustibles: República Oriental del Uruguay	53
Capítulo 4. Caracterización de la glicerina cruda y purificada	57
4.1 Metodología de caracterización, purificación y cuantificación de la glicerina.	57
4.1.1 Preparación de disoluciones para la caracterización, purificación y cuantificación de la glicerina.....	57
4.1.2 Caracterización y purificación de la glicerina.....	58
4.1.2.1 Metanol.....	58
4.1.2.2 Ácidos grasos	59
4.1.2.3 Sales disueltas	59
4.1.2.4 Glicerina	61
4.1.2.5 Agua	61
4.1.2.6 Cenizas sulfatadas	62
4.1.2.7 Densidad y viscosidad.....	63
4.1.3 Cuantificación de la glicerina cruda y purificada.....	63
4.1.4 Análisis estadístico	65
4.2 Resultados de la caracterización y purificación de la glicerina.....	65

4.3 Resultados de la cuantificación de la glicerina.....	74
Capítulo 5. Diseño en <i>Aspen Plus</i> de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol por reacción de hidrogenólisis a partir de glicerina cruda utilizando ASPEN PLUS V11	77
5.1 Selección de las condiciones de reacción para la síntesis de 1,2-propanodiol a partir de glicerina purificada	78
5.1.1 Metodología de selección de las condiciones de reacción para la síntesis de 1,2-propanodiol.....	78
5.1.2 Resultados de la selección de las condiciones de reacción	80
5.2 Proceso de producción de 1,2-propanodiol	82
5.1.1 Sistema de purificación	83
5.1.1.1 Metodología para el desarrollo y selección de las etapas de purificación de la glicerina cruda	84
5.1.1.2 Separación de ácidos grasos	84
5.1.1.3 Separación de sales disueltas.....	87
5.1.1.4 Separación de etanol.....	88
5.1.2 Sistema de reacción	90
5.1.2.1 Metodología para el desarrollo y selección del sistema de reacción.....	90
5.1.2.2 Simulación del reactor en Aspen Plus.....	91
5.1.2.3 Diseño del reactor.....	93
5.1.3 Sistema de separación	94
5.1.3.1 Metodología para el desarrollo y selección del sistema de separación	94
5.1.3.2 Recuperación del hidrógeno no consumido	95
5.1.3.3 Recuperación del 1,2-propanodiol	96
5.1.4 Otros equipos.....	99
5.1.4.1 Bombas.....	99
5.1.4.2 Enfriadores	100
5.3 Tratamiento de desechos	101
5.3.1 Metodología de selección del sistema de tratamiento de desechos.....	102

5.3.2 Propuesta del sistema de tratamiento de desechos	102
5.4 Evaluación exergética de la planta	103
5.4.1 Metodología de la evaluación exergética de la planta.....	103
5.4.2 Resultados de la evaluación exergética de la planta.....	104
5.5 Análisis de Modo de Efectos y Fallas (FMEA).....	107
5.5.1 Metodología del Análisis de Modo de Efectos y Fallas	107
5.5.2 Resultados del Análisis de Modo de Efectos y Fallas.....	108
Capítulo 6. Evaluación financiera para la puesta en marcha de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerina cruda.	113
6.1 Metodología del estudio financiero	113
6.2 Costos directos e indirectos del proyecto	115
6.3 Rentabilidad del proyecto.....	119
Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones	121
7.1 Conclusiones.....	121
7.2 Recomendaciones	122
Nomenclatura	123
Referencias Bibliográficas	125
Apéndices	145
Apéndice A. Datos Experimentales.....	145
Apéndice B. Datos Intermedios.....	151
Apéndice C. Muestra de Cálculo.....	155
C.1 Proyección de glicerina generada como subproducto de la elaboración de biodiesel bajo diferentes escenarios, a partir de la demanda de diésel en Costa Rica durante el 2019.	155
C.2 Porcentajes de composición de ácidos grasos, sales, glicerina y agua en la caracterización de la glicerina.	155
C.3 Porcentajes de composición de cenizas en la caracterización de la glicerina.....	156
C.4 Cálculo de densidades	156
C.5 Cálculo de viscosidades	157

C.6 Cuantificación de glicerina	158
C.7 Cálculo de flujo de vapor requerido en el serpentín	158
C.8 Cálculo de las dimensiones del tanque de calentamiento de la glicerina	159
C.9 Cálculo de los flujos de exergía de las principales corrientes en estudio	161
C.10 Cálculo de irreversibilidad para los equipos del sistema piloto	161
C.11 Cálculo de la eficiencia por segunda ley para los equipos del sistema piloto ..	162
Apéndice D. Diagrama de flujo de proceso de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol	163
Apéndice E. Flujos de caja durante los primeros 10 y 20 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol.....	165

Índice de Cuadros

	Página
Cuadro 2.1 Propiedades físicas y químicas del glicerol	8
Cuadro 2.2 Calidades de glicerol y algunas de sus propiedades.....	9
Cuadro 2.3 Propiedades del crudo de glicerina y de la glicerina purificada.....	14
Cuadro 2.4 Características de la glicerina reportada luego de diversos procesos de purificación.....	16
Cuadro 3.1 Funciones del MINAE, del MAG y de RECOPE con relación al desarrollo de biocombustibles en el país.....	41
Cuadro 3.2 Empresas con suficiente capacidad instalada vacante para soportar aumentos importantes de producción demandada por el país	48
Cuadro 3.3 Empresas actuales que poseen planta para la producción de biodiesel, pero que por distintas razones se encuentran fuera de servicio.....	49
Cuadro 3.4 Porcentaje requerido de la capacidad instalada en CR para la producción de biodiesel para el 2019 en relación con la mezcla de biodiesel-diésel propuesta por RECOPE.....	50
Cuadro 3.5 Proyección de glicerina generada como subproducto de la elaboración de biodiesel bajo diferentes escenarios, a partir de la demanda de diésel en Costa Rica durante el 2019.	52
Cuadro 4.1 Resultados obtenidos del análisis estadístico al realizar la comparación de la glicerina de dos distintas fuentes.....	73
Cuadro 5.1 Catalizadores empleados en la reacción catalítica de hidrogenólisis partiendo de glicerol como materia prima.....	81
Cuadro 5.2 Inventario de los equipos empleados en la planta productora de 1,2-propanodiol.....	83
Cuadro 5.3 Condiciones de operación del tanque de calentamiento de la glicerina.....	85
Cuadro 5.4 Dimensiones del tanque de calentamiento de la glicerina cruda.....	85
Cuadro 5.5 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del tanque de calentamiento	86
Cuadro 5.6 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del decantador	87
Cuadro 5.7 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del filtro	88
Cuadro 5.8 Composiciones de las corrientes de entrada y salida del evaporador	90
Cuadro 5.9 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del reactor.	91
Cuadro 5.10 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del reactor.....	93
Cuadro 5.11 Dimensiones del reactor empleado en la producción de 1,2-propanodiol	94
Cuadro 5.12 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash.	96
Cuadro 5.13 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash	96
Cuadro 5.14 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida de la columna de destilación.....	97

Cuadro 5.15 Resultados finales obtenidos en el diseño de la torre de destilación.....	98
Cuadro 5.16 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida de la columna de destilación.....	99
Cuadro 5.17 Cálculo de la potencia eléctrica total de las bombas del proceso de producción de 1,2-propanodiol	100
Cuadro 5.18 Enfriadores requeridos en el proceso de producción de 1,2-propanodiol ...	100
Cuadro 5.19 Flujos de exergía de las principales corrientes en estudio	104
Cuadro 5.20 Irreversibilidad y eficiencia segunda ley para los equipos del sistema piloto	105
Cuadro 5.21 Eficiencia según la segunda ley de la Termodinámica para los calentadores	106
Cuadro 5.22 Resultados del Análisis de Modo de Efectos y Fallas.....	108
Cuadro 6.1 Costos totales en la adquisición de equipos para el proceso	115
Cuadro 6.2 Estimación de los costos del transporte marítimo e impuestos aduaneros....	116
Cuadro 6.3 Estimación de los costos del transporte terrestre hasta el Coyol de Alajuela	116
Cuadro 6.4 Datos utilizados para el cálculo de la inversión de capital para una planta productora de 1,2-propanodiol.	116
Cuadro 6.5 Resumen de los gastos en servicios auxiliares durante el primer año de operación	117
Cuadro 6.6 Estimación del costo de salarios de los empleados de la empresa.....	117
Cuadro 6.7 Estimación del costo total anual de materia prima.....	118
Cuadro 6.8 Resumen del costo de inversión del proyecto y los costos operativos para el primer año de operación	118
Cuadro 6.9 Precio y presentación de venta de los productos.....	119
Cuadro A.1 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de metanol presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes	145
Cuadro A.2 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de ácidos grasos presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes.....	145
Cuadro A.3 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de sales presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes	146
Cuadro A.4 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de glicerina presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes	146
Cuadro A.5 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de agua presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes	147
Cuadro A.6 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de cenizas presentes en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes	147
Cuadro A.7 Masas obtenidas en la determinación de las densidades en la caracterización de la glicerina cruda de dos distintas fuentes	148
Cuadro A.8 Masas obtenidas en la determinación de las densidades en la caracterización de la glicerina purificada de dos distintas fuentes	148
Cuadro A.9 Medición del tiempo de desplazamiento de la glicerina en el viscosímetro de Ostwald para el cálculo de la viscosidad a una temperatura de 23 °C	149

Cuadro A.10 Medición del tiempo de desplazamiento de la glicerina en la bureta para el cálculo de la viscosidad a una temperatura de 23 °C	149
Cuadro A.11 Masas y volúmenes de valorante consumidos en la cuantificación de la glicerina dos distintas fuentes.....	149
Cuadro B.12 Resultados obtenidos de la caracterización de la glicerina de RECOPE ...	151
Cuadro B.13 Resultados obtenidos de la caracterización de la glicerina cruda de H&M	151
Cuadro B.14 Resultados obtenidos de la caracterización de agua para las muestras de glicerina cruda	152
Cuadro B.15 Resultados obtenidos de la caracterización de cenizas para las muestras de glicerina cruda y purificada de H&M y de RECOPE	152
Cuadro B.16 Viscosidades obtenidas en la caracterización de la glicerina cruda y purificada de dos distintas fuentes, a 23 °C.	152
Cuadro B.17 Resultados de la cuantificación de glicerina cruda con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL	153
Cuadro B.18 Resultados de la cuantificación de glicerina purificada con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL.....	153

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1 Fórmula estructural del 1,2,3-propanotriol.....	7
Figura 2.2 Reacción de transesterificación de biodiesel	13
Figura 2.3 Posibles vías de reacción de hidrogenólisis del glicerol.....	20
Figura 2.4 Hidrogenólisis de glicerol para producir 1,2- propanodiol.....	21
Figura 2.5 Molécula del 1,2-propanodiol.....	22
Figura 2.6 Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenólisis de glicerol propuesto por Montassier.....	30
Figura 2.7 Formación de 1,2-propanodiol a partir de glicerol bajo condiciones básicas...	30
Figura 2.8 Formación de 1,2-propanodiol a partir de glicerol bajo condiciones ácidas	31
Figura 2.9 Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenólisis de glicerol propuesto por Suppes.....	31
Figura 3.1 Volumen de ventas de diésel por parte de RECOPE durante el período 2009-2019, sin considerar el diésel vendido al ICE.	50
Figura 4.1 Proceso de rotavaporación de la muestra de glicerina A) Muestra de glicerina previa al inicio del proceso B) Pérdidas de la muestra adherida a las paredes del rotavapor.....	58
Figura 4.2 Separación de fases en embudo separador A) Glicerina de RECOPE B) Glicerina de H&M.....	59
Figura 4.3 Separación de sales debido al cambio de polaridad A) Previo a la adición de etanol B) Posterior a la adición de etanol.....	60
Figura 4.4 Sales retenidas en el proceso de filtración al vacío	60
Figura 4.5 Eliminación de etanol y el agua disueltos mediante Baño María.....	61
Figura 4.6 Porcentajes de metanol obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes.....	66
Figura 4.7 Porcentajes de ácidos grasos obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes	66
Figura 4.8 Porcentajes de sales obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes	67
Figura 4.9 Porcentajes de glicerina obtenida en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes.....	68
Figura 4.10 Glicerina purificada de H&M (izquierda) y de RECOPE (derecha).	69
Figura 4.11 Porcentajes de agua obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes.....	69
Figura 4.12 Densidades obtenidas de la caracterización de la glicerina	71
Figura 4.13 Viscosidades cinemáticas obtenidas en la caracterización de la glicerina cruda y purificada de dos distintas fuentes, a 23 °C.	72
Figura 4.14 Resultados de la cuantificación de glicerina cruda y purificada con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL.....	74

Figura 5.1 Decantador REMOSA de DS 3000.	86
Figura 5.2 Filtro rotatorio de Vacío TEFSA 36,6/60.	88
Figura 5.3 Evaporador ENVIDEST DPM-1 8000	89
Figura 5.4 Representación de las corrientes de entrada y de salida del evaporador	89
Figura 5.5 Simulación del reactor batch para la producción de 1,2-propanodiol en el software Aspen Plus	91
Figura 5.6 Equipos de la simulación del sistema de separación del 1,2-propanodiol en el software <i>Aspen Plus</i>	95
Figura 5.7 Separador flash Eclipse® Model 706, de la marca MAGNETROL	95
Figura 5.8 Cálculo de la relación de reflujo óptima en la columna de destilación	98
Figura 5.9 Formación de jabón en la reacción de saponificación	101
Figura D.1 Diagrama de flujo de proceso de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol por reacción de hidrogenólisis a partir de glicerina crudo.	163

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

El crecimiento en la demanda energética está directamente relacionado con el crecimiento poblacional y su desarrollo en diferentes sectores, de manera paralela al incremento económico que ha tenido el mundo (IRENA, 2019). Esto trae consigo un innumerable conjunto de máquinas, aparatos y accesorios que consumen energía y que tienen como fin elevar la calidad de vida del ser humano. De acuerdo con el VII Plan Nacional de Energía 2015-2030 de Costa Rica (2015), este incremento en el consumo energético se ha producido fundamentalmente por la demanda de combustibles fósiles, donde el sector transporte es uno de los protagonistas fundamentales.

El cambio climático es una de las mayores amenazas que hoy enfrenta la humanidad. La alta explotación de combustibles fósiles produce grandes cantidades de CO₂, el cual juega un papel importante en el efecto invernadero (FAO, 2015). Esto ha provocado un aumento en la investigación y desarrollo de alternativas energéticas, donde se ha favorecido la aparición de sistemas de aprovechamiento energético de la biomasa cada vez más eficientes, fiables y limpios; considerándose esta fuente de energía como una alternativa parcial a los combustibles fósiles (OCDE/FAO, 2019). Así, las fuentes de energía renovable dominarán las nuevas incorporaciones a la matriz mundial de generación de energía eléctrica durante los próximos años. La capacidad renovable alcanzó los 2 537 gigavatios (GW) a nivel mundial a finales de 2019, registrando un aumento de 176 GW respecto al 2018 (IRENA, 2020).

Tal como se desarrolla en el Plan Nacional de Biocombustibles (2008), la sociedad costarricense tiene el gran reto de cambiar sus hábitos de consumo de energía, debido a que el petróleo, la principal fuente energética en la actualidad, genera problemas ambientales irreversibles y, eventualmente, llegará a agotarse (Sánchez Arreseigor, 2015).

Costa Rica muestra deficiencias en cuanto a la creciente huella de carbono, en gran parte explicada por la elevada cantidad de emisiones generadas por los sectores transporte y agropecuario (BID, 2018). Ante este panorama, es de vital importancia que se avance hacia el uso cada vez mayor de fuentes alternativas renovables.

Un ejemplo de ello es que, durante el Gobierno de Luis Guillermo Solís (2014-2018), se indicó que “la meta de biocombustibles del Plan Nacional de Desarrollo (2014-2018) se transformó de un 5 % de etanol en las ventas de gasolinas, a un concepto más amplio que busca incorporar un 5 % de sustitución por combustibles producidos con fuentes renovables en el total de los combustibles utilizados en el país”. En el segundo semestre del 2019, se encontraba en debate un plan para introducir una mezcla de gasolina con etanol, la ECO 95, en sustitución de la Gasolina Superior, generando un debate entre el gremio de gasolineros, la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) y el consumidor (Garza, 2019). Hasta mediados del 2021, esta meta aún no se ha podido alcanzar.

La Agenda 2030 ha significado una oportunidad para reafirmar el compromiso inequívoco y la trayectoria histórica de Costa Rica por alcanzar el desarrollo sostenible. En dicho acuerdo se plantea que el ámbito del desarrollo sostenible puede dividirse conceptualmente en tres partes: ecológico, económico, y social (Ministerio de Planificación [MIDEPLAN], 2017). En este caso, la producción de biocombustibles como el etanol, biodiesel y residuos como glicerol debe ir en línea con dicho concepto, es decir, maximizar la disminución de residuos y su aprovechamiento en siguientes etapas productivas.

1.2 Justificación

Se conoce que el biodiesel y el bioetanol son algunas de las mejores alternativas con el potencial para sustituir a los combustibles fósiles (Ardi, Aroua, & Hashim, 2015). El término biocombustible ha sido utilizado para nombrar a cualquier combustible que derive de la biomasa, una abreviatura de la masa biológica. Estos combustibles son capaces de sustituir en alguna medida los combustibles fósiles, dependiendo del contexto en que se trate.

En el 2018, la Revista *Pensis TEC*, oficial del Tecnológico de Costa Rica, publicó un artículo titulado “*Biomasa, un futuro prometedor*” (Arias Retana & Rosales, 2018), donde se menciona que, a nivel mundial, la biomasa podría representar el 60 % del uso de energía renovable total en 2030, con gran potencial en todos los sectores. De este porcentaje, alrededor de un 50 % estaría relacionado a la producción de biocombustibles para el sector del transporte, mientras que el restante 50 % se podría emplear para producción de electricidad, calefacción urbana, entre otros.

Tanto a nivel nacional como internacional, se ha utilizado el biodiesel como opción real para disminuir, en algún grado, su dependencia del petróleo, impulsando así la reactivación del sector agroindustrial y, a la vez, contribuyendo con la reducción de la contaminación ambiental provocada por la emisión de gases vehiculares (IRENA, 2016). En los países donde se usan biocombustibles, estos se utilizan mezclados con los derivados de petróleo (gasolina y diésel) en proporciones pequeñas que a menudo van del 5 % al 10 % (Dobles, 2018).

En relación con el biodiesel, existen en el medio nacional productores como: Biocombustibles H&M (BHM) en San Carlos, que producen biodiesel principalmente a partir de aceites usados y grasas animales; así como Energías Biodegradables S.A. (EBSA) en Ochomogo (Cartago), el cual también produce biodiesel a partir de aceites usados y en ambos casos su principal residuo es glicerol, donde le dan diferentes usos entre los cuales se encuentran jabones y desengrasantes como es el caso de EBSA, en BHM se usa para combustión en los procesos internos. Por cada 100 kg de combustible se generan 10 kg del subproducto (Gatti, 2019). Una vez refinado, el glicerol es empleado en distintas industrias, como la farmacéutica y la alimenticia (Lafuente, 2017). El glicerol también se obtiene en altas cantidades en la industria de jabones y detergentes, por lo que el incremento en su disponibilidad conlleva una saturación en el mercado y se reduce su valor (Katryniok, Paul, & Dumeignil, 2011). En 2018, la producción mundial de biocombustibles aumentó en todas las principales regiones productoras, con excepción de Argentina, donde la producción de

biodiesel disminuyó debido principalmente a condiciones de exportación menos favorables (OECD-FAO, 2019). A medida que la producción mundial del biodiesel aumente, surge la necesidad urgente de encontrar nuevas aplicaciones para consumir el glicerol.

El glicerol producido a través de la industria del biodiesel presenta un valor económico muy bajo como consecuencia de la presencia de impurezas, tales como cenizas, jabón, cloruros, un pH muy ácido e intensidad de color (Brady et al., 2010). La purificación de la glicerina cruda que se genera en la producción de biodiesel es en muchos casos costosa, de modo que la caída de su precio se convierte en un problema importante que reduce la rentabilidad de las plantas de biodiesel (Ardi, Aroua, & Hashim, 2015). Aun así, el glicerol es una molécula sumamente versátil con la capacidad de participar en un gran número de reacciones químicas distintas y generar productos de todo tipo, tales como propilenglicol (propano-1,2-diol), hidrógeno, acroleína, dihidroxiacetona, entre otros (Katryniok, Paul, & Dumeignil, 2011).

Entre las alternativas para explotar el uso del glicerol que se produce como subproducto, es la generación de sustancias de valor agregado, como es la producción de propilenglicol. Este es un líquido aceitoso claro, higroscópico y miscible con agua, acetona, y cloroformo. Normalmente se obtiene a partir de la hidratación del óxido de propileno (derivado de petróleo), aunque también puede generarse mediante una reacción de hidrogenólisis a partir de glicerol y en presencia de catalizadores (Lafuente, 2017). Comúnmente, se utiliza en el sector textil, en la producción de tintas, como aditivo en alimentos y en productos farmacéuticos por ser no tóxico, además, de utilizarse en la producción de polímeros y de resinas anticongelantes (Mojica Rendón, 2014). La fuerte dependencia con el petróleo crudo ha causado inestabilidad en su precio y en la oferta. La disponibilidad y abundancia de glicerol de menor costo podría solucionar este inconveniente (Bardelli, 2016).

Como parte del perfil del profesional en ingeniería química, este busca constantemente el aprovechamiento de los subproductos de los procesos industriales, así como la mejor

disposición de los desechos. En este proyecto, se busca el beneficio de un subproducto cuya generación seguirá en aumento con los años, por lo que se hace necesario encontrar rutas de transformación en productos de mayor valor comercial. En este caso, se realiza el diseño conceptual de un proceso a escala piloto para la producción de un bioproducto (propilenglicol) a partir de este subproducto generado en la industria nacional.

En este proyecto, se ponen a prueba los conocimientos de diseño de procesos de producción a partir de datos experimentales obtenidos a pequeña escala, caracterizar propiamente una materia prima, selección de rutas de purificación para la materia prima y los productos generados, evaluar la factibilidad del proyecto, entre otros. Todos estos requisitos y habilidades cumplen con lo deseado en el perfil profesional del ingeniero químico, que son desarrolladas durante su proceso de formación.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar el diseño conceptual de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol por reacción de hidrogenólisis a partir de glicerina cruda, obtenida como subproducto del proceso de síntesis de biodiesel.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Estimar la producción nacional de biodiesel y la generación de residuos como la glicerina para su aprovechamiento.
2. Caracterizar la glicerina cruda y purificada, obtenida como subproducto del proceso de producción de biodiesel.
3. Establecer las etapas y operaciones unitarias básicas para la propuesta de sistema piloto.
4. Estimar la inversión inicial para la propuesta de sistema pilo.

Capítulo 2. Marco Teórico

A continuación, se discutirán los conceptos teóricos que sustentaron esta investigación. Entre los que se encuentran: propiedades y usos del glicerol, su papel en la producción de biodiesel, su tratamiento y refinado, así como sus rutas de valorización. Además, se discutirán aspectos relacionados a la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO (1,2-propanodiol), incluyendo propiedades, usos, distintos tipos de catalizadores y condiciones de operación empleados en diferentes investigaciones.

2.1 Glicerol

El glicerol ($C_3H_8O_3$), denominado también, 1,2,3-trihidroxiopropano o 1,2,3-propanotriol, es un polialcohol, un alcohol que posee tres grupos hidroxilos (-OH). Tal como se muestra en la Figura 2.1, el glicerol no tiene ningún carbono asimétrico, no presenta estereoisometría, pero es una molécula proquiral, ya que si se esterifican los grupos -OH de los C-1 y C-3 con sustituyentes diferentes, el C-2 pasa a ser un carbono asimétrico. Esto ocurre por ejemplo en los acilgliceroles o acilglicéridos, obtenidos por condensación de ácidos grasos y glicerol (Lafuente, 2017).

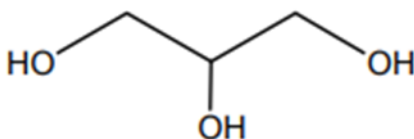


Figura 2.1 Fórmula estructural del 1,2,3-propanotriol (Lafuente, 2017)

2.1.1 Propiedades y usos del glicerol

El glicerol es un compuesto líquido a temperatura ambiente, viscoso, incoloro, inodoro y ligeramente dulce. La presencia de los tres grupos hidroxilo le hace ser higroscópico,

fácilmente soluble en agua y alcoholes, ligeramente soluble en disolventes orgánicos como éteres y dioxanos, e insoluble en hidrocarburos (Lafuente, 2017). Es capaz de reaccionar como alcohol, estable bajo la mayoría de sus condiciones (Thompson & He, 2006). Posee un bajo nivel de toxicidad y no es irritante. Por otro lado, su molécula es tan estable a temperatura ambiente que puede almacenarse por largos períodos de tiempo sin sufrir descomposición alguna (Gatti, 2019).

En el Cuadro 2.1 se presentan algunas de sus propiedades físicas y químicas, entre las que destacan una viscosidad de 10 cP (con 100 % de pureza) y una densidad de 1261 kg/m³.

Cuadro 2.1 Propiedades físicas y químicas del glicerol (Perry, Green, & Maloney, 1997)

Propiedades	Valores
Fórmula química	CH ₅ OH-CHOH-CH ₂ OH
Peso molecular (g/mol)	92.09
Punto de fusión (°C)	17.9
Punto de ebullición (°C)	290
Solubilidad en agua	Infinita
Viscosidad con 100% de pureza (cP)	10
Densidad (kg/m ³)	1261
Presión de vapor (mmHg)	0.0025
Tensión superficial (mN/m)	64
Coefficiente de dilatación (mN/mK)	-0.0598
Punto de descomposición (°C)	290

Debido al alto contenido de carbono (cerca al 52.77 %), es considerado como una fuente de energía renovable y, sumado a su contenido de oxígeno (36.15 %), se considera un compuesto valioso (Thompson & He, 2006).

A pesar de que el glicerol es conocido comercialmente como glicerina, el término de glicerina aplica a diferentes productos comerciales con grados de pureza por arriba del 95 %, mezclas que alcanzan al menos un 80 % de glicerol se conocen como glicerina cruda (Katryniok, Paul, & Dumeignil, 2011). Las propiedades del glicerol pueden variar dependiendo de si se encuentran en grado crudo, técnico y refinado USP (99.7). Algunas

de ellas se muestran en el Cuadro 2.2, donde los distintos grados de pureza de la glicerina son los que determinan el uso que se les dará. Por ejemplo, para poder ser empleada en la industria farmacéutica, esta debe presentar grado USP.

Cuadro 2.2 Calidades de glicerol y algunas de sus propiedades (Gatti, 2019)

Propiedad	Glicerol crudo	Glicerol técnico	Glicerol refinado
Concentración de glicerol	40-88 % p/p	98 % p/p	99.7 % p/p
Concentración máxima de agua	12 % p/p	2 % p/p	0.3 % p/p
Concentración máxima de cenizas	2 % p/p	-	-
Concentración máxima de cloruros	-	10 ppm	10 ppm
Concentración máxima de sulfatos	-	-	20 ppm
Concentración máxima de metales pesados	-	5 ppm	5 ppm
Concentración máxima de compuestos clorados	-	30 ppm	30 ppm
Concentración máxima de ácidos grasos y ésteres	-	1 ppm	1.000 ppm
Concentración máxima de residuos orgánicos	2 % p/p	2 % p/p	-
pH (solución al 10 %)	4 a 9	4 a 9.1	-

Dado que el glicerol está declarado desde 1959 como sustancia segura para el consumo humano, su uso se ha expandido a diversas aplicaciones (Reinberg, 2007). El glicerol se utiliza en preparados médicos y farmacéuticos, en cosmética, principalmente como un medio para mejorar suavidad, proporcionando lubricación (Durán Martín, 2011). También es ampliamente utilizado como laxante y en los jarabes para la tos y expectorantes (Cerebio Belaza, 2013). Su sabor ligeramente dulce, unido a su propiedad de no elevar los niveles de azúcar en sangre, hace que sea muy utilizado como aditivo alimentario, codificado como E422 (Lafuente, 2017). Por ser inocuo para el ser humano, se suele utilizar en la industria alimenticia como lubricante en los equipos de la línea de fabricación (Bardelli, 2016).

Otra aplicación es en la industria del tabaco, ya que previene la ruptura de las fibras de tabaco durante la fabricación de cigarrillos (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría, & Ríos, 2009). Incluso, se estima que el sector tabaquero consume el 11 % de la glicerina mundial, dado que se utiliza como humectante en el propio proceso de tratamiento de las hojas, como aditivo del tabaco o incluso como tratamiento del papel de lijar, al que proporciona plasticidad para su manejo (Bardelli, 2016).

Durante un tiempo se impulsó el utilizar la glicerina como combustible industrial, dado su elevado potencial en este mercado debido a la alta oferta de este producto (Ormaz Aznar, 2010). No obstante, su naturaleza química y física lleva implícitos varios problemas técnicos. La glicerina debe ser incinerada a altas temperaturas con el fin de evitar la emisión de vapores de acroleína, la cual es tóxica por inhalación y contacto con la piel y se forma en el rango de los 200°C y 300 °C (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría, & Ríos, 2009).

Con respecto al cuidado personal, el glicerol sirve como emoliente, disolvente y lubricante en una enorme variedad de productos, incluyendo enjuagues bucales, cremas de afeitar, productos para el cuidado de la piel, cabello, y pastas de dientes (Lafuente, 2017). Debido a que es una sustancia higroscópica, se emplea como humectante, lo que permite elaborar preparaciones que tengan que mantenerse húmedas (Bardelli, 2016). Se calcula que las cremas dentales representan casi un tercio del mercado del glicerol en este ámbito (Lafuente, 2017).

2.1.2. Producción de glicerol

En años recientes, la producción de biodiesel ha incrementado a nivel mundial debido a sus beneficios ambientales (IRENA, 2016). En este sentido, el biodiesel se ha considerado como una opción a los combustibles convencionales, dado su potencial de reducir los niveles de contaminación; es biodegradable, no tóxico y con bajos perfiles de emisión. Un informe de Global Market Insights en el 2018, mencionó que el mercado global de biodiesel

alcanzó los 35 billones de galones en el 2016, generando alrededor de 4 billones de galones de glicerina cruda. A la vez, mencionó que el mercado global de glicerol superó los 2 billones de dólares en el 2017 (Ahuja & Singh, 2018). Generalmente, el glicerol se obtiene a partir de cuatro distintos procesos: manufactura de jabones, en la producción de ácidos grasos, en la producción de ésteres grasos y en la fermentación microbiana, a la vez que es posible conseguirlo mediante la síntesis de óxido de propileno (Johnson & Taconi, 2007).

A pesar de que la producción mundial de glicerol ha aumentado en los últimos años, los porcentajes correspondientes a cada una de sus fuentes sí se ha mantenido constante (Bardelli, 2016). En el 2018, alrededor de dos tercios de la producción mundial de glicerina estaba asociada con la producción de biodiesel (LMC International, 2019). Para el 2019, el glicerol se produjo principalmente a partir de la reacción de transesterificación de aceites y grasas (65 %), seguido de la producción de ácidos grasos (23 %), alcoholes (7 %) y jabones (3 %) (Gatti, 2019).

Con respecto a la demanda, un informe de LMC International indicó que, en el 2018, los principales consumidores fueron China (producción de epíclorhidrina, polialcoholes y diferentes aplicaciones farmacéuticas) y la Unión Europea. Sin embargo, en el caso de China, la glicerina demandada fue principalmente cruda, mientras que el mercado europeo importó principalmente glicerina refinada (LMC International, 2019).

En este mismo informe se mencionó al mercado asiático como el principal suplidor de glicerina, concretamente con Indonesia y Malasia. En el caso de Latinoamérica, sobresalen Brasil y Argentina (LMC International, 2019). Argentina ha venido progresando en la producción de biocombustibles, tanto para consumo interno como para exportación. Esto se muestra en el Informe Biocombustibles: marzo 2020 por parte del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (MAGyP) de la República Argentina, donde se indica que desde el 2017 hasta el 2019 se lograron producir más de 1 millón de m³ de bioetanol anuales (MAGyP, 2020).

Un informe reciente de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), prevé que, para el 2025 la producción mundial de biodiesel podrá alcanzar los 44 millones de toneladas por año, un 23 % más respecto de la producción en 2016 (OCDE/FAO, 2019). Esto concuerda con el informe realizado por Global Market Insights en el 2018, donde se menciona que se espera la generación de 4 millones de toneladas de glicerina en el 2024, generadas a partir de la producción de biodiesel (Ahuja & Singh, 2018).

2.1.3. Glicerina como subproducto de la generación de biodiesel

Debido al surgimiento del biodiesel a nivel mundial, se obtienen los metilésteres y la glicerina, en forma excesiva como subproducto (Larosa, 2001). Al analizar la reacción desde el punto de vista estequiométrico, para producir 100 kg de biodiesel son necesarios 100 kg de aceite vegetal y 10 kg de metanol, generando como subproducto 10 kg de glicerol. Este glicerol, que acompaña al biodiesel producido, tiene una pureza que varía en el ámbito de 55 % a 90 % y es denominado glicerol crudo (Gatti, 2019).

El biodiesel generado a partir de grasas es una mezcla de ésteres alquílicos obtenido tradicionalmente mediante una reacción de transesterificación en medio alcohólico (metanol, por lo general) y con un catalizador básico homogéneo. La reacción, mostrada en la Figura 2.2, genera una fase orgánica de ésteres de distintos tipos como el palmítico, oleico, esteárico, linoleico, entre otros; dependiendo de la composición de la biomasa utilizada, y se obtiene como subproducto glicerina (Ochoa, 2009). Adicional al metanol, también se pueden emplear otros alcoholes de cadena corta como el etanol y el 1-propanol, generando una mezcla de ésteres etílicos y de ésteres propílicos, respectivamente (Gatti, 2019).



Figura 2.2 Reacción de transesterificación de biodiesel (Ochoa Hernández, 2009)

El proceso de transesterificación con esa configuración se caracteriza por tener una alta actividad catalítica, bajo costo, cinética favorable y condiciones de operación comedidas. Las sustancias que acompañan a la glicerina son, principalmente, aguas, sales y MONG (materia orgánica no glicerina, formada por jabones, ácidos grasos libres y otras impurezas) (Bluer Aplicaciones S.L., 2008).

Tal como se mencionó anteriormente, la producción de biodiesel (y, por ende, la generación de glicerina cruda como subproducto), ha venido en aumento en los últimos años. De hecho, entre el 2008 y el 2014, la producción mundial se duplicó, y su crecimiento no se ha detenido (Gatti, 2019).

El biodiesel contiene glicerina en dos formas: enlazada y no enlazada. La glicerina libre indica el nivel de glicerina no enlazada presente en el biodiesel. Su presencia casi siempre se debe a una mala purificación del biodiesel (Esquivel Flores, 2010). Un alto valor indica una mala decantación y lavado del biodiesel, que provoca el incremento en las emisiones de aldehídos y acroleínas. Niveles altos de glicerina pueden causar problemas de depósitos en el inyector, así como colmatación de filtros y afectar adversamente las propiedades del combustible a bajas temperaturas, debido a que, al presentar temperaturas de ebullición superiores, se genera una mala combustión (Dorado Pérez, 2001).

Dependiendo de la materia prima a partir de la cual se produzca el biodiesel, así es la pureza del crudo de glicerina que se obtiene (Betancour-Aguilar et al., 2016). Por ejemplo, cuando la materia prima utilizada es un aceite puro, luego de la separación, la fase de glicerina puede alcanzar una concentración del 50% al 70%. El crudo de glicerina obtenido

a partir de aceite usado se encuentra en menor concentración (entre el 20% y 40%), ya que contiene mayor cantidad de impurezas (Kongjao, Damronglerd, & Hunsom, 2010). En el Cuadro 2.3 se compara las propiedades entre la glicerina obtenida directamente del proceso de producción de biodiesel y la glicerina purificada.

Cuadro 2.3 Propiedades del crudo de glicerina y de la glicerina purificada. (Kongjao, Damronglerd, & Hunsom, 2010).

Parámetro	Glicerina cruda (%)	Glicerina cruda purificada (%)
% glicerina	25-40	92-94
pH	9-11	7.03-7.12
% cenizas	2-5	0.0004-0.0005
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	1.0181	1.25
% MONG	40-60	4.72
Color	Café oscuro	Café claro

Para regular la calidad del biodiesel, se han establecido diferentes normas con especificaciones particulares, por ejemplo, en Estados Unidos se establece la norma ASTM D6751 y en Europa EN 14214. Para el caso de los países miembros de la región centroamericana como Costa Rica, se establece el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.02.43:06), el cual detalla las características fisicoquímicas que debe cumplir el biodiesel para ser utilizado y comercializado como carburante.

2.1.4. Tratamiento y refinado de la glicerina

De manera general, el proceso de purificación de glicerina consta de una neutralización para separar los ácidos grasos y producir sales, las cuales pueden precipitar. Posteriormente, se elimina el exceso de alcohol y agua, mediante evaporación por aumento de temperatura (Robles Chaves & Quesada Espinoza, 2013). La elección del ácido y la base utilizados en la neutralización tiene relación con el tipo de catalizador empleado

en el proceso de producción. Seguido a la neutralización, el producto puede ser purificado mediante distintas técnicas, tales como las mostradas a continuación:

- Adsorción con carbón activado: se puede pasar la glicerina a través de una columna con carbón activado para absorber las impurezas y remover el color amarillento (Robles Chaves, 2013).
- Destilación al vacío: a (120-126) °C y (0.04-0.4) mbar de presión, donde se obtiene una glicerina de mayor pureza (Robles Chaves, 2013). Los residuos del proceso de purificación de glicerina se recuperan con una relativa alta pureza y se pueden aprovechar en otros procesos (Ooi et al. 2001).
- Intercambio iónico: la adsorción por intercambio iónico es una técnica que puede eliminar ácidos grasos, sales e iones disueltos que afectan la coloración. La glicerina se hace pasar por una resina de intercambio, normalmente esferas hechas de una matriz de polímeros cruzados con sitios activos, donde se reciben los iones presentes en la glicerina, es un método adecuado para gliceras crudas con bajo contenido de sales ya que la resina se satura y debe ser tratada para su correcto funcionamiento (Mbamalu, 2013). El producto del intercambio suele ser glicerina de alta pureza, con la ventaja que es más barato que el método de destilación, tanto en inversión como en operación, especialmente útil para plantas de baja capacidad (Ardi, Aroua, & Hashim, 2015).
- Extracción con un disolvente polar: necesaria para eliminar las sales disueltas. Los disolventes más utilizados para extraer la glicerina son metanol, etanol y propanol, ya que promueven la precipitación de las sales. Mediante esta etapa se obtiene una fase que contiene glicerina y alcohol en la parte superior y otra donde cristalizan las sales en la parte inferior, las cuales se separan por decantación o centrifugación. Luego se elimina (recupera) el disolvente mediante una evaporación (Valiente Torres, 2013).

Según el método empleado en la producción del crudo de glicerina, se pueden obtener diferentes calidades de glicerina. En el Cuadro 2.4 se muestra un resumen de las purezas de crudo de glicerina que se pueden obtener mediante diversos métodos, así como, la materia prima utilizada mediante la cual se elabora en cada caso para producir el biodiesel. Se puede observar que los tratamientos físicos y químicos utilizados son eficaces para lograr la purificación de la glicerina, tanto proveniente de la transesterificación con aceite puro, como con residuos de aceite usado (Robles Chaves, 2013).

Cuadro 2.4 Características de la glicerina reportada luego de diversos procesos de purificación (Robles Chaves, 2013)

Fuente del crudo de glicerina	Proceso de purificación	% Glicerina (g/100 g)		% cenizas (g/100 g)		MONG % (g/100 g)		% Agua (g/100 g)		Referencia
		a)	b)	a)	b)	a)	b)	a)	b)	
Solución de jabón de lejía	Extracción de ión	7.5	82.5	13	7	-	-	-	-	Asher y Simpson (1956)
Transterificación de aceite de palma	Tratamientos físicos y químicos	1.7	51.4	58.7	13.8	17.7	25.9	5.9	8.9	Ooi et al. (2001)
Ácidos grasos de planta	Tratamiento químico y destilación por vacío	70	99.3	4	7	-	-	-	-	Hazimah et al. (2003)
Transterificación de residuos de aceite usado	Tratamiento físico y químico	28.6	93.3	2.7	0.00045	56.1	5.16	6.7	1.5	Kongjao et al. (2010)

Nota: a) Concentración de glicerina y contenido de impurezas en el crudo de glicerina original
b) Concentración de glicerina y contenido de impurezas en el crudo de glicerina purificado

La mayoría de los procesos de limpieza utilizan destilación simple o al vacío, con lo que se puede recuperar la glicerina con un alto rendimiento, aunque se suelen utilizar otros

tratamientos físicos y químicos, o combinaciones de ambos (Ardi, Aroua, & Hashim, 2015). Si la glicerina cruda presenta muchas grasas sin reaccionar es necesario, previo a la neutralización con el ácido, una etapa de saponificación. Para esto se utiliza hidróxido de sodio o potasio con el fin de forzar la formación de sales de ácidos grasos (Valiente Torres, 2013).

2.1.5. Rutas de valorización

Como consecuencia del incremento de la producción de biodiesel, también ha aumentado la cantidad de glicerina disponible en el mercado, lo que conlleva a una caída de su precio. Esto ha generado el interés por encontrar productos de mayor valor agregado, dado que es una de las moléculas más versátiles que se conocen, con la capacidad de participar en una gran cantidad de reacciones químicas debido a la presencia de grupos alcohólicos primarios y secundarios, generando todo tipo de productos (Hernández-Mora et al. 2015).

A continuación, se resume algunas rutas de valorización conocidas:

Esterificación: la esterificación del glicerol produce poligliceroles y ésteres de poligliceroles, los cuales se utilizan como tensioactivos biodegradables, lubricantes, cosméticos y aditivos en los alimentos, además forman parte del metacrilato y se utilizan para tratamientos en la madera para mejorar su estabilidad (Bardelli, 2016). Produce moléculas oxigenadas como el metil terbutil eter (MTBE) y éteres de terbutil glicerol (GTBEs), aditivos valiosos en combustibles por sus propiedades antidetonantes y de alto octanaje (Carrazo, González Estévez, & Picchio, 2010). Como catalizadores se emplean resinas ácidas de intercambio iónico de tres tipos: Amberlyst 15, Amberlyst 35 húmeda y Amberlyst 35 seca. La reacción que tiene lugar a 80 °C, se lleva a cabo empleando una proporción molar de *tert*-butilalcohol/glicerol = 4/1 y una carga de catalizador de 7.5 % en

masa respecto del glicerol. Transcurridas 6 horas se logran conversiones de hasta el 90 % cuando se emplea Amberlyst 35 (Lafuente, 2017).

Deshidratación a acroleína: la deshidratación para obtener acroleína se favorece a temperaturas suficientemente altas o vacío parcial. La reacción puede llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa y se sabe que es catalizada por ácidos (Carrazo, González Estévez, & Picchio, 2010). Se han realizado numerosos estudios sobre este proceso, como por ejemplo el descrito por Ulgen y Hoelderich (2011), en el que la reacción se lleva a cabo a 280 °C y en presencia de WO_3/TiO_3 como catalizador, obteniendo una alta selectividad hacia la acroleína de hasta un 85 %. Los catalizadores ácidos son eficaces en la producción de acroleína (Bardelli, 2016).

Hidrogenólisis: el glicerol se convierte a 1,2-propanodiol (1,2-PDO), 1,3-propanodiol o etilenglicol en presencia de un catalizador metálico e hidrógeno. La producción del 1,2-propanodiol por hidrogenólisis del glicerol es un proceso utilizado comercialmente (Lafuente, 2017). Mientras que el 1,2-propanodiol se usa en la fabricación de resinas de poliéster, detergentes líquidos, productos farmacéuticos, aditivo en cosméticos, sabores y fragancias, pinturas, como fluido hidráulico, lubricante o agente anticongelante, como producto de partida para disolventes, emulsionantes y plastificantes, el 1,3-propanodiol es un producto químico de alto valor que se utiliza principalmente en fibras de poliéster, policarbonatos, poliuretanos y recubrimientos (Bardelli, 2016). Son diversos los catalizadores empleados, así como las condiciones de operación utilizadas. Por ejemplo, se puede emplear $Cu-ZnO/Al_2O_3$ como catalizador, la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a 250 °C y 32 bares de presión de H_2 , alcanzándose conversiones del 100 % (Lafuente, 2017).

Oxidación: el glicerol se oxida por acción del peróxido de hidrógeno a ácido fórmico en presencia de sales de hierro. La oxidación tiene lugar a temperatura ambiente, con conversiones prácticamente completas y altas selectividades (Farnetti & Crotti, 2016). Además, de la oxidación del glicerol se puede obtener una gran variedad de productos tales

como la dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico y ácido láctico, los cuales son de valioso interés al poder ser utilizados como compuestos intermedios en la síntesis de productos de química fina y de nuevos polímeros, además de su uso como agentes quelantes (Bardelli, 2016).

Reducción: el principal producto derivado de la reducción del glicerol es el 1,2-propanodiol, uno de los productos básicos más importante de la industria química, tradicionalmente obtenido a partir del óxido de propileno. Las rutas biológicas permiten la reducción a 1,3-propanodiol, un importante compuesto en industrias de polímeros. Para ello, se utilizan microorganismos como el *E. agglomerans* (Carrazo, González Estévez, & Picchio, 2010).

Dehidroxilación a 1,3-Propanodiol: en un proceso en etapas: acetalización del glicerol con benzaldehído, tosilación del grupo oxidrilo desprotegido del glicerol acetilado y detosiloxilación seguida de una hidrólisis (Carrazo, González Estévez, & Picchio, 2010).

Reducción Biológica a PDO: el glicerol se convierte a PDO por reacciones catalizadas por enzimas. Primero se logra la conversión del glicerol a 3-hidroxi-propionaldehído (3-HPA) y agua. Luego el 3-HPA se reduce a PDO por medio de la enzima oxidoreductasa. El proceso suele tener baja eficiencia metabólica (Carrazo, González Estévez, & Picchio, 2010).

2.2. Hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO

La hidrogenólisis es una reacción química en la cual un enlace simple carbono-carbono o carbono-heteroátomo (generalmente oxígeno, nitrógeno o azufre) se somete a lisis con la adición simultánea de un átomo de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes (Ortega Quesada, 2019). Los productos generados en la hidrogenólisis pueden ser muy variados dependiendo de distintos factores (Durán Martín, 2011). No obstante, entre los posibles productos de la hidrogenólisis del glicerol se encuentran el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, etilenglicol e incluso alcohol propílico e iso-propílico, dependiendo de las

condiciones de presión, temperatura, concentración de glicerol, pH, catalizador, entre otros factores (Brondino, 2016). Todos estos tienen en común que son compuestos de mayor valor que el precursor (glicerina), lo que conlleva una importancia industrial (Bardelli, 2016). En la Figura 2.3 se pueden apreciar las diferentes vías de hidrogenólisis catalítica.

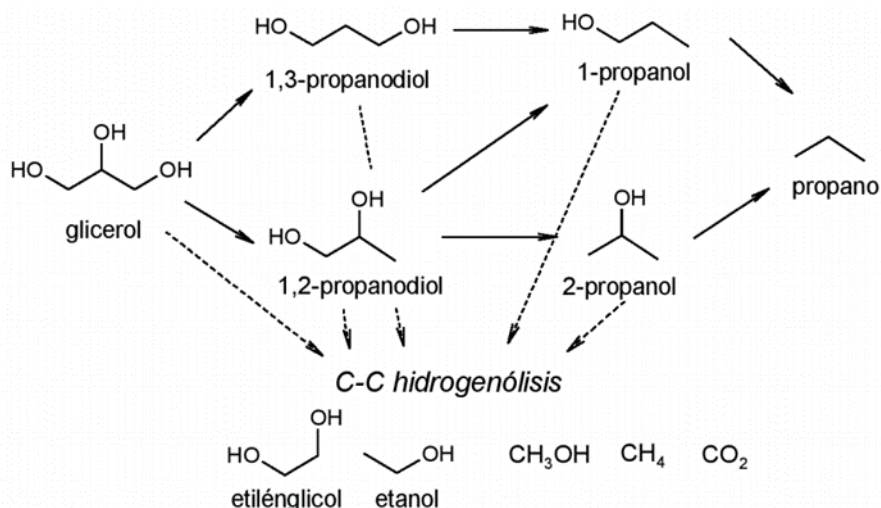


Figura 2.3 Posibles vías de reacción de hidrogenólisis del glicerol (Brondino, 2016)

Tal como se observa, la hidrogenólisis de los grupos hidroxilos primarios genera 1,2-propanodiol y luego 2-propanol o 1-propanol. Sin embargo, también podría formarse primero 1,3-propanodiol y, luego de la eliminación consecutiva del grupo -OH restante, se obtendría 1-propanol. Posterior a la hidrogenólisis de cualquiera de los alcoholes propílicos, se podría obtener propano. Seguidamente, la ruptura de los enlaces carbono-carbono de los compuestos anteriores puede llevar a productos de degradación como etilenglicol, etanol, metanol, metano y CO₂ (Brondino, 2016). Además, también puede producirse reacciones secundarias de condensación, esterificación e interacción con los solventes (González Amaya, 2013).

La reacción de interés es la hidrogenólisis del glicerol para producir 1,2-propanodiol. Tal como se muestra en la Figura 2.4, estequiométricamente, se obtiene un mol de 1,2-propanodiol y un mol de agua por cada mol de glicerol reaccionado.

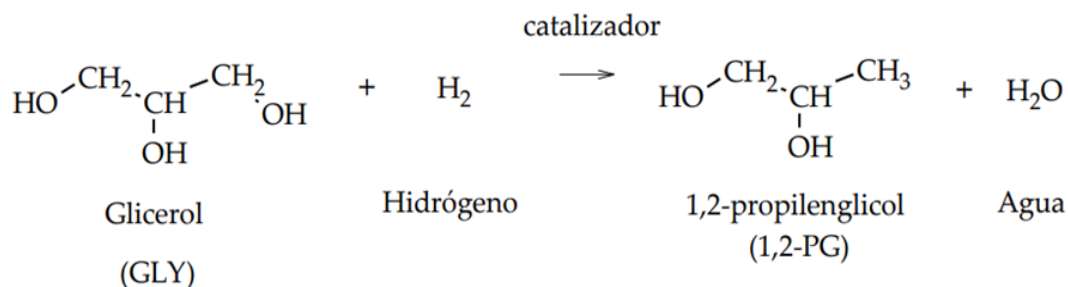


Figura 2.4 Hidrogenólisis de glicerol para producir 1,2- propanodiol (Gatti, 2019)

La reacción de hidrogenólisis de glicerol puede llevarse a cabo tanto en fase líquida o vapor, presentando ventajas en ambas fases. La condición de fase líquida requiere temperaturas moderadas (entre 150 °C y 300 °C) y altas presiones (entre 20 bar y 100 bar) de H₂ o N₂ dependiendo del caso (Gatti, 2019). Generalmente se emplea una atmósfera de H₂ debido al requerimiento de la etapa de hidrogenación, existen algunos trabajos en donde se utiliza N₂ y se incluyen sustancias donadoras de H₂ (Gandarias et al, 2012). El hecho de emplear la reacción en fase líquida en ocasiones conlleva un mayor costo económico asociado, dado que el equipo empleado requiere soportar las altas presiones, pero no requiere vaporizar la mezcla de reacción (Gatti, 2019).

Al momento de llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis en fase líquida, se pueden utilizar reactores batch o discontinuos y reactores de flujo continuos (Bardelli, 2016). Normalmente, se emplean reactores batch para la obtención de datos experimentales, la formulación de modelos cinéticos y los estudios de las variables operativas como temperatura, presión, tiempo, concentración de reactivos y catalizador, entre otras (Gatti, 2019). No obstante, el aumento de la concentración de productos secundarios a medida

que aumenta el tiempo de reacción dentro de un reactor batch conlleva como problemática la disminución del rendimiento a glicoles (Rode et al. 2010).

En el otro escenario, al llevar a cabo la reacción en la condición de fase vapor, regularmente se emplean reactores de flujo continuo de tipo lecho fijo. Entre las desventajas se puede mencionar la necesidad de vaporizar la solución de glicerol alimentada, lo que requiere altas temperaturas y consumo energético elevado, a la vez de que las temperaturas requeridas para la vaporización podrían provocar la descomposición del glicerol crudo que se encuentra en una fracción másica que va del 40% al 80 % (Gatti, 2019).

2.2.1. Propiedades, producción y usos del 1,2-propanodiol

El 1,2-propanodiol (propilenglicol) en estado de alta pureza (fracción másica del 99.99 %) consiste en un líquido viscoso, inodoro e incoloro. Este no es volátil a temperatura ambiente y es completamente soluble en agua, alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, algunos aceites y grasas animales y vegetales (Gatti, 2019). Su estructura se muestra en la Figura 2.5.

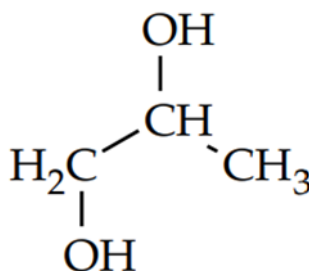


Figura 2.5 Molécula del 1,2-propanodiol (Gatti, 2019)

Presenta una toxicidad prácticamente nula (a diferencia de otros glicoles como el etilenglicol) (Gandarias et al. 2012), lo que en conjunto con su alta capacidad para absorber

agua (Lafuente, 2017) le permite emplearse en diversas aplicaciones, como se verá posteriormente. El propilenglicol es tradicionalmente obtenido a partir de la hidratación del óxido de propileno, el que a su vez se obtiene a partir del propileno (Gatti, 2019). Por lo tanto, se ha presentado una inestabilidad en su precio y en la oferta al presentar una fuerte dependencia con el petróleo (Bardelli, 2016).

Entre los años 2007 y 2015, se presentó un incremento del 85 % en la producción mundial de 1,2-propanodiol, aumentando de 1 400 000 ton en el 2007 hasta las 2 600 000 ton en 2015 (Gatti, 2019).

De acuerdo con un estudio de *MarketsandMarkets™*, The Dow Chemical Company (Estados Unidos) es la principal empresa productora de 1,2-propanodiol a nivel mundial, con una capacidad instalada de 920 000 toneladas por año, seguido de LyondellBasell Industries N.V. (de capital holandés), la cual en el 2019 inauguró una nueva planta para producir 470 000 toneladas anuales (*MarketsandMarkets™*, 2020). Estas dos compañías abarcaron, en conjunto, más del 40 % del mercado mundial de producción de propilenglicol en el 2019 (Fact.MR, 2019).

En el 2016, la región Asia-Pacífico fue el mayor consumidor de propilenglicol, debido a la rápida industrialización en economías emergentes como India y China, así como la robusta industria de fabricación de automóviles (Transparency Market Research, 2020). A la vez, el crecimiento del mercado de resinas de poliéster insaturado en Europa está impulsando el mercado del propilenglicol en esta región (Future Market Insights, 2020).

De acuerdo con un reporte de *Zion Market Research*, el mercado mundial del propilenglicol alcanzó los \$ 3.81 billones en el 2018, a la vez que se espera que presente una tasa de crecimiento anual compuesto del 5.8 % en el periodo 2019-2025 (Zion Market Research, 2019). Cabe resaltar que, para el 2019, se estima que solo el 10 % del 1,2-propanodiol fue producido a partir de glicerol. El restante 90 % aún sigue produciéndose a partir de la hidratación del óxido de propileno, es decir, por vía petroquímica (Gatti, 2019).

El 1,2-propanodiol se usa en la fabricación de resinas de poliéster (Brondino, 2016), productos farmacéuticos debido a sus propiedades humectantes (Lafuente, 2017), aditivo en cosméticos (desodorantes, antitranspirantes, cremas faciales, filtros solares, champús, acondicionadores y geles de baño) (González Amaya, 2013), detergentes líquidos, sabores y fragancias, pinturas, humectantes de cigarrillos, como fluido hidráulico, lubricante, como producto de partida para disolventes, emulsionantes, plastificantes, entre otros (Bardelli, 2016). En la industria de alimentos se emplea para ayudar a conservar la calidad original de los productos, preservando sus propiedades organolépticas (Gatti, 2019).

Adicionalmente, en a partir del 2016 incrementó su aplicación como anticongelante, dada la preocupación sobre la toxicidad para humanos y animales de los productos con base de etilenglicol (Brondino, 2016). El 1,2-propanodiol, al ser biodegradable, puede ser metabolizado muy fácilmente por el ser humano, a lo que hay que agregar que se caracteriza por su baja irritabilidad aún a altas concentraciones (Brondino, 2016).

2.2.2. Sistemas catalíticos y condiciones de operación

Entre los metales más utilizados como catalizadores de hidrogenación, sobresale el rutenio. De los primeros estudios utilizando este metal, se encuentra el de Montassier, Ménézo, & Hoang (1991), donde mostraron que la hidrogenólisis de glicerol al 4 % en solución acuosa sobre Ru/C a 483 K y 6 MPa de H₂, generando como producto principal etilenglicol (selectividad inicial cercana al 50 %), seguido de etano (25 %) y 1,2-propanodiol. Posteriormente, mediante el envenenamiento con azufre de la superficie de Ru, consiguieron aumentar la selectividad inicial del 1,2-propanodiol al 79 %. Otra investigación donde analizaron el comportamiento de metales nobles como catalizadores fue la de Dasari et al. (2005), donde se comparó la actividad de varios catalizadores comerciales de hidrogenación, empleando soluciones concentradas de glicerol (80 % en agua) a 473 K y presiones de 1,4 MPa de H₂. Luego de 24 horas de reacción, el Pd/C mostró una baja

actividad, el Pt/C fue el más selectivo (82.7 % a 1,2-propanodiol), aunque el de mayor conversión fue el Ru/C (40 % de selectividad y 43.7 % de conversión).

En el 2007, Feng y colaboradores reportaron la hidrogenólisis de glicerol catalizada por Ru/TiO₂ en presencia de distintas bases a 443 K (Feng et al. 2007). El agregado de litio o sodio aumentó considerablemente la conversión y la selectividad a 1,2-propanodiol, disminuyendo la del etilenglicol. Usando LiOH se obtuvo la mayor conversión a 1,2-propanodiol y la mayor selectividad (89.6 % y 86.8 %, respectivamente), aunque también se presentó una considerable selectividad a etilenglicol (7.5%). Estudiando el efecto del Li como aditivo, encontraron que conforme aumentaba la cantidad de este, aumentaba la conversión y selectividad a 1,2-propanodiol, alcanzando un máximo y luego disminuía. Aun así, la selectividad a etilenglicol disminuyó en todo momento.

Para el 2009, Yuan y colaboradores investigaron la hidrogenólisis de glicerol (con una fracción de masa del 20 % en agua) sobre catalizadores de Pt soportados en bases sólidas como MgO e hidrotalcitas a 493 K y a 3 MPa, obteniendo mejores rendimientos con estos catalizadores que utilizando la combinación de Pt/C con NaOH (Yuan et al. 2009). En este caso, se destaca el Pt soportado sobre el precursor de hidrotalcita (Pt/HLT), con una selectividad a 1,2-propanodiol de 93 % a una conversión de 92.1 %, aunque con una selectividad a etilenglicol del 3.9 %.

Durante el 2010, Gandarias y colaboradores, analizaron el uso de catalizadores de Pt sobre soportes ácidos de sílice-alúmina amorfa (Gandarias et al. 2010). En este caso, a 493 K y 4.5 MPa de H₂, la selectividad a 1,2-propanodiol fue de 32 % con conversiones del 19 %, mientras que la selectividad a propanol fue alta (54 %). A temperaturas mayores de 513 K, la conversión alcanzó el 90 %, pero la selectividad a 1,2-propanodiol disminuyó a un 11.2 %, mientras que los productos de la hidrogenólisis y degradación prevalecieron (59.7% y 23 %, respectivamente).

También en el 2010, Roy y colaboradores estudiaron la hidrogenólisis en fase acuosa del glicerol a 1,2-propanodiol, empleando un catalizador de mezcla de Ru/Al₂O₃ (con una

fracción masa del 5 %) y de Pt/Al₂O₃ (con una fracción masa del 5 %) en cantidades variables, sin agregado externo de hidrógeno, debido a que se utiliza el hidrógeno generado in-situ por reformado en fase líquida del glicerol (Roy, Subramaniam, & Chaudhari, 2010). Transcurridas 6 horas de reacción en modo batch, se observó que la mezcla de catalizadores de Ru y Pt, a 220 °C, permitió obtener mejor rendimiento a 1,2-propanodiol que con los catalizadores individuales de Pt y Ru. Utilizando las mismas condiciones, la hidrogenólisis en presencia de H₂ (41 bar), mostró una menor selectividad a 1,2-propanodiol (31.9 %) que sin el agregado de H₂ (47.2 %). Los autores concluyeron que, en adición externa de hidrógeno, la disponibilidad de hidrógeno en exceso promueve la transformación de CO y CO₂ en metano y otros alcanos, afectando negativamente la selectividad a 1,2-propanodiol.

En el 2011, Checa y colaboradores estudiaron el uso de catalizadores de platino soportado sobre diferentes óxidos metálicos parcialmente reducibles (TiO₂, ZrO₂, ZnO y SnO₂) (Checa et al. 2011). Esta reacción puede llevarse a cabo tanto bajo una atmósfera reductora (H₂) como inerte (Ar, N₂). Sin embargo, en la primera la conversión y la selectividad hacia 1,2-propanodiol son superiores. En el caso de los soportes más fácilmente reducibles (ZnO y SnO₂), se obtuvo que la activación a alta temperatura conduce a una ligera mejora de la conversión mientras que para los soportes más difícilmente reducibles (ZrO₂ y TiO₂) se produce una disminución de la conversión de glicerol.

En 1988, Montassier y colaboradores, estudiaron la hidrogenólisis del glicerol hacia 1,2-propanodiol bajo un flujo de H₂ y 260 °C, empleando catalizadores Cu-Raney, Ru, Rh e Ir. Lograron observar que, en presencia del catalizador Cu-Raney, el principal producto de reacción es el 1,2-propanodiol, mostrando así una actividad hidrogenolítica pobre hacia los enlaces C-C, pero siendo un catalizador eficaz para la hidrogenación y deshidrogenación de los enlaces C-O.

En el 2004, Chaminand y colaboradores, publicaron un artículo en que emplearon distintos metales (Cu, Pd, Rh), soportes (ZnO, C, Al₂O₃), disolventes (H₂O, sulfolano,

dioxano) y aditivos (H_2WO_4) en el estudio de la hidrogenólisis de glicerol, donde la mejor selectividad (100 %) a 1,2-propanodiol se obtuvo por hidrogenólisis de una solución acuosa de glicerol en presencia de catalizadores de CuO/ZnO . La mayor conversión se obtuvo también al emplear este catalizador y utilizando H_2WO_4 como aditivo, luego de 90 horas y bajo las siguientes condiciones de operación: 15 g glicerol, 65 mL H_2O , 457 K, 80 bar H_2 , 0.08 mol Cu (50 %), 5 mmol H_2WO_4 .

También para el 2004, Dasari y colaboradores, emplearon el proceso de hidrogenólisis a partir de una disolución concentrada de glicerol utilizando catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre o cromito de cobre soportados sobre carbono, alúmina y sílice-alúmina, evaluando el efecto de la temperatura, presión de hidrógeno, contenido inicial de agua, tipo de catalizador, temperatura de reducción de catalizador y cantidad del mismo (Dasari et al. 2005). En este caso, el catalizador más eficaz fue el cromito de cobre, produciendo un 73 % de 1,2-propanodiol en condiciones moderadas de reacción. A temperatura por encima de los 473 K y presiones de hidrógeno de 13.8 bar, observaron una disminución en la selectividad a 1,2-propanodiol debido a la hidrogenólisis del mismo, mientras que obtuvieron una alta selectividad y buenas conversiones a temperaturas de 473 K y presiones de H_2 de 13.8 bar, observaron que con la disminución del contenido de agua en la alimentación aumentó el rendimiento de 1,2-propanodiol. De esta manera, propusieron un mecanismo de reacción en dos etapas, donde la primera implica la formación de la hidroxiacetona por deshidratación del glicerol llevada a cabo a presión atmosférica, mientras que en la segunda etapa ocurre la hidrogenación de la hidroxiacetona, la cual requiere de una presión parcial de hidrógeno.

En el 2008, Huang y colaboradores utilizaron catalizadores de Cu-SiO_2 siguiendo distintas estrategias en su preparación, con cargas de CuO superiores al 30 %. Mediante el método de precipitación-gel se obtuvieron mejores resultados que por impregnación del cobre sobre los soportes de sílice (Huang et al. 2008). Al utilizar el catalizador pre-reducido y operando a 473 K, 9 MPa y empleando soluciones concentradas de glicerol (una fracción

de masa del 80% en agua), se alcanzaron conversiones de 73 % y selectividad a 1,2-propanodiol superiores a 94 %. En este caso, la selectividad a etilenglicol fue cercana al 3.6 %.

Posteriormente, en el 2010, Yuan y colaboradores estudiaron la hidrogenólisis preparando catalizadores de Cu-MgO mediante el método de co-precipitación y por impregnación. Así, el catalizador básico co-precipitado con una carga de CuO al 15 % mostró un atractivo rendimiento a 1,2-propanodiol (97.2 % de selectividad y 72 % de conversión), operando a 453 K y 3 MPa. El agregado de NaOH aumentó la efectividad del catalizador, hasta alcanzar una conversión del 82 % y muy bajas selectividades de etilenglicol (0,3 %) (Yuan et al. 2010).

Durán-Martín (2011) realizó un estudio de catalizadores basados en Cu-ZnO, tanto en la reacción de deshidratación de glicerol a acetol como en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol en condiciones moderadas de presión y temperatura, estudiándose la reutilización del catalizador más activo en la reacción de hidrogenólisis, así como utilizando una nueva serie de catalizadores basados en Cu-ZrO₂. La mayor selectividad a 1,2-propanodiol (96.4%) se obtuvo al emplear Cu-MgO (con una fracción de masa del 15%) como catalizador.

De acuerdo con Gallegos Suarez y colaboradores, el cobre como fase activa metálica presenta una menor actividad en hidrogenólisis de glicerol en comparación a metales nobles. A pesar de esto, ha mostrado una mayor selectividad hacia el rompimiento de enlaces C-O y una baja actividad hacia la ruptura de enlaces C-C (Gallegos-Suarez et al. 2013).

González-Amaya (2013), exploró la conversión de glicerol a 1,2-propanodiol a través de la hidrogenación catalítica por transferencia usando etanol como donador de hidrógeno en atmósfera inerte, utilizando catalizadores basados en paladio metálico sobre diferentes soportes. Entre sus principales resultados, obtuvo que la deshidratación de glicerol se produce a velocidades mayores que la deshidrogenación cuando se utiliza óxido de hierro.

Se encontró que el hierro es activo hacia la deshidratación sólo en su fase de óxido; sin embargo, este soporte se disuelve durante la reacción, limitando así la vida útil y la reutilización del catalizador.

2.2.3. Mecanismo de reacción

Los mecanismos propuestos se agrupan en aquellos en los que consideran que ocurre la deshidrogenación del glicerol, seguida de la deshidratación y finalmente la hidrogenación de los intermedios; mientras que en el segundo grupo están aquellos que sugieren que en primer lugar se da la deshidratación del glicerol y posteriormente el compuesto intermedio se hidrogena a 1,2-propanodiol (Durán Martín, 2011).

De esta manera, el mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación consta básicamente de 3 pasos: deshidrogenación de glicerol para producir gliceraldehído en los sitios metálicos del catalizador, deshidratación del gliceraldehído para producir 2-hidroxi-acroleína (en presencia de agua o iones -OH adsorbidos sobre el catalizador) y la hidrogenación de 2-hidroxi-acroleína para producir 1,2-propanodiol en los sitios metálicos del catalizador (Gatti, 2019).

El principal referente de este mecanismo es el propuesto por Montassier, Giraud, & Barbier (1988) como se muestra en la Figura 2.6, en el que sugieren que en primer lugar ocurre una reacción de deshidrogenación del glicerol sobre el catalizador metálico formándose gliceraldehído, en equilibrio con su tautómero enólico. A continuación, tiene lugar la reacción de deshidroxilación mediante un ataque nucleofílico de agua o especies OH adsorbidas, formándose 2-hidroxiacroleína en equilibrio con piruvaldehído. Y finalmente, hidrogenación de este intermedio a 1,2-propanodiol.

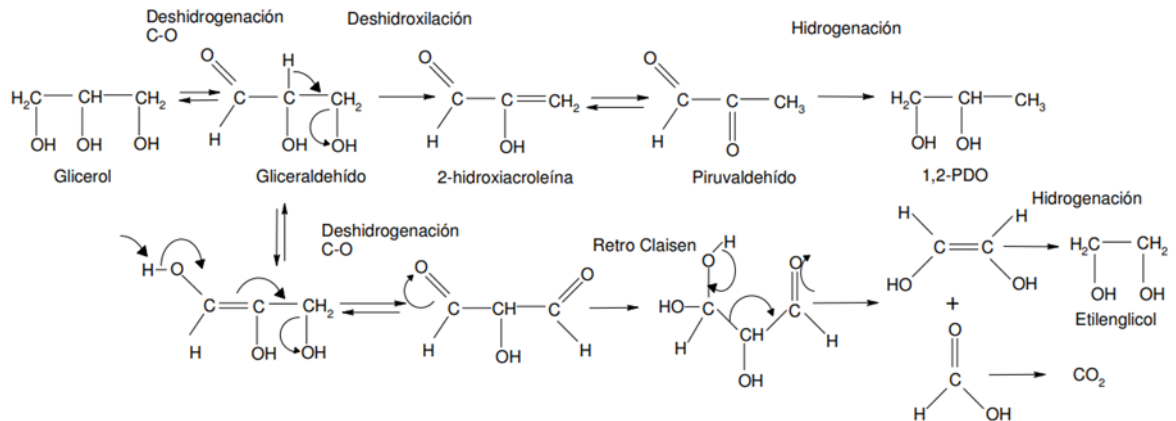


Figura 2.6 Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Montassier (Montassier, Giraud, & Barbier, 1988)

Bajo este mecanismo se sugiere la posible formación de otros productos como etilenglicol y CO_2 , productos de degradación como consecuencia de una reacción de deshidrogenación de la forma enólica del aldehído glicérico seguida de una reacción retroaldólica catalizada por una base (Durán Martín, 2011).

En este, bajo condiciones alcalinas, el 1,2-propanodiol se forma vía el gliceraldehído a través de una deshidrogenación inicial, seguida de la eliminación de agua y dos etapas de reducción finales (Brondino, 2016). Este mecanismo se puede apreciar en la Figura 2.7.

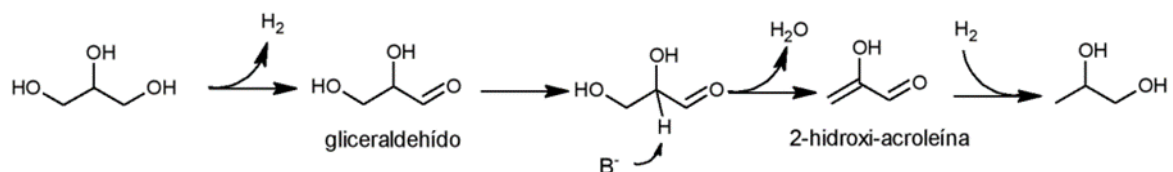


Figura 2.7 Formación de 1,2-propanodiol a partir de glicerol bajo condiciones básicas (ten Dam & Hanefeld, 2011)

En el caso de utilizarse condiciones ácidas, el acetol (1-hidroxipropanona o hidroxiacetona) es normalmente aceptado como intermediario clave en la formación de 1,2-propanodiol. Como puede apreciarse en la Figura 2.8, el acetol se puede formar por vía

de la deshidratación directa del glicerol, una subsiguiente tautomerización ceto-enólica y, finalmente, una hidrogenación a 1,2-propanodiol (Brondino, 2016).

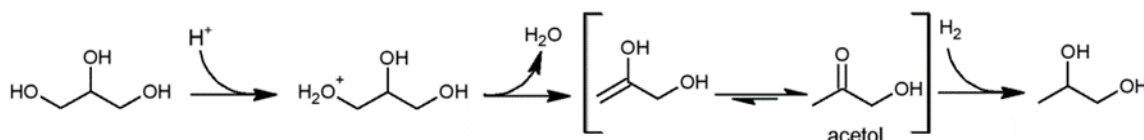


Figura 2.8 Formación de 1,2-propanodiol a partir de glicerol bajo condiciones ácidas (ten Dam & Hanefeld, 2011)

En el caso del mecanismo de deshidratación-hidrogenación, alrededor del 90 % de todos los trabajos publicados en la literatura desde 1988 a 2018, reportan que la ruta de reacción de la hidrogenólisis del glicerol corresponde a este mecanismo (Gatti, 2019). Entre los modelos de este mecanismo, destaca el de Dasari y colaboradores (2005). Ellos propusieron un mecanismo de reacción en dos etapas, en la primera de ellas, la etapa determinante, tiene lugar la deshidratación del glicerol formándose acetol como producto intermedio; y en una segunda etapa, este compuesto se hidrogena para dar lugar finalmente a 1,2-propanodiol. Dicho esquema se presenta en la Figura 2.9.

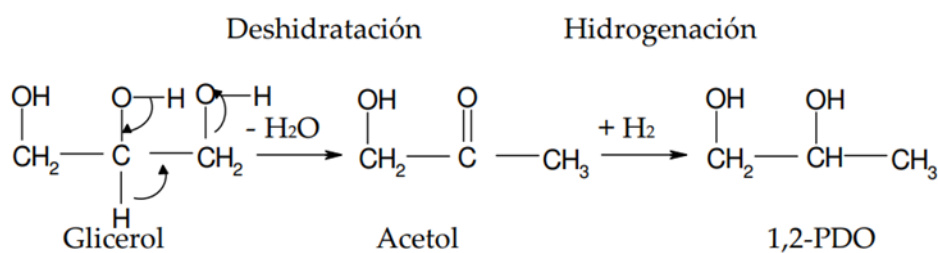


Figura 2.9 Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenólisis de glicerol propuesto por Suppes (Dasari et al. 2005)

Capítulo 3. Estimación de la producción nacional de biodiesel y la generación de residuos como la glicerina

Tal como lo plantea la FAO en diversas publicaciones, internacionalmente se está utilizando el biodiesel como una opción real para disminuir la dependencia de los derivados del petróleo, favoreciendo la reactivación del sector agroindustrial (OCDE/FAO, 2017; OCDE/FAO, 2019).

Actualmente, en Costa Rica existen empresas que a través de los años han logrado consolidarse fuertemente y aun poseen suficiente capacidad instalada de producción de biodiesel como lo son: Energías Biodegradables S.A., Biodiesel H&M y CoopeVictoria. Es importante destacar que, a excepción de Energías Biodegradables S.A., la producción de biodiesel es paralela con otras actividades de negocios. Por ejemplo, CoopeVictoria se enfoca principalmente en la industria del azúcar y café; en el caso de Biodiesel H&M es una subsidiaria de H&M Consultora.

Esta sección tiene como objetivo presentar una recopilación del panorama que se ha presentado en Costa Rica durante los últimos años en materia de legislación, acciones ejecutadas por el Gobierno Central, las metas trazadas y, de esta manera, diagnosticar el entorno de la producción nacional de biodiesel y estimar la generación de glicerina como residuo del proceso.

3.1 Metodología empleada para la estimación de la producción nacional de biodiesel y generación de glicerina como residuo del proceso

Esta etapa involucró tanto investigación bibliográfica como actividades de campo (entrevistas no estructuradas), con el fin de estimar la producción nacional de biodiesel y

generación de glicerina como residuo del proceso, así como la identificación del uso que se da actualmente. Las actividades realizadas se dividieron en 4 fases:

3.1.1 Revisión literaria

Se realizó una revisión de la legislación nacional asociada con Decretos Ejecutivos, Planes Nacionales y Leyes durante los últimos 20 años en materia de producción de biodiesel, analizando las acciones ejecutadas por el Gobierno Central. La revisión se hizo sobre distintas fuentes primarias y secundarias de información como lo son sitios web de entidades gubernamentales, empresas del sector producción biodiesel, noticias o artículos publicados, entre otras.

3.1.2 Entrevistas no estructuradas a los distintos productores de biodiesel

Se realizó una entrevista no estructurada a las distintas empresas productoras de biodiesel a nivel nacional que se encontraron en el mercado. Entre las preguntas que se realizaron están las siguientes:

1. ¿Cuánta es la capacidad total instalada de la planta?
2. ¿Cuánta es la capacidad actual de producción?
3. ¿Qué usos le dan actualmente al biodiesel producido?
4. ¿Cuál es el precio de venta del biodiesel?
5. ¿Cuál es la materia prima utilizada en la producción de biodiesel?
6. ¿De dónde obtienen la materia prima utilizada?
7. ¿Cuánta materia prima procesan semanalmente?
8. ¿Cuánta glicerina generan en el proceso?
9. ¿Qué tratamiento le realizan a la glicerina generada?
10. ¿Siguen operando en la actualidad?
11. Si no siguen operando, ¿Por qué se detuvo la operación?

Las entrevistas fueron realizadas mediante llamadas telefónicas entre los meses de diciembre 2019 y enero 2020, o por medio de correo electrónico. Se contó con respuesta de representantes de las siguientes empresas: Energías Biodegradables, Biodiesel H&M, CoopeVictoria, Quivel S.A., Compañía Coto 54 y Hernán Yglesias (productor independiente). Así como, de la planta piloto de producción de biodiesel ubicada en la Estación Experimental de Ganado Lechero Alfredo Volio Mata de la UCR. Cabe resaltar que en algunas ocasiones las empresas no disponían de toda la información solicitada en la entrevista, por lo que en algunos casos se abstuvieron a responder algunas de las preguntas.

3.1.3 Síntesis de la información

Para sistematizar la información se desarrolló una matriz de registro, donde se anotó la información de las distintas empresas productoras de biodiesel. En la matriz se registró capacidad total de la planta, capacidad actual de producción, uso y precio de biodiesel, materia prima empleada, entre otros. Además, se sistematizó la información de los distintos reglamentos y acciones ejecutadas por el Gobierno Central de Costa Rica de manera cronológica.

3.1.4 Estimación de producción de biodiesel y subproductos

A partir de los datos de producción de las diferentes empresas productoras de biodiesel a nivel nacional y su capacidad instalada, se procedió a comparar estos valores con lo proyectado para el 2019, con respecto a los estudios encontrados en la revisión literaria a cargo de los entes encargados, como en el caso de la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE). Además, de acuerdo con los datos oficiales de importación de diésel por parte de RECOPE durante el 2019, se procedió a evaluar la demanda de biodiesel requerida en Costa Rica bajo seis distintos escenarios de mezcla de biodiesel en diésel. A

su vez, se comparó la capacidad instalada actual con respecto a la requerida bajo cada uno de los seis escenarios propuestos de mezcla.

Seguidamente, con los datos de generación de glicerina como subproducto en las distintas empresas productoras actuales de biodiesel a nivel nacional, se realizó su estimación anual para el 2019. Por último, se procedió a proyectar la generación de glicerina bajo los seis distintos escenarios de mezcla del biodiesel en diésel.

3.2 Acciones desde el Gobierno Central

Mediante el Decreto Nº 31087-MAG-MINAE, en 2003 se creó la Comisión Técnica de Trabajo de Bioetanol, con la finalidad de formular, identificar y diseñar estrategias para el desarrollo del etanol anhidro, destilado nacionalmente y producido utilizando materias primas locales. El plan contemplaba su uso como sustituto del metil terbutil eter (MTBE) en la gasolina, promoviendo la vinculación del ambiente con los sectores de energía y agropecuario.

Esta comisión técnica debía estar conformada por: tres representantes del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), un representante del Ministerio del Ambiente y Energía (MINAE), un representante de la Dirección Sectorial de Energía (DSE), un representante de la Secretaría Ejecutiva de Planificación Sectorial Agropecuaria (SEPSA), tres representantes de RECOPE y tres representantes de la Liga Agrícola e Industrial de la Caña de Azúcar (LAICA).

En el 2004 se publicó el Decreto Nº 31818-MAG-MINAE, donde se creó la Comisión Técnica de Trabajo del Estudio del Biodiesel, con la finalidad de formular, identificar, diseñar y recomendar estrategias para el desarrollo del biodiesel producido nacionalmente, utilizando materias primas locales, promoviendo la vinculación del ambiente con los sectores de energía y agropecuarios nacionales.

Esta comisión debía de estar integrada con dos representantes del MAG, dos representantes del MINAE, dos representantes de RECOPE, dos representantes de la Cámara Nacional de Productores de Palma Aceitera (CANAPALMA), dos representantes del Sector Industrial de Palma Aceitera y un representante de la Industria Oleoquímica.

En el 2006 se publicó el Decreto N° 33357-MAG-MINAE, con el principal objetivo de derogar la Comisión Técnica de Trabajo de Bioetanol y la Comisión Técnica de trabajo del Estudio del Biodiesel (creadas bajo los decretos N° 31087-MAG-MINAE y N° 31818-MAG-MINAE). Además, se creaba la Comisión Nacional de Biocombustibles. Esta comisión debía de estar conformada por 11 miembros, un representante de cada una de las siguientes instituciones: MINAE, MAG, Oficina Costarricense de Implementación Conjunta, RECOPE, Colegio de Ingenieros Químicos y Profesionales Afines, Colegio de Químicos, Cámara Nacional de Palmeros, Cámara Nacional de Agricultura y Agroindustria, LAICA, Instituto Costarricense de Electricidad (ICE) y de la Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos (ARESEP).

Mediante este decreto, se le asignaron cuatro principales funciones a esta comisión:

- Proponer a los ministros de Ambiente y Energía, y de Agricultura y Ganadería, un plan de acción que presentara las estrategias de corto, mediano y largo plazo para la implementación en Costa Rica del uso de biocombustibles, así como las acciones de seguimiento y control, responsables y plazos.
- Señalar y fundamentar las reformas legales o instrumentos jurídicos que se requerirían para implementar la producción y el uso de biocombustibles.
- Proponer mecanismos de valoración de los productos de origen vegetal o animal que pudieran utilizarse para la producción de biocombustibles.
- Cualquier otra tarea que de forma coordinada le asignen los ministros.

Posteriormente, en el 2007 se publicó el Decreto N° 34128-COMEX-MINAE-MEIC, en el cual se aprueba el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.43:07

Biocombustible. Biodiesel (BIOO) y sus Mezclas con Aceite Combustible Diésel. Se especifica que, el producto de la relación de mezcla de hasta una fracción de volumen el 5% de biodiesel (BIOO) con aceite combustible diésel, debe cumplir con las especificaciones del RTCA 75,02,1 7:06 “Productos de Petróleo. Aceite Combustible Diésel, Especificaciones”. En caso de mezclas con porcentajes superiores a una fracción de volumen del 5% de Biodiesel (BIOO) con Aceite Combustible Diésel, deben cumplir con las especificaciones establecidas por el ente nacional competente de cada país miembro de la Región Centroamericana.

Adicionalmente, se especifican las características fisicoquímicas exigidas para el Biodiesel (B100); a la vez que se menciona las normas que se debe seguir para su muestreo y para los distintos métodos de ensayo.

En el 2008, se realizó la publicación del *Programa Nacional de Biocombustibles*, desarrollado en conjunto por el MINAE y el MAG. La base utilizada por el gobierno para introducir los biocombustibles en la matriz energética nacional fue el potencial de explotación de tierras para la producción agraria en el momento, sin la sustitución de los cultivos existentes. Por lo tanto, se valoraron las características de diferentes cultivos para producir biocombustibles. Para la elaboración del programa se consideraron: la higuera, el tempate, la caña de azúcar, la yuca, el sorgo y la palma aceitera. De estos, el cultivo de palma aceitera era el que presentaba las mejores condiciones para la producción de biodiesel, dado que para el 2008 se contaban con más de 52 000 hectáreas sembradas.

En ese momento se identificaron las siguientes empresas productoras:

1. Energías Biodegradables: capital costarricense, capacidad de producción de 36 millones de litros anuales a partir de aceite de palma, de soya, de aceite usado de restaurantes y casas de habitación y de cualquier otra oleaginosa que el mercado tenga disponible. Entró en operación a partir del mes de septiembre de 2006, produciendo entre (2.4-3.0) millones litros anuales.

2. Biodiesel de Andalucía (BIDA): capital español, con intención de invertir en una planta de producción de biodiesel en Limón, valorada en \$ 11 millones y que entraría en operación en diciembre del 2008. Se estimó una producción de 133 millones de litros de biocombustible al año que se vendería en el mercado nacional.
3. Compañía Coto 54 S. A.: con una producción estimada de 34.8 millones de litros anuales, se esperaba su entrada en operación en el último trimestre del año 2007 y su mercado era el de la exportación.
4. Dieselverde S. A.: con una producción estimada de 1.9 millones de litros anuales, empezó operaciones meses antes de la publicación del Programa Nacional de Biocombustibles y al momento se encontraba en proceso de prueba.
5. Quivel S.A.: adquirida con capital de los asociados de la Cooperativa de Agricultores de Palma Aceitera (CoopeAgropal, R.L), era una Planta oleoquímica instalada en el país con una capacidad de 34.8 millones litros al año, y con intención de entrar a operar a finales del mes de marzo de 2007, orientada al mercado nacional y de la exportación.
6. Central Biodiesel: empresa enfocada en el desarrollo y venta de equipos para la industria de los biocombustibles, tanto en la etapa de extracción de aceite como para el proceso de transesterificación.

En total, el conjunto de estas plantas podría producir 240 millones de litros de biodiesel al año, o sea, el 24.3 % del consumo proyectado de diésel para el año 2007 (RECOPE, 2007). Sin embargo, en la actualidad sólo Energías Biodegradables aún mantiene en funcionamiento su planta de producción de biodiesel. En el caso de Central Biodiesel sigue activa en el mercado con la venta de equipos para la industria de los biocombustibles a nivel nacional. Además, en años posteriores, se dio la incursión en el mercado de Biodiesel H&M.

En 2009 se publicó el Decreto N° 35091-MAG-MINAET (Reglamento de Biocombustibles) cuyo objetivo principal consistió en propiciar el desarrollo de una industria nacional de biocombustibles y un régimen equitativo de relaciones entre los diferentes agentes vinculados con la actividad de biocombustibles, incluyendo la producción, el transporte, el almacenamiento, la distribución, y la comercialización tanto mayorista como de detalle.

En el Artículo 3 se declara de interés público las actividades relacionadas con la producción de biocombustibles, incluyendo: investigación y desarrollo, la provisión y producción de materia prima e insumos para la producción, industrialización y transformación de biocombustibles, la sustitución de combustibles fósiles, la comercialización y el consumo; así como la sustitución de combustibles de origen fósiles. Para ello, en el Artículo 6 se detallan las competencias legales determinadas del MINAET, del MAG y de RECOPE como encargados de promover, organizar, implementar, asegurar y fiscalizar el desarrollo y seguimiento del Programa Nacional de Biocombustibles.

Posteriormente, en el 2016 se publicó el Decreto N° 40050-MINAE-MAG– Reglamento de biocombustibles líquidos y sus mezclas, revocando así el Decreto N° 35091. El objetivo principal de este nuevo decreto consistió en regular las funciones de los actores que participan a lo largo de la cadena de valor de los biocombustibles y los requisitos para el almacenamiento, el transporte y la distribución. Cabe resaltar que este reglamento es de aplicación obligatoria para toda persona física o jurídica que participe de la actividad de biocombustibles a lo largo de su cadena de valor, la cual incluye la producción, el transporte, el almacenamiento, la distribución y la comercialización.

Entre los capítulos II y V de este decreto se establecen las funciones del MINAE, MAG y RECOPE en relación con el desarrollo de biocombustibles en el país. A continuación, en el Cuadro 3.1, se presentan algunas de ellas:

Cuadro 3.1 Funciones del MINAE, del MAG y de RECOPE con relación al desarrollo de biocombustibles en el país (Decreto N° 40050-MINAE-MAG, 2017)

Institución	Funciones
MINAE	<p>Promover, organizar, implementar, dar seguimiento y fiscalizar el <i>Programa Nacional de Biocombustibles</i>.</p> <p>Le corresponderá la coordinación del <i>Programa Nacional de Biocombustibles</i>, el Registro de Productores de Biocombustibles y el establecimiento de la proporción de mezcla de cada uno de los biocombustibles líquidos con combustibles fósiles a implementar por RECOPE.</p>
MAG	<p>Promover, organizar, implementar, dar seguimiento y fiscalizar el <i>Programa Nacional de Biocombustibles</i>.</p> <p>Velar por la promoción de la producción agroindustrial de materias primas para la elaboración de biocombustibles, bajo el esquema de sostenibilidad energética y agrícola. Esto es, supliendo la oferta de materia prima sin comprometer los recursos necesarios para garantizar la seguridad alimentaria, así como la integración del sector productivo con la industria de biocombustibles líquidos. Además, establecer el registro de productores agrícolas de biomasa y como ente rector del sector agropecuario, será el responsable del registro de áreas cultivadas, la producción y el volumen del producto no procesado existente en el país.</p>
RECOPE	<p>Realizar la mezcla de combustibles fósiles con biocombustibles de conformidad con lo dispuesto en la Ley N° 7356 “Monopolio en favor del Estado para la importación, refinación y distribución al mayoreo de petróleo crudo, sus combustibles derivados, asfaltos y naftas” y la Ley N° 7593 “Ley de la Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos”. Ejecutará las tareas, actividades e inversiones necesarias para este fin.</p> <p>Además, adquirir los biocombustibles que cumplan con los Reglamentos Técnicos Centroamericanos RTCA 75.02.46:07 (Etanol carburante anhidro y etanol carburante anhidro desnaturalizado y sus mezclas con gasolina) y RTCA 75.02.43:07 (Biodiesel (B-100) y sus mezclas con aceite combustible diésel) o los reglamentos técnicos nacionales que apliquen.</p> <p>Llevar a cabo la mezcla de los combustibles fósiles con los biocombustibles para su comercialización mayorista o a granel, y será el encargado de la venta de los combustibles fósiles mezclados con biocombustibles a los distribuidores autorizados para su comercialización y a sus clientes para autoconsumo.</p>

Durante el 2015, el Poder Ejecutivo de Costa Rica publicó el *VII Plan Nacional de Energía 2015-2030*, en el que orientan las acciones nacionales en materia energética en los próximos años para Costa Rica. Este plan integra a los sectores de electricidad y transporte

en una perspectiva estratégica unificada, dado que estos son los dos sectores claves que determinan los procesos de producción y consumo de energía en el país. Específicamente en relación con el sector transporte, se planteó el objetivo de promover el uso de combustibles alternativos en el sistema de transporte para disminuir la dependencia de los hidrocarburos y la emisión de gases contaminantes.

En el 2019 se publica el *Plan de Descarbonización Compromiso del Gobierno del Bicentenario*, el cual involucra acciones a ejecutar en el período 2018-2050 y declarado de interés público por el Gobierno Central de Costa Rica. Mediante este documento, se buscaba sentar las bases de una nueva economía costarricense para el siglo XXI, respondiendo a los cambios del contexto mundial, transitando hacia una economía verde y promoviendo el uso y aprovechamiento sostenible de los recursos naturales. Las acciones se presentaron en 10 ejes sectoriales, con paquetes de políticas en tres periodos definidos: inicial (2018-2022), de inflexión (2023-2030) y de despliegue masivo (2031-2050). De esta manera, se buscó establecer la ruta congruente con el cumplimiento de los objetivos de la Agenda 2030 y del Acuerdo de París. Los distintos ejes sectoriales iban dirigidos desde el sector Transporte y Movilidad Sostenible, hasta el sector de Agricultura de Cambio y usos de suelos basadas en la Naturaleza, pasando por el sector de Energía, Construcción Sostenible e Industria y el sector de Gestión Integral de Residuos.

En agosto de 2020 se presentó a nivel nacional la *Estrategia Nacional de Bioeconomía Costa Rica 2020-2030*, enfocada en una economía con descarbonización fósil, competitividad, sostenibilidad e inclusión. Se trazaron 3 objetivos estratégicos:

- Convertir a Costa Rica en un país modelo en desarrollo sostenible, aprovechando sus recursos biológicos para promover la inclusión social y la equidad, el desarrollo territorial balanceado, la conservación, el conocimiento y uso sostenible de su biodiversidad, y la competitividad nacional.
- Hacer de la bioeconomía uno de los pilares de la transformación productiva de Costa Rica, promoviendo la innovación, la agregación de valor, la diversificación

y la sofisticación de su economía, aplicando los principios de la bioeconomía circular y buscando la descarbonización fósil de los procesos de producción y consumo.

- Promover la convergencia entre la riqueza del país en recursos biológicos y el uso de capacidades nacionales en el ámbito de las ciencias biológicas para su valorización.

A la vez, con el fin de lograr los objetivos planteados, se estructuran 5 ejes estratégicos: bioeconomía para el desarrollo rural, biodiversidad y desarrollo, biorrefinería de biomasa residual, bioeconomía avanzada y bioeconomía urbana y ciudades verdes.

Dentro de esta estrategia, se resalta varias veces la existencia en el país de un amplio margen de crecimiento para que la ciencia, tecnología e innovación sean los propulsores de una nueva etapa de desarrollo, caracterizada por la convergencia de las ciencias y tecnologías biológicas, y las tecnologías digitales.

3.3 Inconsistencias a nivel de Gobierno Central

Al analizar el mercado nacional de biocombustibles, se pueden establecer dos motivos principales por los cuales muchos proyectos no concretaron operaciones a lo largo de los años, como lo son:

1. La falta de estímulos o acciones concretas por parte del Gobierno Central, que no han logrado impulsar realmente el uso de biocombustibles. Por ejemplo, la eliminación o disminución parcial de impuestos al uso o mezcla de los biocombustibles, podría presentar un escenario más atractivo para diversos sectores (agrícola e industrial), generando la reapertura de algunos proyectos y la respectiva entrada al mercado.
2. La complejidad en los trámites que involucran los permisos para la producción y comercialización de biocombustibles, desestimulando así la inversión y la investigación en biocombustibles

Dentro del *Plan Nacional de Energías 2015-2030*, se contextualizaba que, para 2014, se realizarían múltiples esfuerzos con el fin de incorporar los biocombustibles a la matriz energética nacional, sin lograr hasta el momento mayores avances, a excepción de algunos proyectos de investigación y desarrollo, tanto en el ámbito público como en el privado.

En el caso del biodiesel, en 2014 se presentaban al menos diez iniciativas privadas dedicadas a su producción, donde se destinaba mayormente al autoconsumo y ventas al por menor. La producción total de biodiesel en 2014 era de aproximadamente 3 193 165 litros. En ese momento, la producción de biocombustibles no contaba con el respaldo jurídico suficiente que permitiera su incorporación de manera más activa en la matriz energética nacional. Por esto, se consideró al gas natural como una posibilidad más viable para la diversificación de la matriz energética.

De acuerdo con el *Plan Nacional de Energías 2015-2030*, en 2014, la energía comprada por parte del ICE provenía del bagazo de caña durante la estación seca, ayudando así a evitar parcialmente la generación con derivados de petróleo. Sin embargo, la tarifa para generación de electricidad con bagazo no había resultado suficientemente atractiva para que se desarrollara todo el potencial de esta fuente. Con este panorama, se buscaron otras alternativas, donde se encontró que una fuente podría ser la energía contenida en los residuos sólidos municipales, los cuales pueden ser procesados mediante tecnologías limpias para su tratamiento y disposición final, teniendo como subproducto la generación eléctrica, hoy en día, aún no se ha desarrollado.

Con la publicación en 2019 del *Plan de Descarbonización Compromiso del Gobierno del Bicentenario*, el cual involucra acciones a ejecutar en el período 2018-2050 y declarado de interés público por el Gobierno Central de Costa Rica, no se menciona ninguna acción en relación con el uso o producción de biocombustibles en el país, lo cual deja en entre dicho la descarbonización que este plan promueve.

De igual manera, en 2019, se publica el *Plan Nacional de Desarrollo y de Inversión Pública del Bicentenario 2019-2022*, donde se presenta un contexto ambiental en el que Costa Rica busca ser pionero en la descarbonización de la economía. En dicho plan se expone que el país en los últimos años se ha visto afectado por diferentes fenómenos naturales que han perjudicado la producción nacional del sector agrícola; además, la infraestructura del territorio nacional también se ha deteriorado por varios eventos climatológicos. En todo el plan no se menciona la palabra biodiesel ni biocombustible, ni ninguna acción asociada al impulso del desarrollo de éstos.

El aprovechamiento de la biomasa en Costa Rica como energía renovable no parece ser atractivo para el Gobierno Central o por lo menos no es contemplada como opción realista a mediano y largo plazo. Al contrario, pareciera que su participación en la matriz energética nacional continuaría bajando en el futuro. Por ejemplo, en el *Plan de Expansión de la Generación para el período 2018-2034*, publicado en mayo de 2018, el ICE proyecta que la composición de las fuentes de energía que serían utilizadas para generar electricidad en el 2034 (total de 15.643 GWh) estaría compuesta por: Hidroelectricidad 63.82 %, Eólica 16.34 %, Geotérmica 14.86 %, Bagazo 0.51 % y Solar 1.68 %, para un total de energías renovables del 97.21 %, con una disminución en el uso de la biomasa en cualquiera de sus formas.

De hecho, en noviembre de 2019 el exministro de Ambiente y Energía, Roberto Dobles, publicó una columna en *LaRepública.net* (Dobles, 2019) donde se menciona que en el período 2015-2018, la participación de las energías renovables bajó del 38.7 % al 35.5 %. La electricidad generada con energías renovables bajó del 22.7 % al 21.9 % y la biomasa bajó del 16.0 % al 13.5 %. Mientras tanto, los derivados de petróleo importados subieron su participación del 61.3% al 64.5%, mientras que el carbón se quedó igual.

Más recientemente, con la publicación por parte del Poder Ejecutivo de la *Estrategia Nacional de Bioeconomía 2020-2030*, se menciona la biomasa residual como una fuente potencial importante de energía renovable. Esto lo resalta dentro del tercer eje estratégico

(biorrefinería de biomasa residual), donde a pesar de su objetivo planteado de fomentar el desarrollo de nuevas actividades productivas basadas en el aprovechamiento y la valorización de la biomasa residual de distintos procesos, no plantea acciones concretas que permitan verdaderamente su aprovechamiento. Incluso, las líneas de acción en este punto son muy generales y no detalla verdaderas acciones a ejecutar:

- Facilitar la producción de energía a partir de actividades agropecuarias y agroindustriales para ser utilizada en la sustitución de combustibles fósiles.
- Actualizar la normativa e institucionalidad nacionales para potenciar la producción de energía a partir de residuos agropecuarios, agroindustriales y forestales, y permitir la venta de excedentes a la red de distribución nacional.
- Diversificar el tejido económico de las zonas periféricas del país.
- Contribuir con el Plan Nacional de Descarbonización.

Incluso, aunque esta estrategia fue publicada en 2020, su plan de acción se fraccionó en 3 fases, abarcando el periodo 2020-2030. La primera de ellas, abarca los últimos años de la administración Alvarado-Quesada, 2020-2022, está enfocada en una fase de estudio y análisis, como por ejemplo *“identificar un conjunto de proyectos estratégicos para impulsar el desarrollo de la bioeconomía en Costa Rica”* o *“establecimiento de las bases institucionales para el desarrollo de la bioeconomía en el país”*. De esta manera, no se logra identificar acciones concretas por parte del Gobierno Central para consolidar la bioeconomía como modelo en la descarbonización fósil y el desarrollo sostenible en Costa Rica, o afianzar al país como un modelo en el desarrollo de la bioeconomía en contextos de alta biodiversidad.

3.4 Capacidad actual de producción de biodiesel y generación de glicerina

Actualmente, Costa Rica posee tres empresas con suficiente capacidad instalada vacante para soportar aumentos importantes en la demanda de producción de

biocombustibles: Energías Biodegradables S.A., Biodiesel H&M y CoopeVictoria, como se muestra en el Cuadro 3.2. Adicional a éstas, se encuentran cuatro empresas que poseen planta para la producción de biodiesel, pero que por distintas razones están fuera de servicio (Cuadro 3.3).

Al analizar los datos en los Cuadro 3.2 y Cuadro 3.3, se obtiene que la producción en Costa Rica de biodiesel fue de alrededor de 4.5 millones de litros de biodiesel para 2019, mientras que la capacidad instalada es de 104.4 millones de litros por año. Es decir, únicamente se está aprovechando alrededor del 4.31 % de la capacidad instalada.

El volumen de biodiesel producido a nivel nacional dista mucho de lo proyectado por RECOPE en 2007, donde se proyectaba que a partir del 2013 se emplearía una mezcla con una fracción másica del 10 % de biodiesel en el diésel de venta (RECOPE, 2007). Esta proyección indicaba que, para 2019, la demanda de biodiesel en Costa Rica sería de 177.8 millones de litros, es decir, 23.2 veces la producción real del 2019.

La capacidad instalada en el país para producir biodiesel (104.4 millones de litros por año) sería suficiente para suplir la demanda requerida en varios de los escenarios de mezcla biodiesel-diésel planteados por RECOPE. En el Cuadro 3.4 se muestra una comparación del porcentaje requerido de la capacidad instalada en Costa Rica para el 2019 en relación con la mezcla de biodiesel-diésel propuesta por RECOPE.

Se observa que la capacidad actual instalada para la producción de biodiesel permitiría suministrar los escenarios de una mezcla de una fracción másica del 2% al 5%, planteados por RECOPE en el de *Plan de descarbonización del sector transporte terrestre* (RECOPE, 2018). Sin embargo, para el escenario de una mezcla del 10% (también planteado por RECOPE), la capacidad actual instalada no sería suficiente (se requeriría ampliar la instalación en al menos un 17 %) pero sí suficiente para una mezcla con una fracción másica del 8%.

Cuadro 3.2 Empresas con suficiente capacidad instalada vacante para soportar aumentos importantes de producción demandada por el país

Empresa	Capacidad total de la Planta (100%)	Capacidad actual de producción	Usos	Precio (colones por litro)	Materia prima	Origen de la materia prima	Ubicación
H&M	80 mil litros/mes Aprox.	Aprox. 60 mil litros/mes.	Vehículos propios, maquinaria del quebrador (75 %), venta al público.	520	Cebo animal, aceite de frituras. (Hicieron pruebas fallidas con Jatropha y microalgas)	Local (área de San Carlos). Programa Yo Hago el Cambio. Plantaciones y procesos propios.	Santa Clara de San Carlos, 1 km al Sur Bajo los Rodríguez.
Energías Biodegradables	100 mil litros/día (Aprox. 3 millones de litros/mes).	10 mil litros/día (Aprox. 300 mil litros/mes)	Venta directa, transporte público (buses y taxis) 85 %, construcción, industrias y hoteles 15 %.	650	Aceites usados, aceites vencidos y sebo animal.	Proveniente de todo el país. Principalmente aceites usados	El Alto de Ochomogo. (Frente a Plantel de RECOPE)
Cooperativa Agrícola Industrial Victoria RL	20 mil litros/mes	15 mil litros/mes aprox. (Dependiendo de la materia prima)	Autoconsumo, maquinaria propia y excedente para los socios de la cooperativa.	Similar al diésel (variable)	Aceites usados.	Es recolectada a partir de un proyecto social de reciclaje. Incluye 45 escuelas, hogares, sodas y restaurantes del área.	3 km al norte del parque de Grecia, carretera a San Pedro de Poás, Alajuela.

Cuadro 3.3 Empresas actuales que poseen planta para la producción de biodiesel, pero que por distintas razones se encuentran fuera de servicio.

Nombre	Capacidad total de la Planta (100%)	Capacidad actual de producción	Materia prima	Origen de la materia prima	Ubicación
Quivel	95 mil litros/día (Aprox. 2.8 millones de litros/mes)	Fuera de servicio (se le da mantenimiento, pero no se opera por rentabilidad)	N/A	N/A	El Coyol de Alajuela
Compañía Coto 54 S.A.	95 mil litros/día (Aprox. 2.8 millones de litros/mes)	Fuera de servicio por rentabilidad. La planta nunca se completó. Hizo falta una inversión de aprox de US \$ 500 000	Aceite de palma	Palmatica	Laurel de Corredores, Puntarenas
Cooperativa de Autogestión Agropecuaria y de Servicios Múltiples de La Vaquita R.L (Coopevaquita)	N/D	Fuera de servicio	Palma, Jatropha y aceites usados.	Aceite de frituras, aceite de palma y aceite de Jatropha de sus propios procesos.	Puntarenas, Laurel de Corredores
Coopetalamanca Sostenible	110 litros/batch	Fuera de servicio temporalmente por proceso de ampliación	Aceites usados	Recolección local	Punta de Riel Home Creek, se traslada a Paraíso de Sixaola

Cuadro 3.4 Porcentaje requerido de la capacidad instalada en CR para la producción de biodiesel para el 2019 en relación con la mezcla de biodiesel-diésel propuesta por RECOPE.

Mezcla de biodiesel	Demanda de biodiesel (litros)	Porcentaje de capacidad instalada requerida
2 %	24 409 640	23.38 %
5 %	61 024 100	58.45 %
7 %	85 433 740	81.83 %
8 %	97 638 560	93.52 %
9 %	109 843 380	105.21 %
10 %	122 048 200	116.90 %

Cabe resaltar que este análisis es con relación a las ventas de diésel por parte de RECOPE durante el 2019. No se reporta el 2020 por el efecto en el consumo nacional de combustibles debido al COVID19. Sin embargo, la tendencia de las ventas en la última década fue principalmente hacia el alza, tal como se muestra en la Figura 3.1, donde únicamente en los años 2012 y 2019 hubo una disminución en las ventas con respecto al año anterior (del 0.31 % para el 2012 y del 1.03 % para el 2019).

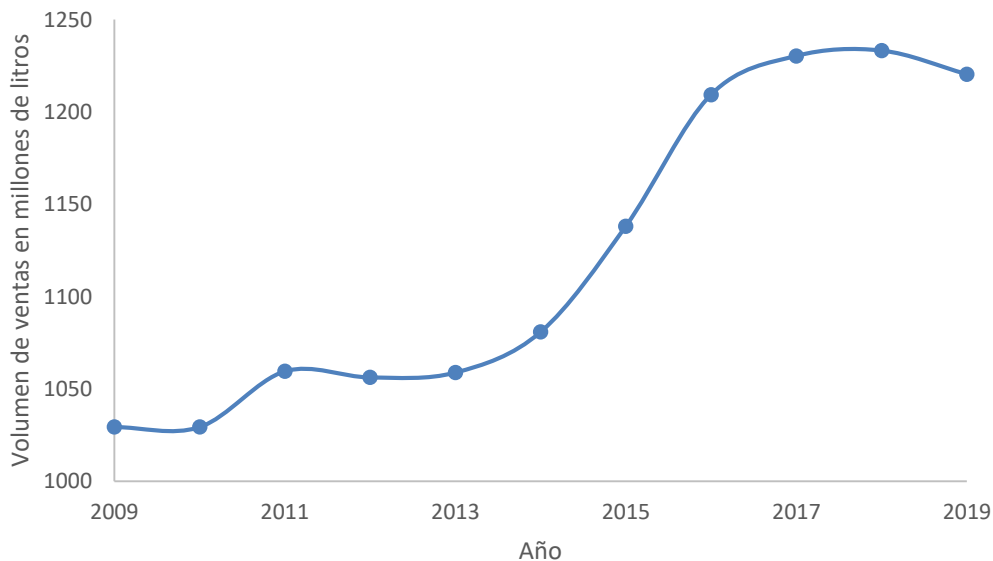


Figura 3.1 Volumen de ventas de diésel por parte de RECOPE durante el período 2009-2019, sin considerar el diésel vendido al ICE.

(Datos obtenidos de las estadísticas de ventas de la Dirección de Ventas de RECOPE, en su página web oficial <https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2020/05/VENTAS-ANUALES-METROS-CUBICOS-2009-AL-2019-1.pdf>)

Estos datos demuestran la existencia de un mercado importante para la introducción de los biocombustibles en la matriz energética nacional, como sustitutos de los combustibles fósiles. Al analizar la materia prima de los distintos proyectos productores de biodiesel (tanto vigentes como los que se encuentran fuera de servicio), se pueden clasificar en aquellos que utilizan aceites usados y los que emplean aceite crudo. Los 3 proyectos que actualmente se encuentran operando pertenecen al primer grupo. Esto es una muestra clara que el alto precio de algunos aceites crudos (sin usar, como en el caso del aceite de palma) genera que algunos de estos proyectos acuerden detener sus operaciones, ejemplo el caso de la Compañía Coto 54 S.A.

Además, el empleo de aceites usados también trae consigo distintos beneficios asociados, como lo son la disminución de emisiones a la atmósfera (gases de efecto invernadero), reducción de desechos líquidos y se evita la contaminación de los mantos acuíferos por el vertido del aceite. Otro beneficio social es el empleo de colaboradores independientes en distintas zonas del país como colectores de aceite (caso de H&M y de CoopeVictoria).

Un aspecto que tienen en común las empresas H&M y de CoopeVictoria es que gran parte del biodiesel es para autoconsumo, generando así una reducción de la factura en la compra de diésel. En el caso de Energías Biodegradables, éstos venden el biodiesel por contrato a empresas de transporte público.

3.5 Estimación de generación de glicerina como subproducto

Con respecto a la generación de glicerina como subproducto, se presentan distintos escenarios, de acuerdo con la empresa productora. En el caso de CoopeVictoria, generan alrededor de 30 kg de glicerina por cada 100 kg de biodiesel producido, para una proyección mensual de 3 960 kg y la almacenan sin ningún tratamiento de purificación. Caso contrario ocurre en la empresa Energías Biodegradables; en ésta, la generación de

glicerina es menor (entre 10 kg y 15 kg por cada 100 kg de biodiesel), para una proyección de 26 400 kg a 39 600 kg al mes. Esta empresa la procesa para producir distintos productos industriales que luego comercializan como: jabones, grasas y lubricantes. Biodiesel H&M genera alrededor de 15 kg de glicerina por cada 100 kg de biodiesel, para una proyección mensual de 7 920 kg. Entre estas 3 empresas, la generación mensual de glicerina es de 38 280 kg a 51 480 kg mensuales, lo que equivale entre (440-592) mil kg de glicerina por año (considerando un aproximado de 11.5 meses productivos al año).

De acuerdo con Alptekin y Canakci (2008), la densidad del biodiesel normalmente varía entre (0.86-0.90) kg/L. Con esta información se puede estimar la generación de glicerina como subproducto de la producción de biodiesel, bajo los seis distintos escenarios de mezcla del biodiesel en el diésel anteriormente planteados como se observa en el Cuadro 3.5. En el *Apéndice C. Muestra de Cálculo* se presenta la manera en la que se realizó la proyección.

Cuadro 3.5 Proyección de glicerina generada como subproducto de la elaboración de biodiesel bajo diferentes escenarios, a partir de la demanda de diésel en Costa Rica durante el 2019.

Mezcla de biodiesel	Demanda de biodiesel proyectada según % de mezcla (litros)	Proyección en la generación de glicerina como subproducto en producción de biodiesel (millones de kg)
2 %	24 409 640	2.099 - 2.196
5 %	61 024 100	5.248 – 5.492
7 %	85 433 740	7.347 – 7.689
8 %	97 638 560	8.396 – 8.787
9 %	109 843 380	9.446 – 9.885
10 %	122 048 200	10.496 – 10.984

Considerar una generación de glicerol dentro de los rangos presentados en el cuadro anterior, hace atractivo la investigación para establecer rutas de valorización y usarla como materia primera en procesos de síntesis de productos de mayor valor agregado como el 1,2-propanodiol (Gatti, 2019), poligliceroles y ésteres de poligliceroles (Bardelli, 2016),

ácido fórmico (Farnetti & Crotti, 2016), entre otros. Esto permite tener opciones para los productores actuales y futuros de biodiesel y diversificación de la industria alrededor de la producción de biocombustibles.

3.6 Costa Rica comparada con otro productor de biocombustibles: República Oriental del Uruguay

Como ya se mencionó en secciones anteriores, desde 2003 no se han logrado identificar acciones concretas por parte del Gobierno Central de Costa Rica para promover la producción y uso de biocombustibles. Sin embargo, dentro de Latinoamérica se tiene un claro ejemplo de un país que para el 2017 ocupaba los primeros lugares a nivel mundial en la utilización de biocombustibles (Rodríguez, 2017).

La República Oriental del Uruguay, con una población estimada de 3 505 985 habitantes para el 2018 (Instituto Nacional de Estadística [INE], 2019) y una superficie territorial 3.5 veces mayor a la de Costa Rica, ha realizado una apuesta fuerte a las energías renovables, con el objetivo de diversificar la matriz energética, imponiendo importantes metas de incorporación en el corto y mediano plazo, y estableciendo algunas ventajas impositivas.

Uno de sus mayores avances se dio en el 2007, año en que se promulgó la *Ley de Agrocombustibles N°18.195*, cuyo objetivo es el fomento y la regulación de la producción, la comercialización y la utilización de los agrocombustibles, definidos como todo combustible líquido renovable de origen agropecuario o agroindustrial, que incluyen el alcohol carburante y el biodiesel, entre otros.

La matriz de energías primarias, hasta el 2005 fue mayoritariamente fósil (61% de participación de los fósiles en promedio del quinquenio 2000-2005), mientras que la participación en 2016 fue del 38 % (Administración Nacional de Combustibles Alcohol y Portland [ANCAP], 2020). Más recientemente, el Gobierno de Uruguay presentó en 2019 un documento titulado *Presente y futuro de las energías renovables en Uruguay: Uruguay*

2050, donde menciona que la participación de la biomasa en el abastecimiento de energía tuvo un incremento de casi un 350 %, aumentando de casi 650 ktep (miles de toneladas equivalentes de petróleo) en 2007 a cerca de 2 200 ktep en 2017.

La ley 18.195 estableció como obligatoria a partir de 2012 la incorporación de 5 % de biodiesel en gasoil y de un 5 % de etanol en naftas, a partir de 2015. Sin embargo, ya en 2009 el biodiesel y el bioetanol se mezclaban en todo el gas oíl y las gasolinas, respectivamente, que se comercializan a través de Estaciones de Servicio y otras formas de distribución para el uso en vehículos (ANCAP, 2020). Además, ya para 2019, la gasolina y el gasoil comercializados en Uruguay contenían niveles superiores de mezcla con etanol y biodiesel (alcanzando niveles de mezcla de 9 % de etanol y de 7 % de biodiesel) (Dirección de Planificación de la Oficina de Planeamiento y Presupuesto [OPP], 2019).

A pesar de todo esto, la capacidad instalada en Uruguay para la producción de biodiesel es de 83 millones de litros por año (OPP, 2019), incluso menor a la capacidad instalada en Costa Rica (104.4 millones de litros por año para 2019).

Al analizar los motivos por los cuales Uruguay ha logrado potenciar su capacidad para la producción de biodiesel y Costa Rica no, se logran apreciar dos razones de peso. La primera de ellas es el hecho de que ya desde el 2012 entró en obligatoriedad el empleo de biodiesel y etanol en los combustibles utilizados, mientras que en Costa Rica la mezcla de gasolina con etanol continúa sin fecha definida tras fallido intento de implementación en el 2019.

Otro punto para destacar es que el Gobierno de Uruguay sí ha logrado generar políticas que fomentan e impulsan la producción de agrocombustibles. Dos claros ejemplos se presentan en los artículos 21 y 23 de la *Ley de Agrocombustibles 18.195*. En el primero de ellos, faculta al Poder Ejecutivo a exonerar total o parcialmente a los agrocombustibles nacionales de los tributos que recaigan sobre los mismos, impulsando así la utilización de éstos. Con respecto al artículo 23, se detallan una serie de beneficios a los que pueden acceder las empresas productoras de biodiesel y alcohol carburante, entre los que se

encuentran la exoneración del Impuesto al Patrimonio de los bienes de activo fijo y la exoneración del 100 % del Impuesto a la Renta de Industria y Comercio (IRIC) por un período de diez años.

Capítulo 4. Caracterización de la glicerina cruda y purificada

En el presente capítulo se incluye lo concerniente a la metodología y los resultados de las pruebas de caracterización y cuantificación de la glicerina cruda obtenida de dos distintas fuentes, con el fin de determinar su composición fisicoquímica como la viscosidad, densidad, entre otras. La glicerina cruda proporcionada para este proyecto fue obtenida de dos distintos productores nacionales de biodiesel: H&M y de RECOPE.

4.1 Metodología de caracterización, purificación y cuantificación de la glicerina.

Las etapas de caracterización, purificación y cuantificación de la glicerina se realizaron en el Laboratorio de Investigación en Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Estatal a Distancia (UNED). Los reactivos fueron proporcionados por el Programa de Laboratorio de la UNED. En el caso de H&M, la materia prima empleada en la producción del biodiesel consta de cebo animal y aceite de frituras, mientras que la glicerina de RECOPE es obtenida a partir de aceite de palma. Se contó con 15 L de glicerina cruda de cada una de las fuentes.

4.1.1 Preparación de disoluciones para la caracterización, purificación y cuantificación de la glicerina

Para iniciar con la caracterización de la glicerina, se prepararon disoluciones de 4 mol/L de NaOH y de 3 mol/L de H₃PO₄. También, se requirió una disolución de etanol 95%. Para cuantificar la glicerina obtenida en la purificación, se necesitaron preparar cuatro disoluciones: NaOH 0.05 mol/L, NaOH 0.1 mol/L, H₂SO₄ 0.1 mol/L para diluir 60 g de peryodato de sodio (se obtuvo una disolución ácida de peryodato, sensible a la luz, la cual debió mantenerse almacenada lejos de la luz) y H₂SO₄ 0.2 mol/L. Adicionalmente se requirió una disolución de etilenglicol en agua 1:1 (v/v) y azul de bromotimol (100 g de azul

de bromotimol disueltos en 100 mL de alcohol). Para determinar la cantidad de cenizas sulfatadas, se requirió una disolución de H_2SO_4 con una fracción másica del 95% al 98%.

4.1.2 Caracterización y purificación de la glicerina

La glicerina cruda se caracterizó empleando el método propuesto por Valenciano-Chinchilla (2018), permitiendo eliminar las principales impurezas y concentrar así la glicerina presente en la muestra. Se utilizaron 10 muestras de la glicerina cruda de RECOPE y 10 muestras de la glicerina cruda de H&M.

4.1.2.1 Metanol

Lo primero que se realizó fue medir una cantidad de masa exacta de la glicerina cruda en una balanza granataria (alrededor de $300\text{ g} \pm 5\text{ g}$), la cual se colocó en un balón de 500 mL para rotavapor. Para obtener el porcentaje de alcohol que hay en la glicerina se utilizó el método de separación mediante el rotavapor, se destiló a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad de 130 rpm por alrededor de 60 min a 70 min con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de metanol residual de la glicerina. Esto se observa en la Figura 4.1.

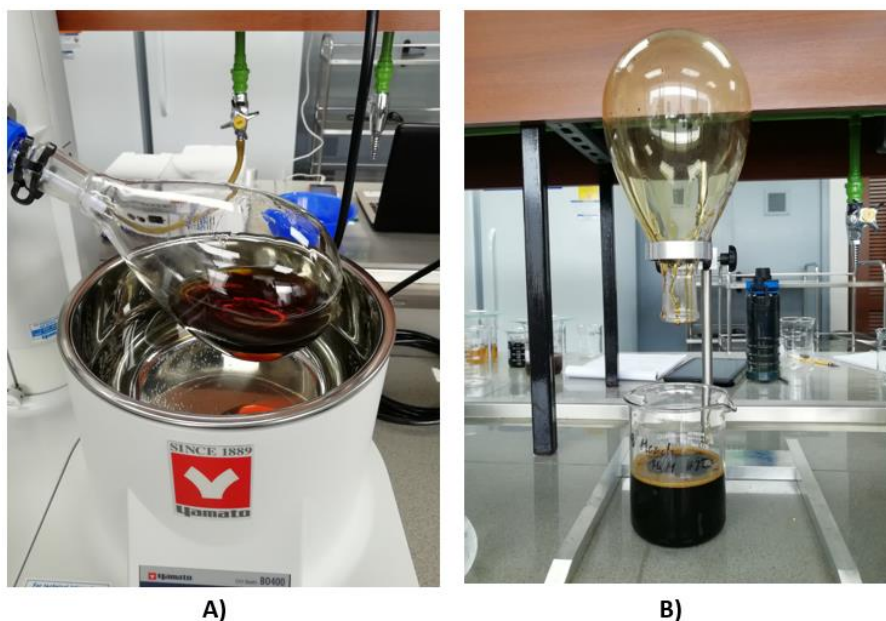


Figura 4.1 Proceso de rotavaporación de la muestra de glicerina A) Muestra de glicerina previa al inicio del proceso B) Pérdidas de la muestra adherida a las paredes del rotavapor

4.1.2.2 Ácidos grasos

Para obtener el porcentaje de ácidos grasos se separó con el embudo separador la glicerina y las sales. Para esto, al finalizar el proceso con el rotavapor, se trasvasó el contenido de glicerina caliente, sin metanol, en un beaker para calentarlo en una plantilla con agitación a 60 °C mientras se ajustó el pH a 3.0 al agregar gota a gota la disolución de H_3PO_4 3 mol/L. Luego de alcanzar el pH deseado, se observó la separación de tres fases en la disolución (distinguidas por su color), en ese momento se trasladó el contenido del beaker a un embudo separador teniendo cuidado de no trasladar la fase orgánica (superior) compuesta de ácidos grasos, como se observa en la Figura 4.2.

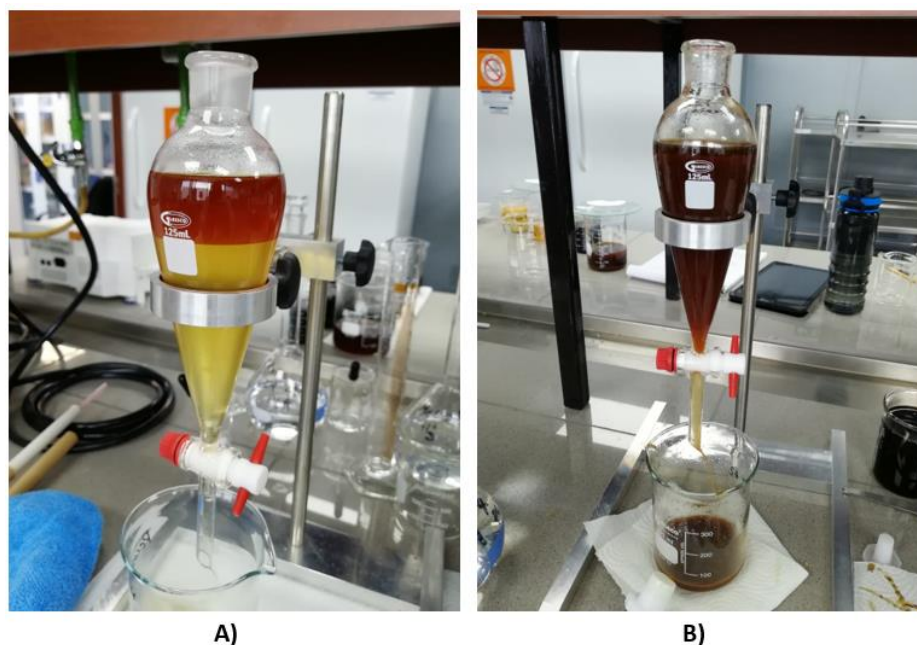


Figura 4.2 Separación de fases en embudo separador A) Glicerina de RECOPE B) Glicerina de H&M

4.1.2.3 Sales disueltas

La fase que contiene glicerina (la del medio) se trasladó a otro beaker, donde se le adicionaron 20 mL de etanol con una fracción de masa del 95% por cada 250 mL de glicerina, generando una variación de polaridad del disolvente y favoreciendo así la

separación de las sales que quedaron disueltas en la fase de glicerol acuoso (Figura 4.3). Posteriormente, se filtró la disolución al vacío utilizando papel Whatman #4 y realizando lavados con etanol (Figura 4.4) para evitar que las sales quedaran retenidas.

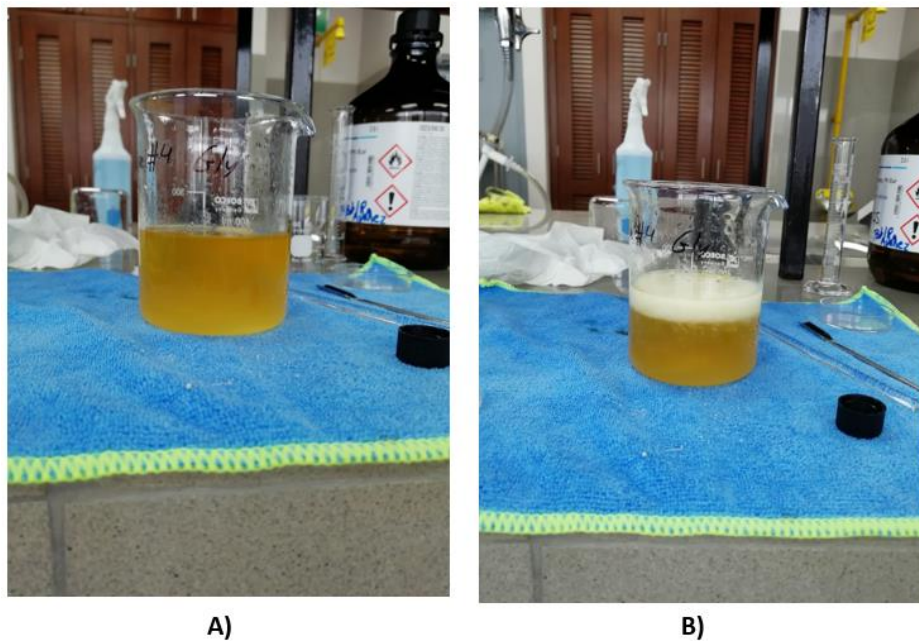


Figura 4.3 Separación de sales debido al cambio de polaridad A) Previo a la adición de etanol B) Posterior a la adición de etanol



Figura 4.4 Sales retenidas en el proceso de filtración al vacío

4.1.2.4 Glicerina

El medio se neutralizó con la disolución de NaOH 4 mol/L (cuidadosamente) hasta ajustar el pH a 7.0. Se colocó la glicerina purificada en un baño María para eliminar la mayor cantidad de agua y etanol presentes en la glicerina, a 105 °C. Se purificaron 2 litros de glicerina de cada una de las fuentes.



Figura 4.5 Eliminación de etanol y el agua disueltos mediante Baño María

4.1.2.5 Agua

Posteriormente, se procedió a obtener el porcentaje de agua presente en la glicerina. No se utilizaron las 10 muestras empleadas en el proceso de caracterización anterior debido a que, al eliminar el agua, aumenta la viscosidad de la glicerina, dificultando las posteriores etapas de la caracterización. Es por esto por lo que, para el cálculo del porcentaje de agua, se empleó un proceso de evaporación a 100 °C en un baño María. Se emplearon 3 muestras de cada una de las fuentes.

4.1.2.6 Cenizas sulfatadas

Para la glicerina cruda y la purificada, se determinó la cantidad de cenizas sulfatadas mediante la calcinación de la muestra a 700 °C en un horno-mufla usando como referencia la norma UNE 84-088-94, donde se desarrolló un método gravimétrico para la determinación de cenizas.

Para ello se calentó el crisol y la tapa en el horno-mufla regulada a 800 °C (± 25 °C) durante 1 hora. Se enfrió lentamente y se colocó en el desecador. Después de aproximadamente 1 h, se taró el crisol tapado con una precisión de ± 0.0001 g (M_0). Seguidamente se pesaron en el crisol tarado de 1g a 2g (± 0.005 g) de la muestra previamente homogenizada (M_1). Se calentó suavemente el crisol con la muestra con un mechero Bunsen hasta la obtención de una masa carbonizada. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se humedeció el residuo carbonizado con 1 mL de ácido sulfúrico y se colocó la tapa ligeramente entreabierta como medida de protección frente a corrientes de aire y salpicaduras. Se calentó de nuevo empleando la llama con precaución en la capilla, protegido de las corrientes de aire hasta desaparición de los humos blancos de SO_3 y de las materias combustibles. Sin enfriar, se retiró la tapa de crisol y se colocaron ambos en el horno-mufla previamente calentado a 800 °C (± 25 °C) durante 15 minutos para obtener un residuo exento de partículas carbonosas. Se enfrió a temperatura ambiente en un desecador y se midió la masa del crisol con el residuo. Se repitió el calentamiento en el horno-mufla en periodos de 15 minutos hasta peso constante o hasta que dos medidas consecutivas no difirieran en más de 0.5 mg (M_2).

Las cenizas sulfatadas, expresadas en tanto por ciento, vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$\text{Cenizas sulfatadas (\%)} = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

M_0 : Peso del crisol vacío, g.

M_1 : Peso de la muestra en gramos, g.

M_2 : Peso de la ceniza en gramos, g.

4.1.2.7 Densidad y viscosidad

Se determinó la densidad y viscosidad de la glicerina tanto de la cruda como de la purificada, utilizando el método de Obando-Amador (2015). En el caso de las densidades, se utilizó un picnómetro en un sistema de calentamiento que contaba con un termómetro. Primero se calibró el volumen del picnómetro utilizando agua como líquido de referencia. Luego se determinó la variación de la densidad de la glicerina a 3 distintas temperaturas: 23 °C, 26 °C y 32 °C, calentando la glicerina y traspasándola al picnómetro posteriormente. Para cada temperatura se realizaron 5 repeticiones. Se utilizó balanza analítica para determinar las masas.

La determinación de viscosidad de la glicerina purificada se realizó con un viscosímetro de Ostwald. Este se sumergió dentro de un baño maría a 23 °C, se registró el tiempo de desplazamiento de la muestra en el viscosímetro. Primero se determinó la viscosidad del agua (control) y luego de la glicerina. Se realizaron cinco repeticiones.

En el caso de las mediciones de viscosidad de la glicerina cruda no se utilizó el viscosímetro de Ostwald, debido a que las impurezas presentes dificultaban el fluir de la glicerina a través del capilar. Por lo tanto, se empleó una pipeta graduada, donde se marcaron dos puntos y se midió el tiempo que tardó la glicerina en llegar de una marca a la otra. Las mediciones se realizaron a una temperatura de 23 °C. Primero se empleó agua como referencia (5 mediciones) y luego se procedió a la medición de la viscosidad de la glicerina de las dos fuentes. Se realizaron tres repeticiones.

4.1.3 Cuantificación de la glicerina cruda y purificada

Para cuantificar la glicerina obtenida en la purificación se utilizó la norma ASTM 7637, la cual está basada en la oxidación en frío de glicerol empleando peryodato de sodio en un medio ácido fuerte. En este caso, se producen formaldehído y ácido fórmico como

productos de la reacción, donde este último se usa para medir el contenido de glicerol con una disolución de NaOH llevándola a un pH aproximado de 8.1 ± 0.1 .

Esta norma indica que se deben medir entre 50 g y 100 g de glicerina purificada en una balanza analítica y trasladar a un beaker de 600 mL para ser diluida con 50 mL de agua destilada y 3 mL de azul de bromotimol. En este punto se acidificó con la disolución de H_2SO_4 0.2 mol/L hasta obtener un color entre amarillo y verde para finalizar neutralizando con NaOH 0.05 mol/L hasta llegar a un color azul fino, más o menos en un pH de 7.6.

Posteriormente se tomaron 50 mL de la disolución de peryodato de sodio con una pipeta y se agregaron con agitación moderada, se cubrió con un vidrio reloj y almacenó por 30 min en la oscuridad en un ambiente cerrado que no superara los 35 °C. Transcurrido este tiempo, se procedió a agregar 10 mL de etilenglicol y se almacenó en la oscuridad en un ambiente cerrado por 20 min. Por último, se diluyó todo el contenido con 300 mL de agua destilada y se procedió a valorar con la disolución de NaOH 0.1 mol/L hasta obtener un pH de 8.1 ± 0.1 .

Se realizó un blanco, el cual consistió en el mismo procedimiento que la muestra con glicerina, pero omitiendo la masa de glicerina purificada (simplemente no llevaba masa inicial de ningún compuesto), además de que en la valoración se llevó hasta un pH de 6.5 ± 0.1 . Para obtener los resultados del porcentaje de glicerina de cada una de las valoraciones, se utilizó la siguiente ecuación:

$$Gl = \frac{(V_c - V_b) \times F \times N}{w} \times 100 \quad (2)$$

Donde,

Gl: masa de glicerina en 100 g de la muestra, g.

V_c : volumen de la disolución 0.1 mol/L de NaOH utilizado para valorar la muestra, mL.

V_b : volumen de la disolución 0.1 mol/L de NaOH utilizado para valorar el blanco, mL.

F: factor donde cada mL de la disolución 0.1 mol/L de NaOH es equivalente a 9.210 g glicerina, mL/g.

N: normalidad de la disolución de NaOH usada para valorar, eq/L.

W: masa de glicerina purificada utilizada en la muestra, g.

4.1.4 Análisis estadístico

Se utilizó el software Minitab® 18 para realizar el ANOVA y comparar los distintos parámetros a partir de dos fuentes diferentes de glicerina. No se asumió igualdad de varianzas, por lo que se utilizó la prueba de Welch. En todos los casos, se empleó un nivel de significancia de 0.05, indicando un riesgo de 5 % de concluir que existe una diferencia cuando no hay una diferencia real (Gutiérrez Pulido & De La Vara Salazar, 2008; Gómez Barrantes, 2012; Welch, 1951).

4.2 Resultados de la caracterización y purificación de la glicerina

Los resultados obtenidos en el proceso de la caracterización de la glicerina (analizando 10 muestras de cada una de las fuentes) se presentan a continuación, iniciando con los porcentajes de metanol, Figura 4.6.

Metanol

La glicerina cruda de H&M presentó un menor porcentaje de metanol (fracción másica del 0.11%) en comparación con la de RECOPE (fracción másica del 1.01%).

Tal como se observa en la Figura 4.6 la glicerina cruda de RECOPE presenta aproximadamente 10 veces la cantidad de metanol presente en la glicerina de H&M. Aun así, este valor es extremadamente bajo al reportado por Kongjao et al. (2010), donde la fracción de masa del metanol presente en la glicerina correspondió al 50 % (producción de biodiesel a partir de aceites usados). Lo anterior implica que los procesos de recuperación de metanol son eficientes tanto para RECOPE como para H&M, pero con mayor eficiencia para H&M. Este valor también dista con el presentado por Aguzín et al. (2015), donde la fracción másica del metanol presente en la glicerina estudiada correspondía al 13%. En este caso, se trabajó con glicerol crudo obtenido de una planta de producción local empleando aceite crudo de semillas de girasol.

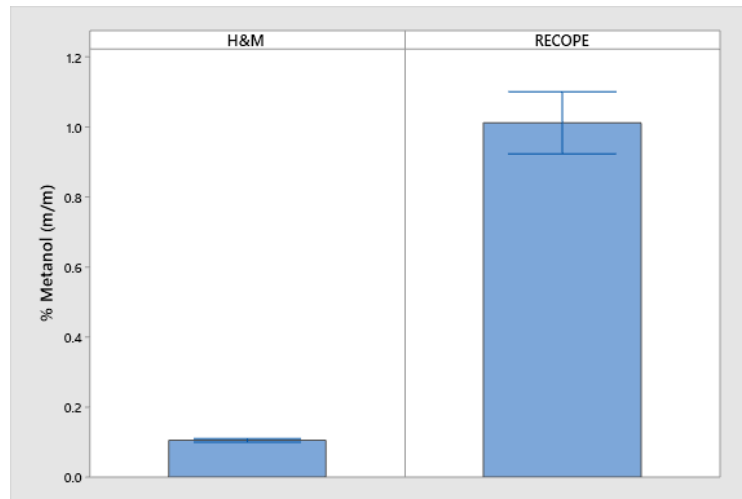


Figura 4.6 Porcentajes de metanol obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes

Ácidos grasos

La glicerina cruda de H&M presentó un mayor porcentaje de ácidos grasos (fracción másica del 53.9%) en comparación con la de RECOPE (fracción másica del 44.7%), Figura 4.7.

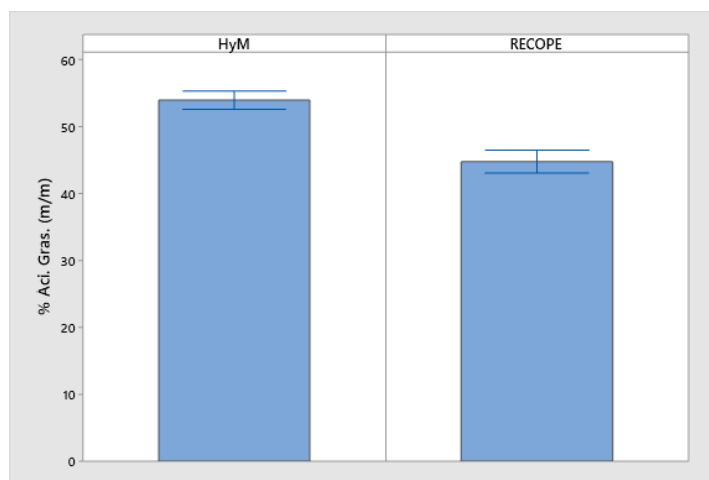


Figura 4.7 Porcentajes de ácidos grasos obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes

Tal como lo menciona Ochoa (2009), la reacción de transesterificación empleada en el proceso de producción de biodiesel genera una fase orgánica de ésteres, cuya cantidad puede variar dependiendo de la biomasa utilizada. Como se indicó anteriormente, en el caso de H&M, la materia prima empleada en la producción del biodiesel consta de cebo animal y aceite de frituras, mientras que la glicerina de RECOPE es obtenida a partir de aceite de palma. Al utilizarse diferente materia prima en RECOPE y H&M, se valida este efecto. Aun así, estos datos no distan en gran medida con lo presentado por otros autores. En el caso de Valenciano-Chinchilla (2018), este obtuvo una fracción másica del 44.8% a partir de glicerina generada en la producción de biodiesel a partir de aceites usados (como en el caso de H&M), mientras que Aguzín et al. (2015) obtuvieron una fracción másica del 49%.

Sales disueltas

La glicerina cruda de H&M presentó casi el doble del porcentaje de sales que la glicerina de RECOPE (fracción másica del 10.8% contra una fracción másica del 5.6%), tal como se observa en la Figura 4.8.

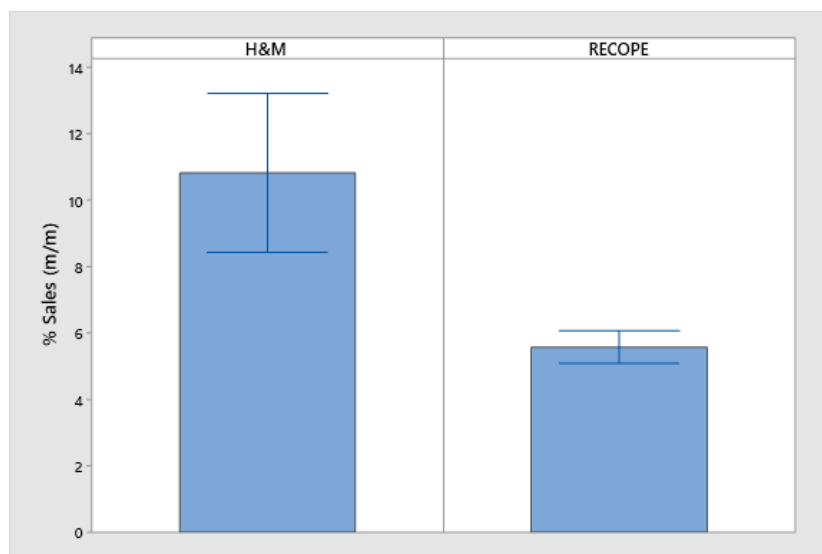


Figura 4.8 Porcentajes de sales obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes

Estos datos son mayores a los presentados por otros autores, como es el caso de Aguzín et al. (2015), el cual obtuvo una composición con una fracción másica entre el 2% y el 3% de sales. La diferencia de los resultados obtenidos para RECOPE y H&M con respecto a este autor se puede deber a la metodología empleada, ya que Aguzín y colaboradores utilizaron el método estándar por calcinación a 750°C (ISO 2098-1972) para determinar el porcentaje de sales presente en las muestras analizadas.

Glicerina

Tal como se observa en la Figura 4.9, la glicerina cruda de RECOPE presentó un mayor porcentaje de glicerina (fracción másica del 35.7%) en comparación a la glicerina cruda de H&M (fracción másica del 22.3%). En la Figura 4.10 se presentan dos muestras de la glicerina purificada de H&M (izquierda) y de RECOPE (derecha). Los resultados de RECOPE son similares a los obtenidos por Aguzín et al. (2015), trabajando también con aceite virgen. Sin embargo, en el caso de H&M los resultados distan con los de otros autores que emplearon aceites usados en el proceso de producción de biodiesel, como Valenciano-Chinchilla (2018) y Kongjao et al. (2010), donde la fracción másica de glicerina obtenida fue del 32.9 % y de (27.31-30.25) %, respectivamente.

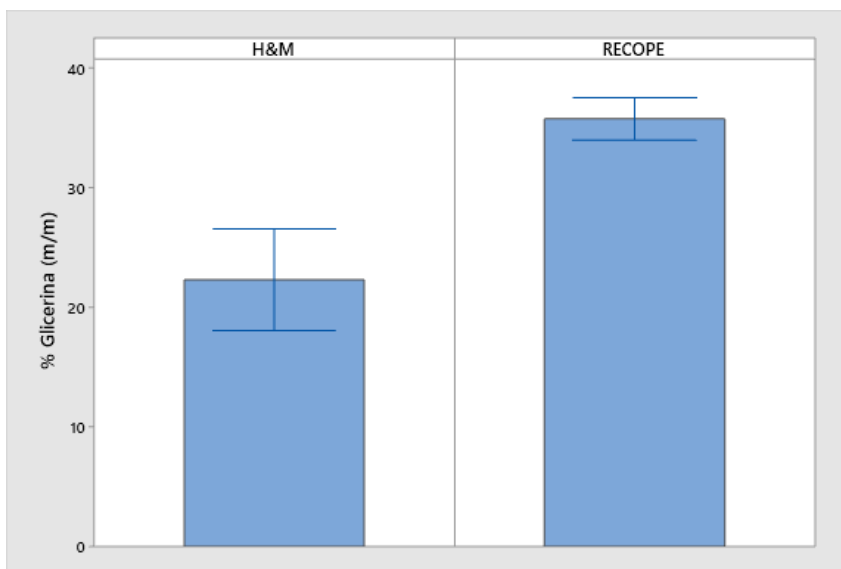


Figura 4.9 Porcentajes de glicerina obtenida en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes



Figura 4.10 Glicerina purificada de H&M (izquierda) y de RECOPE (derecha).

Agua

La glicerina cruda de RECOPE presentó un mayor porcentaje de agua (fracción másica del 8.7%) que la glicerina de H&M (fracción másica del 5.7%). Estos resultados se muestran en la Figura 4.11.

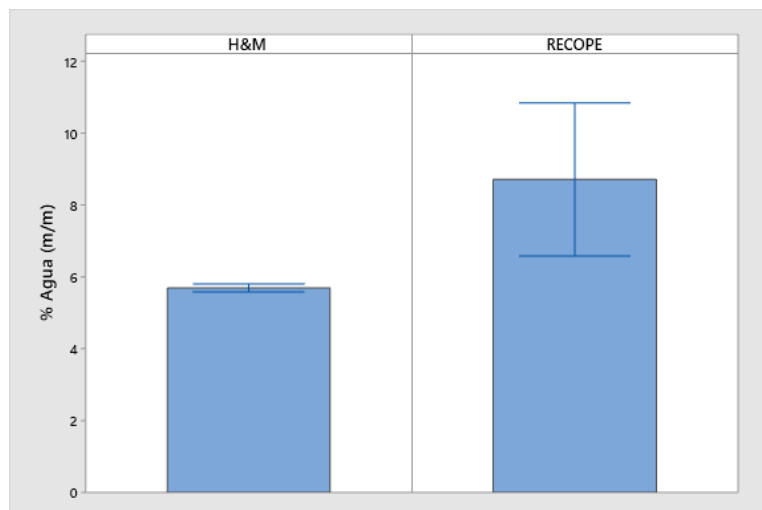


Figura 4.11 Porcentajes de agua obtenidos en la caracterización de la glicerina cruda de dos fuentes

Estos valores se asemejan a los reportados por Kongjao et al. (2010), (fracción másica del 5.10% al 8.20 %), pero son superiores a los de Valenciano-Chinchilla (2018) y Aguzín et al. (2015) (fracción másica del 2.99 % y 1.4 %, respectivamente). Estas diferencias se podrían atribuir al proceso de producción de biodiesel empleado, así como a la absorción de humedad de los alrededores durante la producción.

Valores de pH

En relación con el pH, la glicerina cruda de la muestra de RECOPE presentó un valor de pH de 10.10, mientras que la glicerina purificada un valor de pH de 6.96. La glicerina de H&M presentó un valor de pH de 9.89, mientras que la purificada un valor de 7.04. En ambos casos, esta disminución de pH se debió a la separación de sales básicas de la mezcla. Valenciano-Chinchilla (2018), obtuvo un pH de 10.5-11 para la glicerina cruda y un pH 7.00-7.04 en glicerina purificada. Kongjao et al. (2010) reportó un pH de 10-11 para glicerina cruda y un pH de 7.03-7.12 en glicerina purificada.

Cenizas sulfatadas

En cuanto al porcentaje de cenizas, se presentó una reducción del porcentaje de cenizas presentes luego de la purificación. Para la glicerina obtenida de RECOPE la fracción másica disminuyó del 3.29 % al 0.14 %, mientras que en el caso H&M, el cambio de fracción másica fue del 3.36 % al 0.13 % posterior a la purificación. En el caso de la glicerina cruda, estos casi duplican los obtenidos por Valenciano-Chinchilla (2018), el cual reportó una fracción másica del 0.067%. De acuerdo con Kongjao et al. (2010), el mayor porcentaje de cenizas en la glicerina cruda corresponde a materia inorgánica como sales de sodio, originadas a partir del uso del NaOH en el proceso de transesterificación. Por lo tanto, luego de las etapas de purificación, el porcentaje de cenizas presente se ve disminuido. En el *Apéndice C.3 Porcentajes de composición de cenizas en la caracterización de la glicerina*. se encuentran los cálculos utilizados en esta sección, de acuerdo con la norma UNE 84-088-94.

Densidad

Para las densidades, los resultados obtenidos a 3 distintas temperaturas se muestran en la Figura 4.12. Al disminuir el porcentaje de agua en la purificación de la glicerina, los valores de densidad son menores en la glicerina cruda que en la glicerina purificada. Aun así, los valores de densidad obtenidos para la glicerina cruda en el caso de RECOPE y de H&M son cercanos a los obtenidos por Aguzín et al. (2015) a una temperatura de 22 °C. Los cálculos utilizados en esta sección se encuentran en el *Apéndice C.4 Cálculo de densidades*.

Tal como se aprecia en la Figura 4.12, al aumentar la temperatura se presenta una disminución de la densidad. Esto se debe a una expansión en el volumen dado un incremento en el espacio entre las partículas presentes, la cual genera un efecto inversamente proporcional en la densidad (Obando-Amador, 2015).

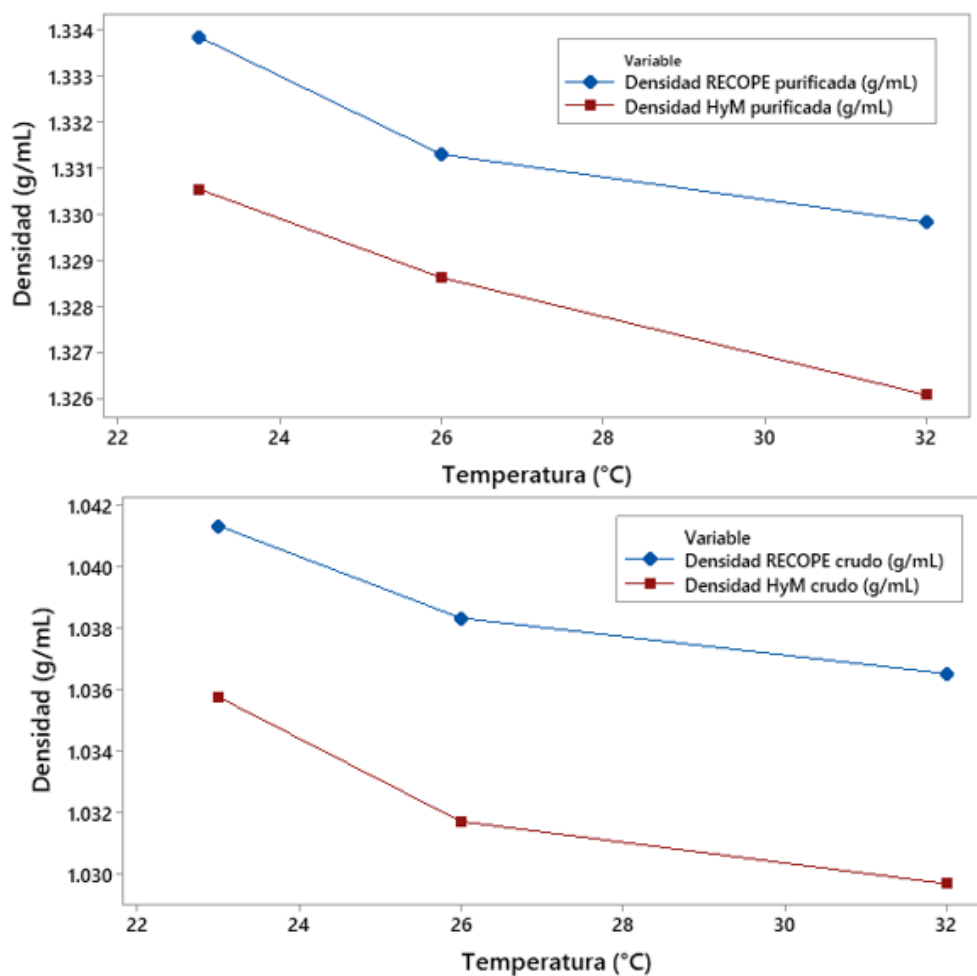


Figura 4.12 Densidades obtenidas de la caracterización de la glicerina

Viscosidad

En la Figura 4.13 se muestra un gráfico de cajas con las diferencias de valores de viscosidad cinemática medios en la glicerina de RECOPE y H&M, tanto cruda como purificada (los cálculos utilizados se encuentran en el *Apéndice C.5 Cálculo de viscosidades*). La presencia de impurezas, como sales disueltas, dificulta la capacidad de fluir de la glicerina, por lo que era de esperarse que la glicerina de H&M presentara mayores valores de viscosidad en comparación con la glicerina de RECOPE. Bajo este mismo principio, la glicerina cruda debía presentar una mayor resistencia a fluir que la glicerina purificada, tal como se obtuvo experimentalmente.

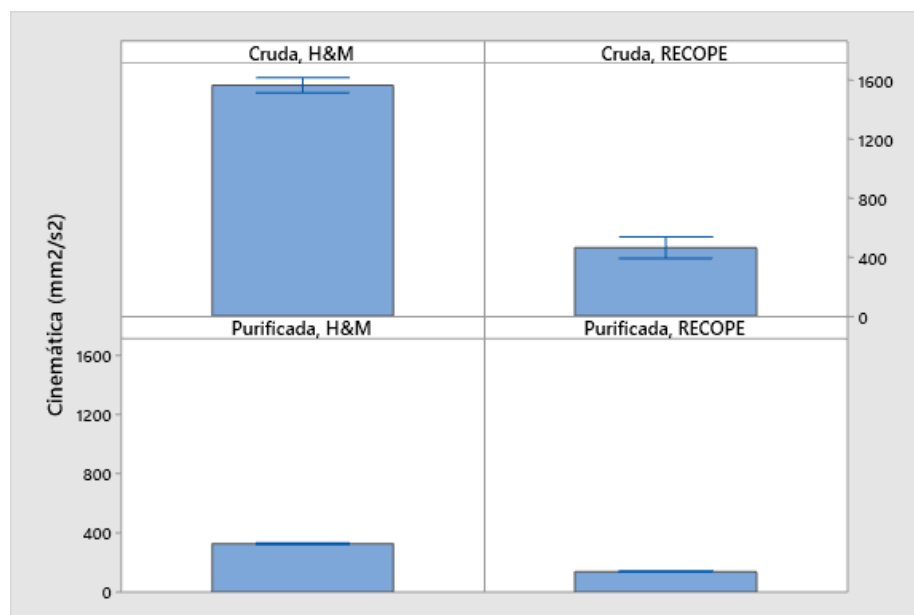


Figura 4.13 Viscosidades cinemáticas obtenidas en la caracterización de la glicerina cruda y purificada de dos distintas fuentes, a 23 °C.

En el Cuadro 4.1 se presentan los resultados obtenidos del análisis estadístico al realizar la comparación de la glicerina de ambas fuentes.

Cuadro 4.1 Resultados obtenidos del análisis estadístico al realizar la comparación de la glicerina de dos distintas fuentes.

Parámetro	Valor de <i>p-value</i> obtenido	Conclusión
% de metanol en la glicerina cruda	0.000	Hay diferencias significativas en el % de metanol en la glicerina cruda de ambas fuentes
% ácidos grasos en la glicerina cruda	0.000	Hay diferencias significativas en el % de ácidos grasos en la glicerina cruda de ambas fuentes
% sales en la glicerina cruda	0.001	Hay diferencias significativas en el % de sales en la glicerina cruda de ambas fuentes
% glicerina en la glicerina cruda	0.000	Hay diferencias significativas en el % de glicerina en la glicerina cruda de ambas fuentes
% agua en la glicerina cruda	0.026	Hay diferencias significativas en el % de agua en la glicerina cruda de ambas fuentes
% cenizas en la glicerina cruda	0.462	No hay diferencias significativas en el % de ceniza en la glicerina de ambas fuentes son diferentes.
% cenizas en la glicerina purificada	0.524	No hay diferencias significativas en el % de ceniza en la glicerina de ambas fuentes son diferentes.
Viscosidad cinemática en la glicerina cruda	0.000	Hay diferencias significativas en el las viscosidades cinemáticas de las glicerin crudas de ambas fuentes
Viscosidad cinemática en la glicerina purificada	0.000	Hay diferencias significativas en el las viscosidades cinemáticas de las glicerin purificadas de ambas fuentes

Tal como se muestra, hay diferencia significativa en todos los parámetros comparados, a excepción del porcentaje de cenizas. La diferencia en cada uno de estos parámetros se puede deber a distintos motivos, como los mencionados anteriormente: eficiencia del sistema de recuperación de metanol, el tipo de materia prima empleada por cada proceso, la reacción de transesterificación que genera una fase orgánica de ésteres de distintos tipos, dependiendo de la composición de la biomasa utilizada.

4.3 Resultados de la cuantificación de la glicerina

Seguidamente, se procedió con la cuantificación de la glicerina, utilizando el método descrito en la norma ASTM 7617. Los resultados obtenidos en el caso de las glicerinas se presentan en la Figura 4.14 (los cálculos se encuentran en el *Apéndice C.6 Cuantificación de glicerina*).

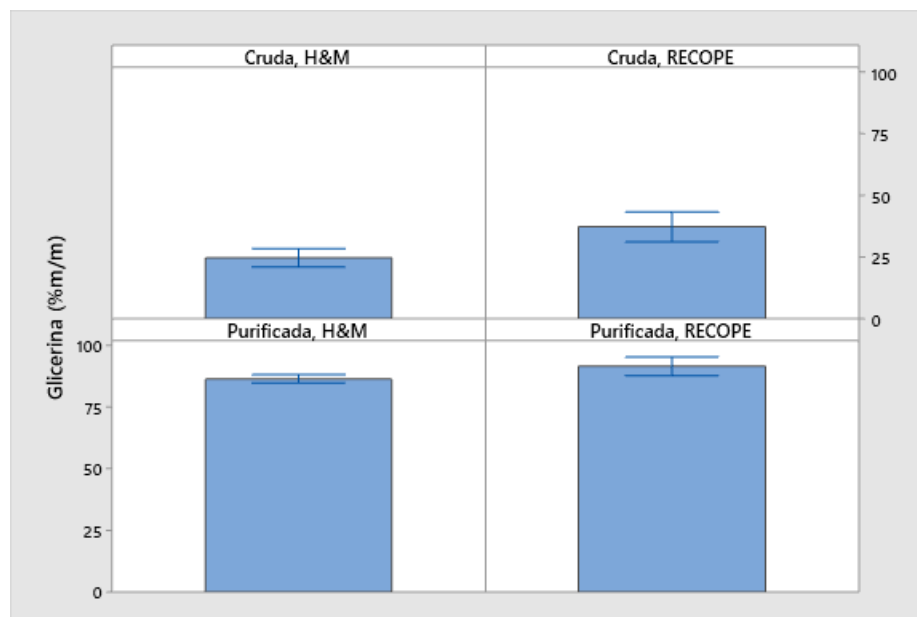


Figura 4.14 Resultados de la cuantificación de glicerina cruda y purificada con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL

En el caso de la glicerina de H&M, se puede ver que hay un incremento en su pureza de un 24.6 % a un 86.4 %, lo que significa que el proceso de purificación empleado tuvo un impacto en el mismo. Aun así, no logra alcanzar una pureza suficiente para ser considerada como glicerina de grado técnico o refinado USP (véase Cuadro 2.2). En el caso de la glicerina purificada de RECOPE, ésta presenta una pureza del 91.5 % posterior al proceso de purificación, donde inicialmente constaba con una pureza del 37.2 %.

Tanto la glicerina de H&M como la de RECOPE, presentaron resultados de pureza mayores a los de Asher & Simpson (1956) (82.5 %) y a los de Ooi et al. (2001) (51.4 %), pero inferiores a los obtenidos por Hazimah et al. (2003) (99.3 %) y por Kongjao et al. (2010)

(93.3 %). En el caso de Valenciano-Chinchilla (2018), este presentó una pureza del 91.1 % partiendo de un valor de 32.9 %, muy similar a la pureza del 91.5 % de la glicerina de RECOPE.

Por último, se realizó una comparación entre la cuantificación de la glicerina purificada de RECOPE y la de H&M. Dado que el valor p-value es 0.016, se concluye que hay diferencias significativas en el porcentaje de glicerina de ambas fuentes.

Capítulo 5. Diseño de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol por reacción de hidrogenólisis a partir de glicerina cruda utilizando ASPEN PLUS V11

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, referentes a la purificación y caracterización de la glicerina cruda analizada, en este capítulo se presentan las etapas y operaciones unitarias básicas necesarias para llevar a cabo el proceso de producción de 1,2-propanodiol. Con el fin de poder llevar a cabo los balances de masa y energía, se presentan los resultados obtenidos de una simulación en el software *Aspen Plus V11*, que involucró el sistema de reacción y las etapas posteriores a este. Esta simulación no se realizó desde las etapas de purificación de la glicerina cruda debido a que *Aspen Plus* no presenta en su biblioteca de compuestos los ácidos grasos y las sales contenidas en la glicerina cruda empleada.

Adicionalmente, se presenta un proceso de tratamiento para los residuos regenerados en la propuesta del proceso piloto de acuerdo con la legislación nacional vigente y un análisis de la seguridad del proceso mediante un Análisis de Modo de Efectos y Fallas (FMEA). Finalmente, considerando el sistema piloto como volumen de control, y con los datos de entalpía y entropía de las corrientes, calores del proceso y trabajo eléctrico de los equipos involucrados, se discuten los resultados de la irreversibilidad del proceso y la eficiencia de segunda Ley.

5.1 Selección de las condiciones de reacción para la síntesis de 1,2-propanodiol a partir de glicerina purificada

Esta etapa del proyecto consta de una fase de investigación bibliográfica con el objetivo de seleccionar las condiciones de operación requeridas para obtener 1,2-propanodiol a partir de la conversión de la glicerina purificada. Las condiciones seleccionadas son las que se utilizan para llevar a cabo la simulación en el software *Aspen Plus V11* a partir de las condiciones de purificación de la glicerina obtenida.

5.1.1 Metodología de selección de las condiciones de reacción para la síntesis de 1,2-propanodiol

Se realizó una búsqueda bibliográfica en distintos trabajos de investigación (tales como artículos científicos y tesis de posgrado) que trataran del estudio de la reacción catalítica de hidrogenólisis partiendo de glicerol como materia prima. Los trabajos considerados debían de cumplir 2 restricciones:

- a. Emplear reactores de tipo batch.
- b. La reacción se debe llevar a cabo en fase líquida.

Se decidió enfocar la búsqueda en reactores batch o discontinuos y no en reactores de flujo continuo dado que es el tipo de reactor recomendado por Smith (2005) al haber presencia de una mezcla de reacciones en serie y en paralelo con productos secundarios, donde el orden de reacción es mayor para el producto de interés (1,2-propanodiol). De manera similar, el poder controlar el tiempo de residencia y conocer el perfil de concentraciones de las diferentes sustancias involucradas en la reacción son dos de las ventajas principales que se obtiene al emplear un reactor tipo batch.

Además, de acuerdo con Gatti (2019), del total de los trabajos publicados en relación al tema hasta 2018, más del 90 % de las investigaciones se basa en el empleo de reactores batch en fase líquida y menos del 10 % de las publicaciones estudian la reacción de hidrogenólisis en fase vapor.

La decisión de llevar a cabo la reacción en fase líquida se debió a aspectos energéticos, dado que se emplea glicerina obtenida como subproducto de la producción de biodiesel y no glicerina de grado técnico. Esto debido a que las temperaturas requeridas para la vaporización podrían provocar la descomposición del glicerol al no trabajarse con glicerina de una alta pureza, además de elevar los costos de producción.

Se analizaron las condiciones operativas utilizadas en 35 proyectos de investigación bajo estudio de la reacción catalítica de hidrogenólisis (partiendo de glicerol como materia prima), correspondientes al estudio de 34 tipos de catalizadores que cumplieron con las 2 restricciones establecidas (uso de reactor batch y reacción en fase líquida). Dentro de estos trabajos de investigación, se encontró una variedad de catalizadores utilizados, tanto másicos como soportados, como metales nobles y metales de transición.

A las dos restricciones se suman como factores de selección la conversión del glicerol, selectividad a 1,2-propanodiol, presión y temperatura de operación, y tiempo de reacción. Con respecto a la conversión, se restringieron las referencias a las cuales el porcentaje de conversión fuera superior al 50 %. Esto debido a que el objetivo que se busca con este trabajo es la generación de un producto de alto valor a partir de glicerina generada como subproducto en la producción de biodiesel. Si se emplean conversiones bajas, sería necesario analizar otras aplicaciones a esta glicerina.

De manera similar, se restringieron las referencias en las cuales la selectividad al producto de interés (1,2-propanodiol) fuera mayor al 75 %. Entre mayor cantidad de otros productos de reacción se obtengan de la síntesis, implica una mayor complejidad e inversión en métodos de separación posteriores.

Los otros factores de descarte están asociados a aspectos económicos. Se restringió una presión de reacción de hasta 50 bar y una temperatura de 220 °C. Al utilizarse H_2 , el empleo de altas presiones equivale a un importante costo operativo, afectando la rentabilidad del diseño del proceso. En el caso del tiempo de reacción, se restringieron las

referencias a las que, el tiempo de reacción empleado fuera inferior a las 12 horas debido a los costos operativos que esto conlleva.

5.1.2 Resultados de la selección de las condiciones de reacción

En el Cuadro 5.1 se listan las 35 referencias correspondientes al estudio de 34 tipos de catalizadores que cumplieron con las 2 restricciones establecidas (uso de reactor batch y reacción en fase líquida).

De la información del Cuadro 5.1, 14 trabajos presentaron catalizadores con al menos un 50 % de conversión. También, se encontraron 10 trabajos de investigación que presentaban selectividades de al menos un 75 %. Sin embargo, solamente 6 trabajos presentaban catalizadores que cumplieran con ambas premisas.

Únicamente en 3 trabajos se reportó el empleo de temperaturas de reacción mayores a los 220 °C. Con respecto a la presión, únicamente en 9 trabajos se empleó más de 50 bar. De los 6 trabajos que cumplieran con las premisas de conversión y selectividad, sólo 4 cumplieran también con las de temperatura y presión.

Con respecto al tiempo de reacción, en 25 de ellos se presentaban datos al utilizar un tiempo de reacción menor a 12 horas. El promedio fue de 17.6 horas. De los 4 trabajos que cumplieran con los criterios anteriores, 3 cumplieran también con el criterio de tiempo de reacción.

Considerando los factores anteriores mencionados, al seleccionar las condiciones de reacción para este proyecto, se encontraron tres posibilidades: emplear el catalizador soportado de cobre Cu/MgO, el catalizador bimetalico de rutenio Ru-Cu/TiO₂ o el catalizador másico de cobalto Cu-ZnO. No obstante, al analizar los datos de rendimiento a 1,2- propanodiol (89.4 %, 50.2 % y 56.0 %, respectivamente), se seleccionaron como referencia las condiciones de operación donde se empleó el catalizador soportado de Cu/MgO (Pudi, Biswas & Kumar, 2015).

Cuadro 5.1 Catalizadores empleados en la reacción catalítica de hidrogenólisis partiendo de glicerol como materia prima

Catalizador	T (°C)	P (bar)	t (h)	X _{GLU} (%)	S _{1,2-PDO} (%)	Referencia
Cu-Cr ₂ O ₄	200	30	24	30.3	67.3	Wolosiak et al. (2011)
Cu-ZnO	200	42	12	22.5	83.6	Wang y Liu (2007)
Cu-MgO	200	35	10	57	29.1	Niu et al. (2014)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	200	50	10	20.4	80.1	Huang et al. (2008)
Cu-Al	220	70	24	74.2	78.8	Valencia et al. (2015)
Ni-MgO-Al ₂ O ₃	200	14	24	8.7	24.4	Meher et al. (2009)
Co	220	60	8	33.5	47.6	Cao et al. (2011)
Co-ZnO	180	40	8	70	80	Centomo et al. (2013)
Ru/SiO ₂	240	80	5	21.7	60.5	Vasiliadou et al. (2009)
Ru/C	120	80	10	20.8	12.7	Furikado et al. (2007)
Ru/C	160	80	8	29.7	50.9	Ma et al. (2008)
Ru/γ-Al ₂ O ₃	200	14	24	23.1	59.7	Dasari et al. (2005)
Ru/ZrO ₂	160	80	8	19.5	36.3	Ma et al. (2008)
Ru/WO ₃ -ZrO ₂	180	80	18	12	68.5	Zhou et al. (2017)
Ru/TiO ₂	170	30	12	66.3	47.7	Feng et al. (2008)
Ru-Cu/TiO ₂	200	25	12	53.9	93.2	Salazar et al. (2014)
Ru-Co/ZrO ₂	180	50	10	56.2	70.3	Feng et al. (2016)
Ru-Co/TiO ₂	180	50	12	72.8	41.7	Wang et al. (2013)
Pt/C	220	30	20	1.8	43.6	Yuan et al. (2009)
Pt/MgO	220	30	20	50	81.2	Yuan et al. (2009)
Pt/Al ₂ O ₃	220	30	20	39	81.2	Yuan et al. (2009)
Al/Pt/Al ₂ O ₃	220	80	120	90	64	Du et al. (2017)
Pt/CeO ₂	180	6	15	33	35	Checa et al. (2015)
Pt/ZnO	180	6	15	28	32	Checa et al. (2015)
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	220	45	24	90	11.2	Gandarias et al. (2010)
Pt/CaCO ₃	200	40	18	45	22.5	ten Dam et al. (2011)
Pd/C	200	14	24	11.2	57.1	Dasari et al. (2005)
Cu/Cr ₂ O ₃	200	50	10	15.1	73.8	Huang et al. (2008)
Cu/MgO	210	45	12	96.6	92.6	Pudi et al. (2015)
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	200	25	8	30	98	Marinoiu et al. (2009)
Ni/γ-Al ₂ O ₃	200	50	10	32.3	55.1	Huang et al. (2008)
Ni/CeO ₂ -MgO	230	69	24	68.8	47.5	Menchavez et al. (2017)
Ni-P/γ-Al ₂ O ₃	230	30	15	95.7	84.7	Li et al. (2015)
Co/SiO ₂	200	50	10	8.3	61.7	Huang et al. (2008)
Co/ZnAl	200	20	12	70.6	57.8	Guo et al. (2011)

Pudi, Biswas & Kumar (2015) llevaron a cabo la hidrogenólisis del glicerol en un reactor Amar de acero inoxidable, equipado con un controlador eléctrico de temperatura y con agitación mecánica. Previo a cada corrida, el catalizador alimentado (recién preparado) fue reducido a 350 °C bajo un flujo de H₂ puro (50 mL/min) durante 3 horas.

5.2 Proceso de producción de 1,2-propanodiol

Tal como se mencionó en los capítulos anteriores de este proyecto, durante el 2019, en Costa Rica se generó entre (440-592) mil kg de glicerina por año. Con el fin de aprovechar estos 440 000 kg de glicerina, para el diseño de esta planta se consideró procesar aproximadamente 1 600 kg de glicerina cruda diarios (aproximadamente 38 400 kg mensuales), estando en funcionamiento durante 6 días a la semana (considerando un aproximado de 11.5 meses productivos al año).

No se consideró como base de cálculo los 592 000 kg de glicerina anuales debido a que, durante el 2019, en Costa Rica se aprovechó entre el 69 % y el 77 % de la glicerina cruda (generada como subproducto de la generación de biodiesel) para elaborar distintos productos industriales (jabones, grasas y lubricantes) que luego se comercializaron (caso Energías Biodegradables), mientras que se almacenó el restante. A la vez, empleando una mezcla del 2 % de biodiesel en el diésel consumido en Costa Rica durante el 2019, se hubieran generado entre 2 y 2.2 millones de kg de glicerina cruda (Cuadro 3.5). Bajo este escenario, la planta piloto propuesta tendría la capacidad de procesar poco más del 20 % de la glicerina cruda total generada en el país.

El proceso de producción consta de 3 etapas principales: la primera de ellas corresponde a un sistema de purificación en la que la glicerina cruda es llevada al grado de pureza requerido (superior al 95 %) para la segunda etapa, que es el sistema de reacción (hidrogenólisis). Como tercera etapa, los distintos productos generados ingresan a un

sistema de separación con el fin de obtener el producto de interés con una pureza superior al 99.56 %.

Los distintos equipos requeridos en el proceso se muestran en el Cuadro 5.2, donde se resume la función de cada uno de ellos en el proceso. En el *Apéndice D. Diagrama de flujo de proceso de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol* se encuentra el diagrama de flujo del proceso (DFP) del sistema piloto de producción de 1,2-propanodiol.

Cuadro 5.2 Inventario de los equipos empleados en la planta productora de 1,2-propanodiol

Equipo	Nomenclatura	Función
Tanque mezclador con serpentín	J-100	Calentamiento y mezclado de la glicerina cruda con el H_3PO_4 para la separación de los ácidos grasos
Decantador	S-100	Separación de los ácidos grasos
Filtro	S-101	Separación de las sales disueltas
Evaporador	E-100	Eliminación de etanol
Reactor	R-100	Producción de 1,2-propanodiol
Separador Flash	S-102	Separación del hidrógeno no consumido
Columna de destilación	T-100	Separación del 1,2- propanodiol

5.1.1 Sistema de purificación

Dado que la materia prima para este proceso es glicerina cruda, esta debe hacerse pasar previamente a través de una serie de etapas de purificación antes de emplearse en el proceso de hidrogenólisis para la producción de 1,2-propanodiol. En este caso, el sistema está compuesto por un tanque mezclador con serpentín, un decantador donde se separan los ácidos grasos, un filtro donde se separan las sales disueltas y un evaporador con el fin de alcanzar la concentración de la glicerina deseada al eliminar la mayor cantidad del etanol disuelto.

5.1.1.1 Metodología para el desarrollo y selección de las etapas de purificación de la glicerina cruda

Tomando como referencia los resultados obtenidos en el Capítulo 4 de este proyecto, donde se caracterizó la glicerina cruda y se logró determinar los porcentajes de cada uno de sus componentes, se procedió a realizar los balances de masa en cada uno de los equipos en estas etapas de purificación. Una vez que se contó con estos valores, se procedió a diseñar o buscar en el mercado los equipos requeridos para cada una de las etapas del proceso de purificación, con el fin de procesar los 1 600 kg de glicerina crudos diarios.

5.1.1.2 Separación de ácidos grasos

El porcentaje de ácidos grasos presentes en la glicerina cruda que ingresa es de un 53.9 % (fracción másica). Con el fin de lograr su separación, los 1 600 kg de glicerina cruda ingresan a un tanque de agitación con serpentín, donde se aumenta su temperatura hasta los 60 °C, ajustando su pH a 3.0, agregando 530 kg de disolución ácida (H_3PO_4 con una concentración de 3 mol/L).

Con el fin de calentar la mezcla a los 60 °C requeridos, se utiliza en el serpentín vapor saturado a 158.9 °C (a una presión de 6 bar) proveniente de una caldera. Las condiciones de operación del tanque se presentan en el Cuadro 5.3 (ver *Apéndice C.7 Cálculo de flujo de vapor requerido en el serpentín*).

Considerando que la glicerina cruda presenta una densidad de 1.036 g/mL (a 23°C), según se presentó en la Figura 4.12, se requiere de un tanque con una capacidad de 2.5 m³. Esto es considerando un factor de seguridad del 80 % (Mott, 2006). Se obtuvieron las dimensiones de este por medio de las relaciones para tanques estándar propuestas por Rushton et al. (1984) (ver *Apéndice C.8 Cálculo de las dimensiones del tanque de calentamiento de la glicerina*).

Cuadro 5.3 Condiciones de operación del tanque de calentamiento de la glicerina

Parámetro	Valor
Temperatura de entrada de glicerina, t_1	25
Temperatura de salida de glicerina, t_2	60
Temperatura de entrada de vapor, T_1	158.9
Área de intercambio, A (m ²)	1.71
Coefficiente global de transf. de calor, U (kW/m ² -°C)	0.3407
Tiempo, ϑ (s)	3600
Flujo de vapor de calentamiento, w (kg/s)	0.1398
Masa de glicerina, M (kg)	1 600

Las dimensiones calculadas del tanque de calentamiento de la glicerina cruda se resumen en el Cuadro 5.4, donde se utilizan 4 deflectores.

Cuadro 5.4 Dimensiones del tanque de calentamiento de la glicerina cruda

Sección	Dimensión
Diámetro del tanque, D (m)	1.47
Altura de llenado, h (m)	1.47
Longitud del agitador, L_a (m)	0.12
Diámetro del agitador, D_a (m)	0.49
Ancho del agitador, W (m)	0.10
Altura del agitador, E (m)	0.49
Ancho del deflector, J (m)	0.12

En el Cuadro 5.5 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del tanque de calentamiento.

Cuadro 5.5 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del tanque de calentamiento

Parámetro	Entrada de glicerina cruda	Entrada de solución ácida	Flujo de vapor de calentamiento	Mezcla de salida del tanque
Masa, m (kg)	1 600	530	456.48	2 130
Flujo, w (kg/s)	0.444	0.147	0.139	17.750
Temperatura, T (°C)	20	20	158.9	60
Presión, P (bar)	1	1	6	1
Entalpía, H (kJ/kg)	-4 456.95	-14 851.6	-15 380.1	- 6 918.2

Los 2 130 kg de la corriente a la salida del tanque son trasladados, mediante una bomba de desplazamiento positivo, a un decantador donde se logra la separación de los ácidos grasos de la corriente de glicerina y sales. Para esto se seleccionó un decantador con una capacidad de 3 000 L, abierto a la atmósfera, con un diámetro superior de 175 cm y un diámetro inferior de 15 cm, el cual se presenta en la Figura 5.1.

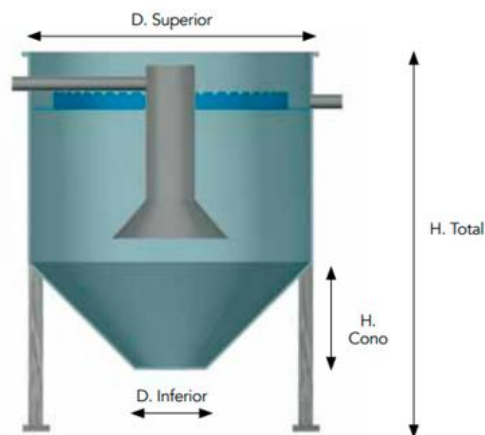


Figura 5.1 Decantador REMOSA de DS 3000. (Tomado de <https://gduran.com/tarifas/fontaneria/depuradoras-catalogo-fontaneria-REMOSA.pdf>)

En el Cuadro 5.6 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del decantador.

Cuadro 5.6 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del decantador

Parámetro	Entrada de glicerina	Salida de ácidos grasos	Salida de glicerina
Masa, m (kg)	2 130	850	1 280
Temperatura, T (°C)	60	60	60
Presión, P (bar)	1	1	1

5.1.1.3 Separación de sales disueltas

Los 1 280 kg diarios de mezcla restantes son trasladados a un filtro de tambor rotatorio al vacío, equipo que permite trabajar con sustancias viscosas como la glicerina. Este filtro tiene una cuba en la que llega el fluido y un agitador pendular que impide la sedimentación de los sólidos que están suspendidos. El tambor que gira en la cuba es el elemento filtrante. La superficie exterior está dividida en celdas recubiertas por tela filtrante, en donde se aplica el vacío y se da la adsorción del líquido a través, y la deposición de sales en la tela. Por lo tanto, el filtro tiene dos salidas: una con las sales y otra con el filtrado.

Al filtro ingresa la corriente que salió del decantador y se realizan lavados con 0.1 m³ de etanol con una fracción másica del 95% (aproximadamente 80 kg) con el fin de favorecer la precipitación de las sales. También se da el ingreso de 400 kg de la disolución básica de NaOH 4 mol/L con el fin de alcanzar un pH neutro.

Como parte de las corrientes de salida, se tiene la salida de las sales (172 kg, correspondiente al 10.8 %, fracción másica, de la glicerina cruda inicial y 53 kg de cenizas, correspondientes al 3.3%, fracción másica, más el fosfato trisódico producido en la reacción del H₃PO₄ y el NaOH), y la corriente donde se encuentra la glicerina disuelta. Para esto, se utilizará un Filtro de Vacío *TEFSA 36,6/60*, con un área filtrante de 75 m² (Figura 5.2).

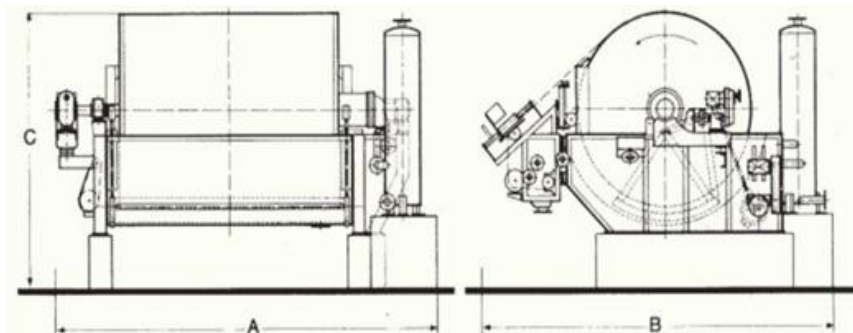


Figura 5.2 Filtro rotatorio de Vacío TEFSA 36,6/60. (Tomado de [https://gruptefsa.com/filtrosdevacio/08 -Filtros %20vaci %CC %81o.pdf](https://gruptefsa.com/filtrosdevacio/08-Filtros%20vaci%CC%81o.pdf))

En el Cuadro 5.7 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del filtro.

Cuadro 5.7 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del filtro

Parámetro	Entrada de glicerina	Entrada de etanol	Entrada de NaOH	Salida de sales y cenizas	Salida de glicerina
Masa, m (kg)	1 280	80	400	445	1 315
Flujo, w (kg/s)	21.33	1.33	0.67	1.48	21.92
Temperatura, T (°C)	50	20	20	40	40
Presión, P (bar)	1	1	1	1	1
Entalpía, H (kJ/kg)	-9 162.7	-6 563.3	-14 933	-8 331.9	-12 629.6

5.1.1.4 Separación de etanol

Los 1 315 kg diarios de la solución con la glicerina que sale del filtro está compuesta por 395 kg de glicerol, 76 kg de etanol y el restante de agua. Con el fin de eliminar la mayor cantidad del alcohol posible, la solución se ingresa a un evaporador ENVIDEST DPM-1, distribuido por *condorchem envitech*, como se muestra en la Figura 5.3.



Figura 5.3 Evaporador ENVIDEST DPM-1 8000 (Tomado de <https://condorchem.com/es/evaporadores/envidest-dpm-1/>)

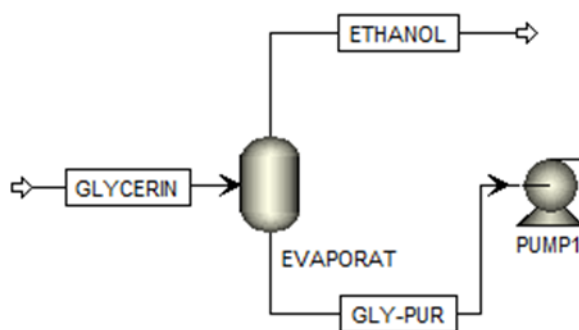


Figura 5.4 Representación de las corrientes de entrada y de salida del evaporador

Los datos obtenidos se presentan en el Cuadro 5.8, donde la representación de las corrientes de entrada y de salida del evaporador se encuentra en la Figura 5.4. En el evaporador se da un aumento de la temperatura hasta los 100 °C, lo que permite separar más del 92.8 % del etanol presente. Una vez finalizada la etapa de purificación de la glicerina, se logran obtener 395 kg de glicerol, correspondientes al 37.69% de la fracción

másica de una disolución compuesta por 647.27 kg de agua (61.79 %) y de 5.46 kg de etanol (0.52 %).

Cuadro 5.8 Composiciones de las corrientes de entrada y salida del evaporador

Corriente	Glicerol (kg)	Etanol (kg)	Agua (kg)	Entalpía, H (KJ/Kg)
GLYCERIN (glicerina)	395.00	76.00	844.00	-12 668.1
ETHANOL (etanol)	0.20	70.54	196.73	-11 084.1
GLY-PUR (glicerina purificada)	394.80	5.46	647.27	-12 242.8

5.1.2 Sistema de reacción

Tal como se mencionó anteriormente, se recomienda el uso de reactores Batch (Smith, 2005) en los casos en que se involucran reacciones tanto en serie como en paralelo (donde el orden de reacción es mayor para el producto de interés que para los productos secundarios) dado que este tipo de reacciones se deben de llevar a cabo en un medio que permita un efectivo control de condiciones de operación como temperatura y tiempo de reacción.

5.1.2.1 Metodología para el desarrollo y selección del sistema de reacción

Se escogió un reactor tipo Batch dado que una de las principales ventajas del uso de este tipo de reactor es el control de tiempo de residencia (Fogler, 2008), lo cual permite tener una mayor vigilancia de las concentraciones de los distintos reactivos y productos dentro del sistema (Román-González, 2015). La corriente que sale del evaporador presenta una composición de 395 kg de glicerol, con una fracción másica del 37.69 % de una disolución compuesta además de agua y de etanol. Con el fin de igualar las condiciones operativas planteadas por Pudi et. al., (2015), donde la solución de entrada al reactor

presenta una concentración de glicerol de 20% (fracción másica), se hace ingresar previo al reactor una corriente de agua (920 kg), alcanzando así la concentración deseada.

5.1.2.2 Simulación del reactor en Aspen Plus

Se procedió a realizar una simulación en el software *Aspen Plus* para las etapas posteriores a la purificación de la glicerina cruda. Una imagen de este reactor se muestra en la Figura 5.5. Al reactor ingresan dos corrientes: una con la solución de glicerol (IN-REACT) y otra con el hidrógeno requerido (HYDROGEN).

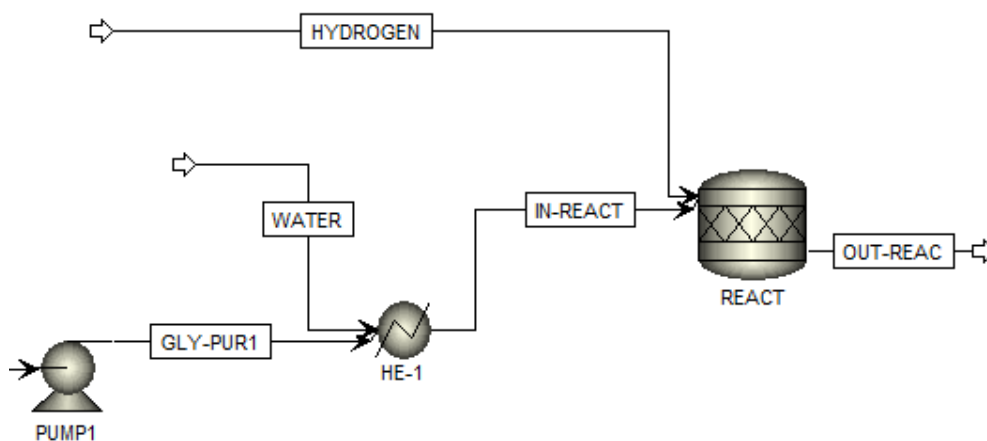


Figura 5.5 Simulación del reactor batch para la producción de 1,2-propanodiol en el software Aspen Plus

En el Cuadro 5.9 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del reactor.

Cuadro 5.9 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del reactor.

Parámetro	IN-REACT	HYDROGEN	OUT-REACT
Masa, m (kg)	1 967.5	16.5	1 984.0
Flujo, w (kg/s)	32.79	0.28	16.53
Temperatura, T (°C)	30	20	210
Presión, P (bar)	1	45	45
Entalpía, H (kJ/kg)	-14 160.6	-52.1	-13 414.0

La corriente IN-REACT consta de una solución de glicerina (20% m/m) de 1 967.5 kg, es decir, de 395 kg de glicerina purificada (Pudi, Biswas, & Kumar, 2015). Es necesario un contenido mínimo de agua en la mezcla de reacción inicial, puesto que su presencia inhibe reacciones laterales de deshidratación de glicerol a productos no deseados en la producción de 1,2-propanodiol, así como también las reacciones de condensación entre el glicerol y productos secundarios (Gatti, 2019). Esta corriente ingresa a 30 °C y 1 bar. Con respecto a la corriente HYDROGEN, ésta consta 100 % de H₂, correspondiente a 16.5 kg, 45 bar y 20 °C.

En el reactor se emplearon las condiciones de operación de 210 °C, 45 bar y un tiempo de reacción de 12 horas (Pudi, Biswas, & Kumar, 2015). Como se contaba con la estequiometría de las reacciones, así como, con los porcentajes de conversión, pero no se contaba con las cinéticas de las reacciones, se seleccionó un reactor estequiométrico (RStoic) en *Aspen Plus*, el cual permite calcular balances de masa y energía, pero no lleva a cabo cálculos cinéticos rigurosos. Las reacciones utilizadas, así como los porcentajes de conversión se muestran a continuación, de acuerdo con los datos obtenidos por Pudi et. al., (2015).

<u>Reacción</u>	<u>Conversión</u>	
<i>Glicerol</i> → <i>Acetol</i> + <i>Agua</i>	0.966 Glicerol	(5.1)
<i>Acetol</i> + H ₂ → 1,2-PDO	0.993 Acetol	(5.2)
1,2-PDO + H ₂ → 1,2-Propanol + <i>Agua</i>	0.01 1,2-PDO	(5.3)
<i>Glicerol</i> + H ₂ → <i>Etilenglicol</i> + <i>MeOH</i>	0.996 Glicerol	(5.4)
<i>Etilenglicol</i> + H ₂ → <i>EtOH</i> + <i>Agua</i>	0.056 Etilenglicol	(5.5)

Los flujos másicos a la salida del reactor se presentan en el Cuadro 5.10, donde se obtuvieron casi 310 kg de 1,2-PDO a partir de los 1 600 kg de glicerina cruda inicial. Adicional a esto, cabe resaltar que se consumieron 8.7 kg hidrógeno, es decir el 52.67 % (fracción másica) del hidrógeno alimentado.

Cuadro 5.10 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del reactor

	IN-REACT	HYDROGEN	OUT-REACT
Glicerol (kg)	394.80	-	0.05
Acetol (kg)	-	-	2.15
1,2-PDO (kg)	-	-	309.79
Etilenglicol (kg)	-	-	8.51
Propanol (kg)	-	-	2.47
Metanol (kg)	-	-	4.65
Etanol (kg)	5.46	-	5.83
Agua (kg)	1 567.27	-	1 642.76
H ₂ (kg)	-	16.5	7.81

5.1.2.3 Diseño del reactor

A partir de la simulación en *Aspen Plus*, se obtiene que el flujo de ingreso al reactor es de 1.97 m³, para un ingreso de 1 970 kg de la solución de glicerol (fracción másica del 20 %). Se utiliza un reactor de 2.5 m³, el cual presenta un factor de seguridad de 80 % (Fogler, 2008), obteniendo con esto un volumen utilizado de aproximadamente 2.0 m³.

A partir del volumen del reactor se obtienen las dimensiones de éste por medio de las relaciones para tanques estándar propuestas por Rushton et al. (1984). Los resultados se muestran en el Cuadro 5.11.

Como parte del diseño del reactor, se debía seleccionar un material de fabricación que presente las condiciones necesarias para el óptimo desempeño de éste. En este caso, el material elegido para la fabricación del reactor fue acero inoxidable 304. Entre las razones por las que se eligió este material, se encuentran: (a) es capaz de soportar repetidos ciclos de limpieza y esterilización, (b) es un material no reactivo y (c) su alta resistencia a la corrosión.

Cuadro 5.11 Dimensiones del reactor empleado en la producción de 1,2-propanodiol

Sección	Dimensión
Diámetro del reactor, D (m)	1.47
Altura de llenado, h (m)	1.47
Longitud del agitador, La (m)	0.12
Diámetro del agitador, Da (m)	0.49
Ancho del agitador, W (m)	0.10
Altura del agitador, E (m)	0.49
Ancho de reflectores, J (m)	0.12

5.1.3 Sistema de separación

Posterior al sistema de reacción, se inicia el proceso de separación del 1,2-propanodiol. En este caso, los equipos principales son un separador flash donde se recupera el hidrógeno que no reaccionó en el proceso de hidrogenólisis y una columna de destilación, donde se recupera el 1,2-propanodiol con una pureza del 99.56 %.

5.1.3.1 Metodología para el desarrollo y selección del sistema de separación

A partir de las diferentes temperaturas de ebullición de las especies químicas a la salida del reactor, se decidió emplear un separador flash para retirar los gases (hidrógeno) del resto de los productos líquidos. Posteriormente, se seleccionó un equipo de destilación como método para separar el 1,2-propanodiol de los demás productos. Para el diseño de la columna de destilación se empleó el método corto DSTWU de *Aspen Plus*, basado en los métodos de Underwood-Fenske y Gilliland. En la Figura 5.6 se presentan los distintos equipos que formaron parte de la simulación desde el reactor hasta la columna de destilación.

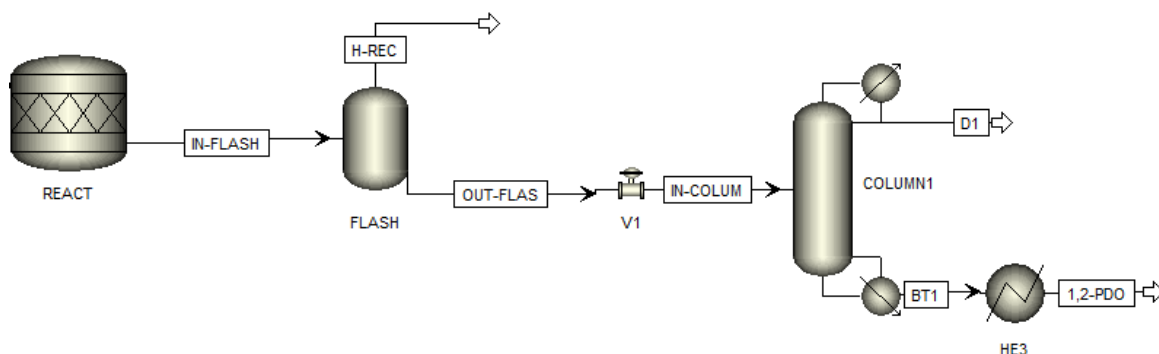


Figura 5.6 Equipos de la simulación del sistema de separación del 1,2-propanodiol en el software *Aspen Plus*

5.1.3.2 Recuperación del hidrógeno no consumido

Tanto por aspectos económicos como por aspectos de seguridad, el primer compuesto en recuperar fue el hidrógeno no consumido en la hidrogenólisis. Para esto se empleó un separador flash a una temperatura de 30 °C. Se definió esta temperatura con el fin de recuperar el hidrógeno con la mayor pureza posible.

Se seleccionó un separador flash Eclipse® Model 706, de la marca MAGNETROL, el cual se presenta en la Figura 5.7. En el Cuadro 5.12 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash.



Figura 5.7 Separador flash Eclipse® Model 706, de la marca MAGNETROL (Tomado de magnetrol.com/en/industries-applications/power-generation/flash-tanks)

Cuadro 5.12 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash.

Parámetro	IN-FLASH	H-REC	OUT-FLASH
Masa, m (kg)	1 984	8.3	1 975.3
Flujo, w (kg/s)	33.07	0.14	32.92
Temperatura, T (°C)	30	30	30
Presión, P (bar)	1	20	20
Entalpía, H (kJ/kg)	-14 281.5	-328.51	-14 342.2

Las composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash se presentan en el Cuadro 5.13, donde se observa que se logró recuperar más del 99.95 % del hidrógeno presente, con una pureza del 94.06 % (fracción másica).

Cuadro 5.13 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida del separador flash

	IN-FLASH	H-REC	OUT-FLASH
Glicerol (kg)	0.05	-	0.05
Acetol (kg)	2.15	-	2.15
1,2-PDO (kg)	309.79	0.02	309.77
Etilenglicol (kg)	8.51	-	8.51
Propanol (kg)	2.47	0.2	2.27
Metanol (kg)	4.65	0.02	4.63
Etanol (kg)	5.83	0.13	5.7
Agua (kg)	1642.76	0.12	1642.64
H ₂ (kg)	7.82	7.81	0.01

5.1.3.3 Recuperación del 1,2-propanodiol

Finalmente, la mezcla proveniente del separador flash ingresa a la columna de destilación a una temperatura de 30 °C y se lleva a cabo la separación de componentes, el componente ligero es el acetol y el componente pesado es el 1,2-propanodiol. Esto se debe a que el punto de ebullición del acetol es de 145 °C, mientras que el del 1,2-propanodiol es de 187 °C.

En el Cuadro 5.14 se resumen las condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida de la columna de destilación. Como ya se mencionó, se utilizó el modelo DSTWU en *Aspen Plus* con el fin de realizar el diseño de la columna de destilación. Se especificó las recuperaciones de los componentes claves y el software calculó el mínimo número de etapas y la relación mínima de reflujo. También, se estableció la relación de reflujo a 1.2 veces la relación de reflujo mínimo, según lo recomienda Smith (2015), y con esto se calculó el número de platos y el plato de alimentación.

Cuadro 5.14 Condiciones de las corrientes a la entrada y a la salida de la columna de destilación.

Parámetro	IN-COLUMN	D1	BT1
Masa, m (kg)	1 975.3	1 668.8	306.9
Flujo, w (kg/s)	10.97	1.85	0.34
Temperatura, T (°C)	30.4	101.3	184.7
Presión, P (bar)	1	1	1
Entalpía, H (kJ/kg)	-14 342.2	-15 285.6	-6 042.2

Sin embargo, debido a que un mayor reflujo implica un menor costo capital (menos platos) pero un mayor costo de operación (servicios), con los datos del perfil de relación de reflujo de *Aspen Plus* (Figura 5.8) se procedió a graficar el número de etapas teóricas vs el producto de la relación de reflujo por el número de etapas teóricas. Esto permitió determinar que con 15 etapas teóricas se obtiene la razón óptima.

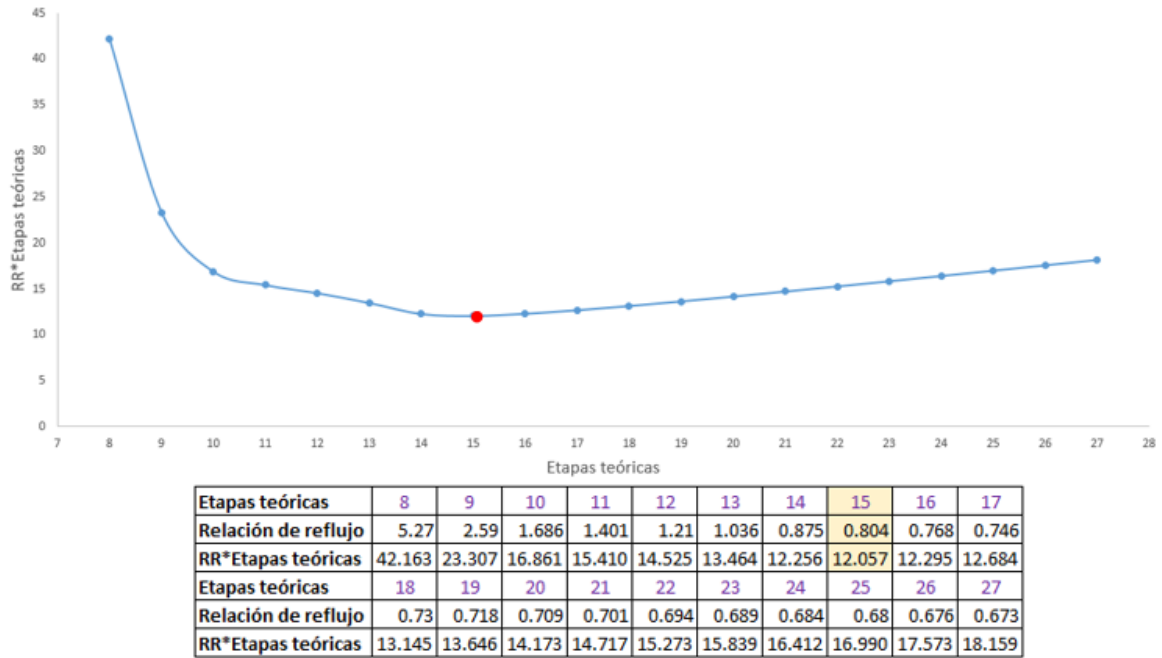


Figura 5.8 Cálculo de la relación de reflujo óptima en la columna de destilación

Con este nuevo valor, se procedió a modificar la relación de reflujo y se volvió a correr la simulación hasta obtener los resultados finales presentes en el Cuadro 5.15.

Cuadro 5.15 Resultados finales obtenidos en el diseño de la torre de destilación

Parámetro	Valor
Relación de reflujo mínima	0.615
Relación de reflujo actual	0.804
Mínimo número de etapas	7.098
Número actual de etapas	14.996
Etapas de alimentación	9.331
Número actual de etapas sobre la de alimentación	8.331
Calor de hervidor requerido	7.705×10^6 kJ/h
Enfriamiento de condensador requerido	6.732×10^6 kJ/h
Temperatura de destilación	101.272 °C
Temperatura de fondos	184.708 °C
Fración de alimentación de destilado	0.958

Con respecto a la composición en las corrientes de fondos (BT1) y de destilado (D1), éstas se presentan en el Cuadro 5.16, donde destaca que se logran recuperar en los fondos 305 kg de 1,2-propanodiol con una pureza del 99.56 %.

Cuadro 5.16 Composiciones de las corrientes a la entrada y a la salida de la columna de destilación

	IN-COLUMN	D1	BT1
Glicerol (kg)	0.05	0.04	0.01
Acetol (kg)	2.15	2.04	0.11
1,2-PDO (kg)	309.77	4.17	305.60
Etilenglicol (kg)	8.51	8.51	-
Propanol (kg)	2.27	1.05	1.22
Metanol (kg)	4.63	4.63	-
Etanol (kg)	5.70	5.70	-
Agua (kg)	1 642.64	1 642.64	-
H ₂ (kg)	-	-	-

5.1.4 Otros equipos

Adicionalmente a los equipos anteriormente mencionados, en el proceso hay involucrados una serie de equipos necesarios para procesar las distintas corrientes involucradas en el proceso. Entre éstas se pueden mencionar bombas y enfriadores.

5.1.4.1 Bombas

La selección de las bombas se realiza según las necesidades de trasiego del líquido (corrientes de agua, corrientes viscosas). Para las corrientes viscosas (glicerina) se utilizaron 4 bombas de desplazamiento positivo, modelo QX81-315 de la marca *Bucher Hydraulics*. Las bombas de desplazamiento positivo permiten un excelente manejo de los fluidos viscosos y un buen comportamiento con las diferentes presiones, por lo que según esta

clasificación se seleccionó una bomba de engranaje interno. Esta se destaca por requerir un bajo NSPH, tener descarga continua y costo por mantenimiento bajo.

Para el caso de las corrientes de agua, se utilizaron 3 bombas centrífugas marca *Estampinox EFI*. En este tipo de bombas, se logra convertir la energía mecánica del fluido en energía hidráulica. El fluido entra por el impulsor y, por efecto de la fuerza centrífuga, es impulsado hacia el exterior. Al contar con un diseño más simple y compacto en comparación con las bombas de desplazamiento positivo, son preferibles al utilizarse para el bombeo de líquidos de baja y media viscosidad, como el agua. Para el cálculo de la potencia eléctrica total de las bombas se usan las condiciones que se muestran en el Cuadro 5.17.

Cuadro 5.17 Cálculo de la potencia eléctrica total de las bombas del proceso de producción de 1,2-propanodiol

Tipo de bomba	Cantidad	Potencia eléctrica (kW)	Potencia eléctrica Total (kW)
Engranaje interno	4	126	504
Centrífuga	3	5.5	16.5

5.1.4.2 Enfriadores

Dentro del proceso se requieren 3 enfriadores, los cuales se detallan en el Cuadro 5.18.

Cuadro 5.18 Enfriadores requeridos en el proceso de producción de 1,2-propanodiol

Calentador	Función	Potencia eléctrica (kW)
HE-1	Enfriamiento de la glicerina a la salida del separador Flash	59.8
HE-2	Enfriamiento de la corriente a la salida del reactor	492.5
HE-3	Enfriamiento del 1,2-propanodiol a la salida de la torre	37.1

Al momento de seleccionar los enfriadores, se requieren tomar en cuenta factores como la temperatura de salida requerida y el suministro de energía disponible. En este caso se seleccionaron refrigeradores *Industrial Process Chiller SUNDI*. Estos utilizan una bomba accionada por blindaje de alta y baja temperatura libre de fugas, trabajan con caudales de hasta 250 L/min, dentro de un rango de potencia de 40 kW a 230 kW y con una temperatura mínima de -20 °C.

5.3 Tratamiento de desechos

La saponificación es una reacción química entre un ácido graso y una base, en la que se obtiene como principal producto la sal del ácido y como subproducto, glicerina (Regla et al. 2014). En el caso de que la saponificación se efectúe con sosa (soda caustica), 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 (Pineda et al. 2011). La reacción de saponificación se presenta en la Figura 5.9.

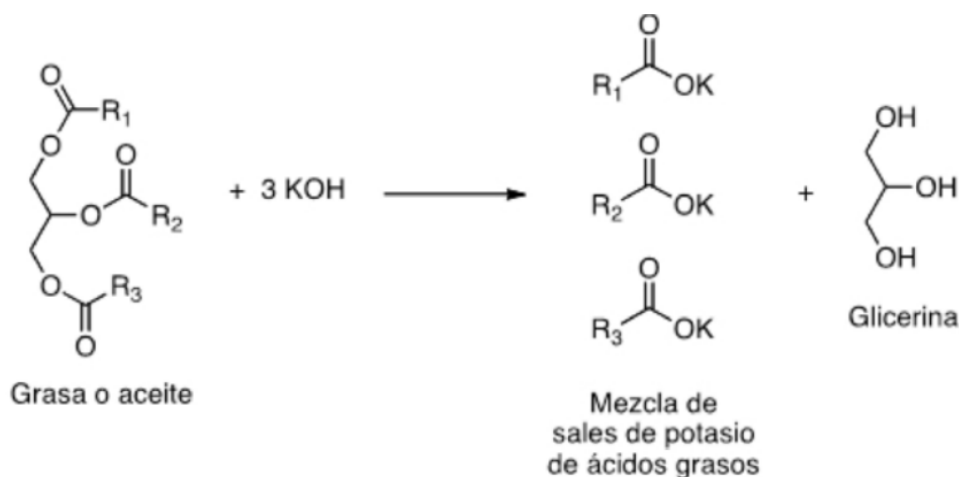


Figura 5.9 Formación de jabón en la reacción de saponificación (Regla et al. 2014)

Como parte del diseño del sistema piloto, a continuación, se propone un sistema de procesamiento de los residuos generados en las distintas etapas del proceso.

5.3.1 Metodología de selección del sistema de tratamiento de desechos

Al analizar el diseño piloto planteado, se identificaron cinco diferentes corrientes de salida adicionales a la corriente del producto de interés, el 1,2-propanodiol. Con el fin de definir un proceso de tratamiento para los residuos regenerados y, de acuerdo con la legislación nacional vigente, se analizó la composición y las condiciones de temperatura y de presión de cada una de estas corrientes, logrando así plantear un sistema de tratamiento o aprovechamiento de éstas.

5.3.2 Propuesta del sistema de tratamiento de desechos

Se presenta una primera corriente de salida en el proceso, la cual consta de los ácidos grasos separados en el decantador. Tal como se indica en el Cuadro 5.6, esta corriente consta de 850 kg de ácidos grasos, a una temperatura de 60 °C y una presión de 1 bar.

De esta manera, se puede aprovechar esta corriente del proceso en la generación de jabón, el cuál puede ser de autoconsumo o procesado para su venta. Además, la reacción en la producción de jabón genera más glicerol, el cual se puede integrar al sistema como una mejora al proceso.

La siguiente corriente de salida del proceso se da en el filtro, donde se separan las sales inorgánicas presentes en la glicerina cruda. Esta corriente de 445 kg a 40 °C y 1 bar (de acuerdo con los datos del Cuadro 5.7), consta de una fase sólida consistente de sales formadas por la reacción entre el catalizador alcalino y el ácido agregado (Hernández-Mora & Acevedo, 2013). Esta sal extraída puede ser reutilizada como base en el proceso integrado de producción de jabón.

Adicionalmente, se da la salida de dos corrientes compuestas por una mezcla de alcohol y agua. La primera de ellas es a la salida del evaporador, donde se recupera la mayoría del etanol presente en la mezcla de glicerina, recuperándose 76 kg de EtOH y 844 kg de agua, mientras que en el destilado de la columna se recuperan 26 kg de una mezcla de alcoholes (principalmente MeOH y EtOH) y 1 642 kg de agua. Ambas corrientes se encuentran a una temperatura cercana a los 100 °C y 1 bar. Éstas dos corrientes se pueden purificar hasta obtener EtOH 95% y reutilizarse en el proceso de purificación de la glicerina cruda, específicamente para los lavados requeridos en la etapa de separación de sales.

La última corriente de salida en el proceso consta de 8.30 kg de hidrógeno (pureza del 94.5 %) a la salida del separador flash. Debido a que en el reactor se requiere un ingreso de 16.5 kg de hidrógeno, se puede utilizar esta corriente como un reciclo, colaborando con disminuir así los costos operativos en el proceso.

5.4 Evaluación exergética de la planta

Una correcta evaluación exergética en el diseño de la planta propuesta, representa una oportunidad para detectar puntos débiles en la estructura energética y mejorar la eficiencia energética. A continuación, se muestra los resultados de la evaluación exergética de la planta, en la búsqueda de optimizar los parámetros de funcionamiento y la identificación de potenciales económicos de ahorro.

5.4.1 Metodología de la evaluación exergética de la planta

Se tomó como volumen de control el proceso para la producción del 1,2-propanodiol, iniciando desde las etapas de purificación de la glicerina cruda y finalizando con la etapa de separación del producto de interés en la columna de destilación. Para realizar este análisis fue necesario conocer las propiedades de entalpía y entropía de todas las corrientes que

se ven involucradas en el proceso. Estas propiedades fueron tomadas del software *Aspen Plus*, utilizado para la simulación anteriormente comentada.

Además, para el cálculo de la irreversibilidad y de la eficiencia del proceso, fue necesario tener el valor de los calores del proceso, los cuales también fueron obtenidos mediante la simulación. Como punto importante a resaltar es que las magnitudes de entalpías y entropías que ofrece el software son mayoritariamente negativas y no se conoce el valor de referencia que utiliza, por lo que no se pueden utilizar los valores como tales, sino solo el cambio.

5.4.2 Resultados de la evaluación exergética de la planta

En el Cuadro 5.19 se presentan las corrientes principales que fueron utilizadas en el análisis de los distintos equipos. Se muestran los flujos de exergía de cada una de estas corrientes.

Cuadro 5.19 Flujos de exergía de las principales corrientes en estudio

Corriente	Flujo de exergía, E (kW)
Entrada de glicerina al decantador	5.89
Salida ácidos grasos del decantador	1.15
Entrada de glicerina al filtro	2.56
Salida sales y cenizas del filtro	0.13
Entrada de glicerina al evaporador	1.54
Salida etanol del evaporador	409.11
Entrada de glicerina al reactor	2.94
Entrada de mezcla al separador flash	3.19
Salida de hidrógeno del separador flash	0.02
Alimentación a la columna	3.32
Destilados	68.33
Fondos	10.90

De manera general lo que se quiere en toda industria es reducir al máximo posible la irreversibilidad de un proceso, porque es trabajo no útil, esto tiene una justificación económica, puesto que el trabajo cuesta dinero, y en algunos casos el menor costo se puede lograr cuando la irreversibilidad es menor, sin embargo, el costo total para un objetivo depende de muchos factores, con frecuencia es necesario un proceso de optimización para llegar al diseño más económico, que queda fuera del alcance de los objetivos de este trabajo.

No obstante, en el Cuadro 5.20 se muestran los resultados tras el análisis exergético, que incluye la irreversibilidad y las eficiencias de los principales equipos del sistema piloto para la producción del 1,2-propanodiol. Tal como se logra apreciar, resulta evidente que las eficiencias son relativamente bajas para la mayoría de los equipos a excepción del evaporador y del sistema de destilación, como consecuencia de los altos valores de irreversibilidad presentados.

Cuadro 5.20 Irreversibilidad y eficiencia segunda ley para los equipos del sistema piloto

Equipo estudiado	Irreversibilidad, I (kW)	Eficiencia según 2da ley, η (%)
Tanque mezclador con serpentín	913.0	0.64
Filtro	365.0	0.24
Evaporador	50.8	89.31
Reactor	415.9	0.06
Separador Flash	10.4	21.33
Sistema de destilación	54.3	58.28

De manera general, la transferencia de calor, en general, es la fuente más importante de generación de entropía y, por tanto, la integración térmica de procesos debe ser considerada con una alta importancia (Smith, 2005). En el caso del mezclador con serpentín, el uso de vapor con el fin de aumentar la temperatura de la glicerina cruda desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 60 °C, propicia este aumento de la diferencia entre el trabajo reversible y el trabajo real. Mediante un análisis de integración

térmica, se puede analizar alguna alternativa en la que se pueda realizar un calentamiento previo de la mezcla, empleando una fuente de calor posterior en el sistema, reduciendo el flujo de vapor que ingresa al serpentín, produciendo con esto una reducción de exergía y una disminución en la irreversibilidad.

Un fenómeno similar se presenta en el filtro, donde dos de sus corrientes de entrada se encuentran a condiciones atmosféricas, siendo así nulo su aporte en la búsqueda de una reducción de la irreversibilidad al poseer trabajo útil disponible respecto al ambiente. En el caso del reactor, se esperaba un bajo valor de eficiencia al requerir un aumento importante de la temperatura (210 °C), con el fin de que se alcancen las condiciones favorables para la síntesis del 1,2-propanodiol.

Seguidamente, en el Cuadro 5.21 se detalla la eficiencia según la segunda ley para cada uno de los calentadores. Las eficiencias tan bajas se justifican por el hecho de que, en los procesos de transferencia de calor, mientras menor sea la diferencia de temperatura a través de la cual se transfiere la energía hay menos irreversibilidad (Smith, 2005).

Cuadro 5.21 Eficiencia según la segunda ley de la Termodinámica para los calentadores

Calentador según la nomenclatura del DFP	Irreversibilidad, I (kW)	Eficiencia según 2da ley, η (%)
H-100	1404.5	1.02
H-101	505.3	2.39
H-102	207.1	4.99

El hecho de que se requieran distintos servicios influye en las irreversibilidades por las diferencias tan altas entre estos y las corrientes en las que se utilizan. La integración energética de las corrientes del proceso tiene un límite ya que debe existir un gradiente de temperatura apropiado para llevar a cabo la transferencia de calor. El acercamiento mínimo de temperatura es un parámetro importante en el diseño, ya que un valor pequeño redundará en un consumo menor de energía externa. El permitir menores valores contribuye a disminuir la diferencia de temperatura entre corrientes y por ende las

irreversibilidades. Mediante una serie de pruebas con valores diferentes del valor de cambio mínimo de temperatura se puede obtener una optimización de costos y eficiencia exergética.

5.5 Análisis de Modo de Efectos y Fallas (FMEA)

A través de un Análisis de Modo de Efectos y Fallas (FMEA), se logra dar un enfoque de etapa temprana para la identificación de posibles problemas que pueden afectar la operatividad del proceso. El objetivo de este análisis es identificar los riesgos técnicos críticos mediante un procedimiento semi-cuantitativo, llevando a cabo un desarrollo de la identificación de posibles causas y efectos de las fallas que pueden ocurrir en cada paso del proceso. De esta manera, se busca disminuir la probabilidad de ocurrencia de fallas, aumentando así la confiabilidad de los productos.

5.5.1 Metodología del Análisis de Modo de Efectos y Fallas

Como parte del análisis de riesgos, se aplicó el método FMEA. Este se basa en identificar los principales riesgos en seguridad que se pueden presentar en la planta y catalogarlos en una escala del 1 al 10 de acuerdo con tres aspectos claves: la severidad, la ocurrencia y la facilidad de detección. Este análisis fue realizado para los grandes equipos de la planta y las materias primas que se manipulan en la misma. Aunque el método parece ser subjetivo al no haber criterios fijos para cada valor de la escala, se deben establecer las causas, la forma de control y las consecuencias con el fin de ayudar a quien la llena a escoger adecuadamente.

Con el fin de cuantificar la probabilidad de que se presente el fallo, se estableció una escala del 1 al 10, donde:

- De 8 a 10: extremadamente probable

- De 5 a 7: muy probable
- De 3 a 4: probable
- De 1 a 2: poco probable
- De 0: extremadamente poco probable que ocurra

De manera similar, con el fin de cuantificar la severidad del fallo que se pueda presentar, se estableció una escala del 1 al 10, donde:

- De 8 a 10: extremadamente severo
- De 5 a 7: muy severo
- De 3 a 4: severo
- De 1 a 2: poco severo
- De 0: extremadamente poco severo

5.5.2 Resultados del Análisis de Modo de Efectos y Fallas

Los resultados del FMEA se muestran en el Cuadro 5.22.

Cuadro 5.22 Resultados del Análisis de Modo de Efectos y Fallas

Fallo	Efecto del fallo	Severidad	Causa de la falla	Ocurrencia	Proceso de control actual	Detección	RPN
SISTEMA DE REACCIÓN							
Aumento de la temperatura	Problemas en la reacción y altas temperaturas	5	Fallos en el sistema de control automático de temperatura o en el sistema de enfriamiento de los reactores	3	Válvulas automáticas para el control de la temperatura	7	105
Aumento en la presión del reactor	Explosión por aumento en la presión	8	Fallo en la válvula de alivio	3	Lazo de control de presión y disco de ruptura	8	192
Aumento en el nivel del tanque	Pérdida de producto	3	Fallos en el sistema de nivel	3	Mantenimiento de las válvulas, manómetro, dique de contención para fugas	9	81
Liberación de vapores	Incendios (producto inflamable)	7	Mal funcionamiento del reactor	4	Válvula de venteo de presión/vacío	7	196

Presencia de corrosión de tuberías conectadas al reactor o el mismo	Daño del equipo y hasta fugas	7	Presencia de ácido	3	Se utiliza acero inoxidable A316 para el equipo	5	105
TORRE DE DESTILACIÓN							
Aumento de la presión	Explosión por un aumento en la presión	8	Fallos en el sistema de control de presión	3	Lazo de control para la regulación de la presión	7	168
Liberación de vapores	Incendios	6	Presencia de fugas en el equipo o tuberías	2	Válvula de venteo de presión/vacío	7	84
SEPARADOR FLASH							
Elevación de presión	Fuga de los componentes	8	Elección incorrecta de la válvula de venteo y mal diseño del espesor de las paredes	2	Válvula de venteo de presión/vacío y lazo de control para temperatura y presión	8	128
DECANTADOR							
Aumento en el nivel del tanque	El líquido se desborda	3	Fallos en el sistema de nivel	3	Medidor de flujo y presión en las bombas, medidor de nivel en el tanque, mantenimiento de las bombas y tuberías	4	36
OPERACIONES DE INTERCAMBIO DE CALOR							
Presencia de depósitos en los tubos	Pérdida de la eficiencia en el intercambio térmico	6	Deposiciones por corrosión al utilizar agua y vapor a alta presión	2	Cambio de los tubos	7	84
Baja eficiencia de intercambio calórico	Temperaturas indeseadas a la salida del fluido	7	Mal estado del sistema de enfriamiento y en la línea de vapor	2	Lazo de control para el flujo de agua fría y el vapor	8	112
ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DE REACTIVOS							
Reacciones no deseadas entre reactivos	Incendios, liberación de vapores	7	Almacenamiento erróneo sin considerar incompatibilidades químicas	2	Revisiones frecuentes por parte del personal de bodegas	6	84

Derrames de reactivos	Incendios, liberación de vapores	7	Malas condiciones de manipulación de los reactivos (errores humanos) o daños en los tanques de almacenamiento	3	Presencia de diques para evitar la propagación del derrame	6	126
-----------------------	----------------------------------	---	---	---	--	---	-----

A partir de los datos anteriores se ordenaron todos los riesgos identificados y se escogen los 5 más altos para la propuesta de medidas que deben aplicarse al diseño propuesto, estas serían:

- I. Liberación de los vapores en el sistema de reacción.
- II. Aumento en la presión del sistema de reacción.
- III. Aumento en la presión de la torre de destilación.
- IV. Elevación de la presión en el separador flash.
- V. Derrames de reactivos debido a daños en los tanques de almacenamiento que pueden conllevar la liberación de gases tóxicos.

Para aquellos equipos donde se corre el riesgo de que la presión aumente (casos I, II, III y IV) se propone la instalación de dispositivos para el alivio de la presión. Estos funcionan en caso de que el sistema de control falle y así solventar las problemáticas discutidas. El dispositivo que resulta más apropiado para estas situaciones es una válvula de seguridad de acción directa. Por otro lado, la medida para evitar el derrame de reactivos es la presencia de diques para evitar la propagación del derrame.

Para evitar disminuir el riesgo de que se presente un accidente eléctrico, se propone utilizar una correcta señalización de prevención de alto voltaje alrededor de la planta, así como brindar la apropiada capacitación a los trabajadores. Así mismo, en los tiempos de mantenimiento los únicos que podrán manipular los flujos eléctricos en los equipos serán los responsables de esta actividad. En los casos donde puedan ocurrir aumentos repentinos

de presión, es importante colocar dispositivos para el alivio de presión. Asimismo, para facilitar el mantenimiento de bombas y válvulas, el diseño toma en cuenta que las mismas sean de fácil acceso para los operarios

Capítulo 6. Evaluación financiera para la puesta en marcha de un sistema piloto para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerina cruda.

Como se determinó en el Capítulo 3 de este proyecto, considerando una tasa de procesamiento de 38 400 kg de glicerina cruda mensuales (de acuerdo a la tasa de producción de biodiesel en Costa Rica durante el 2019), se espera producir alrededor de 9 480 kg de glicerina purificada, utilizable en el proceso de producción de 1,2-propanodiol. Esto permitiría generar alrededor de 7 320 kg de 1,2-propanodiol mensuales, con una pureza del 99.56 %.

Para determinar la viabilidad del proceso propuesto se lleva a cabo un análisis de costos de la realización del proyecto, así como un análisis de los riesgos y beneficios que presenta. Se seleccionó Ochomogo en Cartago como posible lugar para instalar el proceso, debido a su cercanía con Energías Biodegradables (productor de cerca del 80 % de la producción nacional de biodiesel en el 2019) y su cercanía con las instalaciones de RECOPE.

6.1 Metodología del estudio financiero

Empleando la tasa de procesamiento de 38 400 kg de glicerina cruda mensuales, se procedió a cotizar el precio de los equipos requeridos con el fin de cumplir la demanda. En la gran mayoría de los casos, los precios cotizados correspondieron a precios FOB (*libre a bordo*, por sus siglas en inglés). Dado que los equipos se deberían de transportar a una zona industrial del país, como lo es Ochomogo, se debe considerar el transporte, seguro e impuestos requeridos. Para el transporte marítimo se propuso utilizar tres contenedores de 45 pies, a la vez que se debe asegurar la carga. En el caso de los impuestos aduaneros, éstos se encuentran especificados por el Ministerio de Hacienda, como porcentajes.

Posteriormente, se debió considerar el transporte desde el Puerto de Moín hasta Ochomogo en Cartago, incluyendo el seguro del transporte.

Llegado a este punto, se utilizaron una serie de factores relativos para la inversión de capital para diversos rubros según Peters y Timmerhans (1991). Estos se basan en el costo de los equipos entregados. Mediante estos factores relativos, se puede estimar la inversión de Capital Fijo.

Seguidamente, se calcularon los costos de los servicios auxiliares requeridos para el procesamiento de la planta. Vale resaltar que, dada la ubicación de la empresa, los costos del kWh están determinados con respecto a la tarifa implementada por la Compañía Nacional de Fuerza y Luz. Posteriormente se procedió a estimar el gasto en planilla de acuerdo con los datos del Ministerio de Trabajo y de la materia prima.

Con el fin de evaluar la rentabilidad del proyecto se realizó un análisis de flujo de caja tomando como inversión inicial el valor obtenido de la inversión total de capital y utilizando un horizonte de evaluación a diez años. Asimismo, se toma el precio de venta de los distintos productos de la empresa y su ingreso anual con los mismos.

Se consideraron los siguientes parámetros:

- Dada la naturaleza de los equipos, estos tendrán una depreciación lineal a 10 años, impuesto sobre las utilidades brutas del 13 % y con un valor de rescate equivalente al 20 % de la inversión inicial.
- El valor de los recursos equivalente a un 12% en dólares nominales para una inflación proyectada del 2 % anual.
- Crédito del 80 % de la inversión con un interés del 8 % a 10 años plazo.
- Se proyecta inicialmente una venta de \$ 646 920, con un crecimiento anual del 5 %.

6.2 Costos directos e indirectos del proyecto

A continuación, en el Cuadro 6.1 se presenta un análisis de costos de los equipos propuestos según el diagrama de flujo de proceso. Estos tienen un costo total de \$ 1 004 598, precio FOB 2019.

Cuadro 6.1 Costos totales en la adquisición de equipos para el proceso

Equipo	Capacidad	Precio FOB 2014, USD\$	Índice NF 2014	Índice NF 2019	Precio FOB 2019, USD\$	Cantidad	Costo Total, USD\$
Tanque mezclador con serpentín	2.5 m ³	\$ 30 100	1 052.9	1 067.2	\$ 30 508	1	\$ 30 508
Decantador	2000 L	-	-	-	\$ 27 000	1	\$ 27 000
Filtro	69 m ²	-	-	-	\$ 45 200	1	\$ 45 200
Evaporador	8 000 L/d	-	-	-	\$ 10 800	1	\$ 10 800
Reactor	2.5 m ³	\$ 374 700	1 052.9	1 067.2	\$ 379 789	1	\$ 379 789
Separador Flash	5 000 L/h	-	-	-	\$ 268 000	1	\$ 268 000
Columna de destilación	1 500 kg/h	-	-	-	\$ 150 000	1	\$ 150 000
Bomba centrífuga	472 L/min	-	-	-	\$ 4 900	3	\$ 14 700
Bomba desplazamiento positivo	30 gal/min	-	-	-	\$ 12 900	4	\$ 51 600
Calentador	29 gal/min	-	-	-	\$ 9 000	3	\$ 27 000

Notas: a) Índices de Nelson-Farrar 2014 <https://www.ogj.com/home/article/17229698/nelsonfarrar-cost-indexes>

b) Índices de Nelson-Farrar 2019 <https://www.bakerrisk.com/product/nelson-farrar-cost-index-report-subscription/>

c) Precios FOB 2014 <https://www.matche.com/equipcost/Reactor.html>

La estimación de los costos del transporte marítimo (incluyendo impuestos aduaneros) y del transporte terrestre se presentan en los Cuadro 6.2 y Cuadro 6.3, respectivamente. La estimación de la inversión de Capital Fijo se muestra en el Cuadro 6.4. Esta inversión de capital fijo para la producción representa el capital necesario para adquirir e instalar los equipos destinados al proceso, con todos los servicios auxiliares necesarios para el funcionamiento del proceso completo (Peters & Timmerhaus, 1991).

Cuadro 6.2 Estimación de los costos del transporte marítimo e impuestos aduaneros

Rubro	Costo
Transporte y seguros	\$ 30 167
Impuestos Aduaneros	\$ 251 149
Total	\$ 281 316

Cuadro 6.3 Estimación de los costos del transporte terrestre hasta el Coyol de Alajuela

Rubro	Costo
Fletes (dos viajes)	\$ 1 200
Seguro	\$ 115 052
Total	\$ 116 252

Cuadro 6.4 Datos utilizados para el cálculo de la inversión de capital para una planta productora de 1,2-propanodiol (Fuente: Peters & Timmerhaus, 1991).

Inversión Capital Fijo planta productora de 1,2-propanodiol		
Costos Directos	Porcentaje, %	Costo Monetario, USD\$
Equipo adquirido y entregado (incluyendo equipo y maquinaria proceso)	100	\$ 1 402 165
Instalación equipo adquirido	47	\$ 659 017
Instrumentación y controles (instalados)	18	\$ 252 389
Tubería y cañería (instalados)	66	\$ 925 429
Instalaciones eléctricas (instaladas)	11	\$ 154 238
Obras civiles (incluyendo servicios)	18	\$ 252 389
Mejoras del terreno	10	\$ 140 216
Instalaciones de servicios (montados)	70	\$ 981 516
Terreno	6	\$ 84 129
Costo Directo Total de la planta	346	\$ 4 851 493
Costos indirectos		
Ingeniería y supervisión	33	\$ 462 714
Gastos de construcción	41	\$ 574 887
Total de costos directos e indirectos de la planta	420	\$ 5 889 096
Honorario Contratista	21	\$ 294 454
Eventuales	42	\$ 588 909
Inversión de Capital Fijo	483	\$ 6 772 460

Por lo tanto, el costo estimado de inversión de capital fijo para poner en funcionamiento la planta productora de 1,2-propanodiol es de \$ 6 772 460.

El resumen de los gastos en servicios auxiliares se muestra en el Cuadro 6.5, procesando aproximadamente 1 600 kg de glicerina cruda diarios, estando en funcionamiento durante 6 días a la semana (considerando un aproximado de 11.5 meses productivos al año).

Cuadro 6.5 Resumen de los gastos en servicios auxiliares durante el primer año de operación

Servicios Auxiliares	Precio, USD\$	Consumo anual	Total, USD\$
Electricidad, kWh	\$ 0.14	383 763	\$ 51 808
Agua, m ³	\$ 2.77	287	\$ 794

La suma de los gastos anteriores da como resultado un total de \$ 52 602 invertidos en servicios auxiliares durante el primer año. Otro gasto para considerar es el salario de los trabajadores, los cuales se resumen en el Cuadro 6.6.

Cuadro 6.6 Estimación del costo de salarios de los empleados de la empresa.

(Fuente: Ministerio de Trabajo, 2021)

Puesto	Cantidad	Salario base, USD\$	Garantías sociales, USD\$	Total, USD \$
Administrador	1	\$ 1 079.30	\$ 473.35	\$ 1 552.65
Operario de bodega	1	\$ 502.67	\$ 220.46	\$ 723.13
Operario de proceso	2	\$ 502.67	\$ 220.46	\$ 1 446.25
Misceláneo	1	\$ 502.67	\$ 220.46	\$ 723.13
Ingeniero de planta	1	\$ 1 079.30	\$ 473.35	\$ 1 552.65
Vendedor	1	\$ 540.80	\$ 237.18	\$ 777.98

De acuerdo a la información anterior, se tiene una planilla que conlleva un gasto de \$ 6 775 mensuales y de \$ 81 300 anuales. Otro gasto a considerar es el de la materia prima. En el Cuadro 6.7 se muestra el costo de cada uno de los elementos utilizados como materia

prima, de los cuales se obtiene que, para el primer año, esta tiene un costo total de \$ 156 646.

Cuadro 6.7 Estimación del costo total anual de materia prima

Materia prima	Precio por kilogramo, \$/kg	Total, kilogramos para primer año	Precio, USD \$
Glicerina cruda	\$ 0.18	441 600	\$ 79 973
Ácido fosfórico	\$ 0.70	42 780	\$ 29 946
Etanol	\$ 1.01	20 976	\$ 21 080
Hidróxido de sodio	\$ 0.31	17 664	\$ 5 475
Hidrógeno	\$ 8.12	2 484	\$ 20 170

A continuación, se resumen el costo de inversión del proyecto y los costos operativos para el primer año de operación. Para el cálculo de la inversión total de capital (costo de la inversión) se suman el capital fijo y el capital de trabajo obtenidos, lo que da que el costo de la inversión sería de \$ 7 082 500.

Cuadro 6.8 Resumen del costo de inversión del proyecto y los costos operativos para el primer año de operación

Rubro	Precio, USD \$
Inversión total de capital	\$ 6 772 460
Consumo de electricidad	\$ 51 808
Consumo de agua	\$ 795
Planilla	\$ 81 300
Materia prima	\$ 156 646
Estañones	\$ 19 488
Costo operativo (primer año)	\$ 310 046

El precio de ventas de los distintos productos de la empresa y su ingreso anual con los mismos se muestran a continuación en el Cuadro 6.9. Estos montos corresponden al precio promedio de venta de distintos distribuidores a nivel nacional. El ingreso anual del primer año correspondería a \$ 646 920.

Cuadro 6.9 Precio y presentación de venta de los productos

Producto	Presentación	Costo, USD \$	Unidades anuales producidas
1,2-propanodiol con una pureza del 99,56%	Estañón de 200 kg	\$ 1 146	420
Ácidos grasos para la elaboración de jabón	Estañón de 200 kg	\$ 600	276

6.3 Rentabilidad del proyecto

Al analizar los resultados obtenidos en dólares, se obtiene un TIR de -22.1 %. El flujo de caja se muestra en el *Apéndice E. Flujos de caja durante los primeros 10 y 20 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol*, en la Figura E.1. Al ser este valor menor al TCC real (10 % al considerar la inflación), se interpreta que el proyecto no es factible ni rentable en aspectos económicos. También, con respecto al VAN, se obtuvo un valor de - \$ 2 973 738. Esto significa que, pasados los 10 años, se obtendrá una pérdida en el proyecto una vez restados todos los egresos.

Posteriormente se procedió a modificar el plazo del crédito a un período de 20 años (Figura E.2, *Apéndice E. Flujos de caja durante los primeros 10 y 20 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol*). Sin embargo, aunque los números mejoraron (TIR de -0.8 y VAN de -\$ 1 980 485), aun así, no se logran alcanzar las condiciones que hagan atractivo el proyecto para un inversor a nivel piloto.

Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

- La capacidad de producción instalada de biodiesel en Costa Rica es de 104.4 millones de litros al año, pero solo se producen alrededor de 4.5 millones de litros para el 2019, es decir, únicamente se está aprovechando alrededor del 4.31 % de esta capacidad. A pesar de que en los últimos 20 años se han realizado diferentes esfuerzos para integrar la producción de biocombustibles en la matriz energética, no se logran identificar acciones concretas por parte del Gobierno Central para consolidar el uso de los biocombustibles y de paso establecer una bioeconomía como modelo para la descarbonización fósil y el desarrollo sostenible en Costa Rica, así como, afianzar al país como un ejemplo en el desarrollo de la bioeconomía en contextos de su alta biodiversidad.
- A partir de la producción actual de biodiesel se produce en Costa Rica alrededor de (38 280 – 51 480) kg mensuales, lo que equivale a (460-620) mil kg de glicerina por año entre las empresas activas: Energías Biodegradables S.A., Biodiesel H & M y CoopeVictoria.
- Con un nivel de significancia de 0.05, se concluye que hay diferencia en la composición de metanol, ácidos grasos, sales y agua entre la glicerina cruda de RECOPE y la de H&M. Así como, en la viscosidad entre la glicerina de RECOPE y la de H&M, tanto en el caso de la glicerina cruda como en la purificada.
- El diseño de una planta piloto a partir de una simulación con el software *ASPEN PLUS V11* para la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerina generada como subproducto en la fabricación de biodiesel permitiría generar alrededor de 305 kg de 1,2-propanodiol por día, con una pureza del 99.56 %.
- Para el modelo piloto de planta de producción de 1,2-propanodiol, y realizar un análisis económico en un plazo de 10 años, se obtiene un TIR de -22.1 %, que es valor menor al TCC real (10 % al considerar la inflación), por lo que se interpreta que el proyecto no es factible ni rentable en aspectos económicos a nivel piloto. Aún, realizado una proyección a 20 años el TIR es de -0.8 y VAN de -\$ 1 980 485.

7.2 Recomendaciones

- El estudio de alternativas para la síntesis de compuestos de interés a partir de la glicerina son una oportunidad para impulsar la industria química de Costa Rica y la producción de biocombustibles, pero esto significa que se den las condiciones a nivel Gobierno Central y cultura nacional para la adopción del uso de los biocombustibles y producir al 100 % de la capacidad instalada actual con garantías de mercado para los productores y de precio para los consumidores.
- Para el proceso de purificación desarrollado en este proyecto, se propone realizar otros tratamientos como: adsorción con carbón activado, intercambio iónico y extracción con un disolvente polar con el fin de obtener un producto de mayor pureza. Así como, repetir el proceso de caracterización de cenizas, pero empleando el método estándar ISO 2098-1972 por calcinación a 750 °C y la determinación de humedad, mediante el método de Karl-Fischer (volumétrico) que no se realizaron por las condiciones del laboratorio.
- Se recomienda seguir el proceso de simulación con ASPEN PLUS para determinar si hay mejora utilizando una integración en la reutilización de las corrientes con alto contenido de alcohol que salen del evaporador y del destilador, y analizar su impacto económico en la evaluación financiera de la planta piloto propuesta para una estimación de producción de glicerina en la máxima producción de biodiesel según la capacidad instalada del país o de acuerdo con posibles proyecciones de generación. Así como, adicionar otros productos además del 1,2-propanodiol al proceso como la de jabón a partir de las corrientes de ácidos grasos y sales que se obtienen en la purificación de la glicerina.

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Área de intercambio	m ²
C	Calor específico de vapor de agua	kJ/kg-°C
D	Diámetro	m
E	Flujo de exergía	kW
GI	Masa de glicerina cruda	g
H	Entalpía	kJ/kg
I	Irreversibilidad	kW
L	Longitud	m
M	Masa	g
N	Normalidad	eq/L
P	Presión	bar
RPN	Risk Priority Number	adim
S	Entropía	kW/K
T	Temperatura	°C
U	Coefficiente de transferencia de calor	kW/m ² -°C
V	Volumen	mL
W	Masa de glicerina purificada	m
X	Conversión	%
c	Calor específico de glicerina	kJ/kg-°C
h	Altura	m
s	Selectividad	%
t	Tiempo	h
w	Flujo de vapor de calentamiento	kg/s
η	Eficiencia	%
μ	Viscosidad dinámica	Pa·s
ν	Viscosidad cinemática	mm ² /s ²
ρ	Densidad	kg/m ³

Subíndice	Descripción
a	Agitador
b	Blanco utilizado en la cuantificación de la glicerina
Gli	Glicerina
gen	Generada
1,2-PDO	1,2-propanodiol

Referencias Bibliográficas

- Administración Nacional de Combustibles Alcohol y Portland (ANCAP). (2020). *Preguntas Frecuentes*. Montevideo: República Oriental del Uruguay. Obtenido de <https://www.ancap.com.uy/2148/1/preguntas-frecuentes.html>
- Aghón, G. (2001). Desarrollo económico local y descentralización en América Latina: Análisis comparativo. Santiago, Chile: Proyecto Regional de Desarrollo Económico Local y Descentralización CEPAL/GTZ.
- Aguzín, F., Bedogni, G., Okulik, N., & Padró, C. (2015). Purificación de glicerol crudo y su uso en catálisis. Santa Fe, Argentina: Laboratorio de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Universidad Nacional del Chaco Austral - CONICET.
- Ahuja, K., & Singh, S. (2018). *Glycerol Market Size By Product Type (Crude, Refined), By Source (Biodiesel, Fatty Acids, Fatty Alcohols, Soap Industry), By Application, Regional Outlook, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2018 – 2024*. Selbyville, United States of America: Global Market Insights, Inc.
- Alptekin, E., & Canakci, M. (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. *Renewable Energy*, 33(12), 2623– 2630. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>
- Ardi, M., Aroua, M., & Hashim, N. A. (2015). Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*(42 (C)), 1164-1173. doi:[10.1016/j.rser.2014.10.091](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091)
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Dumeignil, F. (2012). Biorefinery : from biomass to chemicals and fuels. Berlin: [Walter] de Gruyter.
- Arias Camacho, R. (2014). Desarrollo de un portafolio de proyectos de energías renovables de pequeña escala. Informe No. 1. Observatorio de Energías Renovables para América Latina y el Caribe. Recuperado el 29 de Febrero de 2020, de https://www.renenergyobservatory.org/uploads/media/Anexo_24._Estudio_e_identificacion_de_iniciativas_en_Costa.Rica.pdf

- Arias Retana, G., & Rosales, C. A. (2018). Biomasa: un futuro prometedor. *Pensis TEC. Revista Oficial del Tecnológico de Costa Rica*, X, 6-9.
- Asher, D. R., & Simpson, D. W. (1956). Glycerol purification by ion exclusion. *J. Phys. Chem*, 60(5), 518-521.
- Ayoub, M., & Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671-2686. doi:10.1016/j.rser.2012.01.054
- Balaraju, M., Jagadeeswaraiyah, K., Sai Prasad, P. S., & Lingaiah, N. (2012). Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu-MgO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2(9), 1967-1976. doi:https://doi.org/10.1039/C2CY20059G
- Bardelli, M. L. (2016). Reacciones en fase líquida para la obtención de hidrógeno y biopropilenglicol a partir de glicerol. La Plata, Argentina: (Proyecto de graduación en Doctorado en Ingeniería). Universidad Nacional de la Plata. Obtenido de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/56293/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- Beggs, E., & Moore, E. (Junio de 2013). El Paisaje Social de la Producción de Aceite de Palma Africana en la Región de Osa y Golfito, Costa Rica. INOGO, Stanford Woods Institute for the Environment. Obtenido de <https://inogo.stanford.edu/sites/default/files/Palma%20an%C3%A1lisis%20social%20INOGO%20Junio%202013.pdf>
- Benjumea Hernández, P. N., Agudelo Santamaría, J. R., & Ríos, L. A. (2009). Biodiésel: producción, calidad y caracterización. Colombia: Editorial Universidad de Antioquía.
- Bermúdez Vives, M. (17 de Mayo de 2009). Desencanto con los biocombustibles. *EL FINANCIERO*. Obtenido de http://www.elfinancierocr.com/ef_archivo/2009/mayo/17/economia1955110.htm
- Betancourt Aguilar, C., de Mello Prado, R., Castellanos Gonzáles, L., & Silva Campos, C. (2016). Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel,

aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 27(3), 7-14. doi:10.13140/RG.2.1.4329.2403

BID. (2018). *Retos ambientales de Costa Rica*. Banco Interamericano de Desarrollo. — (Nota técnica del BID ; 1531).

Bluer Aplicaciones S.L. (2008). Incineración de glicerina, subproducto de la industria de biodiésel. Barcelona, España. Recuperado el 27 de Mayo de 2019, de <http://www.bluer.es/incineracion-de-glicerina,-subproducto-de-la-industria-de-biodiesel.html>

Brady, S., Tam, K., Leung, G., & Salam, C. (2010). Waste biodiesel: using glycerin and biomass to create renewable energy. California, Estados Unidos de América: University of California, Department of Chemical and Environmental Engineering. California: University of California.

Brondino, A. (2016). Hidrogenólisis selectiva de bio-glicerol a 1,2-propilenglicol sobre catalizadores de cromito de cobre. Santa Fe, Argentina: (Tesis de Doctorado en Ingeniería Química). Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (ULN). .

Cao, Y.-B., Zhang, X., Fan, J.-M., Hu, P., Bai, L.-Y., Zhang, H.-B., . . . Chen, Y.-F. (2011). Synthesis of Hierarchical Co Micro/Nanocomposites with Hexagonal Plate and Polyhedron Shapes and Their Catalytic Activities in Glycerol Hydrogenolysis. *Crystal Growth and Design*(11), 472-479. doi:10.1021/cg101254k

Carballo Suárez, L. M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. (I. 9587012070, Ed.) Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería.

Carrazo, P. M., González Estévez, V., & Picchio, M. L. (2010). Evaluación de procesos de transformación de glicerina. Córdoba, Argentina: Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), Facultad Regional Villa. Obtenido de http://www.edutecne.utn.edu.ar/cytal_frm/CyTAL_2010/Trabajos%20y%20Prologo/Trabajos%20CyTAL%202010/TF%20-%20006%20-%20%20Evaluaci%C3%B3n%20de%20Procesos%20de%20Transformaci%C3%B3n.pdf

Casale, B., & Gómez, A. (1994). *United States of America Patente nº 5.276.181*.

- Catro Martínez, C., Beltrán Arredondo, L. I., & Ortíz Ojeda, J. C. (2012). Producción de Biodiesel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética? *Ra Ximhai*, 8(3), 93-100. doi:10.35197/rx.08.03.e2.2012.09.cc
- Centomo, P., Nese, V., Sterchele, S., & Zecca, M. (2013). Resin-Based Catalysts for the Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol. *Topics in Catalysis*, 56, 822–830. doi:10.1007/s11244-013-0040-3
- Cerebio Belaza, M. (2 de Mayo de 2013). *Panamá demanda a España por el jarabe que mató a 170 personas*. Madrid, España: EL PAÍS. Recuperado el 8 de Abril de 2020, de https://elpais.com/sociedad/2013/05/02/actualidad/1367522701_773046.html
- Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C., & Rosier, C. (2004). Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysis. *Green Chemistry*, 6, 359-361.
- Chavarría Barrantes, D. (2014). *Dimensionamiento, conceptualización y propuesta de un sistema de tratamiento de aguas residuales del Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA)*. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.
- Che TM. (1987). *United States of America Patente nº 4.642.394*.
- Checa, M., Aramendia, M., Marinas, A., Marinas, J., & Urbano, F. (2011). Hidrogenólisis de glicerol con catalizadores de platino soportados sobre diferentes óxidos metálicos. España: III Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces.
- Checa, M., Marinas, A., Marinas, J., & Urbano, F. (2015). Deactivation study of supported Pt catalyst on glycerol hydrogenolysis. *Applied Catalysis A: General*, 507, 34-43. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.028
- Cruz, M. F. (3 de Febrero de 2016). Gobierno gatea hacia el biodiesel. *El Financiero*. Obtenido de <https://www.elfinancierocr.com/economia-y-politica/gobierno-gatea-hacia-el-biodiesel/WLB2F4ZLCNE4NJOHV55YANU6E/story/>

- Dasari, M. A., Suppes, G. J., Kiatsimkul, P.-P., & Sutterlin, W. R. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 281, 225–231.
- Decreto N° 31818-MAG-MINAE. (9 de Junio de 2004). *Crea Comisión Técnica de trabajo del Estudio del Biodiesel*. San José, Costa Rica: La Gaceta N° 112.
- Decreto N° 31087-MAG-MINAE. (6 de Mayo de 2003). *Crea la Comisión Técnica de Trabajo MAG-MINAE-RECOPE-LAICA*. San José, Costa Rica: La Gaceta N° 85.
- Decreto N° 33357-MAG-MINAE. (22 de Agosto de 2006). *Deroga la Comisión Técnica de Trabajo MAG-MINAE-RECOPE-LAICA y la Comisión Técnica de trabajo del Estudio del Biodiesel. Crea la Comisión Nacional de Biocombustibles*. San José, Costa Rica: La Gaceta N° 185.
- Decreto N° 33601-MINAE-S. (2007, Marzo 19). *Reglamento de Vertido y Reuso de Aguas Residuales*. San José, Costa Rica: La Gaceta 55, Alcance 8.
- Decreto N° 34128-COMEX-MINAE-MEIC. (17 de Diciembre de 2007). *Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.43:07: Especificaciones para biocombustibles, biodiesel y sus mezclas con aceite combustible. diésel. Especificaciones sobre especificaciones para el biodiesel*. . San José, Costa Rica: La Gaceta N° 242 .
- Decreto N° 35091-MAG-MINAET. (09 de Enero de 2009). *Reglamento de Biocombustibles*. San José, Costa Rica.
- Decreto N° 40050-MINAE-MAG . (03 de Febrero de 2017). *Reglamento de biocombustibles líquidos y sus mezclas*. San José, Costa Rica: La Gaceta alcance N° 41.
- Decreto N° 41527-S-MINAE. (2019, Febrero 22). *Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos*. San José, Costa Rica: La Gaceta N° 15.
- Dirección de Planificación de la Oficina de Planeamiento y Presupuesto (OPP). (2019). *Presente y futuro de las energías renovables en Uruguay. Montevideo, Uruguay: Serie de divulgación – Volumen X*. Dirección de Planificación. Oficina de Planeamiento y Presupuesto. Obtenido de <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/sites/ministerio-industria-energia->

mineria/files/documentos/publicaciones/Presente%20y%20futuro%20de%20las%20energias%20renovables%20en%20uruguay.pdf

Dobles, R. (16 de julio de 2018). Nuevo intento de introducir los biocombustibles en el país. *LaRepública.net*, pág. 2.

Dobles, R. (4 de Noviembre de 2019). ¿Están cediendo terreno las energías renovables nacionales en favor del petróleo importado? *El Financiero*. Recuperado el 25 de Enero de 2020, de <https://www.larepublica.net/noticia/estan-cediendo-terreno-las-energias-renovables-nacionales-en-favor-del-petroleo-importado>

Dorado Pérez, M. d. (2001). Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diesel procedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas. Córdoba, España: (Proyecto de graduación en Doctorado en Ingeniería Rural). Universidad de Córdoba. Obtenido de <https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/343/13077430.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Du, H., Chen, S., Wang, H., & Lu, J. (2017). Acidic alumina overcoating on platinum nanoparticles: Close metal–acid proximity enhances bifunctionality for glycerol hydrogenolysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 1237–1244. doi:10.1016/S1872-2067(17)62859-6

Durán Martín, D. (2011). Hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propanodiol con catalizadores binarios de cobre. Madrid, España: (Tesis Doctoral Departamento de Química Física Aplicada) Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.

Esquivel Flores, K. (2010). Análisis Técnico y Económico de Alternativas Potenciales para la Utilización de la Glicerina Generada en Producción de Biodiesel. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.

Fact.MR. (2019). *Propylene Glycol Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking - Global Market Insights 2019 to 2027*. Dublin, Irlanda.

FAO. (2015). Estimación de emisiones de gases de efecto invernadero en la agricultura. Un manual para abordar los requisitos de los datos para los países en desarrollo.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. ISBN 978-92-5-308674-0. Roma.

- Farnetti, E., & Crotti, C. (2016). Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by iron salts. *Catalysis Communications*(84), 1-4.
- Feng, J., Fu, H., Wang, J., Li, R., Chen, H., & Li, X. (2008). Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications*(9), 1458–1464. doi:10.1016/j.catcom.2007.12.011
- Feng, J., Wang, J., Zhou, Y., Fu, H., Chen, H., & Li, X. (2007). Effect of Base Additives on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Ru/TiO₂ Catalyst. *Chemistry Letters*, 1274-1275. doi:10.1246/cl.2007.1274
- Feng, J., Zhang, Y., Xiong, W., Ding, H., & He, B. (2016). Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol and Ethylene Glycol over Ru-Co/ZrO₂ Catalysts. *Catalysts*, 6(51), 1-13. doi:10.3390/catal6040051
- Ferrari, L. R., & Comelli, R. A. (2015). Catalizadores de cobre soportado para reducción selectiva de glicerol. *Revista Materia*, 787-793.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta ed.). Pearson.
- Furikado, I., Miyazawa, T., Koso, S., Shimao, A., Kunimori, K., & Tomishige, K. (2007). Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chemistry*, 9(8), 582-588. doi:10.1039/b614253b
- Furikado, I., Miyazawa, T., Koso, S., Shimao, A., Kunimori, K., & Tomishige, K. (2007). Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chem.*(9), 582–588. doi:10.1039/b614253b
- Future Market Insights. (2020). *Propylene Glycol Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2014 - 2020*. London, United Kingdom.
- Gallegos Suarez, E., Pérez Cadenas, M., Guerrero Ruiz, A., Rodríguez Ramos, I., & Arcoya, A. (2013). Effect of the functional groups of carbon on the surface and catalytic properties of Ru/C catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Surface Science*, 287, 108-116.

- Gandarias, I., Arias, P., Requies, J., Güemez, M., & Fierro, J. (2010). Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, *97*, 248–256. doi:10.1016/j.apcatb.2010.04.008
- Gandarias, I., Fernández, S. G., El Doukkali, M., Requies, J., & Arias, P. L. (2013). Physicochemical Study of Glycerol Hydrogenolysis Over a Ni–Cu/Al₂O₃ Catalyst Using Formic Acid as the Hydrogen Source. *Topics in Catalysis*, *56*(11), 995–1007. doi:10.1007/s11244-013-0063-9
- Gandarias, I., Requies, J., Arias, P. L., Armbruster, U., & Martín, A. (2012). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, *290*, 79–89. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.004
- Garza, J. (8 de Abril de 2019). Todo lo que debe saber de la mezcla de gasolina con etanol. *Larepública.net*. Recuperado el 24 de Mayo de 2019, de <https://www.larepublica.net/noticia/todo-lo-que-debe-saber-de-la-mezcla-de-gasolina-con-etanol>
- Gatti, M. N. (2019). Procesos catalíticos para biorrefinerías: Conversión de glicerol para la producción de biopropilenglicol. La Plata, Argentina: (Tesis de Doctorado en Ingeniería). Universidad Nacional de La Plata.
- Gómez Barrantes, M. (2012). *Elementos de estadística descriptiva* (Cuarta ed.). San José: Universidad Estatal a Distancia.
- González Amaya, J. A. (2013). Catalizadores para la reacción de transferencia de hidrógeno de un alcohol a glicerina para su conversión en propilenglicol. Bogotá, Colombia: (Proyecto de graduación en Máster en Ciencias Química). Universidad Nacional de Colombia.
- Guo, X., Li, Y., Song, W., & Shen, W. (2011). Glycerol Hydrogenolysis over Co Catalysts Derived from a Layered Double Hydroxide Precursor. *Catalysis Letters*, *141*, 1458–1463. doi:10.1007/s10562-011-0642-y
- Gutiérrez Pulido, H., & De La Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Segunda ed.). México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana.

- Guzmán Brenes, L. A. (2009). El Cambio Climático: causas, consecuencias y la reducción de riesgos de desastre de Cruz Roja Costarricense. *Proyecto Cambio Climático. Dirección Nacional de Socorros y Operaciones. Cruz Roja Costarricense, 1*. San José, Costa Rica: Matiss Diseño. Obtenido de <https://www.bvs.sa.cr/ambiente/3897.pdf>
- Haas, T., Neher, A., Arntz, D., Klenk, H., & Girke, W. (1995). *United States of America Patente nº 5.426.249*.
- Hazimah, A. H., Ooi, T. L., & Salmiah, A. (2003). Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. *Journal of Oil Palm Research, 15*(1), 1-5. Obtenido de <http://jopr.mpob.gov.my/wp-content/uploads/2014/01/jopr15june2003-hazimah1.pdf>
- Hernández Mora, J. A., Acevedo Páez, J. C., Valdés Rentería, C. F., & Posso Rivera, F. R. (2015). Evaluación de rutas alternativas de aprovechamiento de la glicerina obtenida en la producción de biodiesel: una revisión. *Ingeniería y Desarrollo, 33*(1), 126-148.
- HU, J., LIU, X., WANG, B., PEI, Y., QIAO, M., & FAN, K. (2012). Reforming and Hydrogenolysis of Glycerol over Ni/ZnO Catalysts Prepared by Different Methods. *Chinese Journal of Catalysis, 33*(7-8), 1266–1275. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60405-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60405-1)
- Huang, L., Zhu, Y.-L., Zheng, H.-Y., Li, Y.-W., & Zeng, Z.-Y. (2008). Continuous production of 1,2-propanediol by the selective hydrogenolysis of solvent-free glycerol under mild conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83*, 1670-1675. doi:10.1002/jctb.1982
- Huang, L., Zhu, Y., Zheng, H., Ding, G., & Li, Y. (2009). Direct Conversion of Glycerol into 1,3-Propanediol over Cu-H 4 SiW 12 O 40 /SiO 2 in Vapor Phase. *Catalysis Letters, 131*(1), 312-320. doi:10.1007/s10562-009-9914-1
- Huang, Z., Cui, F., Kang, H., Chen, J., Zhang, X., & Xia, C. (2008). Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis. *Chemistry of Materials, 20*(15), 5090-5099. doi:<https://doi.org/10.1021/cm8006233>

- ICE. (2018). Plan de Expansión de la Generación para el período 2018-2034. Instituto Costarricense de Electricidad. San José, Costa Rica.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (2019). *Anuario Estadístico Nacional 2019, 96ª versión*. Montevideo: República Oriental del Uruguay. Obtenido de <https://www.ine.gub.uy/documents/10181/623270/Anuario+Estadistico+2019/f854fb27-ad7f-4ce3-8c37-005ade0a6140>
- IRENA. (2016). *Renewable Energy Market Analysis: Latin America*. Agencia Internacional de Energías Renovables, Abu Dhabi.
- IRENA. (2019). *Panorama de la innovación para un futuro impulsado por las energías renovables: soluciones para integrar las energías renovables variables. Resumen para responsables políticos*. Agencia Internacional de Energías Renovables, Abu Dhabi.
- IRENA. (2020). *Estadísticas de capacidad renovable 2020*. Agencia Internacional de Energías Renovables. Abu Dhabi.
- Johnson, D. T., & Taconi, K. A. (2007). The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 26(4), 338-348. doi:10.1002/ep.10225
- Katryniok, B., Paul, S., & Dumeignil, F. (2011). The Future of Glycerol: 2nd Edition. By Mario Pagliaro and Michele Rossi. *ChemSusChem*, 665-666.
- Kongjao, S., Damronglerd, S., & Hunsom, M. (2010). Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(3), 944-949. doi:10.1007/s11814-010-0148-0
- Lafuente, A. G. (2017). *Glicerol: Síntesis y Aplicaciones*. Madrid, España: (Proyecto de graduación en Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química). Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Landress, L. (2013). Market outlook: glycerine demand looking up amid increase consumption, new end uses. ICIS Limited. Obtenido de <https://www.icis.com/explore/resources/news/2013/05/12/9667039/market->

outlook-glycerine-demand-looking-up-amid-increased-consumption-new-end-uses/

Lara Salas, J. (3 de Marzo de 2007). Españoles harán planta de biodiésel en Limón. *La Nación*. Obtenido de <https://www.nacion.com/economia/espanoles-haran-planta-de-biodiesel-en-limon/ANXD5S4CRJB2JFE2YH3XF7M4OY/story/>

Larosa, R. J. (2001). Proceso para la producción de biodiesel. Recuperado el 1 de Marzo de 2020, de <http://www.biodiesel-uruguay.com/articulos/Biod-rev2.pdf>

Leal C., D. (5 de Noviembre de 2007). Empresa de cooperativa tiene pérdidas de \$10 millones. *La Nación*. Obtenido de http://www.nacion.com/ln_ee/2007/noviembre/05/economia1302090.html

Ley Nº 18.195. (18 de Noviembre de 2007). AGROCOMBUSTIBLES. Montevideo: El Senado y la Cámara de Representantes de la República Oriental del Uruguay.

Lezcano González, R., & Mata Segreda, J. (2011). Viscous Flow Mechanism of #6 Fuel Oil-Palm Olein Mixtures. *Ciencia y Tecnología*, 27(1 y 2), 78-83.

Li, X., Cheng, H., Liang, G., He, L., Lin, W., Yu, Y., & Zhao, F. (2015). Effect of Phosphine Doping and the Surface Metal State of Ni on the Catalytic Performance of Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysts*, 5, 759-773. doi:10.3390/catal5020759

Luna Bonilla, M. (2015). *Propuesta tecnológica para la reactivación de la planta de tratamiento de afluentes de la Fábrica Nacional de Licores*. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.

LMC International. (2019). *Glycerine Report. China to the rescue?* Oxford, England: LMC International Ltd.

Ma, L., He, D., & Li, Z. (2008). Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol. *Catalysis Communications*, 9, 2489–2495. doi:10.1016/j.catcom.2008.07.009

Maglinao, R. L., & He, B. B. (2011). Catalytic Thermochemical Conversion of Glycerol to Simple and Polyhydric Alcohols Using Raney Nickel Catalyst. *Industrial &*

Engineering Chemistry Research, 50(10), 6028-6033.
doi:<https://doi.org/10.1021/ie102573m>

MAGyP. (2020). *Informe Biocombustibles: Marzo 2020*. Argentina: Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Dirección de Bioenergía. República Argentina.

Marinoiu, A., Ionita, G., Gáspár, C.-L., Cobzaru, C., & Oprea, S. (2009). Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. *React Kinet Catal Lett*, 97, 315–320. doi:10.1007/s11144-009-0032-2

MarketsandMarkets™. (2020). *Propylene Glycol Market by Source (Petroleum-based, Bio-based), Grade (Industrial, Pharmaceutical), End-use Industry (Transportation, Building & Construction, Food & Beverage, Pharmaceuticals, Cosmetics & Personal Care), Region - Global Forecast to 2024*. United States of America.

Mbamalu, V. C. (2013). *Glicerine and the Market*. Chattanooga, Tennessee, Estados Unidos de América: Tennessee: ProQuest LLC. The University of Tennessee at Chattanooga.

Meher, L., Gopinath, R., Naik, S., & Dalai, A. (2009). Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 1840–1846. doi:10.1021/ie8011424

Menchavez, R., Morra, M., & He, B. (2017). Co-Production of Ethanol and 1,2-Propanediol via Glycerol Hydrogenolysis Using Ni/Ce–Mg Catalysts: Effects of Catalyst Preparation and Reaction Conditions. *Catalysts*, 7, 1-14. doi:10.3390/catal7100290

Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE). (2015). VII Plan Nacional de Energía 2015-2030. 1. San José, Costa Rica: Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo PNUD.

Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE) y Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG). (2008). Programa Nacional de Biocombustibles. San José, Costa Rica: República de Costa Rica.

Ministerio de Planificación Nacional y Política Económica (MIDEPLAN). (2017). *Objetivos del desarrollo sostenible: indicadores de seguimiento*, Costa Rica. San José, Costa Rica: República de Costa Rica.

- Ministerio de Planificación Nacional y Política Económica (MIDEPLAN). (2019). Plan Nacional de Desarrollo y de Inversión Pública del Bicentenario 2019-2022. San José, Costa Rica: Gobierno de Costa Rica.
- Mojica Rendón, S. L. (2014). Un problema de Referencia para el Control Multivariable de Procesos. Medellín, Colombia: (Proyecto de graduación en Magister en Ingeniería Química). Universidad Nacional de Colombia.
- Montassier, C., Giraud, D., & Barbier, J. (1988). Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 41, 165-170. doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60811-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60811-9)
- Montassier, C., Ménézo, J., & Hoang, L. (1991). Aqueous Polyol Conversions on Ruthenium and on Sulfurmodified Ruthenium. *Journal of Molecular Catalysis*, 70(1), 99-110. doi:10.1016/0304-5102(91)85008-P
- Mott, R. (2006). Mecánica de Fluidos. México: PEARSON EDUCACIÓN.
- Niu, L., Wei, R., Jiang, F., Zhou, M., Liu, C., & Xiao, G. (2014). Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the modified ultrastable Y-type zeolite dispersed copper catalyst. *Reac Kinet Mech Cat*, 34, 2230-2235. doi:10.1007/s11144-014-0745-8
- Obando Amador, M. (2015). Determinación de la viscosidad y los parámetros termodinámicos de mezclas de aceite de ricino, etanol y glicerina para su uso como combustible. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.
- OCDE/FAO. (2017). Biocombustible. París: OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2017-2026, OECD Publishing. doi:http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2017-13-es
- OCDE/FAO. (2019). *OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2019-2028*, OECD Publishing. Roma: París/Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). doi:<https://doi.org/10.1787/7b2e8ba3-es>.
- Ochoa Hernández, C. (2009). Transesterificación de bio-glicerina con acetato de metilo sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos.

España: Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

OECD-FAO. (2019). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028*. Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) & Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). doi:<https://doi.org/10.1787/3930e850-es>

Ooi, T. L., Yong, K. C., Dzulkefly, K., Wan Yunus, W., & Hazimah, A. (2001). Crude glycerine recovery from glicerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *JOURNAL OF OIL PALM RESEARC*, 13(2), 16-22. Obtenido de <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/Jopr13n2-3.pdf>

Ormaz Aznar, J. (2010). *Aprovechamiento energético del glicerol como combustible de segunda generación*. Zaragoza, España: (Proyecto de graduación en Ingeniería Técnica Industrial). Universidad de Zaragoza. Ingeniería Técnica Industrial Mecánica.

Ortega Quesada, B. (2019). *Determinación de condiciones de reacción para la obtención de hidoacetona a partir de glicerol en fase gas*. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.

Pagliari, M., & Rossi, M. (2010). The future of glycerol. *Royal Society of Chemistry*(8), 170-187.

Peters, M., & Timmerhaus, K. (1991). *Plan Design and Economics for Chemical Engineers* (Fourth ed.). McGraw-Hill Book Co.

Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook* (7th ed.). United States of America: McGraw-Hill. Obtenido de <https://chembugs.files.wordpress.com/2015/12/perrys-chemical-engineering-handbook1.pdf>

Pineda Rodríguez, C., & Guerrero Erazo, J. (2011). Aprovechamiento de los residuos grasos generados en los restaurantes y comidas rápidas de Pereira. *Scientia Et Technica*, 17(47), 264-269. doi: <https://doi.org/10.22517/23447214.581>

Presidencia de la República de Costa Rica. (2018). Plan de Descarbonización Compromiso del Gobierno del Bicentenario . San José, Costa Rica: Gobierno de Costa Rica.

- Presidencia de la República de Costa Rica. (2019). Lanza Plan Nacional de Palma para mejorar competitividad de la actividad. San José, Costa Rica. Recuperado el 31 de Enero de 2020, de <https://www.presidencia.go.cr/comunicados/2019/11/lanzan-plan-nacional-de-palma-para-mejorar-competitividad-de-la-actividad/>
- Priya, S. S., Kumar, V. P., Kantam, M. L., Bhargava, S. K., Srikanth, A., & Chary, K. (2015). High Efficiency Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol Using a Novel Platinum–Tungsten Catalyst Supported on SBA-15. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(37), 9104-9115. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01814>
- Pudi, S. M., Biswas, P., & Kumar, S. (2015). Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over highly active copper-magnesia catalysts: reaction parameter, catalyst stability and mechanism study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(7), 2063-2075. doi:10.1002/jctb.4802
- RECOPE. (2007). Pronóstico de demanda de combustibles a largo plazo 2007-2026. *Gerencia de Comercio Internacional y Desarrollo. Dirección de Estudios de Demanda Energética. GCD-DED-86-2007*. San José, Costa Rica.
- RECOPE. (2018). Plan de descarbonización del sector transporte terrestre. San José, Costa Rica.
- Regla, I., Vázquez Vélez, E., Cuervo Amaya, D., & Cristobal Neri, A. (2014). La química del jabón y algunas aplicaciones. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 15(5). Obtenido de <https://www.revista.unam.mx/vol.15/num5/art38/art38.pdf>
- Reinberg, S. (2007 de Junio de 2007). FDA bans toothpaste from China. *Washington Post*.
- Rekha, V., Raju, N., Sumana, C., & Lingaiah, N. (2017). Continuous Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Over Bi-metallic Ni–Ag Supported on γ -Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Letters*, 147(6), 1441-1452. doi:<https://doi.org/10.1007/s10562-017-2052-2>
- Rekha, V., Raju, N., Sumana, C., Paul Douglas, S., & Lingaiah, N. (2016). Selective Hydrogenolysis of Glycerol Over Cu–ZrO₂–MgO Catalysts. *Catalysis Letters*, 146(8), 1487-1496. doi:10.1007/s10562-016-1775-9

- Rekha, V., Sumana, C., Douglas, S., & Lingaiah, N. (2015). Understanding the role of Co in Co–ZnO mixed oxide catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis A: General*(491), 155-162. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.042>
- Robles Chaves, D. (2013). Desarrollo de un método para la purificación y determinación volumétrica de glicerina en muestras de producto crudo e implementación del método ASTM para la cuantificación de glicerina total y libre en biodiesel por cromatografía de gases. San José, Costa Rica: (Proyecto de graduación en licenciatura en Química). Universidad de Costa Rica.
- Robles Chaves, D., & Quesada Espinoza, J. (2013). Purificación y cuantificación de glicerina cruda y adaptación del método ASTM D6584 para la determinación de glicerina en biodiesel. *Ciencia y Tecnología*, 29(2), 17-29.
- Rode, C. V., Ghalwadkar, A. A., Mane, R. B., Hengne, A. M., Jadkar, S. T., & Biradar, N. S. (2010). Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Comparison of Batch and Continuous Process Operations. *Organic Process Research & Development*, 14(6), 1385–1392. doi:<https://doi.org/10.1021/op1001897>
- Rodríguez, D. (2017). Producción de biocombustibles evitó emisiones de 270.000 toneladas de dióxido de carbono, 7 % de las generadas por el sector transporte. Montevideo, Uruguay: Presidencia de la República. Obtenido de <https://www.presidencia.gub.uy/comunicacion/comunicacionnoticias/alur-biocombustibles-ambiente#:~:text=Uruguay%20ocupa%20actualmente%20los%20primeros,de%20bioetanol%20en%20la%20nafta>
- Román González, D. (2015). Diseño de una planta de producción de goma Xantana a partir de melaza de remolacha. *Tesis doctoral, Tesis de pregrado en Ingeniería Química*. Cádiz, España: Universidad de Cádiz.
- Roy, D., Subramaniam, B., & Chaudhari, R. (2010). Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today*, 156(1-2), 21-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.007>
- Rushton, J., & Lichtmann, R. (1948). *Ind. Eng. Chem.*

- Salas Murillo, O. (2018). *Proyecto de producción de biodiésel muestra prometedores resultados*. San José, Costa Rica: Oficina de Divulgación e Información, Universidad de Costa Rica. Obtenido de <https://www.ucr.ac.cr/noticias/2018/02/28/proyecto-de-produccion-de-biodiesel-muestra-prometedores-resultados.html>
- Salazar, J., Falcone, D., Pham, H., Datye, A., Passos, F., & Davis, R. (2014). Selective Production of 1,2-Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol over Bimetallic Ru-Cu Nanoparticles Supported on TiO₂. *Applied Catalysis A General*(482), 137-144. doi:<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2014.06.002>
- Sánchez Arreseigor, J. (2015). *Realidad y leyendas sobre el petróleo y su posible agotamiento*. Instituto Español de Estudios Estratégicos (IEEE), España. Recuperado el 8 de Abril de 2020, de http://www.ieee.es/Galerias/fichero/docs_marco/2015/DIEEEM26-2015_RealidadesPetroleo_J.Arreseigor.pdf
- Sancho, M. (3 de Marzo de 2018). *Biodiesel mueve vehículos de la UCR por primera vez*. San José, Costa Rica: crhoy.com. Obtenido de <https://www.crhoy.com/tecnologia/biodiesel-mueve-vehiculos-de-la-ucr-por-primera-vez/>
- Sato, S., Akiyama, M., Takahashi, R., Hara, T., Inui, K., & Yokota, M. (2008). Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. *Applied Catalysis A*, 347, 186–191. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.013
- Schuster, L., & Eggersdorfer, M. (1997). *United States of America Patente nº 5.616.817*.
- Seguel, J., Cruces, K., García, R., Escalona, N., & Sepúlveda, C. (2016). Hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de Cu/carbón activado. Efecto de los grupos funcionales del soporte. Montevideo, Uruguay: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. 18 al 23 de septiembre, 2016.
- Smith, R. (2005). *Chemical Process Design and Integration*. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England: John Wiley Sons Ltd.
- Soto Méndez, M. (27 de Noviembre de 2018). Crisis de la palma aceitera oprime a productores de Costa Rica. Series de Mongabay: ESPECIAL Palma al límite.

Mongabay Latam. Obtenido de <https://es.mongabay.com/2018/11/palma-de-aceite-crisis-productores-costa-rica/>

Stradi Granados, B. A. (Agosto de 2006). Producción de Biodiesel Código 5402-1490-1001. Cartago, Costa Rica: Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Instituto Tecnológico de Costa Rica. Recuperado el 29 de Febrero de 2020, de <https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/493/InformeBiodieselFinal-Stradi.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

ten Dam, J., & Hanefeld, U. (2011). Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols. *ChemSusChem*, 4(8), 1017-1034. doi:10.1002/cssc.201100162

ten Dam, J., Kapteijn, F., Djanashvili, K., & Hanefeld, U. (2011). Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis — A Design of Experiments approach. *Catalysis Communications*, 13, 1-5. doi:10.1016/j.catcom.2011.06.007

Thompson, J. C., & He, B. B. (2006). Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feed stocks. *Applied Engineering Agriculture*, 22(2), 261-265. Obtenido de https://www.biofuelscoproducts.umn.edu/sites/biodieselfeeds.cfans.umn.edu/files/2006-thompson-characterization_of_crude_glycerol_from_biodiesel_production.pdf

Transparency Market Research. (2020). Propylene Glycol Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2017 - 2025. New York, United States of America.

Ulgen, A., & Hoelderich, W. (2011). Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts. *App Cat A*.(400), 34-38.

Valencia, R., Tirado, J., Sotelo, R., Trejo, F., & Lartundo, L. (2015). Synthesis of 1,2-propanediol through glycerol hydrogenolysis on Cu–Al mixed oxides. *Reac Kinet Mech Cat*(116), 205-222. doi:10.1007/s11144-015-0885-5

Valenciano Chinchilla, A. (2018). *Cuantificación del efecto de la glicerina en fermentaciones con miel de purga para la determinación del porcentaje de conversión de etanol aprovechando glicerina del proceso de producción de biodiesel*. San José, Costa Rica:

(Proyecto de graduación en licenciatura en Ingeniería Química). Universidad de Costa Rica.

- Valiente Torres, A. (2013). Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel. Zaragoza, España: Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.
- Vasiliadou, E., Heracleous, E., Vasalos, I., & Lemonidou, A. (2009). Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 90-99. doi:10.1016/j.apcatb.2009.07.018
- Wang, C., Jiang, H., Chen, C., Chen, R., & Xing, W. (2015). Solvent effect on hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 264, 344-350. doi:10.1016/j.cej.2014.11.113
- Wang, F., Liu, B., Ip, A., & Liu, J. (2013). Orthogonal Adsorption Onto Nano-Graphene Oxide Using Different Intermolecular Forces for Multiplexed Delivery. *Advanced Materials Research*, 791-793. doi:10.1002/adma.201301183
- Wang, S., & Liu, H. (2007). Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysis. *Catalysis Letters*, 117(1-2), 62-67. doi:10.1007/s10562-007-9106-9
- Welch, B. (1951). On the comparison of several mean values: An alternative approach. *Biometrika*, 38, 330-336. doi:10.2307/2332579
- Wolosiak-Hnat, A., Milchert, E., & Grzmil, B. (2013). Influence of Parameters on Glycerol Hydrogenolysis over a Cu/Al₂O₃ Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 36(3), 411-418. doi:https://doi.org/10.1002/ceat.201200549
- Wolosiak-Hnat, A., Milchert, E., Lewandowski, G., & Grzmil, B. (2011). Influence of reduction time of copper based catalysts: Cu/Al₂O₃ and CuCr₂O₄ on hydrogenolysis of glycerol. *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(4), 71-76.
- Yang, F., Hanna, M., & Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 5(13). doi:10.1186/1754-6834-5-13

- Yazdani, S. S., & González, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(3), 213-219. doi:10.1016/j.copbio.2007.05.002
- Yuan, Z., Wang, J., Wang, L., Xie, W., Chen, P., Hou, Z., & Zheng, X. (2010). Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology*, 101(18), 7088-7092. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.016.
- Yuan, Z., Wu, P., Gao, J., Lu, X., Hou, Z., & Zheng, X. (2009). Pt/Solid-Base: A Predominant Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in a Base-Free Aqueous Solution. *Catalysis Letters*, 130, 261–265. doi:10.1007/s10562-009-9879-0
- Yuan, Z., Wu, P., Gao, J., Lu, X., Hou, Z., & Zheng, X. (2009). Pt/Solid-Base: A Predominant Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in a Base-Free Aqueous Solution. *Catalysis Letters*, 130(1), 261-265. doi:10.1007/s10562-009-9879-0
- Zhou, W., Zhao, Y., Wang, S., & Ma, X. (2017). The Effect of Metal Properties on the Reaction Routes of Glycerol Hydrogenolysis over Platinum and Ruthenium Catalysts. *Catalysis Today*(298), 2-8. doi:http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.cattod.2017.07.021
- Zion Market Research. (2019). *Propylene Glycol Market by Grade (Industrial Grade and Pharmaceutical Grade) and by End-Use Industry (Cosmetics & Personal Care, Food & Beverage, Pharmaceutical and Others): Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2018–2025*. United States of America: Report Code: ZMR-2298.

Apéndices

Apéndice A. Datos Experimentales

Cuadro A.1 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de metanol presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	RECOPE		H&M	
	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa metanol (g)	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa metanol (g)
1	300.78	3.60	300.66	0.33
2	300.32	3.08	300.44	0.29
3	300.55	2.96	300.62	0.30
4	307.86	3.43	300.75	0.36
5	301.66	2.14	307.06	0.32
6	303.45	3.13	300.4	0.34
7	303.95	3.10	303.11	0.31
8	300.92	3.04	309.48	0.31
9	302.38	3.06	309.87	0.32
10	301.58	3.06	314.07	0.33

Cuadro A.2 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de ácidos grasos presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	RECOPE		H&M	
	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa ácidos grasos (g)	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa ácidos grasos (g)
1	300.78	146.92	300.66	155.64
2	300.32	135.30	300.44	169.84
3	300.55	134.92	300.62	169.84
4	307.86	132.17	300.75	153.58
5	301.66	126.77	307.06	163.71
6	303.45	126.25	300.4	167.39
7	303.95	130.41	303.11	162.26
8	300.92	140.67	309.48	169.55
9	302.38	143.43	309.87	166.44
10	301.58	136.18	314.07	164.71

Cuadro A.3 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de sales presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	RECOPE		H&M	
	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa sales (g)	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa sales (g)
1	300.78	13.71	300.66	11.23
2	300.32	15.88	300.44	18.87
3	300.55	15.61	300.62	40.75
4	307.86	16.97	300.75	43.86
5	301.66	21.76	307.06	32.99
6	303.45	17.40	300.40	38.28
7	303.95	17.71	303.11	35.06
8	300.92	15.89	309.48	35.11
9	302.38	17.50	309.87	39.55
10	301.58	16.29	314.07	34.51

Cuadro A.4 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de glicerina presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	RECOPE		H&M	
	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa glicerina (g)	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa glicerina (g)
1	300.78	96.90	300.66	103.31
2	300.32	114.38	300.44	71.03
3	300.55	105.30	300.62	31.67
4	307.86	121.71	300.75	63.38
5	301.66	116.14	307.06	69.00
6	303.45	100.40	300.40	62.90
7	303.95	111.64	303.11	64.54
8	300.92	100.20	309.48	78.73
9	302.38	107.11	309.87	58.26
10	301.58	107.42	314.07	77.13

Cuadro A.5 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de agua presente en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	RECOPE		H&M	
	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa agua (g)	Masa glicerina cruda inicial (g)	Masa agua (g)
1	299.83	27.39	297.92	16.81
2	302.54	28.03	302.3	17.23
3	300.5	23.20	299.09	17.14

Cuadro A.6 Masas obtenidas para la determinación de porcentaje de cenizas presentes en muestras de glicerina cruda de dos distintas fuentes

Fuente	Muestra	Beaker vacío (g)	Muestra (g)	Primera medición (g)	Segunda medición (g)	Diferencia (mg)
RECOPE (cruda)	m1	26.9016	1.3507	26.94455	26.94405	0.5
	m2	25.8644	1.3800	25.9111	25.9106	0.5
	m3	26.4796	1.3984	26.52695	26.52685	0.1
H&M (cruda)	m1	25.8327	1.4122	25.87995	25.87985	0.1
	m2	27.4672	1.3339	27.5121	27.5119	0.2
	m3	25.7101	1.5484	25.76295	25.76245	0.5
RECOPE (purificada)	m1	27.7234	1.4284	27.725645	27.725445	0.2
	m2	25.3852	1.3658	25.387338	25.386938	0.4
	m3	25.8439	1.3722	25.846101	25.846101	0.0
H&M (purificada)	m1	26.0084	1.4665	26.010636	26.010436	0.2
	m2	27.353	1.3616	27.3547	27.3546	0.1
	m3	26.1558	1.4078	26.157872	26.157872	0.0

Cuadro A.7 Masas obtenidas en la determinación de las densidades en la caracterización de la glicerina cruda de dos distintas fuentes

Muestra	Réplica	Masa de glicerina RECOPE + pic. (g)			Masa de glicerina H&M + pic. (g)		
		T = 23 °C	T = 26 °C	T = 32 °C	T = 23 °C	T = 26 °C	T = 32 °C
1	1	29.36564	29.30443	29.27849	29.23987	29.22805	29.1926
	2	29.36552	29.30439	29.2784	29.23983	29.22806	29.19259
	3	29.36555	29.30447	29.27852	29.23982	29.22801	29.19264
2	1	29.31234	29.29739	29.28188	29.33174	29.23102	29.22161
	2	29.31235	29.29726	29.28182	29.3317	29.23101	29.22162
	3	29.31245	29.29728	29.28176	29.33163	29.23095	29.22157
3	1	29.31521	29.29776	29.28294	29.24839	29.23463	29.2166
	2	29.31519	29.29769	29.2829	29.2484	29.23458	29.2168
	3	29.31511	29.2978	29.28283	29.24844	29.23465	29.2161

Cuadro A.8 Masas obtenidas en la determinación de las densidades en la caracterización de la glicerina purificada de dos distintas fuentes

Muestra	Réplica	Masa de glicerina RECOPE + pic. (g)			Masa de glicerina H&M + pic. (g)		
		T = 23 °C	T = 26 °C	T = 32 °C	T = 23 °C	T = 26 °C	T = 32 °C
1	1	32.43566	32.43198	32.40014	32.78874	32.77358	32.75778
	2	32.44953	32.42540	32.39687	32.80355	32.77475	32.76468
	3	32.45596	32.44020	32.39849	32.83693	32.77927	32.76971
2	1	32.69925	32.69019	32.65822	32.40141	32.39322	32.38443
	2	32.68895	32.68534	32.66319	32.40503	32.40282	32.38501
	3	32.70017	32.69140	32.67326	32.41131	32.39868	32.38019
3	1	32.31830	32.29514	32.28803	31.99183	31.98406	31.96403
	2	32.32035	32.30010	32.28792	32.01249	31.98439	31.97241
	3	32.30468	32.30299	32.30246	32.01067	31.98146	31.95766
4	1	32.16792	32.14428	32.10553	32.18009	32.14785	32.12567
	2	32.20241	32.16480	32.13612	32.16298	32.12690	32.12479
	3	32.12763	32.09575	32.06315	32.18772	32.13018	32.12006
5	1	32.00354	31.99053	31.96537	32.41698	32.39067	32.36511
	2	32.04498	31.99374	31.93712	32.41960	32.39673	32.37822
	3	32.02366	31.99115	31.96863	32.43019	32.39594	32.37996

Cuadro A.9 Medición del tiempo de desplazamiento de la glicerina en el viscosímetro de Ostwald para el cálculo de la viscosidad a una temperatura de 23 °C

Muestra	Tiempo de desplazamiento (s)	
	Glicerina purificada de RECOPE	Glicerina purificada de H&M
1	300.09	710.18
2	303.63	722.49
3	307.08	727.67
4	311.02	735.28
5	314.75	725.46

Cuadro A.10 Medición del tiempo de desplazamiento de la glicerina en la bureta para el cálculo de la viscosidad a una temperatura de 23 °C

Muestra	Tiempo de desplazamiento (s)		
	Glicerina cruda de RECOPE	Glicerina cruda de H&M	Agua
1	2660	9718	5.76
2	2860	9478	5.87
3	3017	9675	5.68

Cuadro A.11 Masas y volúmenes de valorante consumidos en la cuantificación de la glicerina dos distintas fuentes.

Fuente	Muestra	Masa gly (g)	Vc NaOH (mL)
RECOPE (purificada)	1	50.1792	51.2
	2	50.2138	49.8
	3	50.7486	51.5
H&M (purificada)	1	50.1649	48.4
	2	50.0283	47.6
	3	51.4465	49.2
RECOPE (cruda)	1	50.8234	24.8
	2	52.0656	23.9
	3	52.0397	22.7
H&M (cruda)	1	50.9263	16.2
	2	50.6228	17.3
	3	50.7554	17.6

Apéndice B. Datos Intermedios

Cuadro B.1 Resultados obtenidos de la caracterización de la glicerina de RECOPE

Muestra	% Metanol (m/m)	% Áci. Gras. (m/m)	% Sales (m/m)	% Glicerina (m/m)	% Otros (m/m)
1	1.197	48.845	4.558	32.216	2.763
2	1.026	45.051	5.286	38.086	1.911
3	0.985	44.891	5.192	35.036	2.090
4	1.114	42.933	5.512	39.534	1.494
5	0.709	42.025	7.212	38.500	1.727
6	1.030	41.605	5.734	33.086	1.678
7	1.021	42.905	5.826	36.730	1.901
8	1.010	46.747	5.279	33.298	1.865
9	1.011	47.434	5.789	35.423	1.956
10	1.015	45.156	5.401	35.620	1.843
Promedio	1.012	44.759	5.579	35.753	1.923
Desv Estándar	0.124	2.410	0.683	2.462	0.338

Cuadro B.2 Resultados obtenidos de la caracterización de la glicerina cruda de H&M

Muestra	% Metanol (m/m)	% Áci. Gras. (m/m)	% Sales (m/m)	% Glicerina (m/m)	% Otros (m/m)
1	0.110	51.765	3.736	34.361	2.764
2	0.097	56.530	6.281	23.642	6.592
3	0.100	56.496	13.556	10.535	4.202
4	0.120	51.064	14.585	21.074	3.157
5	0.104	53.315	10.744	22.471	5.303
6	0.112	55.722	12.743	20.939	4.345
7	0.103	53.532	11.568	21.293	4.876
8	0.099	54.785	11.345	25.439	5.031
9	0.102	53.713	12.765	18.801	4.987
10	0.105	52.444	10.987	24.558	4.784
Promedio	0.105	53.937	10.831	22.311	4.604
Desv Estándar	0.007	1.914	3.347	5.937	1.084

Cuadro B.3 Resultados obtenidos de la caracterización de agua para las muestras de glicerina cruda

Muestra	% Agua (m/m)	
	RECOPE	H&M
1	9.134	5.642
2	9.263	5.700
3	7.720	5.731
Promedio	8.706	5.691
Desv Estándar	0.856	0.045

Cuadro B.4 Resultados obtenidos de la caracterización de cenizas para las muestras de glicerina cruda y purificada de H&M y de RECOPE

Muestra	% Cenizas (g) H&M		% Cenizas (g) RECOPE	
	Cruda	Purificada	Cruda	Purificada
m1	3.34	0.0020	3.14	0.14
m2	3.35	0.0017	3.35	0.13
m3	3.38	0.0022	3.38	0.16
Promedio	3.36	0.0020	3.29	0.14
Desv. Estan.	0.02	0.0002	0.13	0.02

Cuadro B.5 Viscosidades obtenidas en la caracterización de la glicerina cruda y purificada de dos distintas fuentes, a 23 °C.

Muestra	Viscosidades RECOPE				Viscosidades H&M			
	Cinemática (mm ² /s ²)		Dinámica (Pa*s)		Cinemática (mm ² /s ²)		Dinámica (Pa*s)	
	Purificada	Cruda	Purificada	Cruda	Purificada	Cruda	Purificada	Cruda
1	134.9	432.5	0.1794	0.4504	319.2	1580.1	0.4257	1.6366
2	136.5	465.0	0.1816	0.4843	324.7	1541.1	0.4331	1.5962
3	138.0	490.5	0.1836	0.5108	327.0	1573.1	0.4362	1.6294
4	139.8	-	0.1860	-	330.4	-	0.4408	-
5	141.4	-	0.1882	-	326.0	-	0.4349	-
Promedio	138.1	462.7	0.1838	0.4818	325.5	1564.7	0.4341	1.6207
Desv. Estan.	2.6	29.1	0.0035	0.0303	4.1	20.8	0.0055	0.0216

Cuadro B.6 Resultados de la cuantificación de glicerina cruda con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL

Réplica	RECOPE	H&M
	Glicerina cruda (% m/m)	Glicerina cruda (% m/m)
1	39.7	22.9
2	37.1	25.2
3	34.8	25.7
Promedio	37.2	24.6
Desv. Estan.	2.47	1.50

Cuadro B.7 Resultados de la cuantificación de glicerina purificada con disolución 0.108 N de NaOH, Vb de 4.5 mL

Réplica	RECOPE	H&M
	Glicerina purificada (% m/m)	Glicerina purificada (% m/m)
1	92.6	87.0
2	89.7	85.7
3	92.1	86.4
Promedio	91.5	86.4
Desv. Estan.	1.52	0.68

Apéndice C. Muestra de Cálculo

C.1 Proyección de glicerina generada como subproducto de la elaboración de biodiesel bajo diferentes escenarios, a partir de la demanda de diésel en Costa Rica durante el 2019.

Para el cálculo de la demanda proyectada según el porcentaje de mezcla utilizado, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Consumo total de diesel} \times \text{porcentaje de mezcla} = \text{Demanda de biodiesel} \quad \text{C.1}$$

Se utilizan los datos del Cuadro 3.5, fila 2, columna 1 para un ejemplo:

$$1\,220\,482\,000 \text{ litros} \times 2\% = 24\,409\,640 \text{ litros de biodiesel}$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro 3.5, fila 2 y columna 2.

Para el cálculo de la generación de glicerina, se convierten los litros de biodiesel a kilogramos y se utiliza la relación de 10 kg de glicerina producida por cada 100 kg de biodiesel. Esto se resume en la siguiente ecuación utilizada:

$$\text{demanda biodiesel (L)} \times \rho_{\text{biodiesel}} \times \frac{10 \text{ kg gli.}}{100 \text{ kg de biod.}} = \text{biod. gen. (kg)} \quad \text{C.2}$$

Se utilizan los datos del Cuadro 3.5, fila 2, columna 2 para un ejemplo:

$$24\,409\,640 \text{ L} \times 0.86 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \times \frac{10 \text{ kg gli.}}{100 \text{ kg de biod.}} = 2\,099\,000 \text{ L glicerina}$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro 3.5, fila 2 y columna 3.

C.2 Porcentajes de composición de ácidos grasos, sales, glicerina y agua en la caracterización de la glicerina.

Para el cálculo del porcentaje de los distintos componentes presentes en las muestras de glicerina cruda, se utilizó una relación entre la masa de la muestra de glicerina cruda y

la cantidad del componente extraído. Por ejemplo, en el caso del metanol, este se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Masa de metanol}}{\text{Masa de glicerina cruda}} \times 100 = \text{Porcentaje de metanol} \quad \text{C.3}$$

Se utilizan los datos del Cuadro A.1, fila 3, columnas 2 y 3 para un ejemplo,

$$\frac{3,60 \text{ g metanol}}{300,78 \text{ g glicerina}} * 100 = 1,197 \frac{\text{g metanol}}{\text{g glicerina cruda}} = 1,197 \%$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 2, columna 2. Se procede de la misma manera con los porcentajes de ácidos grasos, sales, glicerina y agua.

C.3 Porcentajes de composición de cenizas en la caracterización de la glicerina.

Para el cálculo del porcentaje de ceniza en los dos tipos de glicerina, se utilizó una relación entre la masa de la muestra de glicerina cruda y la cantidad de cenizas obtenidas después de combustión, empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cenizas sulfatadas} = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100 \quad \text{C.4}$$

Se utilizan los datos del Cuadro A.6, fila 2, columnas 3, 4 y 6 para un ejemplo,

$$\% \text{ Cenizas sulfatadas} = \frac{(26,9405 - 26,9016)}{(28,2523 - 26,9016)} \times 100 = 3,14 \%$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 3, columna 6.

C.4 Cálculo de densidades

Para el cálculo de las densidades de los distintos tipos de glicerina, se utilizó una relación entre la masa de la muestra de glicerina contenida y el volumen del picnómetro empleado:

$$\frac{(masa\ glicerina + picnómetro) - (masa\ picnómetro)}{volumen\ contenido\ en\ el\ picnómetro} = densidad\ de\ glicerina \quad C.5$$

En el cálculo de la masa de glicerina + picnómetro, se utilizan los promedios obtenidos luego de 3 mediciones.

Se utilizan los datos del

Cuadro A.7, filas 3, 4 y 5, columna 3.

$$\frac{29.36564\ g + 29.36552\ g + 29.36555\ g}{3} = 29.36557\ g$$

$$\frac{29.36557\ g - 18.53441\ g}{10.368\ mL} = 1.045\ g/mL$$

C.5 Cálculo de viscosidades

Para el cálculo de las viscosidades cinemáticas de los distintos tipos de glicerina, se utilizó una relación entre la viscosidad del agua y el tiempo de desplazamiento del fluido (glicerina o agua):

$$\frac{\nu_{glicerina}}{\nu_{agua}} = \frac{t_{glicerina}}{t_{agua}} \quad C.6$$

Se utilizan los datos del Cuadro A.10, fila 3, columnas 2 y 4 para un ejemplo:

$$\frac{\nu_{glicerina}}{0.93751\ mm^2/s^2} = \frac{2\ 660\ s}{5.76\ s} \Rightarrow \nu_{glicerina} = 432.5\ mm^2/s^2$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 4, columna 3.

En el caso de las glicerinas purificadas, se empleó la constante del viscosímetro de Ostwald:

$$\nu_{glicerina} = 300.09\ s \times 0.4494\ \frac{mm^2}{s^2} = 134.9\ \frac{mm^2}{s^2} \quad C.7$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 4, columna 2.

Para el cálculo de las viscosidades dinámicas de los distintos tipos de glicerina, se utilizó una relación entre la viscosidad cinemática y la densidad de la glicerina (tanto en el caso de las crudas como con las purificadas):

$$\mu = \frac{\nu}{\rho} \quad \text{C.8}$$

Se utilizan los datos del Cuadro B., fila 4, columna 2 para un ejemplo

$$\mu = \frac{134.9 \text{ mm}^2/\text{s}^2}{1330.55 \text{ kg}/\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ mm}^3} = 0.1794 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 3, columna 4.

C.6 Cuantificación de glicerina

Para el cálculo de cuantificación de glicerina se utiliza la norma ASTM 7637. La ecuación para calcular el porcentaje de glicerina fue descrita en la metodología:

$$Gl(\%) = \frac{(V_c - V_b) \times F \times N}{W} \times 100 \quad \text{C.9}$$

Se utilizan los datos del Cuadro A.11, fila 2, columnas 3 y 4 para un ejemplo:

$$Gl(\%) = \frac{(51.2 - 4.5) \text{ mL} \times 9.210 \text{ g}/\text{mL} \times 0.108}{50.1792 \text{ g}} \times 100 = 92.6 \%$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro B., fila 3, columna 3.

C.7 Cálculo de flujo de vapor requerido en el serpentín

Para el cálculo del flujo de vapor requerido en el serpentín, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\ln\left(\frac{T_1 - t_1}{T_1 - t_2}\right) = \frac{WC}{Mc} \times \left(\frac{K_1 - 1}{K_1}\right) \times \theta \quad \text{C.10}$$

$$K_1 = e^{\frac{UA}{WC}} \quad \text{C.11}$$

Se utilizan los datos del Cuadro 5.3, columna 2.

$$K_1 = e^{\frac{0.34 \text{ kW}/\text{m}^2\text{C} \times 1.71 \text{ m}^2}{w \times 2.08 \text{ kJ}/\text{kg}^\circ\text{C}}}$$

$$\ln\left(\frac{158.9\text{ }^{\circ}\text{C} - 25\text{ }^{\circ}\text{C}}{158.9\text{ }^{\circ}\text{C} - 60\text{ }^{\circ}\text{C}}\right) = \frac{w \times 2.08\text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}}{1600\text{ kg} \times 1.86\text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}} \times \left(\frac{K_1 - 1}{K_1}\right) \times 3600\text{ s}$$

Por lo tanto, realizando la iteración, se obtiene un valor de $w = 0.139\text{ kg/s}$. Este resultado se encuentra en el Cuadro 5.3, fila 8, columna 2.

C.8 Cálculo de las dimensiones del tanque de calentamiento de la glicerina

Utilizando las relaciones para tanques tipo estándar propuestas por Rushton et al. (1984) se determinaron las demás dimensiones como el diámetro, la altura, el diámetro del agitador y la longitud del agitador, para la selección del diámetro del tanque se utilizó la relación mostrada en la ecuación C.12.

$$\frac{D}{h} = 1 \quad \text{C.12}$$

Por lo que esto indica que tanto el diámetro como la altura del tanque son iguales, para calcular el diámetro del tanque se puede utilizar la ecuación C.13 del volumen de un tanque.

$$V = \frac{\pi}{4} \times D^3 \quad \text{C.13}$$

Para el cálculo del diámetro del agitador se utiliza la relación mostrada en la ecuación C.14.

$$\frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{3} \quad \text{C.14}$$

Posteriormente, para el cálculo de la longitud del agitador se utilizó la ecuación C.15

$$\frac{L_a}{D_a} = \frac{1}{4} \quad \text{C.15}$$

Para el cálculo del ancho del agitador se utilizó la ecuación C.16

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \quad \text{C.16}$$

Seguidamente, para el cálculo de la altura del agitador se utilizó la ecuación C.17

$$\frac{E}{D_t} = \frac{1}{3} \quad \text{C.17}$$

Y, por último, para el cálculo del ancho del deflector se utilizó la ecuación C.18

$$\frac{J}{D_t} = \frac{1}{12} \quad \text{C.18}$$

De esta manera, dado que el tanque de calentamiento presenta un volumen de 2.5 m³, su diámetro se calcula como:

$$2.5 \text{ m}^3 = \frac{\pi}{4} \times D^3 \Rightarrow D = 1.47 \text{ m}$$

Seguidamente, se calcula la altura del tanque:

$$\frac{1.47 \text{ m}}{H} = 1 \Rightarrow H = 1.47 \text{ m}$$

Para el cálculo del diámetro del agitador se tiene que:

$$\frac{D_a}{1.47 \text{ m}} = \frac{1}{3} \Rightarrow D_a = 0.49 \text{ m}$$

Posteriormente, para el cálculo de la longitud del agitador:

$$\frac{L_a}{0.49 \text{ m}} = \frac{1}{4} \Rightarrow L_a = 0.12 \text{ m}$$

Seguidamente, para el cálculo del ancho del agitador se utilizó la ecuación C.16

$$\frac{W}{0.49 \text{ m}} = \frac{1}{5} \Rightarrow W = 0.10 \text{ m}$$

Para el cálculo de la altura del agitador se utilizó la ecuación C.17

$$\frac{E}{1.47 \text{ m}} = \frac{1}{3} \Rightarrow W = 0.49 \text{ m}$$

Y, por último, para el cálculo del ancho del deflector se utilizó la ecuación C.18

$$\frac{J}{1.47 \text{ m}} = \frac{1}{12} \Rightarrow W = 0.12 \text{ m}$$

C.9 Cálculo de los flujos de exergía de las principales corrientes en estudio

Para el cálculo de los flujos de exergía de las principales corrientes en estudio, se utilizó la siguiente ecuación:

$$E = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad \text{C.17}$$

Se utilizan los datos del software *Aspen Plus* a la entrada del evaporador para un ejemplo:

$$\begin{aligned} E &= (-4\,638.71 \text{ kW} - -4\,652.77 \text{ kW}) - 293.15 \text{ K} \left(-2.9238 \frac{\text{kW}}{\text{K}} - -2.9665 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \right) \\ &= 1.54 \text{ kW} \end{aligned}$$

Este resultado se encuentra en Cuadro 5.19, fila 6, columna 2.

C.10 Cálculo de irreversibilidad para los equipos del sistema piloto

Para el cálculo de entropía generada, se utilizó la siguiente ecuación:

$$S_{gen} = (S_3 - S_2 - S_1) + \frac{Q_C}{T_0} + \frac{Q_H}{T_0} \quad \text{C.18}$$

Se utilizan los datos del software *Aspen Plus* de la columna de destilación para un ejemplo:

$$\begin{aligned} S_{gen} &= (-4.7784 - -3.3619 - -0.5798) \frac{\text{kW}}{\text{K}} + \frac{2\,140.3 \text{ kW}}{293.15 \text{ K}} + \frac{-1\,870.0 \text{ kW}}{293.15 \text{ K}} \\ &= 0.1853 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Con el valor de la entropía generada, se procede a calcular la irreversibilidad:

$$I = (S_{gen})T_0 \quad \text{C.19}$$

Se utilizan los datos del software *Aspen Plus* para un ejemplo:

$$I = \left(0.1853 \frac{\text{kW}}{\text{K}} \right) \times 293.15 \text{ K} = 54.33 \text{ kW}$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro 5.19, fila 7, columna 2.

C.11 Cálculo de la eficiencia por segunda ley para los equipos del sistema piloto

Para el cálculo de la eficiencia por segunda ley para los equipos del sistema piloto, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\Delta E}{\Delta E - I} \times 100 \quad \text{C.20}$$

Se utilizan los datos del software *Aspen Plus* de la columna de destilación para un ejemplo:

$$\eta = \frac{(3.32 - 68.33 - 10.90)kW}{(3.32 - 68.33 - 10.90)kW - 54.33 kW} \times 100 = 58.28 \%$$

Este resultado se encuentra en el Cuadro 5.20, fila 7, columna 3.

Apéndice E. Flujos de caja durante los primeros 10 y 20 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol

Año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Inversión	\$ 1,354,492.00										
Ingresos	\$ 646,920.00	\$ 679,766.00	\$ 713,229.30	\$ 748,890.77	\$ 786,335.30	\$ 825,652.07	\$ 866,984.67	\$ 910,281.41	\$ 955,795.48	\$ 995,795.48	\$ 1,003,585.25
Ingresos	\$ 634,235.29	\$ 652,889.27	\$ 672,091.90	\$ 691,859.31	\$ 712,208.11	\$ 733,155.41	\$ 754,718.80	\$ 776,916.41	\$ 799,766.90	\$ 823,289.45	\$ 823,289.45
Costos fijos	\$ 133,903.00	\$ 135,242.03	\$ 136,594.45	\$ 137,960.39	\$ 139,340.00	\$ 140,733.40	\$ 142,140.73	\$ 143,562.14	\$ 144,997.76	\$ 146,447.74	\$ 146,447.74
Costos fijos	\$ 131,277.45	\$ 129,990.42	\$ 128,716.00	\$ 127,454.08	\$ 126,204.53	\$ 124,967.23	\$ 123,742.06	\$ 122,528.90	\$ 121,327.64	\$ 120,138.15	\$ 120,138.15
Costos variables	\$ 176,134.00	\$ 181,418.02	\$ 186,860.56	\$ 192,466.38	\$ 198,240.37	\$ 204,187.58	\$ 210,313.21	\$ 216,622.60	\$ 223,121.28	\$ 229,814.92	\$ 229,814.92
Costos variables	\$ 172,680.39	\$ 174,373.34	\$ 176,082.88	\$ 177,809.18	\$ 179,552.41	\$ 181,312.73	\$ 183,090.30	\$ 184,885.31	\$ 186,697.91	\$ 188,528.28	\$ 188,528.28
Gastos financieros											
Interés	\$ 433,437.44	\$ 403,517.48	\$ 371,203.91	\$ 336,305.27	\$ 298,614.73	\$ 257,908.95	\$ 213,946.70	\$ 166,467.48	\$ 115,189.92	\$ 62,247.09	\$ 9,810.15
Amortización	\$ 373,999.56	\$ 403,919.53	\$ 436,233.09	\$ 471,131.73	\$ 508,822.27	\$ 549,528.06	\$ 593,490.30	\$ 640,969.52	\$ 692,247.09	\$ 747,626.85	\$ 747,626.85
Total	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00	\$ 807,437.00
Total	\$ 791,604.90	\$ 776,083.24	\$ 760,865.92	\$ 745,946.98	\$ 731,320.57	\$ 716,980.95	\$ 702,922.50	\$ 689,139.71	\$ 675,627.16	\$ 662,379.57	\$ 662,379.57
Depreciación	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00
Utilidad bruta	\$ (1,138,573.45)	\$ (1,104,803.72)	\$ (1,070,818.90)	\$ (1,036,596.93)	\$ (1,002,115.40)	\$ (967,351.50)	\$ (932,282.06)	\$ (896,883.50)	\$ (861,131.81)	\$ (825,002.55)	\$ (825,002.55)
Impuestos											
Valor de rescate											\$ 1,354,492.00
Valor de rescate											\$ 1,111,155.21
Depreciación	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00
Utilidad neta	\$ (1,354,492.00)	\$ (461,327.45)	\$ (427,557.72)	\$ (393,572.90)	\$ (359,350.93)	\$ (324,869.40)	\$ (290,105.50)	\$ (255,066.06)	\$ (219,637.50)	\$ (183,885.81)	\$ 963,998.66

Figura E.1 Flujo de caja durante los primeros 10 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol.

Año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
Inversión	\$ 1,384,492.00																						
Ingresos		\$ 642,000.00	\$ 670,267.60	\$ 710,270.91	\$ 740,000.00	\$ 768,318.10	\$ 795,629.07	\$ 822,034.07	\$ 848,534.10	\$ 875,128.41	\$ 901,817.41	\$ 928,601.51	\$ 955,480.21	\$ 982,454.11	\$ 1,009,523.71	\$ 1,036,688.71	\$ 1,063,949.71	\$ 1,091,306.41	\$ 1,118,758.31	\$ 1,146,306.01	\$ 1,173,949.11	\$ 1,201,687.41	
Intereses		\$ 634,203.20	\$ 602,489.21	\$ 672,091.90	\$ 688,809.31	\$ 712,208.11	\$ 733,855.41	\$ 754,739.80	\$ 774,964.41	\$ 793,629.45	\$ 810,735.45	\$ 827,281.45	\$ 843,268.45	\$ 858,695.45	\$ 873,562.45	\$ 887,869.45	\$ 901,616.45	\$ 914,803.45	\$ 927,430.45	\$ 939,497.45	\$ 950,994.45	\$ 961,921.45	
Costos fijos		\$ 130,000.00	\$ 135,242.03	\$ 138,594.45	\$ 139,960.39	\$ 139,340.00	\$ 140,733.40	\$ 142,140.73	\$ 143,562.14	\$ 144,997.76	\$ 146,447.74	\$ 147,912.22	\$ 149,391.34	\$ 150,882.25	\$ 152,384.10	\$ 153,895.85	\$ 155,417.23	\$ 156,947.80	\$ 158,487.28	\$ 160,035.30	\$ 161,591.36	\$ 163,155.16	\$ 164,726.31
Costos variables		\$ 138,331.60	\$ 181,418.03	\$ 186,602.61	\$ 189,465.30	\$ 188,219.37	\$ 184,077.65	\$ 181,515.21	\$ 178,623.09	\$ 175,397.28	\$ 171,837.28	\$ 167,946.93	\$ 163,723.07	\$ 159,166.55	\$ 154,276.07	\$ 149,051.45	\$ 143,495.69	\$ 137,608.88	\$ 131,391.03	\$ 124,843.15	\$ 117,965.24	\$ 110,747.31	\$ 103,189.34
Costos variables		\$ 172,680.30	\$ 174,373.34	\$ 176,082.88	\$ 176,809.18	\$ 175,552.41	\$ 173,327.79	\$ 170,140.30	\$ 166,000.00	\$ 160,933.31	\$ 154,946.31	\$ 148,046.31	\$ 140,230.00	\$ 131,500.00	\$ 121,864.31	\$ 111,318.45	\$ 100,863.45	\$ 89,490.00	\$ 77,200.00	\$ 64,000.00	\$ 50,000.00	\$ 35,000.00	\$ 20,000.00
Gastos financieros		\$ 54,786.80	\$ 52,237.23	\$ 52,931.71	\$ 510,485.63	\$ 497,894.94	\$ 484,005.19	\$ 468,810.46	\$ 452,052.25	\$ 433,802.23	\$ 413,340.20	\$ 391,035.03	\$ 366,499.95	\$ 339,510.70	\$ 309,823.52	\$ 277,855.52	\$ 244,242.82	\$ 207,278.64	\$ 172,722.01	\$ 140,482.28	\$ 110,482.28	\$ 82,682.28	\$ 58,682.28
Intereses		\$ 99,956.69	\$ 104,052.78	\$ 109,402.78	\$ 115,908.86	\$ 123,629.15	\$ 132,573.30	\$ 142,762.03	\$ 154,314.24	\$ 167,350.24	\$ 181,890.24	\$ 197,950.24	\$ 214,650.24	\$ 232,000.24	\$ 250,000.24	\$ 268,750.24	\$ 288,250.24	\$ 308,500.24	\$ 329,500.24	\$ 351,250.24	\$ 373,750.24	\$ 408,000.24	\$ 454,000.24
Amortización		\$ 628,304.20	\$ 611,689.19	\$ 598,686.66	\$ 589,028.29	\$ 576,402.28	\$ 560,088.32	\$ 540,077.26	\$ 516,567.71	\$ 489,566.71	\$ 459,065.71	\$ 425,064.71	\$ 378,563.71	\$ 320,562.71	\$ 261,061.71	\$ 199,060.71	\$ 135,059.71	\$ 69,058.71	\$ 21,057.71	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Depreciación		\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00
Utilidad bruta		\$ (970,882.75)	\$ (940,401.07)	\$ (909,639.84)	\$ (878,578.24)	\$ (847,315.11)	\$ (815,848.87)	\$ (783,177.52)	\$ (750,306.66)	\$ (717,230.40)	\$ (683,958.48)	\$ (650,486.48)	\$ (616,814.48)	\$ (582,942.48)	\$ (548,870.48)	\$ (514,600.48)	\$ (480,132.48)	\$ (445,465.48)	\$ (410,600.48)	\$ (375,535.48)	\$ (340,270.48)	\$ (304,805.48)	\$ (269,140.48)
Impuestos		\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	
Valor de rescate		\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	
Valor de rescate		\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	
Depreciación		\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	\$ 677,246.00	
Utilidad neta		\$ (1,384,492.00)	\$ (296,686.75)	\$ (263,155.07)	\$ (232,939.84)	\$ (204,382.24)	\$ (189,949.11)	\$ (178,692.87)	\$ (169,131.50)	\$ (161,000.40)	\$ (154,000.00)	\$ (148,000.00)	\$ (142,958.48)	\$ (138,870.48)	\$ (134,732.48)	\$ (130,544.48)	\$ (126,306.48)	\$ (122,018.48)	\$ (117,680.48)	\$ (113,292.48)	\$ (108,854.48)	\$ (104,366.48)	\$ (99,828.48)

Figura E.2 Flujo de caja durante los primeros 10 años del proceso de producción de 1,2-propanodiol.

