

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Análisis tecnoeconómico de la producción de propilenglicol a partir de glicerina.

Autor: Abigail Flores Maldonado

Tutor: Ángel L. Villanueva Perales

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Análisis tecnoeconómico de la producción de propilenglicol a partir de glicerina.

Autor:
Abigail Flores Maldonado

Tutor:
Ángel L. Villanueva Perales
Profesor Titular de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

Trabajo Fin de Grado: Análisis tecnoeconómico de la producción de propilenglicol a partir de glicerina.

Autor: Abigail Flores Maldonado

Tutor: Ángel L. Villanueva Perales

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019

El Secretario del Tribunal

A mi familia

Agradecimientos

Este trabajo está dedicado a mi familia, en especial a mis padres, mis abuelos y mi tía, ya que, sin su esfuerzo, yo no hubiera podido realizar este grado.

Principalmente, agradecer a todos los profesores que he tenido por la excelente formación que me han dado y en especial a Ángel por toda la ayuda que me ha dado en este último año y sobre todo en este cuatrimestre.

Por otro lado, también quiero agradecer a mis compañeros y amigos Esther, Cristina, Guille y María por todos los buenos y no tan buenos momentos vividos a lo largo de todos estos años. Gracias a cada uno de ellos por su confianza, su paciencia, su apoyo y por sacarle el lado divertido a cada clase, trabajo, proyecto, prácticas, etc.

Por último, a ti, Edu, por escucharme, ayudarme, aguantarme en cada época de exámenes, que ambos sabemos que eso no es fácil. En definitiva, por estar siempre ahí.

Resumen

En este trabajo se ha realizado el análisis tecnoeconómico de una planta que produce 100.000 toneladas al año de propilenglicol a partir de glicerina. Este tipo de planta surge como alternativa a la producción de propilenglicol a partir de propileno, derivado del petróleo, y como solución para utilizar la glicerina, subproducto principal, en la reacción de transesterificación del biodiésel.

En primer lugar, se hace una introducción en la que se habla de la glicerina y el gran incremento en su producción. Esto supone un inconveniente desde los puntos de vista técnico, económico y ambiental.

A continuación, se describen las distintas rutas de valorización de la glicerina, eligiendo para este proyecto la ruta de obtención de propilenglicol. Tras esto, se realiza el diagrama de flujo del proceso y se justifican el diseño y las condiciones de operación de los equipos más importantes.

Por último, se realiza la simulación del proceso usando el programa comercial Aspen Plus y se elabora un análisis de costes mediante el que se obtiene la rentabilidad de la planta.

Abstract

In this project a technoeconomic analysis of a plant for producing 100000 ton/year of propylene glycol from glycerin has been performed. This route is an alternative to the production of propylene glycol from fossil-based propylene and a solution to valorize glycerin co-produced in the transesterification reaction of biodiesel.

First, an introduction on the uses and market of glycerin is presented, highlighting the saturation of glycerin market and the resulting low market price, which fosters the search of new valorization routes of glycerin to high-value products, which are also described. In this project the valorization of glycerin to propylene glycol is chosen. After this, a flowsheet of the process is proposed as well as the design and operating conditions of the most important process units.

Finally, the simulation of the process is carried out using the commercial program Aspen Plus and a cash flow analysis is performed to assess the profitability of the plant.

Índice

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Índice	14
Índice de Tablas	17
Índice de Figuras	19
1 Objetivo y alcance	21
2 Introducción	23
2.1 <i>Propiedades del glicerol y clasificación.</i>	23
2.2 <i>Usos de la glicerina.</i>	24
2.3 <i>Problemática de la glicerina.</i>	25
2.4 <i>Mercado de la glicerina.</i>	26
3 Rutas de valorización de la glicerina	29
3.1 <i>Obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor.</i>	30
3.2 <i>Oxidación selectiva.</i>	31
3.3 <i>Deshidratación a acroleína o acetol</i>	31
3.4 <i>Esterificación y transesterificación.</i>	32
3.5 <i>Eterificación.</i>	33
3.6 <i>Fermentación para la producción de propilenglicol</i>	34
3.7 <i>Carboxilación de la glicerina.</i>	34
3.8 <i>Pirólisis y gasificación.</i>	35
3.9 <i>Hidrogenólisis para la obtención de propilenglicol.</i>	35
3.9.1 <i>Reacciones</i>	35
3.9.2 <i>Catalizadores</i>	36
4 Propilenglicol	39
4.1 <i>Propiedades del propilenglicol y clasificación.</i>	39
4.2 <i>Usos del propilenglicol. [40]</i>	40
4.3 <i>Antecedentes de la producción de propilenglicol.</i>	41
4.4 <i>Mercado del propilenglicol.</i>	41
4.5 <i>Ventajas de la obtención del propilenglicol a partir de la glicerina.</i>	42
5 Descripción del proceso	43
5.1 <i>Etapas de preparación y acondicionamiento.</i>	47
5.2 <i>Etapas de reacción.</i>	47
5.3 <i>Etapas de separación.</i>	48

5.3.1	Tanque flash	48
5.3.2	Tren de columnas de destilación.	49
5.4	<i>Balance de materia simplificado</i>	52
6	Simulación en Aspen Plus	55
6.1	<i>Elección del método termodinámico</i>	59
6.2	<i>Simulación de la zona de preparación</i>	59
6.2.1	Simulación del compresor.	59
6.2.2	Simulación del horno	59
6.3	<i>Simulación de la zona de reacción.</i>	60
6.4	<i>Simulación de la zona de separación.</i>	60
6.4.1	Simulación del tanque flash	61
6.4.2	Simulación del tren de destilación.	61
6.5	<i>Balance de materia y energía en la simulación.</i>	66
6.6	<i>Dimensionamiento de equipos.</i>	69
6.6.1	Dimensionamiento de las columnas de destilación.	69
6.6.2	Dimensionamiento del reactor.	70
7	Análisis económico	71
7.1	<i>Ingresos.</i>	71
7.2	<i>Costes de operación.</i>	71
7.2.1	Costes de materia prima.	71
7.2.2	Coste operación de los compresores.	72
7.2.3	Coste del diésel necesario para el horno.	72
7.2.4	Tabla resumen de los costes de operación.	72
7.3	<i>Costes de inversión.</i>	72
7.3.1	Coste base de un equipo.	73
7.3.2	Coste final de cada equipo.	73
7.4	<i>Viabilidad económica de la planta.</i>	74
7.5	<i>Conclusiones.</i>	75
8	Conclusiones finales	77
9	Anexos	79
	<i>Anexo 1: Diagrama de flujo del proceso completo. [29]</i>	79
9.1	<i>Anexo 2: Modelo cinético del mecanismo de reacción.</i>	85
9.1.1	Modelo cinético [32]	85
	Bibliografía	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de las distintas clasificaciones de la glicerina	24
Tabla 2. Propiedades del propilenglicol	39
Tabla 3. Puntos de congelación del propilenglicol [40].	40
Tabla 4. Coste de la materia prima para obtener 1 kmol (76 kg) de propilenglicol.	42
Tabla 5. Temperaturas de ebullición de los compuestos a separar. [49]	49
Tabla 6. Balance simplificado de la glicerina	53
Tabla 7. Balance simplificado del hidrógeno.	53
Tabla 8. Balance simplificado de los productos obtenidos a la salida del reactor	54
Tabla 9. Resumen de equipos de la zona de preparación.	60
Tabla 10. Resumen de los equipos de la zona de separación	65
Tabla 11. Balance de materia y energía de la simulación del proceso.	67
Tabla 12. Consumo de potencia de los equipos principales	69
Tabla 13. Precio de mercado de los productos obtenidos.	71
Tabla 14. Costes y cantidades de la materia prima.	72
Tabla 15. Costes de compresión.	72
Tabla 16. Resumen de los costes de operación anuales.	72
Tabla 17. Parámetros y coste base de los equipos.	73
Tabla 18. Coste final de los equipos.	74
Tabla 19. Resultados obtenidos de la viabilidad económica en M€.	75
Tabla 20. Resultados de las corrientes del proceso	80
Tabla 21. Resultados de las corrientes del proceso	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la glicerina.[1]	23
Figura 2.Diagrama de usos de la glicerina. [7]	25
Figura 3.Reacciones de transesterificación. [8]	25
Figura 4. Producción mundial de glicerina [5]	26
Figura 5. Producción global de glicerina cruda hasta 2018. [10]	27
Figura 6. Evolución del precio de la glicerina [1]	27
Figura 7. Distintas rutas de valorización de la glicerina. [14]	30
Figura 8. Esquema de oxidación de la glicerina.[17]	31
Figura 9. Mecanismos para la obtención de acroleína.[20]	32
Figura 10. Mecanismo de esterificación.[23]	32
Figura 11. Mecanismo de transesterificación.[23]	33
Figura 12. Reacciones de eterificación.[24]	33
Figura 13. Telomerización de glicerina con butadieno. [24]	34
Figura 14. Reacción de hidrogenólisis [31].	36
Figura 15. Estructura química del propilenglicol. [30]	39
Figura 16. Precio del propilenglicol en el mercado chino [34]	41
Figura 17. Diagrama de bloques simplificado del proceso	43
Figura 18. Zonificación del diagrama de flujo.	45
Figura 19.Tipos de composición del catalizador y sus efectos. [32]	48
Figura 20 .Diagrama T-x-y a 2 bar para el propilenglicol y el etilenglicol.	50
Figura 21.Diagrama de los coeficientes de distribución.	51
Figura 22.Distintos componentes para realizar la separación azeotrópica. [50]	52
Figura 23. Diagrama de flujo de la simulación.	57
Figura 24.Simulación de la etapa de separación.	61
Figura 25.Coefficientes de distribución de metanol y agua.	62
Figura 26.Correlación de Gilliland. [53]	63
Figura 27.Representación de los coeficientes de distribución del agua y del propilenglicol.	65

Figura 28. Correlación de Fair [54]	69
Figura 29. Representación del flujo de caja neto actualizado en función de los años.	75
Figura 30. Diagrama de flujo del proceso completo	79

1 OBJETIVO Y ALCANCE

Este proyecto tiene como objetivo la realización del análisis tecnoeconómico de una planta a escala industrial de producción de 100.000 toneladas de propilenglicol a partir de glicerina.

El alcance del proyecto está comprendido por el los siguientes puntos:

- Estudio de las rutas de valorización de la glicerina.
- Descripción del proceso y elaboración del diagrama de flujo (PFD).
- Simulación del proceso en el programa Aspen Plus.
- Estudio de la viabilidad económica del proceso.

2 INTRODUCCIÓN

La glicerina es un poliol, también conocido como alcohol de azúcar. La palabra “glicerina” se usa habitualmente referida a productos o compuestos que contienen principalmente glicerol ($C_3H_8O_3$). [1]

El glicerol (1,2,3 propanotriol) es un alcohol que contiene tres grupos hidroxilos (-OH) como se puede ver en la Figura 1. Además, se encuentra presente en todos los tipos de aceites y de grasas animales o vegetales siempre y cuando estén asociadas a otros ácidos grasos. Está presente en todas las células de tipo vegetal y animal, formando parte de las membranas de las células en forma de fosfolípido. [2]

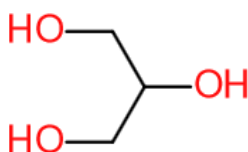


Figura 1. Estructura química de la glicerina.[1]

En 1779, C.W. Scheele descubrió el glicerol al producir jabón con aceite de oliva y plomo, pero no se le conoció por este nombre hasta 1813. En 1875, Pasteur demostró que la glicerina se podía obtener también a partir de azúcares procedentes de un proceso de fermentación alcohólica. Hasta 1914, el glicerol se obtuvo como subproducto en la fabricación de jabón mediante saponificación de las grasas. Actualmente, en torno al 70% de la producción mundial se obtiene como subproducto de la producción de biodiesel. [3]

2.1 Propiedades del glicerol y clasificación.

El glicerol es un compuesto que a temperatura ambiente se encuentra en estado líquido, es incoloro y tiene un olor ligero. El peso molecular es de 92,09, su densidad específica es $1,26 \text{ g/cm}^3$ a 20°C y su viscosidad es de $1,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Su temperatura de fusión es de $18,2^\circ\text{C}$ y su punto de ebullición de 290°C . A temperaturas superiores a su punto de ebullición, el glicerol se descompone formando un compuesto muy tóxico conocido como acroleína. [4]

Tiene la característica de ser un compuesto higroscópico, es decir, absorbe la humedad del medio próximo, haciéndolo también soluble en agua. Estas características son consecuencia de los tres grupos hidroxilos que forman su estructura química. [3]

La glicerina se puede clasificar en función de sus composición y pureza en las siguientes categorías que a continuación se definen:

- Glicerol: Es la sustancia pura (1,2,3-propanotriol).
- Glicerina cruda: Es el co-producto que se obtiene en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Tiene habitualmente entre un 40-88% en peso de glicerol. El resto de componentes suele ser metanol, agua, jabones y sales. La composición de estos componentes depende del tipo de proceso que se haya usado para la obtención del biodiésel. [5]
- Glicerina técnica: La concentración en glicerol tiene que ser entre el 80-98%. Se han eliminado la gran mayoría de contaminantes.
- Glicerina USP: Este tipo de glicerina es apta para uso alimenticio, cosmético y farmacéutico ya que tiene una concentración del 99,7%.

En la Tabla 1 [6] se pueden ver las distintas propiedades de la glicerina en función de su clasificación:

Tabla 1. Propiedades de las distintas clasificaciones de la glicerina

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina técnica	Glicerina USP
Contenido en glicerol	40%-88%	Mín 98%	99,7%
Ceniza	Máx. 2%	NA	NA
Contenido de humedad	NA	Máx. 2%	Máx. 0,3%
Cloruros	NA	Máx. 10 ppm	Máx. 10 ppm
Sulfatos	NA	NA	Máx. 20 ppm
Metales pesados	NA	Máx. 5 ppm	Máx. 5 ppm
Residuos de ignición	NA	NA	Máx. 100 ppm
Agua	Máx. 12%	Máx. 5%	Máx. 0,5%
pH (solución al 10%)	4-9	4-9,1	NA
Residuos orgánicos	Máx. 2%	Máx. 2%	NA

2.2 Usos de la glicerina.

La glicerina es un compuesto que ha tenido más de 1500 usos finales debido a que es muy versátil por su combinación de propiedades físicas y químicas. Sus usos más habituales son los siguientes [2]:

- Como lubricante en maquinaria.
- Anticongelante.
- Se usa en la industria de pinturas, especialmente en barnices.
- En productos cosméticos, sobre todo en la producción de jabones.
- En la industria farmacéutica.
- Se añade como aditivo en la elaboración de bebidas como pueden ser té, café y bebidas refrescantes.
- En la industria tabacalera, sobre todo en los cigarrillos electrónicos, ya que consigue eliminar malos sabores y disminuir la irritación provocada por el humo gracias a su propiedad higroscópica.
- En la industria textil para proporcionar una mayor elasticidad y suavidad a los tejidos.
- En ceras que se usan para curtir la piel.

En la Figura 2 se puede observar el porcentaje de glicerina destinada a cada uso.

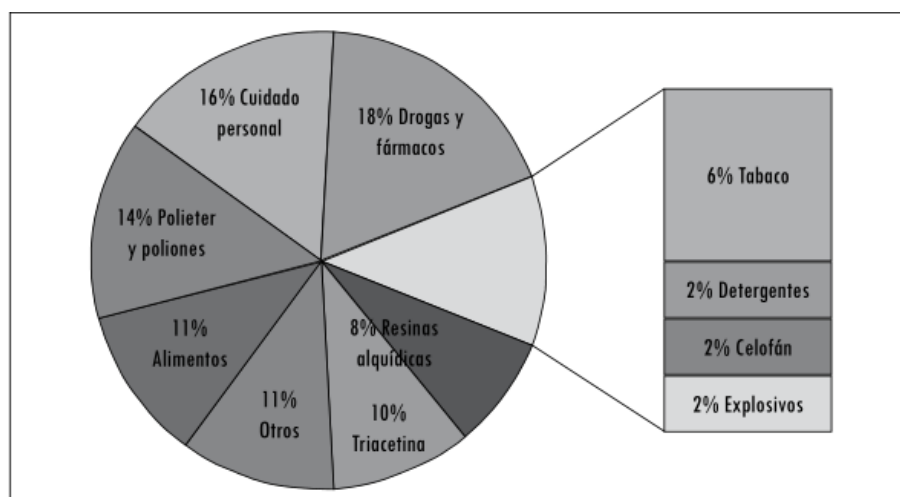


Figura 2. Diagrama de usos de la glicerina. [7]

2.3 Problemática de la glicerina.

En los últimos años ha habido un notable crecimiento del uso de fuentes renovables en el sector energético. Esto es debido a que hasta el momento la fuente principal de energía ha sido el petróleo, pero sus reservas son limitadas, lo que ha supuesto un aumento en su precio. Además, otro de sus inconvenientes es su gran influencia en el incremento de la contaminación global, así como de los gases de efecto invernadero. [8]

Relativo al sector de transporte, los principales biocombustibles a nivel mundial son el bioetanol y el biodiésel. El biodiésel habitualmente es obtenido a partir de aceites vegetales como son el aceite de colza, de girasol, de palma de soja, etc. Para su producción se usa un proceso conocido como transesterificación en el que se produce una reacción reversible en tres etapas como se puede ver en la Figura 3.

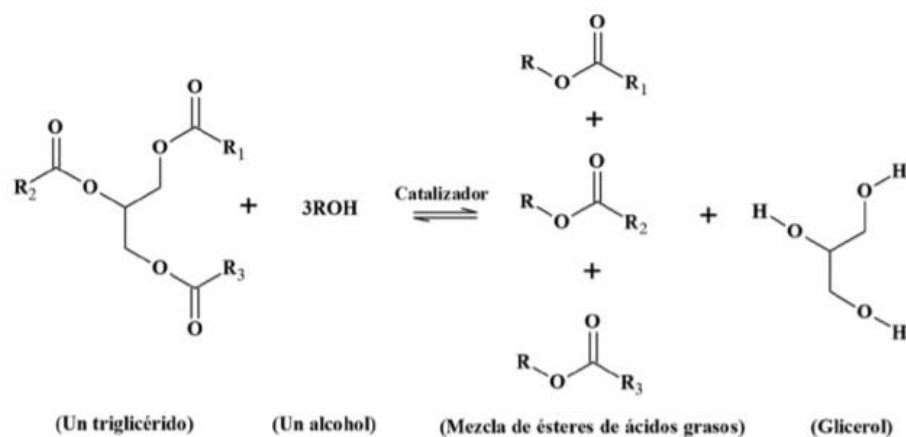


Figura 3. Reacciones de transesterificación. [8]

En la transesterificación, como se puede observar, la glicerina es el subproducto principal en la producción de biodiésel. Por lo que, el incremento en la producción del mismo ha supuesto un gran aumento en la producción de glicerina, debido a que por cada 100 kg de biodiesel se producen 11 kg de glicerina. [9]

El glicerol crudo tiene muy limitados sus usos debido a los contaminantes presentes citados en el apartado 2.2.

Esto hace que no pueda ser usado en mercados como el de la medicina, la alimentación o la cosmética. Los procesos de purificación son caros y por ese motivo se están estudiando distintos procedimientos o vías para poder usar el glicerol sin purificar.

Por otro lado, este notable incremento de glicerina está suponiendo un problema ambiental y económico debido a que no puede verterse al medio sin ser tratada previamente. Como consecuencia de esto se produce una disminución en la rentabilidad del proceso y un aumento en el coste del biodiésel.

2.4 Mercado de la glicerina.

El gran aumento de la producción de glicerina ha provocado una disminución en su precio al no haber un crecimiento lineal de la demanda en función de la producción. Desde 2011 se ha incrementado notablemente la producción de glicerina producida por la transesterificación y suponiendo más de un 65% de la producción mundial de glicerina como se puede ver en la Figura 4. [5]

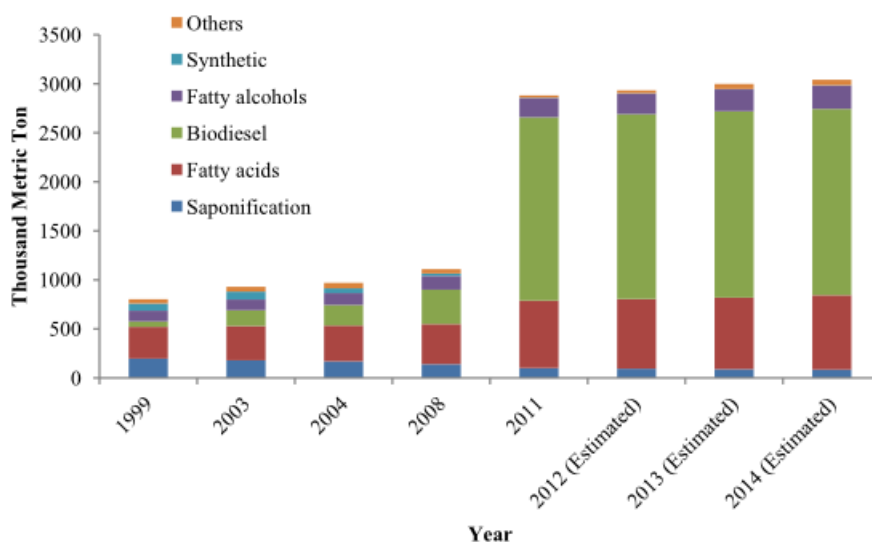


Figura 4. Producción mundial de glicerina [5]

En los últimos años, el gradiente de producción no ha sido tan grande como en los primeros años como se puede ver en la Figura 5. Se estima que para 2020 la producción de glicerina será aproximadamente de 42 mil millones de litros [10]. Este aumento de producción no solo ha producido una saturación en el mercado de la glicerina cruda sino que también ha desencadenado el cierre de muchas empresas de producción de glicerina sintética. [11]

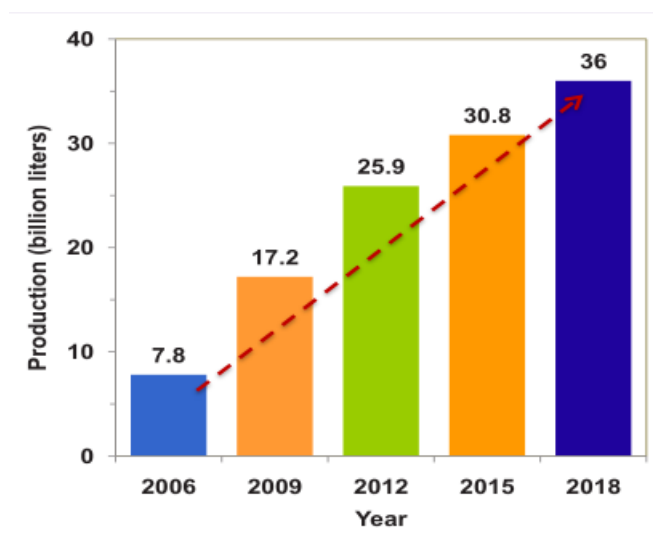


Figura 5. Producción global de glicerina cruda hasta 2018. [10]

Es complicado hacer un estudio exhaustivo sobre la evolución del precio de la glicerina debido a que hay varios tipos de glicerina y formas de obtención. En la Figura 6 se puede ver el crecimiento de la producción de la glicerina y el decrecimiento de su valor en el mercado. Sin embargo, se puede afirmar que su valor en los últimos años ha sido bastante estable debido a la saturación del mercado. En 2014, el precio de la glicerina USP (refinada de alta calidad) fue de \$1,10/kg (\$1.100/tonelada métrica) y la glicerina cruda en torno a \$0,22-0,66/kg (\$180-\$540/tonelada métrica). [1] En 2016 en el mercado chino el precio de la glicerina cruda fue de 195 USD/tn lo que equivale a 0,1716 €/kg. [12]

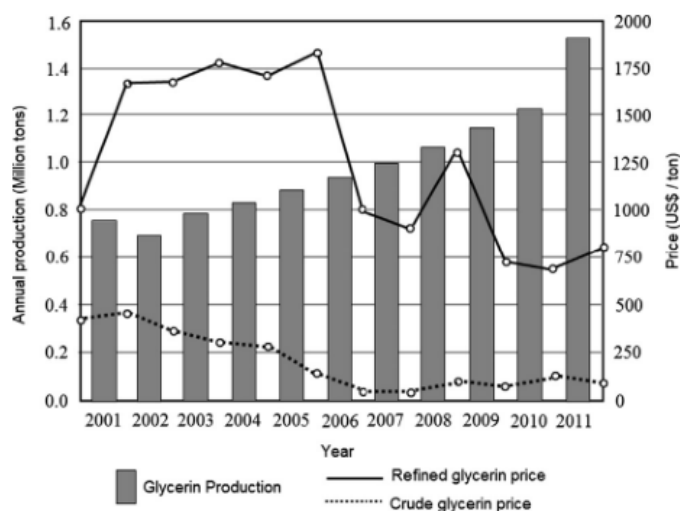


Figura 6. Evolución del precio de la glicerina [1]

En Europa, el precio de la glicerina técnica en 2018 fue de 0,9 €/kg. [13]

3 RUTAS DE VALORIZACIÓN DE LA GLICERINA

El gran aumento de la producción de glicerina de los últimos años ha hecho posible la investigación de múltiples vías para la realización de procesos que usen este compuesto. Además, como ventaja añadida la glicerina es un compuesto renovable, lo que permite un desarrollo sostenible del medio ambiente.

Las principales rutas que se están estudiando para la valorización de la glicerina son las siguientes [14]:

- Obtención de hidrogeno mediante reformado con vapor.
- Hidrogenólisis a propilenglicol y a metanol.
- Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos.
- Transesterificación o esterificación a monoglicéridos.
- Deshidratación a acroleína o acetol.
- Obtención de carbonatos de glicerol a partir de la carboxilación del glicerol en presencia de urea.
- Eterificación para obtener mono (ME) y dibencil (DE) éteres del glicerol.

Estas rutas se pueden ver de forma más esquemática en la Figura 7.

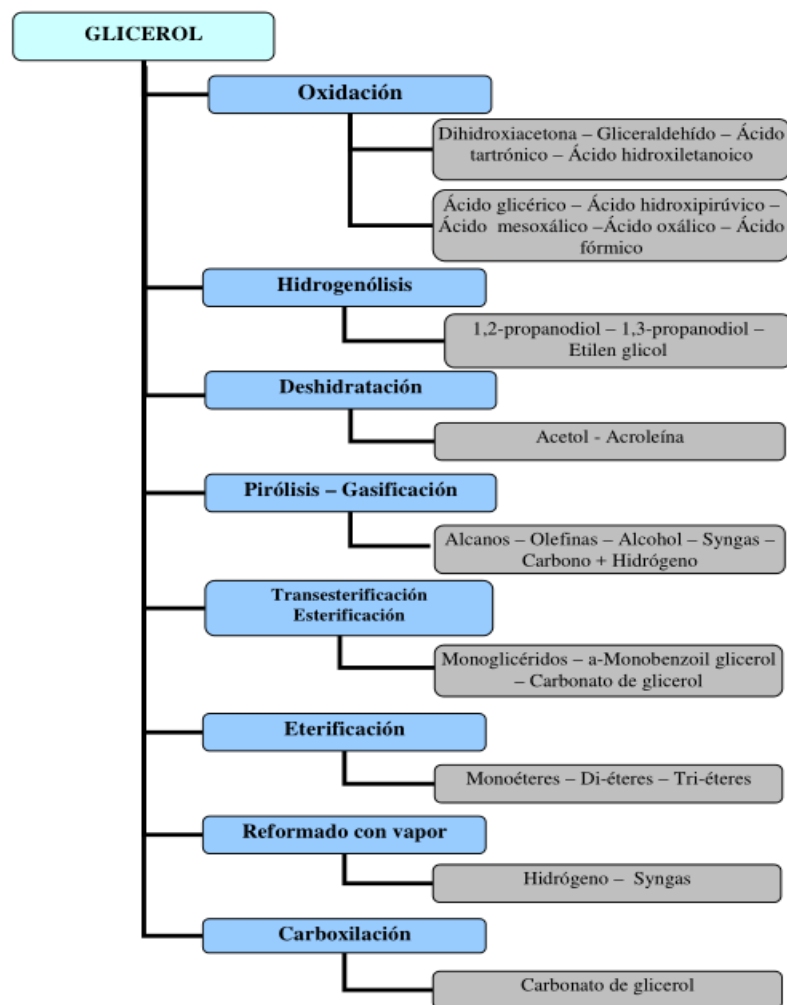


Figura 7. Distintas rutas de valorización de la glicerina. [14]

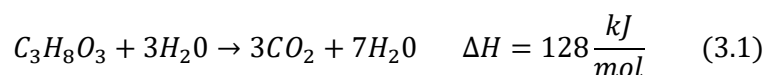
A continuación, en los siguientes apartados se van a explicar resumidamente en que consiste cada una de ellas.

3.1 Obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor.

En los últimos años, la demanda de hidrógeno se ha incrementado notablemente debido a que es un gran portador energético y también está considerado como un combustible limpio ya que produce pocas emisiones en su combustión. [15]

Para ello se están haciendo numerosos ensayos de reformado con vapor de glicerina usando catalizadores con contenido en Pt y Ni. Estos En ensayos a una temperatura de 225°C y una presión de 30 bares durante cinco horas se obtuvieron productos como son: H₂, CO₂, CO y CH₄ en estado gaseoso. [15] También se obtuvieron ácido láctico, etilenglicol, acetaldehído, metanol y etanol. Las conversiones fueron altas. Otros catalizadores usados para este proceso han sido Rh, Al₂O₃ y MgO. [15]

Teóricamente, un mol de glicerol puede convertirse en siete moles de hidrogeno como se muestra en la ecuación 3.1 [5]



La obtención de gas de síntesis a partir de glicerol podría ser una buena opción desde el punto de vista ambiental y económico. El inconveniente es que para obtener una conversión del 100% se necesitan

condiciones de temperatura y presión muy altas. [3]

3.2 Oxidación selectiva.

Cuando el glicerol se oxida se puede obtener una gran variedad de productos como son: el ácido láctico, el ácido tartónico y el ácido glicérico producidos por la oxidación del grupo hidroxilo primario y la dihidroxiacetona producido por la oxidación del grupo hidroxilo secundario. Estos pueden usarse como base en la obtención de polímeros, como agentes antagonistas de metales pesados o como compuestos intermedios en la obtención de otros productos químicos [16]. Es muy común el uso de la dihidroxiacetona en productos de tipo cosmético. Se puede observar el proceso de oxidación de la glicerina en la Figura 8. [17]

La formación de distintos productos en la oxidación es debida a las condiciones de reacción y a la selectividad del catalizador para activar el grupo hidroxilo-primario o el hidroxilo-secundario. [15]. El inconveniente de la oxidación selectiva es debido a que todos los grupos alcohólicos tienen prácticamente la misma reactividad. [17]

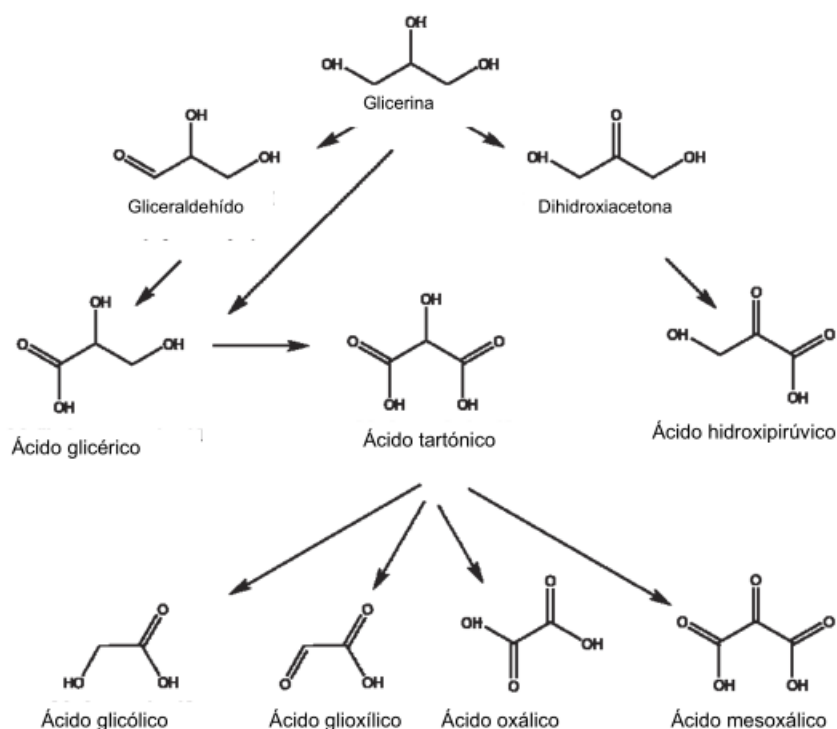


Figura 8. Esquema de oxidación de la glicerina.[17]

3.3 Deshidratación a acroleína o acetol

La acroleína (C_3H_4O) es un intermedio químico muy usado en la industria química para la producción de derivados del ácido acrílico, en detergentes y como plaguicida. [18]. Tradicionalmente se produce usando como materia prima el propileno, un catalizador ácido metálico y con temperaturas en torno a los $300^{\circ}C$. [19]

Diversos investigadores han desarrollado vías para la obtención de acroleína a partir de la deshidratación del glicerol usando catalizadores heterogéneos como son las alúminas y las zeolitas. [20]. Este método es comercialmente atractivo debido al incremento del precio del propileno en los últimos años. [21]

En la Figura 9 se puede ver la obtención de acroleína a partir de ambos métodos.

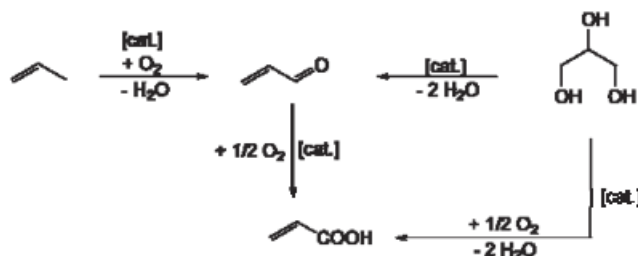


Figura 9. Mecanismos para la obtención de acroleína.[20]

3.4 Esterificación y transesterificación.

La esterificación se produce cuando reacciona la glicerina con ácidos carboxílicos y la transesterificación cuando reacciona la glicerina con ésteres metílicos o etílicos. Si se quiere obtener oligómeros lineales se usan catalizadores homogéneos y si por el contrario se quieren obtener oligómeros con una estructura ramificada se utilizan catalizadores heterogéneos. [20]

Estas reacciones hacen que se formen productos intermedios muy usados como son el monoacetil glicerol (MAG) o el triacetil gliceril (TAG). Ambos se añaden como aditivos al biodiésel debido a que mejoran sus propiedades de viscosidad. Por otro lado, el TAG tiene propiedades antidetonantes por que se están estudiando vías para añadirlo como aditivo en las gasolinas.

Otros usos muy comunes son en cosméticos, como aditivos en los alimentos, como tensioactivos biodegradables y en las baterías de litio. [22]

Se puede observar el mecanismo de reacción de la esterificación y el de transesterificación en la Figura 10 y en la Figura 11 respectivamente. [23]

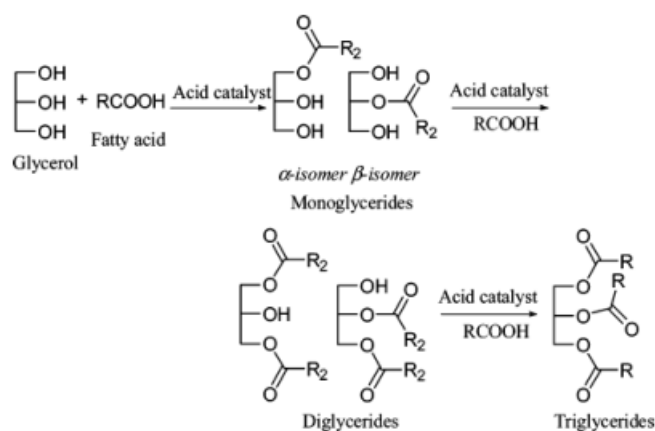


Figura 10. Mecanismo de esterificación.[23]

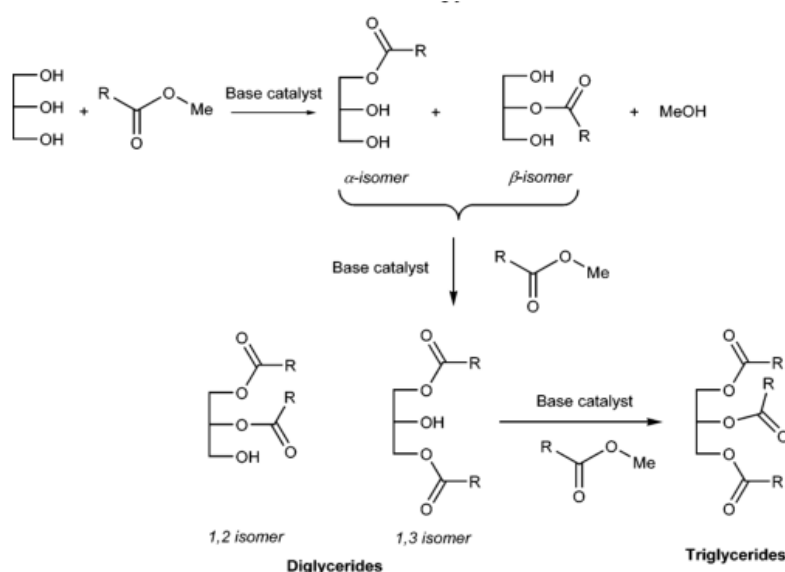


Figura 11. Mecanismo de transesterificación.[23]

3.5 Eterificación.

El proceso de eterificación ocurre cuando el glicerol reacciona con compuestos como el tert-butanol o el isobuteno y dan lugar a alquileteres de glicerina. Estas reacciones se pueden observar en la Figura 12. [24]

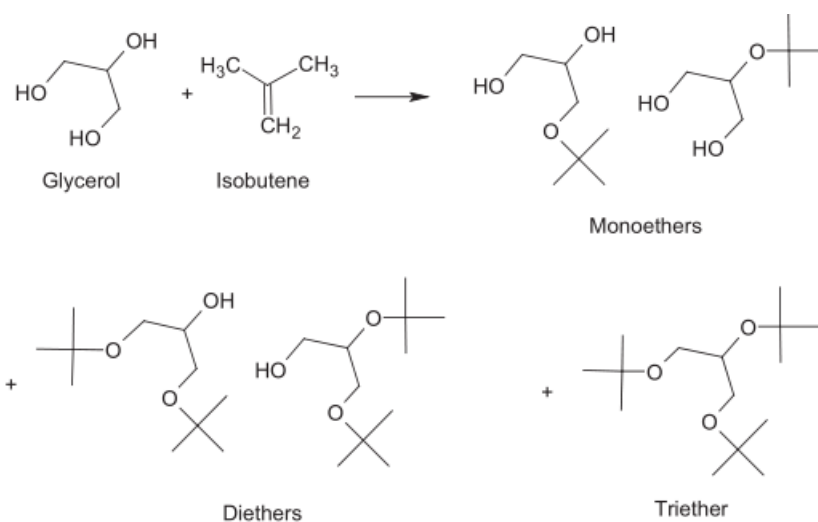


Figura 12. Reacciones de eterificación.[24]

Uno de sus principales usos es como aditivo en las gasolinas debido a que mejoran el octanaje en las gasolinas y por sus propiedades antidetonantes [25]. De esta forma, se está pudiendo eliminar el uso del éter-metil tert-butílico (MTBE), el cual es bastante tóxico y está demostrado que provoca daños severos sobre el ser humano, causando problemas como náuseas, irritación en la nariz y en la garganta e incluso tiene efectos sobre el sistema nervioso. [26]

Es conveniente añadir que la glicerina a altas temperaturas tiende a polimerizar por lo que no se puede mezclar

directamente con el combustible ya que esto podría ocasionar un colapso en el motor. [17]

Por otro lado, se puede realizar también la telomerización (Figura 13) de la glicerina con el butadieno. La telomerización es una reacción en la que mediante un catalizador metálico se forman éteres insaturados, en este caso, éteres de glicerina. Estos productos tienen un gran número de aplicaciones en la industria farmacéutica y cosmética. [24]

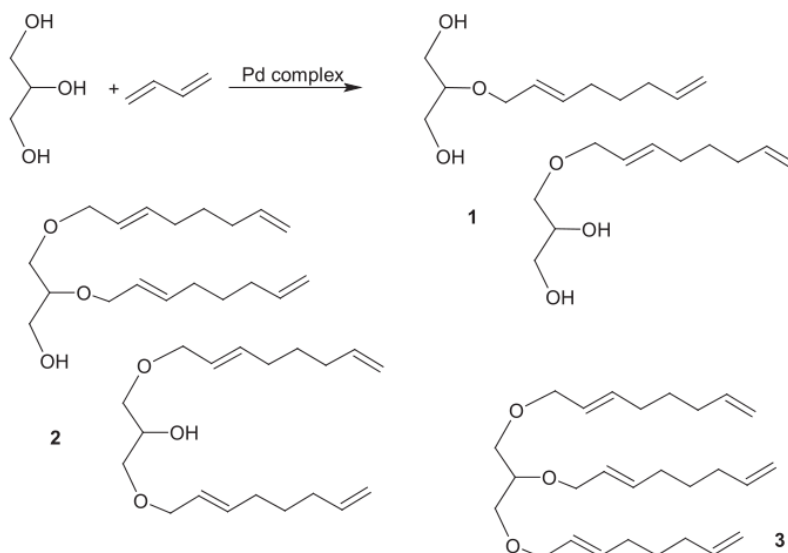


Figura 13. Telomerización de glicerina con butadieno. [24]

3.6 Fermentación para la producción de propilenglicol

Se ha estudiado el proceso de obtención de propilenglicol a partir de la fermentación anaerobia de la glicerina mediante bacterias biocatalizadoras como por ejemplo la bacteria *E. coli*. Este proceso tiene lugar en dos etapas. En la primera etapa se produce 3-hidroxipropionaldehído (3-HPA) y agua a partir de una enzima deshidratada que cataliza la conversión del glicerol. En la segunda etapa se produce la reducción del 3-HPA a propilenglicol. El propilenglicol no es metabolizado por las bacterias, quedándose, así como el producto final de la fermentación junto con el agua formada en la primera etapa. [27]

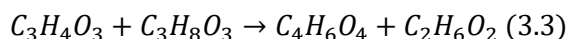
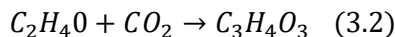
El inconveniente de este proceso es que la glicerina usada tiene que estar purificada, lo que incrementa notablemente el coste del proceso. Por otro lado, la eficiencia metabólica del proceso es baja. [17]

3.7 Carboxilación de la glicerina.

El carbonato de glicerina (CG) es un compuesto orgánico en estado líquido. Tiene un amplio abanico de sectores en los que se puede utilizar, entre los que destacan la industria cosmética y la industria agrícola. La formación del carbonato de glicerina se puede producir por varias vías siendo las siguientes las más estudiadas:

- Reacción de la glicerina con dióxido de carbono en una sola etapa. Este proceso tiene una gran ventaja desde el punto de vista económico debido a que ambos reactivos son compuestos que hay en exceso y que no tienen apenas valor monetario. El inconveniente de este proceso es el bajo rendimiento obtenido en la reacción. [28]

- Reacción de urea con glicerol. Para evitar las reacciones en paralelo entre la urea y el agua se suele utilizar un agente deshidratante como puede ser el sulfato de magnesio.
- Se puede dar en dos etapas: en la primera etapa (3.2) reacciona el dióxido de carbono con óxido de etileno dando lugar al carbonato de etileno. En la segunda etapa (3.3) el carbonato de etileno reacciona con la glicerina para formar carbonato de glicerina y etileno. [17]



3.8 Pirólisis y gasificación.

La glicerina no se puede usar directamente para la generación de energía mediante una reacción de combustión debido a que produce emisiones muy perjudiciales para la atmósfera. Uno de los compuestos que se producen debido a la degradación térmica de la glicerina es la acroleína. La acroleína es un gas muy tóxico como se vio en el apartado 3.3.

Mediante gasificación o pirólisis, un tratamiento térmico (650°C-800°C) en presencia o ausencia de un medio oxidante, respectivamente, la glicerina se convierte en gas de síntesis, rico en CO₂, e H₂, que puede ser usado como gas combustible o como intermedio para sintetizar otros productos de mayor valor añadido. [14]

3.9 Hidrogenólisis para la obtención de propilenglicol.

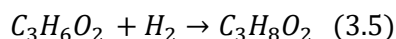
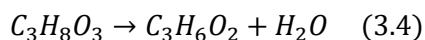
El proceso de hidrogenólisis se utiliza principalmente para la obtención de propilenglicol. Este método es el más usado en la industria química debido a que es posible obtener una conversión alta de la glicerina, en el rango de 80%-95%. El propilenglicol es un producto muy usado en la industria, principalmente en el sector alimentario o en el farmacéutico, aunque también se puede ver en muchos otros.

La reacción de hidrogenólisis se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y un catalizador para mejorar la selectividad y el rendimiento. Además, en función del catalizador usado es posible conseguir una selectividad a propilenglicol elevada, en torno al 75-95%. Para obtener un mayor rendimiento de las selectividades y conversión, este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas, 150°C-250°C, y a una presión de 20-80 atmósferas, dependiendo del catalizador usado. [29]

Es interesante añadir que el propilenglicol se puede formar sin la presencia de hidrógeno. Esto es debido a que una molécula de glicerol puede “robar” el hidrógeno a otra molécula de glicerol. El inconveniente de esto es la producción de subproductos indeseados y la disminución de la selectividad. [30]

3.9.1 Reacciones

La reacción principal es la reacción de hidrogenólisis que está formada por dos etapas. En la primera etapa se produce la deshidratación de la molécula de glicerina, obteniendo como productos una molécula de acetol y una molécula de agua, como se puede ver en la reacción 3.4. En la segunda etapa, reacción 3.5, el acetol formado reacciona con el hidrógeno y da lugar a la molécula de propilenglicol.



Dichas etapas se pueden ver en la Figura 14

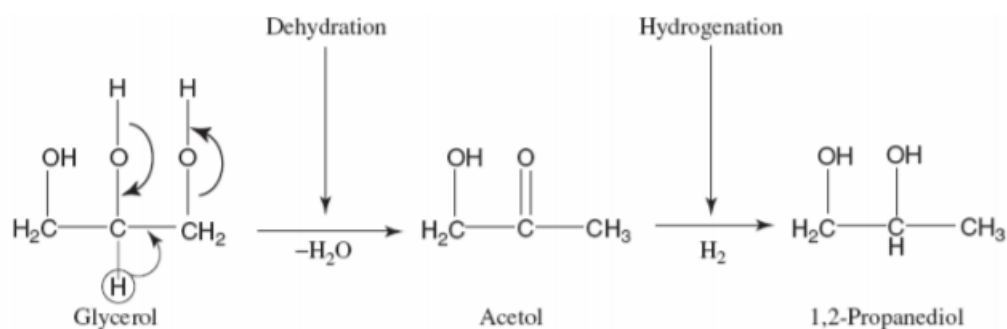
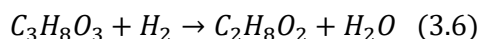
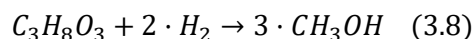
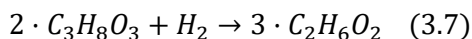


Figura 14. Reacción de hidrogenólisis [31].

Estas dos etapas, se pueden simplificar en la reacción global 3.6



En el reactor se producen otras reacciones secundarias (3.7 y 3.8) en las que se obtienen subproductos como son el etilenglicol y el metanol, respectivamente. [32]



Esta ruta ha sido la ruta de valorización seleccionada en este proyecto.

3.9.2 Catalizadores

La reacción para la formación de propilenglicol es una reacción catalítica en la que el catalizador que se usa es un catalizador metálico heterogéneo [33]. El motivo de que sea heterogéneo es debido a que mejora los rendimientos de la reacción, lo que implica una ventaja tanto desde el punto de vista económico como desde el tecnológico. [34]

Los distintos catalizadores estudiados hasta el momento están formados por al menos un elemento del grupo I o VIII de la tabla periódica, rutenio, cromo, cobre o una combinación de estos elementos. [35] Se usan estos tipos de catalizadores porque permiten la separación de los enlaces C-O, pero no atacan los enlaces C-C. Los catalizadores más usados son los que contienen cobre ya que este aumenta la actividad catalizadora intrínseca, favoreciendo así la sinterización de los catalizadores con pequeñas áreas de superficie. [34]

Cromito de cobre (Cu/Cr₂O₃): El catalizador de cromito de cobre se comenzó a estudiar en 1942 en procesos para producir alcoholes de bajo peso molecular mediante la hidrogenólisis, como es el caso del propilenglicol. Mediante estudios experimentales se ha obtenido que a una temperatura de 240°C y una presión de 98 kPa se produce una conversión del glicerol del 86,62% y una selectividad a propilenglicol de 80,17%. [34], [30]

Pt/ASA: Un estudio muestra que el catalizador de platino soportado sobre sílice-alúmina amorfa produce la formación de glicerol a propilenglicol. A una temperatura de 220°C y a una presión de 45 bar en una atmósfera de hidrógeno, se obtiene una conversión del 19% y una selectividad a propilenglicol de 31,9%. [36]

Cu/ZnO/Al₂O₃: Los catalizadores que contienen una mezcla de óxidos metálicos como son el cobre, el zinc y el aluminio son muy efectivos para la síntesis del propilenglicol a partir de la glicerina. El motivo de esta afirmación es debido a que el óxido de zinc cataliza la deshidratación del glicerol a acetol y en las zonas donde se encuentra el cobre ocurre la hidrogenación del acetol formado a propilenglicol. El óxido de aluminio cambia la composición metálica del catalizador, modificando así su propiedad de ácido-base, aumentando por tanto la conversión del glicerol y la selectividad a propilenglicol. A una temperatura de 220°C y una presión de 48 bar se obtiene una conversión de la glicerina del 81,5% y una selectividad a propilenglicol del 93,4% [32], [37]

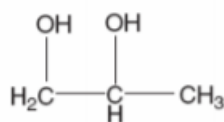
Por otro lado, estos compuestos son económicos y no son tóxicos. Además, se pueden separar fácilmente para su posterior regeneración. [37]

Níquel Raney: El níquel Raney es un catalizador heterogéneo que está formado por partículas finas de una aleación formada por níquel y aluminio. Fue sintetizado inicialmente en 1926 por Murray Raney, de ahí su nombre. Actualmente se usa como alternativa para la hidrogenación industrial de aceites vegetales. [38]

Al usar este catalizador, a diferencia que los anteriores, se produce también dióxido de carbono. A una temperatura de 210°C la conversión de la glicerina es de 91% pero la selectividad a propilenglicol es del 48%. [39]

4 PROPILENGLICOL

El propilenglicol ($C_3H_8O_2$) o propano-1,2-diol es un compuesto orgánico que se obtiene como subproducto en la hidratación del óxido de propileno. En el sector de los aditivos alimenticios también se conoce como E-1520. Su estructura química, como se puede ver en la Figura 15, está formada por dos grupos hidroxilo (-OH). Este alcohol se caracteriza por ser incoloro, inodoro y aceitoso. [40]



1,2-Propanediol

Figura 15. Estructura química del propilenglicol. [30]

4.1 Propiedades del propilenglicol y clasificación.

Las propiedades más características del propilenglicol se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades del propilenglicol

Fórmula química	$C_3H_8O_2$
Masa molecular	76,09 g/mol
Densidad	1,036 g/cm ³
Punto de fusión	-59°C
Punto de ebullición	188,2 °C
Punto de inflamación	104 °C
Conductividad térmica	0,34 W/m-k (50% H ₂ O a 90°C)
Presión de vapor a 25°C	0,13 mmHg
Viscosidad a 25°C	48,6 cPs

En el mercado el propilenglicol se clasifica en dos grupos en función de su pureza:

- Propilenglicol de Grado Técnico: Hasta el momento se está obteniendo a partir del óxido de propileno y está orientado al sector industrial. Es un producto destilado y con una pureza superior al 95%.
- Propilenglicol USP: Se usa en aquellas aplicaciones en las que está en contacto directo con el ser humano, es decir, en el sector farmacéutico y en el sector alimenticio. [40]

4.2 Usos del propilenglicol. [40]

El propilenglicol es muy apreciado en la industria debido a sus múltiples aplicaciones en distintos sectores como se detalla a continuación:

- **Aditivo anticongelante**

El propilenglicol se usa mucho en los serpentines de enfriamiento de los equipos de refrigeración debido a que permite una buena transferencia de bajas temperaturas. En la Tabla 3 se puede ver la temperatura de congelación del propilenglicol en función de su concentración de dilución en agua.

Tabla 3. Puntos de congelación del propilenglicol [40].

Propilenglicol (%)	Temperatura de congelación (°C)
0	0
10	-3
20	-8
30	-14
40	-22
50	-34
60	-48
100	-59

- **Sector de la cosmética**

Una propiedad del propilenglicol es su alta capacidad de hidratación y lubricación lo que hace que este sea usado como base en cremas cosméticas hidratantes ya que evita y reduce la sequedad de la piel debido al sol, el maquillaje o el paso de los años. También es usado en otros productos como son los desodorantes, las mascarillas y las espumas de afeitarse.

- **Sector de la alimentación.**

Se usa como potenciador de sabor y anticoagulante en bebidas carbonatadas y gaseosas. Por otro lado, también se usa como aditivo para la conservación y almacenaje de alimentos debido a que es un conductor natural de la humedad. En este caso, se puede ingerir y por ese motivo tiene que ser propilenglicol de tipo USP.

- **Industria farmacéutica.**

Se añade a las pomadas principalmente en las que se usan en las quemaduras y en las cicatrizantes. Esto es debido a que le dan viscosidad a la pomada aumentando de esta forma su adhesión a la piel.

- **Industria mecánica.**

La estructura química del propilenglicol es similar a la del aceite, por ese motivo se usa en lubricantes para mejorar el deslizamiento y reducir la fricción entre dos superficies móviles de una máquina.

- **Cigarrillos electrónicos.**

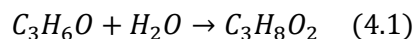
En los últimos años se han puesto muy de moda los cigarrillos electrónicos, también conocidos como vapeadores. El propilenglicol es el principal compuesto del líquido que llevan este tipo de cigarrillos. [41]

- **Otros usos**

Las aplicaciones citadas anteriormente son las más conocidas. El propilenglicol también se usa como fluido hidráulico para máquinas, como lubricante para el tendido de cables, para hacer humo artificial en entrenamientos de bomberos y en espectáculos teatrales, etc.

4.3 Antecedentes de la producción de propilenglicol.

El propilenglicol hasta el momento se ha obtenido a partir del óxido de propileno. El óxido de propileno es un producto que se obtiene por vía petroquímica. Mediante un proceso de hidrólisis con exceso de agua se obtiene el propilenglicol como se puede ver en la Ecuación 4.1. [42]



El proceso de hidrólisis del óxido de propileno se produce a presiones altas, en torno a 2170 kPa y a temperaturas en el rango de 120-190°C. Se puede llevar a cabo por medios catalíticos, aunque también se puede prescindir de ellos. Una vez completada la reacción, ese usa torres de secado para eliminar el agua sobrante y torres de destilación a vacío para purificar los glicoles. [43]

4.4 Mercado del propilenglicol.

El gran uso del propilenglicol de grado técnico como producto intermedio para una amplia cantidad de usos hace que su precio sea bastante superior al de la glicerina cruda.

En 2017 el precio medio del propilenglicol en el mercado chino, uno de los principales consumidores de este producto, fue de 9000 RMB/mt lo que equivale a 1,48 \$/kg. El precio medio se ha obtenido a partir de la Figura 16 que muestra una gráfica de la evolución del precio en 2017. [44]



Figura 16. Precio del propilenglicol en el mercado chino [34]

4.5 Ventajas de la obtención del propilenglicol a partir de la glicerina.

La producción del propilenglicol usando como materia prima la glicerina tiene una serie de ventajas que se enumeran a continuación:

- El óxido de propileno es un derivado del petróleo. En la hoja de ruta de la comisión europea se ha propuesto la salida de la dependencia del petróleo para el 2050 por lo que es conveniente buscar sustituyentes para los productos que usan el petróleo como producto intermedio. [45]. Al obtener el propilenglicol por esta vía se obtiene una disminución de los suministros de petróleo. Esto también conlleva una ventaja desde el punto de vista económico debido a que produce una mayor seguridad política.
- El proceso de producción del propilenglicol a partir de glicerina es más simple que el proceso de producción de propilenglicol a partir de óxido de propileno que es el más usual hasta el momento. [29]
- El propilenglicol a partir de glicerina es menos tóxico para el ser humano y para los animales que el tradicional. Como se comentó anteriormente, el propilenglicol purificado se usa en industrias como la farmacéutica, la cosmética y en la producción para piensos caninos. Por tanto, es una ventaja que esta tenga menos efectos dañinos. [46]
- Este proceso tiene diversas opciones de integración energética para reducir el coste de operación. Por otro lado, la tecnología es competitiva, atractiva y se puede integrar en el proceso del biodiesel. [29]
- La glicerina es una materia prima de origen renovable.

En términos económicos el uso de la glicerina como materia prima no parece ser tan ventajoso. El precio del óxido de propileno, a partir del cual se obtiene el propilenglicol como vía tradicional, ha estado en torno a los 10600 RMB a principios de 2019, lo que equivale a 1,54 €/kg [47]. Por otra parte Mercado de la glicerina., el precio de la glicerina técnica está en torno a 0,9 €/kg (apartado 2.4) .Hace falta un kmol (92 kg) de glicerina (apartado 3.9.1) o un kmol (58 kg) óxido de propileno (apartado 4.3) para obtener un kmol (76 kg) de propilenglicol, o lo que es lo mismo .Como se puede ver en la Tabla 4 el coste de materia prima usando glicerina técnica es ligeramente mayor que usando óxido de propileno.

Tabla 4. Coste de la materia prima para obtener 1 kmol (76 kg) de propilenglicol.

Materia prima	kmol de materia prima	Peso molecular (g/mol)	Coste materia prima (€)
Oxido de propileno	1	58	89,32
Glicerina	1	92	95,68

5 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En este capítulo se va a explicar con detalle las diferentes etapas del proceso de obtención de propilenglicol a partir de glicerina. Hay que tener en cuenta que este proceso se puede considerar independientemente o se puede integrar a una planta de producción de biodiesel y de esta forma aumentar su rendimiento.

El proceso se puede dividir en tres zonas como se puede ver en la Figura 17.

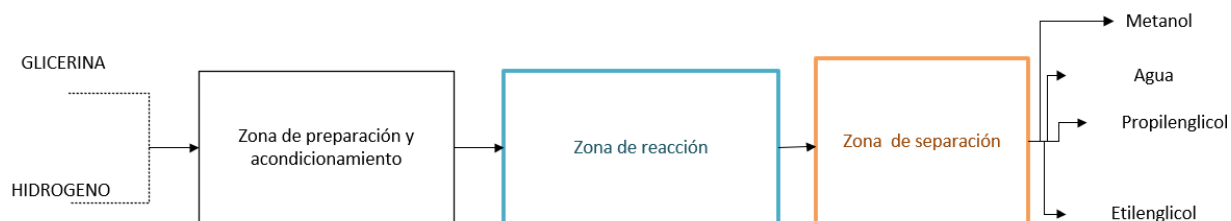


Figura 17. Diagrama de bloques simplificado del proceso

- En la zona de preparación y de reacción se prepara la glicerina técnica y el hidrogeno y se les dan las condiciones necesarias para que se pueda producir las reacciones vistas en el apartado 3.9.1.
- En la zona de separación se van a separar los productos obtenidos en la zona de reacción (metanol, agua, propilenglicol y etilenglicol) y se recircula la glicerina y el hidrogeno sobrantes para ser reutilizados.

En la **Figura 17** se puede apreciar el diagrama del flujo del proceso. Este diagrama aparece de forma más amplia en el apartado de Anexos.

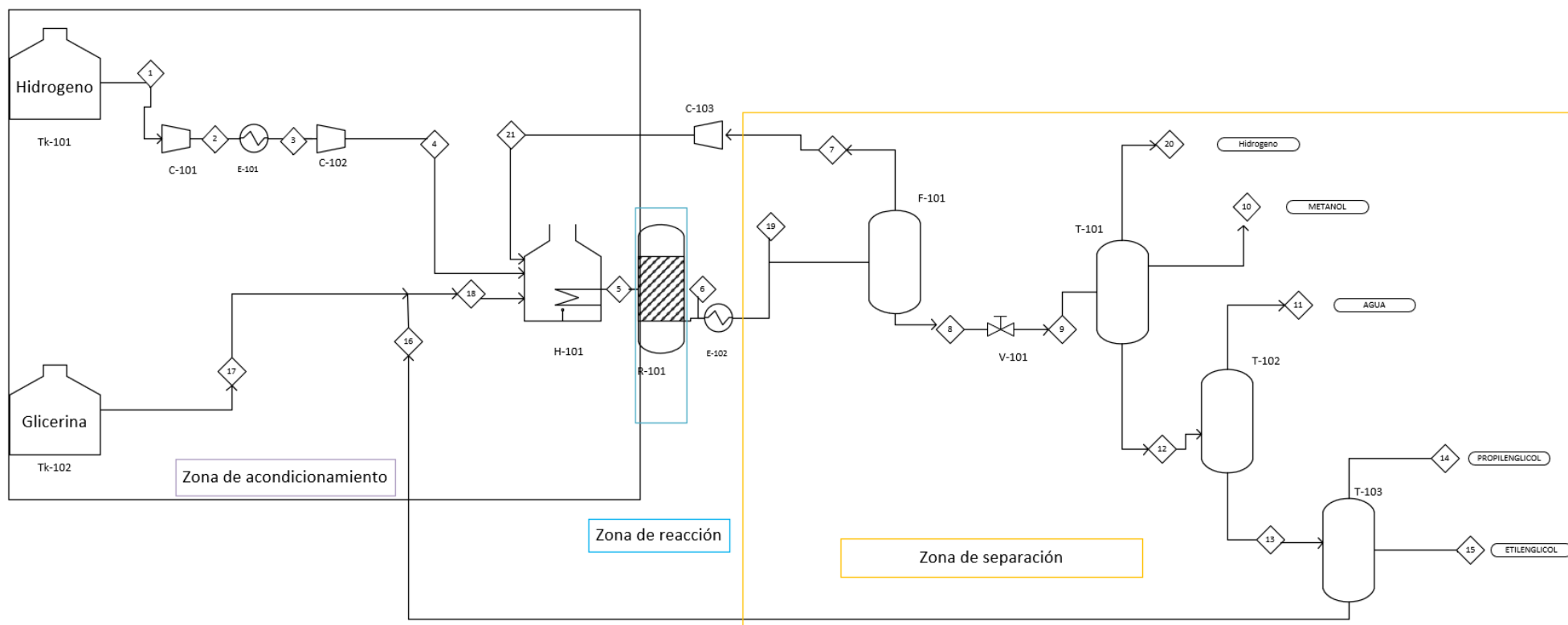


Figura 18. Zonificación del diagrama de flujo.

5.1 Etapa de preparación y acondicionamiento.

La alimentación a la planta está formada por glicerina e hidrogeno. Ambos son los reactivos necesarios para que se produzca la reacción de hidrogenólisis en el reactor.

La composición de la glicerina viene determinada a partir del tipo de aceite vegetal usado en la obtención del biodiesel, como se comentó en el capítulo 2. El tipo glicerina que se va a usar será glicerina técnica con una concentración de glicerol del 80%. La glicerina será suministrada por una empresa externa o a efectos de que el proceso esté integrado en una planta de producción de biodiesel, será suministrada por la propia planta. Para la realización del balance de materia se va a suponer que la concentración de glicerol será del 100%. El motivo de esta suposición es debido a la complejidad para la determinación de las impurezas que acompañan a la glicerina y que supondrían el 20% de la concentración restante.

El hidrogeno será proporcionado por una empresa externa.

La glicerina y el hidrogeno están almacenados en tanques independientes, TK-101 y TK-102 respectivamente. El hidrogeno se encuentra a 25°C y a 25 bar y la glicerina a 25°C y a 1,5 bar. El hidrogeno en estas condiciones se encuentra en estado gaseoso y la glicerina en estado líquido.

El hidrogeno se hace pasar por un tren de compresión, compuesto por dos compresores con refrigeración intermedia para aumentar su presión hasta 48 bar que es la presión necesaria para que se dé la reacción en el reactor. Se usa la refrigeración intermedia para que el trabajo necesario para la compresión hasta 48 bar sea menor que si se hiciese directamente.

Para calcular la presión intermedia se impone que la presión de entrada al intercambiador E-101 (Corriente 2) es igual a la presión de salida del mismo (Corriente 3) y que el rendimiento de los compresores C-101 y C-102 es el mismo. Aplicando la ecuación 5.1 se obtiene que la presión intermedia optima son 35 bar. [48]

$$\frac{dW}{dP_2} = 0 \rightarrow P_2 = P_3 \rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_4}{P_3} \quad (5.1)$$

Con el intercambiador de calor intermedio se impone que la temperatura a la salida del mismo (Corriente 3) sea la temperatura de entrada al compresor C-101 (Corriente 1).

Tras esto, tanto la corriente de hidrogeno (Corriente 4), como la corriente de glicerina (Corriente 18) se introducen en un horno para obtener la temperatura adecuada para que se produzca la reacción, es decir 220°C. Previamente, la glicerina ha sido mezclada con su corriente de recirculación (corriente 16). El hidrogeno en recirculación (corriente 24) se alimenta directamente al horno.

5.2 Etapa de reacción.

En la planta se va a usar un reactor tubular adiabático de lecho fijo con un catalizador metálico. [32] En él se van a producir las reacciones de hidrogenólisis de la glicerina. Como ya se mencionó en el apartado 3.9, la hidrogenólisis es la ruta química más común para la obtención del propilenglicol a partir de glicerina.

Tras la descripción de los distintos catalizadores que se pueden usar para la hidrogenólisis de la glicerina (apartado 3.9.2), se llega a la conclusión de que el catalizador de Cu-ZnO-Al₂O₃ presenta la mayor conversión de glicerina y la mayor selectividad a propilenglicol en condiciones similares.

En la Figura 19 se muestran las distintas composiciones del catalizador, así como la conversión de la glicerina y las selectividades en la formación de productos. Las condiciones de operación para todas ellas fueron de 220°C, a una presión de 48 bar y con una relación de hidrogeno/glicerol de 5:1. [32]

Cu/Zn/Al molar ratio	Glycerol conversion/%	Selectivity/%			
		Propylene glycol	Acetol	Ethylene glycol	Others®
2 : 1 : 0.67	33.2	93.9	2.3	1.9	1.9
2 : 1 : 1.5	65.1	85.4	1.8	1.6	11.2
2 : 1 : 3	78.8	87.4	1.2	1.4	10.0
2 : 1 : 6	38.3	71.9	2.7	1.0	24.4
1 : 1 : 0.25	70.0	90.8	2.1	3.2	3.9
1 : 1 : 0.5	81.5	93.4	1.2	2.7	2.7
1 : 1 : 1	75.5	91.5	1.1	2.4	5.0
1 : 1 : 2	73.3	90.5	1.1	2.8	5.6
1 : 2 : 0.5	69.7	84.5	0.9	2.4	12.2

Figura 19. Tipos de composición del catalizador y sus efectos. [32]

La composición del catalizador Cu-ZnO-Al₂O₃ elegido tiene una composición molar de 1:1:0,5. La conversión que se obtiene de glicerol es de 81,5% con una selectividad a propilenglicol de 93,4%. Las selectividades a otros productos son un 1,2% a acetol y 2,7% a etilenglicol. Además de estos compuestos, también se producen metanol, etanol, propanol y compuestos desconocidos, recogidos en la última columna de la Figura 19. Se va a suponer, por tanto, a efectos del balance de materia, que el 2,7% correspondiente a la última columna va a ser metanol por ser el componente en mayor proporción. [32]

La velocidad de reacción para este catalizador (LHSV) es de 4,6 h⁻¹ y la relación de hidrogeno/glicerina a la entrada del reactor será de 5/1

La masa de catalizador se obtiene a partir de que se conoce el dato el tiempo espacial de reacción, que es LHSV=4,6 h⁻¹. La masa de glicerina que entra al reactor es de 16,42 t/h, lo que equivale a 13031,7 l/h por tanto, sustituyendo en la ecuación 5.2 se obtiene que la masa de catalizador necesaria es de 2833 litros.

$$\tau = \frac{F_i}{m_c} \quad (5.2)$$

5.3 Etapa de separación.

En la corriente de salida del reactor, corriente 6, no solo sale propilenglicol, sino que también salen otros subproductos como se vieron en el apartado 3.9.1 debido a las reacciones secundarias que se producen y también salen reactivos que no han reaccionado. Para poder vender los productos obtenidos y obtener el propilenglicol con una pureza superior al 98,5%, calidad comercial, es necesario la separación de todos los compuestos obtenidos en dicha corriente. Esta etapa está compuesta por un separador flash y un tren de separación formado por tres torres de destilación. Para acondicionar las entradas a estos equipos se usan intercambiadores de calor. [29]

5.3.1 Tanque flash

El tanque flash (F-101) se usa para separar el hidrogeno que contiene la corriente 22 del resto de componentes. Esto se consigue debido a que, en condiciones determinadas de presión y temperatura, se puede separar la fase gaseosa, que se irá por cabeza (corriente 7), de la fase líquida, que saldrá por fondo (corriente 8). Las condiciones óptimas de operación en el flash son de temperatura a 50°C a una presión de 35 bar.

La corriente 7 que se va por cabeza está compuesta prácticamente por todo el hidrógeno que se forma a la salida del reactor y pequeñas fracciones del resto de compuestos que se pueden suponer despreciables. Por ese motivo no se llevará a cabo la separación de dichos compuestos y se recirculará directamente de nuevo al horno. Para adecuar dicha corriente a las condiciones de reacción, la corriente de recirculación pasará previamente por el compresor C-103 (Figura 18).

Debido a que el flash opera a una presión de 35 bar y las corrientes de salida del flash mantienen la misma

presión, se va a asumir que la corriente 7 está completamente en fase vapor y que el agua contenida en esta no llega a condensar, por lo que no constituye un problema para el compresor C-103.

5.3.2 Tren de columnas de destilación.

Para finalizar la etapa de separación se dispone de un tren de destilación formado por tres columnas. De esta forma se consigue la separación del propilenglicol al 98,5% de pureza, producto principal. Por otro lado, también se consigue la separación del resto de productos de la corriente de salida del reactor como son el agua, el metanol, y el etilenglicol.

Se usa la destilación debido a que es una operación en la que se obtienen buenos rendimientos cuando la diferencia en la temperatura de ebullición de los compuestos que se quiere separar es alta. Otra ventaja añadida es que no necesita de otro compuesto para que se produzca la separación. En la Tabla 5 se pueden observar las distintas temperaturas de ebullición de los compuestos que se desean separar.

Tabla 5. Temperaturas de ebullición de los compuestos a separar. [49]

Componente	Temperatura de ebullición (°C)
Metanol	65
Agua	100
Acetol	145
Propilenglicol	188,2
Etilenglicol	197,6
Glicerina	290

En la primera columna de destilación (T-101) se obtiene en cabeza el metanol y el hidrógeno que no ha sido separado en el flash. La mezcla se condensa parcialmente, para obtener una purga de hidrógeno (corriente 20) y un destilado líquido (metanol, corriente 10). Por colas se va el resto de componentes (corriente 12). Esta corriente es la alimentación de la segunda columna de destilación (T-102) en la que se separa por cabeza el agua producida (corriente 11). Los fondos de la columna (corriente 13) están constituidos por propilenglicol, etilenglicol y los restos de glicerina no reaccionados.

La corriente 13 constituye la alimentación de la tercera columna de destilación (TK-103). El propilenglicol, el producto principal de este proceso, se obtiene por la cabeza de esta columna (corriente 14). El etilenglicol se obtiene mediante una extracción lateral (corriente 15) y por los fondos (corriente 16) salen los restos de glicerina, materia prima, que no reaccionaron en el reactor. La glicerina se vuelve a recircular a la entrada del reactor para obtener una mayor eficiencia de la planta.

Cabe mencionar que la separación del propilenglicol y del etilenglicol es bastante complicada, como se puede ver en el diagrama T-x-y (Figura 20).

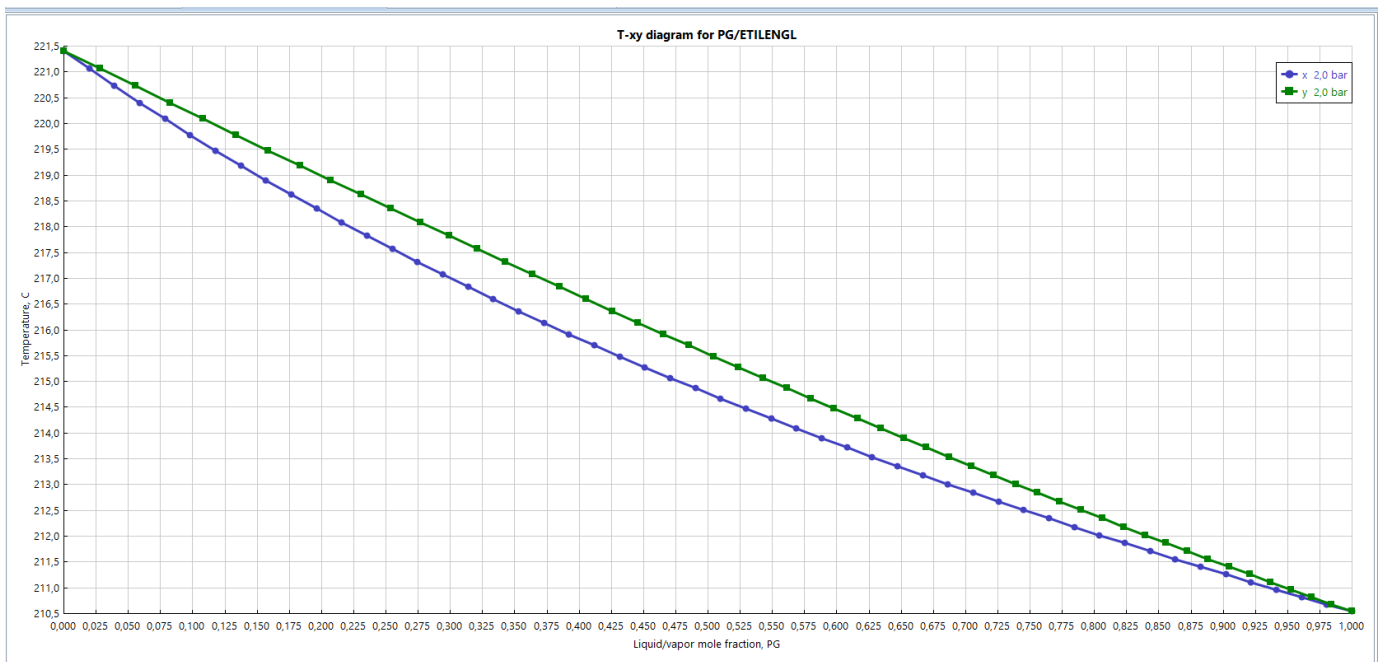


Figura 20 .Diagrama T-x-y a 2 bar para el propilenglicol y el etilenglicol.

Esto es debido a que los coeficientes de distribución de ambos compuestos son muy parecidos y por tanto la volatilidad relativa está en torno al 1,1. En la ecuación 5.3 se puede observar cómo se calcula la volatilidad relativa.

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} \quad (5.3)$$

Donde:

- K_i es el coeficiente de distribución del propilenglicol.
- K_j es el coeficiente de distribución del etilenglicol.
- α es la volatilidad relativa entre ambos compuestos.

En la Figura 21 se puede ver la representación de los coeficientes de distribución del propilenglicol frente al del etilenglicol.

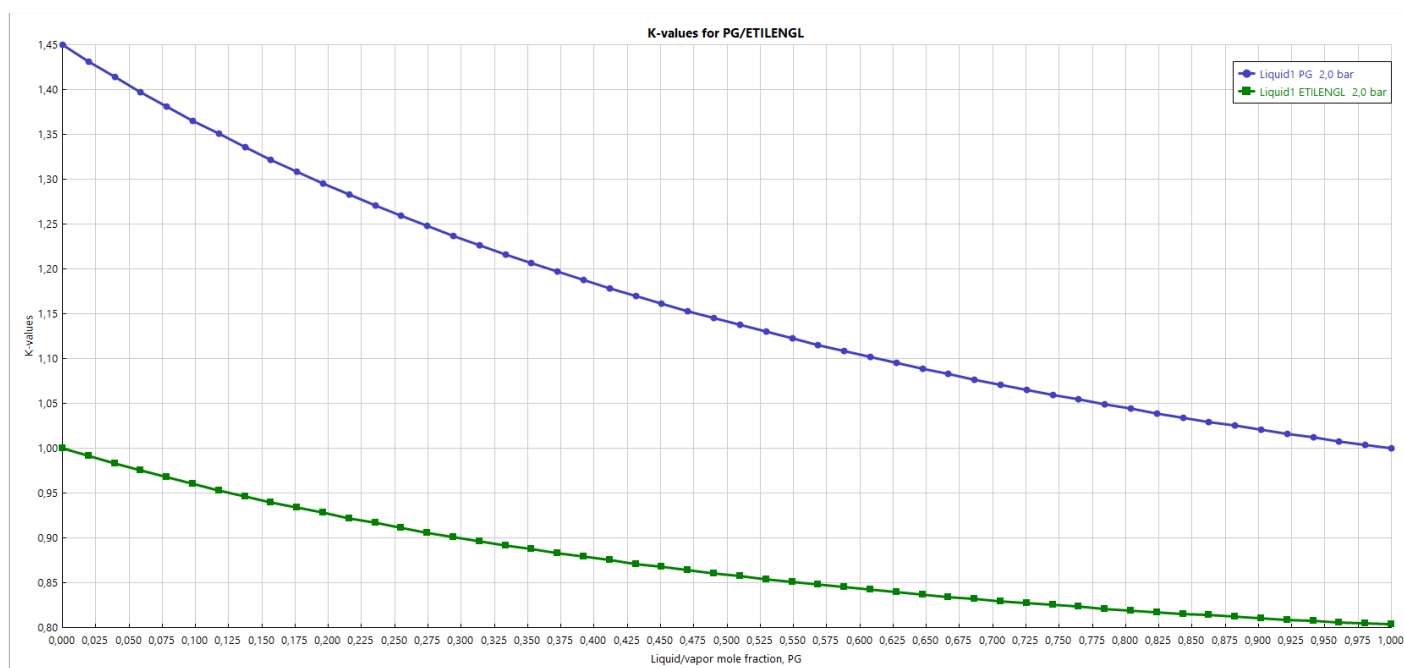


Figura 21. Diagrama de los coeficientes de distribución.

Para una mejor separación de ambos compuestos es conveniente usar una destilación azeotrópica. La destilación azeotrópica consiste en una variación de la destilación tradicional en la que se adiciona un componente, habitualmente líquido, con el que se consigue cambiar las interacciones moleculares alterando así el coeficiente de actividad de los compuestos y por tanto su volatilidad. De esta forma, se pueden separar dichos componentes más fácilmente. Para el caso particular del propilenglicol y el etilenglicol se suelen usar componentes orgánicos. En la Figura 22 se aprecian los distintos componentes que se pueden añadir y la volatilidad relativa que se consigue. [50]

Effective Azeotropic Distillation Agents For Separating Propylene Glycol From Ethylene Glycol	
Compounds	Relative Volatility
None	1.11
Ethyl benzene	1.25
p-Xylene	1.2
n-Propyl benzene	1.2
o-Diethyl benzene	1.3
m-Diethyl benzene	1.25
m-Diisopropyl benzene	1.7
Cyclopentane	1.8
Methyl cyclohexane	1.45
3-Methyl pentane	1.25
2,3-Dimethyl butane	1.2
Heptane	1.9
1-Heptene	1.35
Octane	1.35
1-Octene	1.9
2,3,4-Trimethyl pentane	1.75
Decane	1.5
Methyl ethyl ketoxime	1.75
Decalin	1.21*
Dicyclo pentadiene	1.35
alpha-Phellandrene	1.35
beta-Pinene	1.30*
Myrcene	1.29*
Terpinolene	1.28*
p-Mentha-1,5-diene	1.35
3-Carene	1.8*
Limonene	1.37*
alpha-Terminene	1.35

*Data Obtained in Multiplate Rectification Column

Figura 22. Distintos componentes para realizar la separación azeotrópica. [50]

Se observa como los compuestos que presentan una mayor eficacia son los ciclopentanos y los heptanos. Para este proyecto por simplicidad no se ha elegido la separación mediante destilación azeotrópica.

5.4 Balance de materia simplificado

En este apartado se va a realizar un balance de materia a mano simplificado que servirá como punto de partida para la realización de la simulación del proceso en el programa Aspen Plus. La base de cálculo usada es la producción anual de propilenglicol, que se ha elegido 100000 t/año. Para este balance se asume que la conversión global de glicerina es del 100% debido a que toda la glicerina no reaccionante se recircula. Además, se impone que la planta va a operar 8000 horas al año. Usando la ecuación 5.4 se obtiene el caudal en kmol/h de glicerina fresca necesaria.

$$F_{\text{glicerina}} \cdot X_{\text{glicerina}} \cdot \eta_{Pg} = F_{Pg} \quad (5.4)$$

Donde:

- $F_{\text{glicerina}}$ es el caudal de glicerina fresca en kmol/h. Es la incógnita
- $X_{\text{glicerina}}$ es la conversión global de glicerina en tanto por uno.
- $\eta_{\text{glicerina}}$ es la selectividad de glicerina a propilenglicol en tanto por uno.

Por otro lado, usando el dato conocido de la conversión por paso de glicerina en el reactor (81,5%) y volviendo a usar la ecuación 5.4 se obtiene la cantidad necesaria de glicerina a la entrada al reactor. Aplicando el balance de materia de la ecuación 5.5 se calcula el caudal de glicerina que hay en recirculación.

$$F_{\text{glicerina}} + F_{\text{glicerina}_R} = F_{\text{glicerina}_E} \quad (5.5)$$

Donde:

- $F_{\text{glicerina}}$ es el caudal de glicerina fresca alimentada a la planta, en kmol/h.
- $F_{\text{glicerina}_R}$ es el caudal de glicerina en recirculación en kmol/h.
- $F_{\text{glicerina}_E}$ es el caudal de glicerina que entra al reactor en kmol/h.

En la Tabla 6 se ven los resultados obtenidos en el balance de glicerina.

Tabla 6. Balance simplificado de la glicerina

Corriente	Caudal (kmol/h)
$F_{\text{glicerina}}$	176,09
$F_{\text{glicerina}_R}$	39,96
$F_{\text{glicerina}_E}$	216,06

A continuación, se realiza el balance de hidrogeno. Para ello se tiene el dato de que la relación de hidrogeno con respecto a la glicerina a la entrada del reactor tiene que ser de 5/1. Usando la ecuación 5.6 se obtiene la cantidad de hidrogeno necesaria a la entrada del reactor.

$$F_{\text{hidrógeno}_E} = 5 \cdot F_{\text{glicerina}_R} \quad (5.6)$$

Donde:

- $F_{\text{hidrógeno}_E}$ es el caudal de hidrogeno que entra al reactor en kmol/h.

Por otro lado, como se vio en la estequiometria de la reacción principal 3.6 (global), la relación entre la glicerina y el hidrogeno es de 1/1 y por tanto conocido el caudal de glicerina fresca a la entrada se puede conocer el caudal de hidrógeno fresco a la entrada.

Para calcular el hidrogeno en recirculación se usa el balance de materia de la ecuación 5.7.

$$F_{\text{hidrógeno}_E} = F_{\text{hidrógeno}} + F_{\text{hidrógeno}_R} \quad (5.7)$$

Donde:

- $F_{\text{hidrógeno}_R}$ es el caudal de hidrogeno en recirculación en kmol/h.
- $F_{\text{hidrógeno}}$ es el caudal de hidrogeno fresco alimentado a la planta, en kmol/h

En la Tabla 7 se pueden observar los resultados del balance de hidrogeno.

Tabla 7. Balance simplificado del hidrógeno.

Corriente	Caudal (kmol/h)
$F_{\text{hidrógeno}}$	176,09
$F_{\text{hidrógeno}_R}$	904,2
$F_{\text{hidrógeno}_E}$	1080,3

Para calcular los productos a la salida del reactor se usa la ecuación 5.4 modificando el dato de la selectividad hacia dicho producto. Hay que tener en cuenta que la estequiometría no es la misma en todos los casos como se pueden ver en las ecuaciones 3.7 y 3.8. En la Tabla 8 se puede ver el resultado de los productos a la salida del reactor.

Tabla 8. Balance simplificado de los productos obtenidos a la salida del reactor

Corriente	Caudal (kmol/h)
F_{metanol}	16,9
$F_{\text{etilenglicol}}$	8,45
F_{agua}	164,97

6 SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS

En este capítulo se va explicar cómo realizar la simulación del proceso de obtención de propilenglicol a partir de glicerina y para ello se usará el programa Aspen plus. Con este programa se puede simular cada una de las etapas que conforman el proceso, consiguiendo así obtener caudales, temperaturas y composiciones de todas las corrientes del proceso.

El diseño de la planta está fijado para una producción anual de propilenglicol de 100000 t/año. En la Figura 23 se puede ver el diagrama completo para la simulación del proceso en el programa Aspen plus.

6.1 Elección del método termodinámico

El primer paso para realizar la simulación del proceso es la correcta elección del método termodinámico. Los métodos termodinámicos se usan para obtener las propiedades termodinámicas de los compuestos que aparecen en el proceso y que por tanto sirven para resolver los balances de materia y de energía.

La elección del método termodinámico va a depender principalmente de los compuestos, temperaturas y presiones que se den en el proceso. [51]

La presencia de compuestos polares y altas presiones de operación hace dificultoso la elección del método termodinámico. Para simplificar se ha seleccionado el método de Peng-Robinson para toda la planta, excepto para los equipos de separación, como son las columnas de destilación, donde se utiliza el método NRTL debido a que contiene más parámetros de interacción para los compuestos que se separan.

6.2 Simulación de la zona de preparación

La zona de preparación para la reacción está formada por el compresor C-101 y C-102, el intercambiador E-101 y el horno H-101 como se puede ver en la Figura 23.

Cómo se comentó en la descripción del proceso en el apartado 5.1, es necesario dividir la compresión en dos etapas ya que cuando el hidrogeno se comprime, su temperatura aumenta y cada vez es más complicado su compresión. Al incorporar una etapa de refrigeración intermedia, se baja la temperatura del hidrogeno a su temperatura de entrada y de esta forma se consigue una mejor compresión. Por otro lado, desde el punto de vista económico también es una ventaja ya que el consumo energético es menor.

El hidrogeno procedente de la cabeza del flash se introduce en el compresor C-103 y se recircula directamente en el horno, H-101.

La glicerina fresca se mezcla con la glicerina recirculada en el mezclador (mx-1) y se introduce en el horno para conseguir las condiciones apropiadas para la reacción. Cabe destacar que en el proceso original se usa la corriente procedente del reactor para calentar la alimentación fresca y de esta forma aprovechar su calor, pero debido a su complejidad no se ha realizado dicha integración energética en esta simulación.

En la Tabla 9 se recogen los distintos modelos de equipos y las especificaciones que se le han dado a todos los equipos que componen la etapa de preparación.

6.2.1 Simulación del compresor.

Para poder realizar la simulación en el compresor es necesario especificar la corriente de entrada (composición, temperatura y presión). Los datos necesarios que hay que indicarle a Aspen para la simulación del equipo son: el tipo de compresor, una condición a la salida y la eficiencia tanto isentrópica como mecánica.

En este caso, los compresores son de tipo isentrópico con una eficiencia isentrópica de 0,7 y mecánica de 0,9 por ser valores habituales de operación reales. La especificación de salida que se impone es el incremento de presión que se le quiere dar a la alimentación para tener las condiciones necesarias para entrar en el reactor.

6.2.2 Simulación del horno

El horno se usa para aumentar la temperatura de la corriente que entra al reactor y de esta forma se puedan dar las reacciones en las condiciones adecuadas. Para la simulación del horno es necesario especificar las condiciones de temperatura y presión que se desean a la salida. En este caso, el objetivo principal es la temperatura a la salida debido a que la presión deseada ya se ha obtenido mediante el compresor.

Tabla 9. Resumen de equipos de la zona de preparación.

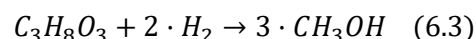
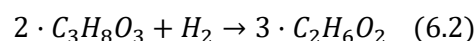
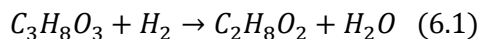
Equipo	Tipo	Especificaciones
C-101	Modelo: Compr	• Isentrópico. • Incremento de presión: 11 bar.
C-102	Modelo: Compr	• Isentrópico. • Incremento de presión: 12 bar.
C-103	Modelo: Compr	• Isentrópico • Presión de descarga: 48 bar.
H-101	Modelo: Heater	• Temperatura: 220°C • Pérdida de carga: 1 bar
E-101	Modelo: Heater	• Temperatura: 25°C • Pérdida de carga: 12 bar

6.3 Simulación de la zona de reacción.

Para la simulación del reactor se utiliza un reactor RStoic como se puede ver en la Figura 23. Se ha utilizado este tipo debido a que se conoce la estequiometría de las reacciones, la conversión y las selectividades en los distintos productos obtenidos como se vio en el apartado 3.9.

Para definir el reactor, además de la corriente de alimentación, hay que imponerle dos especificaciones. Estas especificaciones pueden ser el calor, la temperatura de salida o la presión. En este caso, se impondrá que el calor (*Heat duty*) es igual a cero para satisfacer la condición de que el reactor es adiabático. La otra especificación será la presión a la que opera el reactor debido a que es conveniente no especificar la temperatura cuando ya se ha especificado el calor debido a que ambas vienen relacionadas por el balance de energía. La presión es de 48 bar.

En el reactor se introducen las siguientes reacciones:



y se les da el dato de la conversión multiplicada por la selectividad, en este caso estos datos son 0,7612, 0,022 y 0,00978 respectivamente. Además, hay que seleccionar que el compuesto al que se le aplica es la glicerina.

6.4 Simulación de la zona de separación.

La zona de separación como ya se comentó en el capítulo 5 está formado por un tanque flash y un tren de columnas de destilación formado por tres columnas. Debido a la complejidad de realizar una destilación fraccionada en aspen, se van a usar cuatro columnas en lugar de tres. En la Figura 24 se pueden ver los equipos en Aspen que componen esta zona.

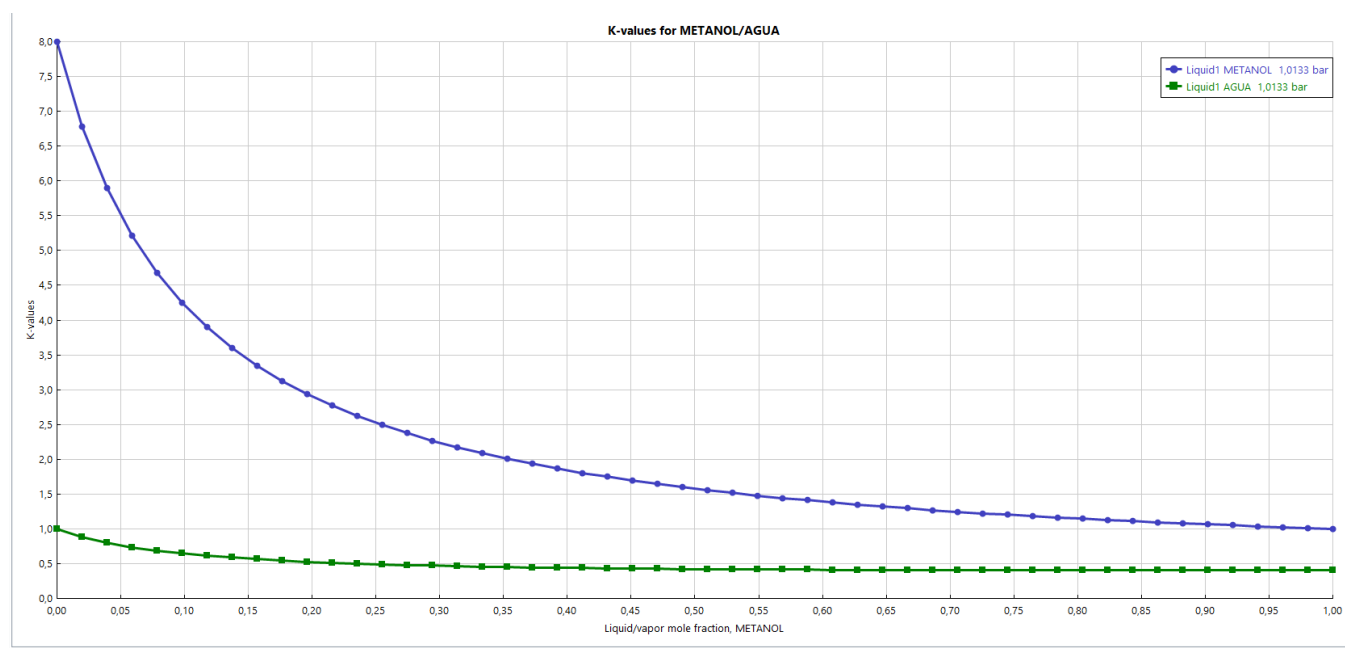


Figura 25. Coeficientes de distribución de metanol y agua.

Para calcular el número mínimo de etapas de equilibrio se utiliza la ecuación de Fenske (6.1)

$$N_{min} = \frac{\log\left(\frac{x_{iD}}{x_{iB}} \cdot \frac{(1-x_{iB})}{(1-x_{iD})}\right)}{\log \alpha} \quad (6.1)$$

Donde:

- N_{min} es el número mínimo de etapas y que se cumple cuando el reflujo es total.
- X_{iD} es la fracción del clave ligero o componente más volátil en la cabeza de la torre. En este caso 0,95
- X_{iB} es la fracción del componente más volátil en el fondo de la torre. En este caso 0,05
- α es la volatilidad relativa entre ambos compuestos, en este caso 2,75.

Para calcular el reflujo mínimo se utiliza las ecuaciones de Underwood. [52] En este caso, se usará las ecuaciones para la separación de clase 1 que se utiliza para sistemas en los cuales los componentes están repartidos, ya que la separación no es perfecta.

Inicialmente se hace un balance en la cabeza de la columna (ecuación 6.2) y un balance total (ecuación 6.3)

$$y_{i\infty} \cdot V_{\infty} = x_{i\infty} \cdot L_{i\infty} + x_{iD} \cdot D \quad (6.2)$$

$$V_{i\infty} = L_{i\infty} + D \quad (6.3)$$

Donde:

- V es el caudal de la corriente de vapor.
- L es el caudal de la corriente de líquido.
- El subíndice ∞ está referido a las corrientes en la zona de contacto.

Las corrientes que se cruzan entre las etapas están en equilibrio y por tanto no hay transferencia de materia ya que la fuerza impulsora es inexistente. Por ese motivo, las composiciones de las fases no cambian.

La ecuación de equilibrio entre fases viene dada por la ecuación 6.4

$$y_{i\infty} = K_{i\infty} \cdot x_{i\infty} \quad (6.4)$$

Donde:

- $K_{i\infty}$ es el coeficiente de distribución.

Relacionando los coeficientes de distribución de las especies a separar se obtiene la ecuación 6.5

$$(\alpha_{ij})_{\infty} = \frac{K_{i\infty}}{K_{j\infty}} \quad (6.5)$$

Por último, relacionando las ecuaciones 6.1-6.5 se obtiene la ecuación de Underwood (6.6) mediante la que se obtiene el reflujo mínimo.

$$\frac{(L_{\infty})_{min}}{D} = \frac{\left[\frac{X_{LK,D}}{X_{LK,F}} - (\alpha_{LKHK})_F \cdot \frac{X_{HK,D}}{X_{HK,F}} \right]}{(\alpha_{LK,HK})_F - 1} \quad (6.6)$$

Es importante destacar que en una columna de destilación se divide en dos zonas, la zona de agotamiento y la de enriquecimiento. La composición de estas dos zonas puede ser muy diferente a la alimentación, pero con las ecuaciones de Underwood se obtiene un valor muy aproximado. Estas ecuaciones son muy tediosas de calcular por ese motivo se ha escogido el valor del reflujo mínimo obtenido en la simulación y que es de 3.

Cabe mencionar que en la vida real nunca se va a operar con reflujo mínimo debido a que ello implicaría un número de etapas de equilibrio infinito. Lo habitual es que la relación entre el reflujo y el reflujo mínimo este entre 1,3 y 1,5. Se ha escogido que la relación sea de 1,2. Por tanto, el reflujo será de 3,6.

Para determinar el número de etapas teóricas se utiliza la correlación empírica de Gilliland. Primero se utiliza la ecuación 6.7 y se obtiene el valor de la X.

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \quad (6.7)$$

El valor obtenido es 0,18. Con este valor se entra en la gráfica de Gilliland (Figura 26) y se obtiene el valor correspondiente en el eje de ordenadas (y).

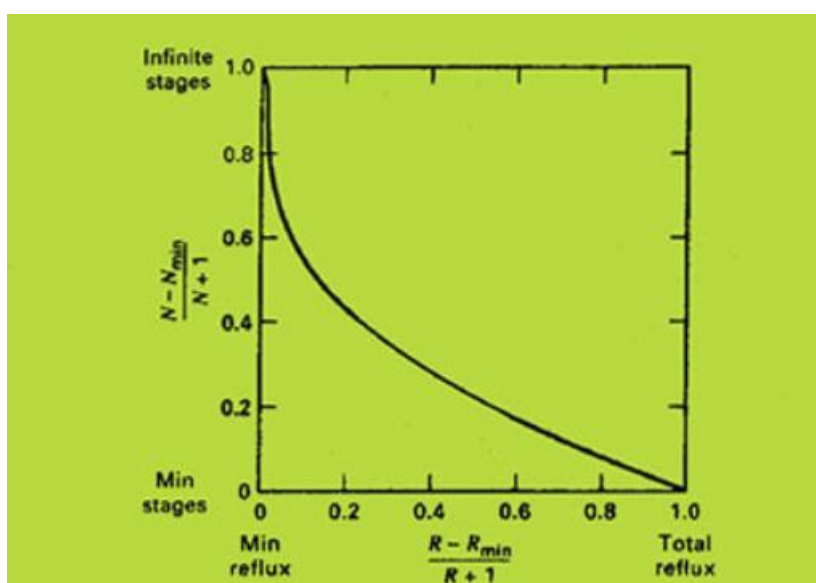


Figura 26. Correlación de Gilliland. [53]

Dicho valor es 0,45. Sustituyendo este valor en la ecuación 6.8 se obtiene el valor del número teórico de etapas que es 11,45, es decir, 12 etapas.

$$Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} = 1 - \exp\left[\left(\frac{1 + 54,4 \cdot X}{11 + 117,2 \cdot X}\right) \cdot \left(\frac{X - 1}{X^{0,5}}\right)\right] \quad (6.8)$$

Para poder calcular el número real de etapas hay que tener en cuenta la eficiencia de cada etapa. Imponiendo un rendimiento del 50% y usando la ecuación 6.9 se obtiene que el número real de etapas es de 24.

$$N_{Reales} = \frac{N}{\eta} \quad (6.9)$$

Para determinar el plato de alimentación se usa la ecuación de Kirbride (6.10). Se obtiene que la etapa de alimentación más favorable es la 8. Esta ecuación no es muy exacta, pero si establece un punto de partida para comenzar la simulación.

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\left(\frac{Z_{HK,F}}{Z_{LK,F}} \right) \cdot \left(\frac{B}{D} \right) \cdot \left(\frac{X_{LK,B}}{X_{HK,D}} \right)^2 \right]^{0,206} \quad (6.10)$$

Donde:

- N_R es el número de etapas en la zona de enriquecimiento.
- N_S es el número de etapas en la zona de agotamiento.
- $Z_{HK,F}$ es la fracción de clave pesado en la corriente de alimentación, 0,426.
- $Z_{LK,F}$ es la fracción de clave ligero en la corriente de alimentación, 0,016.
- $X_{LK,B}$ es la fracción de clave ligero en la corriente de fondos, 0,05.
- $X_{HK,D}$ es la fracción de clave pesado en la corriente de destilado, 0,01.
- B es el caudal de la corriente de fondo, 393 kmol/h.
- D es el caudal de la corriente de destilado, 7 kmol/h.

El cociente entre N_R y N_S da como resultado la etapa optima de alimentación.

Para la separación del agua del resto de componentes en la torre de destilación, T-102, se ha usado de nuevo el modelo DSTWU. Esta separación también es relativamente sencilla como se puede ver en la Tabla 5. La volatilidad relativa entre el agua y el propilenglicol (segundo componente más volátil de la corriente) es 1000. En la Figura 27 se puede apreciar la representación de los coeficientes de distribución de ambos compuestos.

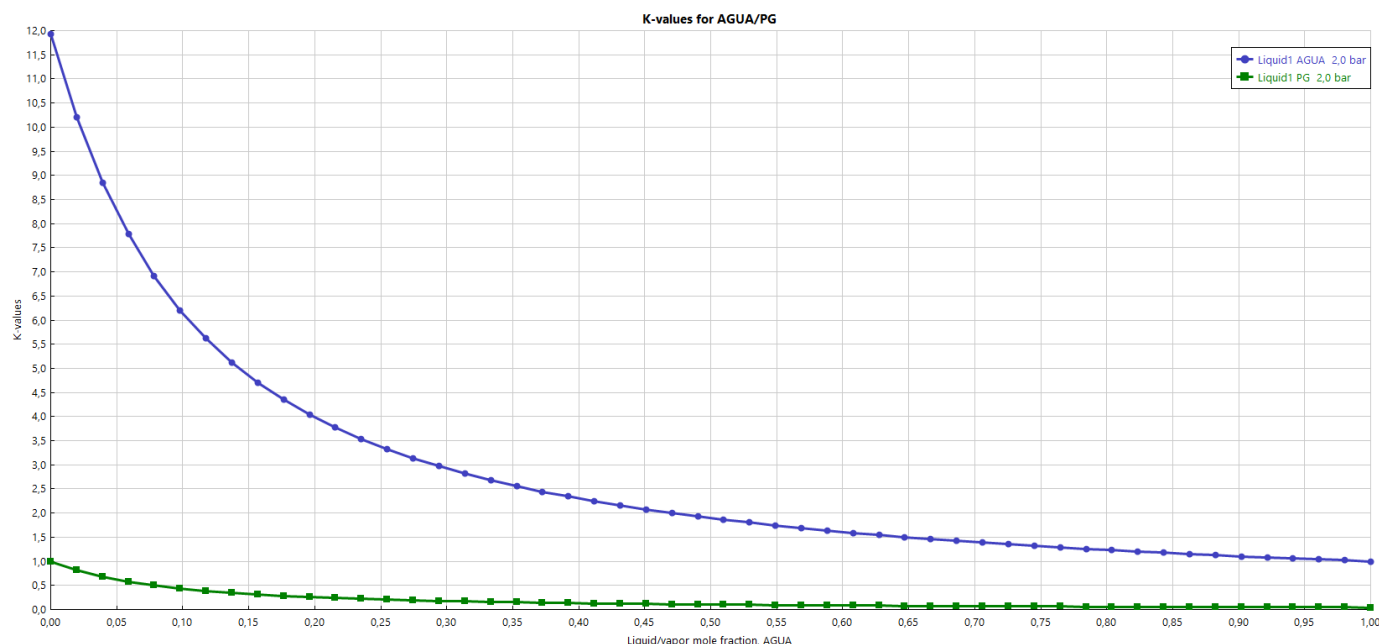


Figura 27. Representación de los coeficientes de distribución del agua y del propilenglicol.

En este caso, el dato para X_D será 0,99 y para X_B será 0,01. Siguiendo el mismo procedimiento que para la primera columna (T-101) se obtiene que el número mínimo de etapas es 2 y que la relación de reflujo mínima es de 1,42. Imponiendo un rendimiento del 50% se obtiene que el número de etapas reales es de 4.

Como ya se vio en la Figura 21, la separación entre el propilenglicol y el etilenglicol es muy compleja debido a que la volatilidad entre ambos es muy baja. Por ese motivo, para la simulación del resto de componentes se ha utilizado equipos tipo SEP (T-103 y T-104).

En la Tabla 10 se puede ver un resumen de todos los equipos usados en la etapa de separación y sus especificaciones

Tabla 10. Resumen de los equipos de la zona de separación

EQUIPO	TIPO	ESPECIFICACIONES
F-101	Modelo: Flash2	• Temperatura: 50°C • Presión: 30 bar
V-101	Modelo: Valve	• Tipo: adiabática para presión de salida especificada. • Presión de salida: 1 bar
T-101	Modelo: DSTWU	• Número de etapas reales: 24 • Relación de reflujo: 3,6 • Alimentación en la etapa 7. • Presión : 1 bar
T-102	Modelo: DSTWU	• Número de etapas reales: 4 • Relación de reflujo: 1,7 • Alimentación en la etapa 3 • Presión : 2 bar

T-103	Modelo: SEP	• Se impone que todo el propilenglicol sale por cabeza.
T-104	Modelo: SEP	• Se impone que todo el etilenglicol sale por cabeza.

6.5 Balance de materia y energía en la simulación.

Una vez modelado y especificado la simulación se obtienen los resultados de la misma. El balance de materia y de energía se puede ver en la Tabla 11. Cabe destacar que la numeración de las corrientes se corresponde con el diagrama de flujo de la Figura 18.

Tabla 11. Balance de materia y energía de la simulación del proceso.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Caudal másico (kg/h)	356,26	356,26	356,26	356,26	22682,81	22682,81	1855,72	20827,08	20827,1	176,78
Caudal molar (kmol/h)	176,73	176,73	176,73	176,73	1305,56	1305,56	905,18	400,37	400,37	5,81
Caudal volumétrico (l/min)	2920	2348,59	2028,2	1708,78	15736,49	19235,68	11581,12	324,47	789,24	4,86
Composición (kmol/h)										
Hidrogeno	176,73	176,73	176,73	176,73	1080,29	904,56	903,56	1,001	1,001	0,0001
Glicerina	0	0	0	0	221,95	45,95	$7,08 \cdot 10^{-06}$	45,94	45,94	0
Propilenglicol	0	0	0	0	0,016	168,96	0,01	168,94	168,94	$2,96 \cdot 10^{-10}$
Etilenglicol	0	0	0	0	0,0004	7,32	0,0004	7,32	7,32	$6,8 \cdot 10^{-14}$
Metanol	0	0	0	0	0,29	6,79	0,288	6,51	6,51	5,13
Agua	0	0	0	0	3,02	171,96	1,32	170,64	170,64	0,67
Temperatura (°C)	25	72	25	61,77	220	277,5	50	50	49,94	25
Presión (bar)	25	35	35	48	48	48	35	35	1	1
Entalpia (cal/mol)	3, 38	333,29	5,044	263,8	-23968	-23968	4,750	-99415,3	-99415,3	-58350,6

Corriente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Caudal másico (kg/h)	3199,23	20642,46	17443,23	12727,47	453,60	4262,14	16208,67	20470,81	22682,81	22682,81	1855,72
Caudal molar (kmol/h)	171,16	393,37	222,21	167,25	7,308	47,64	176	223,64	1305,56	1305,56	905,18
Caudal volumétrico (l/min)	59,52	400,30	329,69	56807,61	8,16	64,12	212,20	275,74	15198,6	13595,33	11581,12
Composición (kmol/h)											
Hidrogeno	0	$8,4 \cdot 10^{-28}$	0	0	0	0	0	0	904,56	0,21	904,56
Glicerina	$6,14 \cdot 10^{-05}$	45,94	45,94	0	0	45,94	176	221,94	45,94	0	$7,08 \cdot 10^{-05}$
Propilenglicol	1,68	168,94	167,25	167,25	0	0	0	0	168,96	$6,87 \cdot 10^{-16}$	0,01
Etilenglicol	0,016	7,32	7,308	0	7,308203	0	0	0	7,32	0	0,0004
Metanol	1,19	1,19	$4,3 \cdot 10^{-05}$	0	0	$4,3 \cdot 10^{-05}$	0	$4,3 \cdot 10^{-05}$	6,79	0,038	0,24
Agua	168,26	169,96	1,69	0	0	1,69	0	1,69	171,96	0,001	1,32
Temperatura (°C)	119,14	119,16	217,05	217,05	217,05	217,05	25	69,41	50	150	93,8
Presión (bar)	2	1	2	2	2	2	1,5	1,5	45	42	48
Entalpia (cal/mol)	-66902,8	-97022,3	-114890	-95425,8	-101660	-144670	-156430	-153930	-30397,5	-7613,03	313,43

En la Tabla 12 se recoge el consumo de potencia de los principales equipos y aporte de calor en los intercambiadores.

Tabla 12. Consumo de potencia de los equipos principales

Equipo	Potencia (kW)
C-101	74,3
C-102	57,9
C-103	319
H-101	3227
E-101	67,16
E-102	977

6.6 Dimensionamiento de equipos.

6.6.1 Dimensionamiento de las columnas de destilación.

Para la determinación del diámetro de columna y la altura de la torre se utiliza la correlación de Fair que se puede ver en la Figura 28.

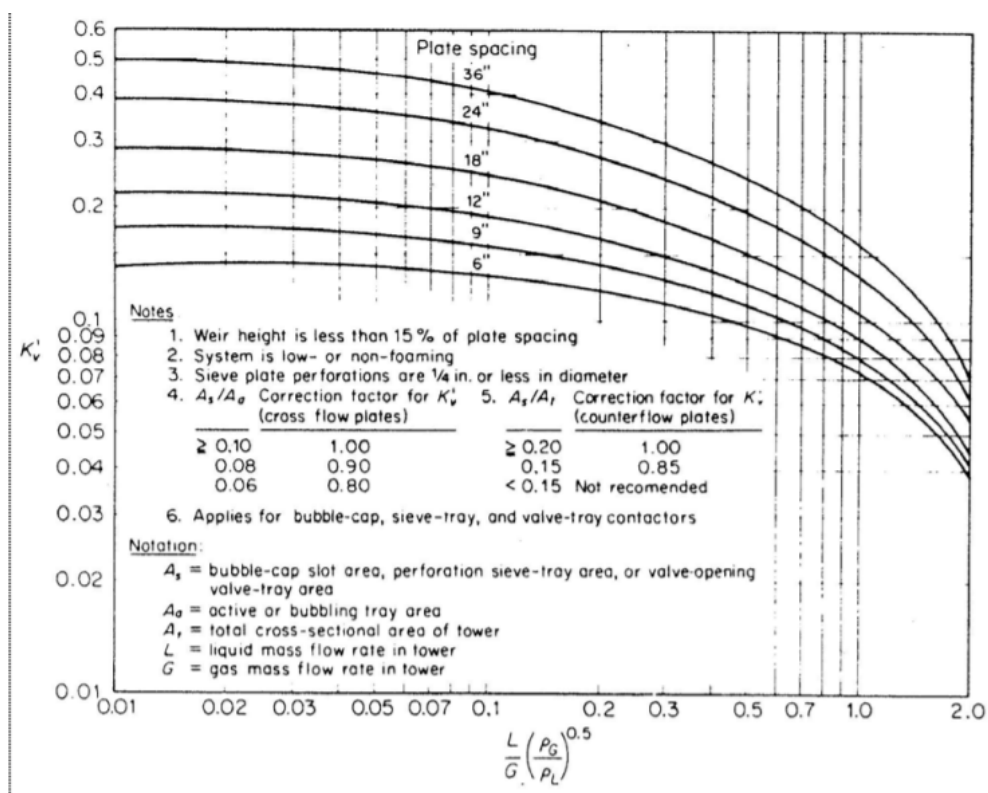


Figura 28. Correlación de Fair [54]

Aspen trae incluida esta correlación, por lo tanto, si se activa la función “Tray sizing” y se crea una nueva variable se puede determinar el diámetro de la columna. Para la columna T-101 se utiliza un espaciado entre platos de 0,609 metros y un área de tamiz frente al área efectiva de 0,12 (ambos datos vienen por defecto en Aspen). Se selecciona el método de Fair y se obtiene un diámetro de columna de 0,859 metros.

Para el cálculo de la longitud se usa la ecuación 6.11 y se obtiene una altura de torre de 16,1 metros.

$$H = 1,2 \cdot d \cdot n \quad (6.11)$$

Donde:

- d es la distancia entre platos, 0,609 metros.
- n es el número de platos, 22.

Se recuerda que el condensador y el hervidor constituyen ambos una etapa de equilibrio y por ese motivo se tienen 22 platos en lugar de 24.

6.6.2 Dimensionamiento del reactor.

El volumen del reactor se ha obtenido incrementando en volumen del catalizador en un 10%, obteniéndose un resultado de 2,83 m³. Se recuerda que el volumen del catalizador se detalló en el apartado 5.2.

7 ANÁLISIS ECONÓMICO

En este capítulo se va a estudiar la viabilidad de la planta. Para ello se va a establecer los siguientes criterios:

- La planta va a trabajar 8000 horas anuales.
- El coste del terreno necesario para la implantación será de 10 M€.
- La tasa de rentabilidad de la inversión será del 15%.
- La tasa impositiva será del 30%.
- La vida útil de la planta será de 20 años.
- La depreciación se hará en lineal 10 años.
- Se necesitará un circulante igual a dos meses de coste de operación.

7.1 Ingresos.

Los ingresos de la planta se corresponderán no solo a venta de propilenglicol, sino que también a la venta de los otros productos obtenidos como son el metanol y el etilenglicol. En la Tabla 13 se pueden ver los precios de mercado, la producción anual y los ingresos anuales que se obtienen de cada producto.

Tabla 13. Precio de mercado de los productos obtenidos.

Producto	Precio de mercado (€/kg)	Producción (kg/h)	Ingresos anuales (M€/año)
Propilenglicol	1,317	12.727,5	134,11
Etilenglicol	1,21	453,61	$4.39 \cdot 10^{-3}$
Metanol	1,33	231,37	0,83

7.2 Costes de operación.

Para el cálculo de los costes de operación se han tenido en cuenta el coste de materias primas, el coste del diésel necesario para la caldera y el coste eléctrico de los compresores. En los siguientes subapartados se desarrollará cada uno de ellos y en el último de ellos se hace un resumen de todos los costes de operación.

7.2.1 Costes de materia prima.

Los costes de materia prima son los referidos a la glicerina y al hidrogeno. En la Tabla 14 se pueden ver las cantidades, el coste unitario y el coste anual de las materias primas necesarias.

Tabla 14. Costes y cantidades de la materia prima.

Producto	Coste (€/kg)	Cantidad necesaria (kg/h)	Coste anual (M€/año)
Hidrogeno	0,45	356,25	2,82
Glicerina	0,9	16208	116,09

7.2.2 Coste operación de los compresores.

Los costes de operación de los compresores C-101, C-102 y C-103 se obtienen a partir de la potencia necesaria y del precio de la electricidad que será de 0,12 €/kW·h. En la Tabla 15 se pueden ver los costes de compresión anual en cada compresor.

Tabla 15. Costes de compresión.

Compresor	Potencia (kW)	Coste anual (M€/año)
C-101	74,27	0,07
C-102	57,93	0,05
C-103	319,06	0,30

7.2.3 Coste del diésel necesario para el horno.

El horno, H-101 necesita 3330,4 kW/h. Para obtener dicho calor se usa un combustible con un PCS de 10,18 kWh/litro y su precio es de 0,814 €/litro. Anualmente el coste de operación del horno es de 2,13M€.

7.2.4 Tabla resumen de los costes de operación.

En la Tabla 16 se puede ver el resumen de los costes anuales de operación, los cuales anualmente hacen un total de 122,077 M€.

Tabla 16. Resumen de los costes de operación anuales.

Tipo de coste de operación	Coste anual (M€/año)
Materia prima	119,51
Compresión	0,43
Combustible	2,13

7.3 Costes de inversión.

Para el coste de inversión se han utilizado el coste de los compresores, el reactor y la torre de destilación y se han multiplicado por un factor de Lang correspondiente a una planta con fluidos, es decir, se ha multiplicado por 4,75.

7.3.1 Coste base de un equipo.

Para el cálculo del coste base de un equipo se ha usado la correlación correspondiendo a la ecuación 7.1. [55]

$$\log_{10} C_{\text{equipo}}^{\circ} = K_1 + K_2 \cdot \log_{10}(A) + K_3 \cdot (\log_{10}(A))^2 \quad (7.1)$$

Donde:

- $C_{\text{equipo}}^{\circ}$ es el coste del equipo a presión ambiental igual a la atmosférica y realizado con un material de acero al carbono.
- A es el parámetro característico que representa la capacidad de cada equipo.
- K_j es un parámetro que se encuentra tabulado y es característico de cada equipo.

Cabe destacar que tanto para el reactor como para la torre de destilación se han usado las correlaciones para vasijas verticales. El volumen del reactor se ha obtenido en función del volumen de catalizador, es decir, 2,83 m³. En la Tabla 17 se pueden ver los parámetros usados para equipo y el coste base.

Tabla 17. Parámetros y coste base de los equipos.

Equipo	Capacidad (A)	K ₁	K ₂	K ₃	C° (M€)
Compresores	Potencia	2,2891	1,3604	0,1027	2,173
Reactor	Volumen	3,49	0,4485	0,1074	4,46·10 ⁻³
Torre de destilación	Volumen	2,99	0,4465	0,395	5,55·10 ⁻³

7.3.2 Coste final de cada equipo.

Para el cálculo del coste final de los compresores se usa la ecuación 7.2

$$C_{T_{\text{compresor}}} = C_{\text{equipo}}^{\circ} \cdot F_{BM} \quad (7.2)$$

Donde:

- F_{BM} es un factor de corrección en función del material y del tipo de equipo. En este caso F_{BM} es 2,7, correspondiente a un compresor centrífugo.

Para el cálculo del coste final del reactor se usa la ecuación 7.3

$$C_{T_{\text{Reactor}}} = C_{\text{equipo}}^{\circ} \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_P) \quad (7.3)$$

Donde:

- B_j es un parámetro característico del equipo. En este caso $B_1=2,25$ y $B_2=1,84$.
- F_M es un factor de corrección en función del material. En este caso F_M es 1.
- F_P es un factor de corrección que depende de la presión. En este caso para 48 bar, F_P es 1,51

El coste final de la torre de destilación se obtiene a partir de la ecuación 7.4.

$$C_{T_{\text{torre}}} = C_{\text{equipo}}^{\circ} \cdot N \cdot F_M \cdot F_q \quad (7.4)$$

Donde:

- N es el número de platos, en este caso 22.
- F_M es un parámetro que depende del material de construcción. En este caso F_M es 1.
- F_q es un factor de corrección del número de platos. Si $N > 20$, F_q es 1.

Se ha asumido de forma aproximada que el coste de inversión de una torre es el mismo para el resto de torres y el tanque flash y por ese motivo se ha multiplicado por 4. En la Tabla 18 se incluye el coste de inversión final de los equipos.

Tabla 18. Coste final de los equipos.

Equipo	Coste inversión final (M€)
Compresores	5,86
Reactor	0,027
Torres de destilación	0,48

La suma de los costes finales de inversión es 6,36M€. Al multiplicar dicho valor por el factor de Lang se obtiene que la inversión total a realizar es de 30,28 M€.

7.4 Viabilidad económica de la planta.

Una vez obtenidos todos los resultados de los apartados anteriores se procede al estudio de la viabilidad económica de la planta. Para ello se tiene en cuenta:

- Ingresos anuales.
- Costes de operación anuales.
- Inversión total inicial (I). En este caso la inversión total corresponde al coste de inversión de los equipos, el coste de terreno y el capital circulante. El capital circulante como ya se especificó corresponde a los costes operacionales de dos meses.
- Depreciación lineal en 10 años (D).
- Beneficios antes de impuestos (BAI). Estos se calculan con la ecuación 7.5

$$BAI = \text{Ingresos} - \text{Costes} - \text{Depreciación} \quad (7.5)$$

- Beneficios después de impuestos (BDI). Se calculan con la ecuación 7.6

$$BDI = BAI * \text{tasa impositiva}. \quad (7.6)$$

- El flujo neto de caja (FNC). Se obtiene con la ecuación 7.7

$$FNC = BDI + D + I \quad (7.7)$$

- El flujo neto de caja actualizado (FNC_{actualizado}). Se calcula con la ecuación 7.8.

$$FNC_{\text{Actualizado}} = \frac{FNC}{(1 + k)^n} \quad (7.8)$$

Donde:

- n es el año.
- k es la tasa de rentabilidad de la inversión. En este caso es del 15%.

En la Tabla 19 se pueden ver los resultados que se han obtenido expresados en M€.

Tabla 19. Resultados obtenidos de la viabilidad económica en M€.

AÑOS	Costes (P)	Inversión(I)	Ventas(V)	Depreciación	BAI	Impuestos	BDI	FNC	FNC actualiza	FNC acumulado
0	0	-56,63	0	0	0	0	0	-56,63	-56,63	-56,63
1	122,077		135	3,028	9,895	2,9685	6,9265	9,9545	8,65608696	-47,97391304
2	122,077		135	3,028	9,895	2,9685	6,9265	9,9545	7,52703214	-40,44688091
3	122,077		135	3,028	9,895	2,9685	6,9265	9,9545	6,54524534	-33,90163557
4	122,077		135	3,028	9,895	2,9685	6,9265	9,9545	5,69151768	-28,21011789
5	122,077		135	3,028	9,895	2,9685	6,9265	9,9545	4,94914581	-23,26097208
6	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	3,91087867	-19,35009341
7	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	3,40076406	-15,94932935
8	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	2,95718614	-12,99214322
9	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	2,57146621	-10,42067701
10	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	2,23605757	-8,184619443
11	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	1,94439789	-6,240221556
12	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	1,69078077	-4,549440784
13	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	1,47024415	-3,079196635
14	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	1,27847317	-1,800723462
15	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	1,1117158	-0,68900766
16	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	0,96670939	0,277701734
17	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	0,84061686	1,118318598
18	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	0,73097119	1,849289784
19	122,077		135	0	12,923	3,8769	9,0461	9,0461	0,63562712	2,484916902
20	122,077	16,35	135	0	12,923	3,8769	9,0461	25,3961	1,55170879	4,036625696

Si se representa el FNC actualizado con respecto al número de años de vida útil de la planta se obtiene la Figura 29.

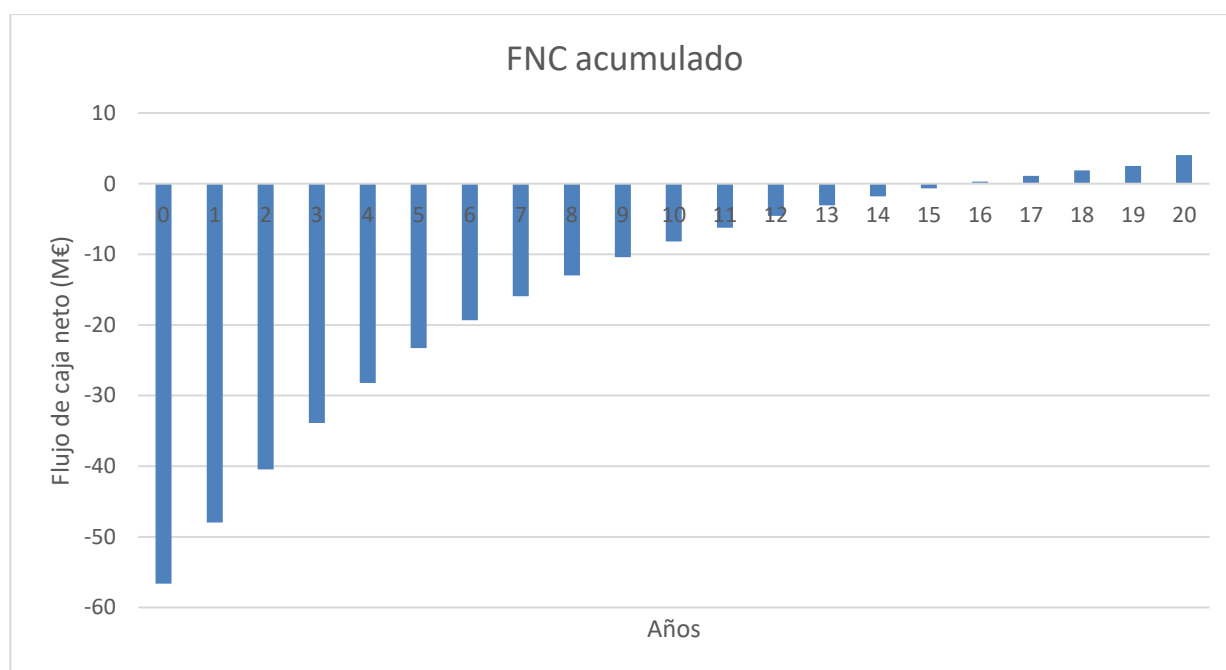


Figura 29. Representación del flujo de caja neto actualizado en función de los años.

7.5 Conclusiones.

A partir de la Tabla 19 se obtiene que el valor del VAN es de 4,03 M€ por lo que es rentable la inversión.

Por otro lado, viendo la Figura 29 se puede ver que la recuperación de la inversión comienza a principio del año 16.

Hay que tener en cuenta que los ingresos se han tenido en cuenta siempre y cuando se vendan todos los productos secundarios obtenidos. Así mismo, la estimación de los costes de inversión y de los costes de operación es muy grotesca debido a que hay costes que no se han tenido en cuenta como son por ejemplo los costes de transporte, de personal, etc.

Tabla 19. Resultados obtenidos de la viabilidad económica en M€.

8 CONCLUSIONES FINALES

Para finalizar se hace un resumen de las conclusiones obtenidas tras la elaboración de este proyecto.

En este trabajo se ha realizado el análisis tecnoeconómico de una planta que produce 100.000 toneladas al año de propilenglicol a partir de glicerina.

Principalmente, cabe destacar que la glicerina es una materia prima renovable en comparación con el óxido de propileno. Desde el punto de vista económico el proceso de obtención de propilenglicol a partir de óxido de propileno es más barato que a partir de glicerina como se vio en el apartado 4.5. Esta es una de las razones por las cuales actualmente no se está llevando a cabo esta vía. Pudiera ser interesante en un futuro cuando el precio del óxido de propileno sea más encarecido debido a su baja disponibilidad.

Cabe mencionar que esta vía es rentable siempre y cuando la producción de glicerina anual procedente del proceso de transesterificación para la producción de biodiesel sea elevada.

Desde el punto de vista del proceso, al utilizar un catalizador de $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una conversión de glicerina y una selectividad a propilenglicol elevada respectivamente. La dificultad principal del proceso es la separación del propilenglicol y etilenglicol de la corriente producto como se explicó en el apartado 5.3.2. Esto es debido a la necesidad de una destilación azeotrópica.

Por último, en el apartado 7.4 se ha comprobado que la inversión es rentable, obteniéndose en este caso particular un VAN de 4,03 M€.

9 ANEXOS

Anexo 1: Diagrama de flujo del proceso completo. [29]

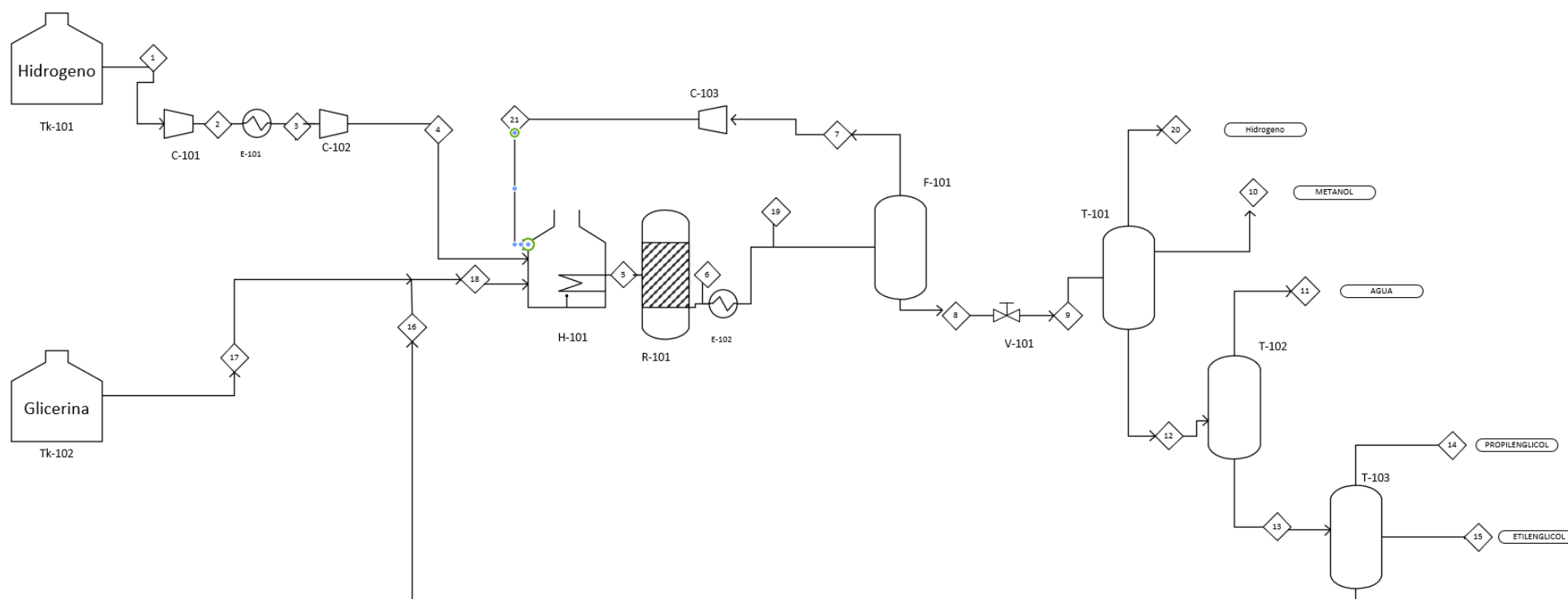


Figura 30. Diagrama de flujo del proceso completo

Tabla 20. Resultados de las corrientes del proceso

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Caudal másico (kg/h)	356,26	356,26	356,26	356,26	22682,81	22682,81	1855,72	20827,08	20827,1	176,78
Caudal molar (kmol/h)	176,73	176,73	176,73	176,73	1305,56	1305,56	905,18	400,37	400,37	5,81
Caudal volumétrico (l/min)	2920	2348,59	2028,2	1708,78	15736,49	19235,68	11581,12	324,47	789,24	4,86
Composición (kmol/h)										
Hidrogeno	176,73	176,73	176,73	176,73	1080,29	904,56	903,56	1,001	1,001	0,0001
Glicerina	0	0	0	0	221,95	45,95	$7,08 \cdot 10^{-06}$	45,94	45,94	0
Propilenglicol	0	0	0	0	0,016	168,96	0,01	168,94	168,94	$2,96 \cdot 10^{-10}$
Etilenglicol	0	0	0	0	0,0004	7,32	0,0004	7,32	7,32	$6,8 \cdot 10^{-14}$
Metanol	0	0	0	0	0,29	6,79	0,288	6,51	6,51	5,13
Agua	0	0	0	0	3,02	171,96	1,32	170,64	170,64	0,67
Temperatura (°C)	25	72	25	61,77	220	277,5	50	50	49,94	25
Presión (bar)	25	35	35	48	48	48	35	35	1	1

Tabla 21. Resultados de las corrientes del proceso

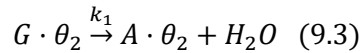
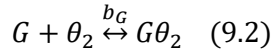
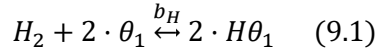
Corriente	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Caudal másico (kg/h)	3199,23	20642,46	17443,23	12727,47	453,60	4262,14	16208,67	20470,81	22682,81	22682,81
Caudal molar (kmol/h)	171,16	393,37	222,21	167,25	7,308	47,64	176	223,64	1305,56	1305,56
Caudal volumétrico (l/min)	59,52	400,30	329,69	56807,61	8,16	64,12	212,20	275,74	15198,6	13595,33
Composición (kmol/h)										
Hidrogeno	0	$8,4 \cdot 10^{-28}$	0	0	0	0	0	0	904,56	904,56
Glicerina	$6,14 \cdot 10^{-05}$	45,94	45,94	0	0	45,94	176	221,94	45,94	45,94
Propilenglicol	1,68	168,94	167,25	167,25	0	0	0	0	168,96	168,96
Etilenglicol	0,016	7,32	7,308	0	7,308203	0	0	0	7,32	7,32
Metanol	1,19	1,19	$4,3 \cdot 10^{-05}$	0	0	$4,3 \cdot 10^{-05}$	0	$4,3 \cdot 10^{-05}$	6,79	6,79
Agua	168,26	169,96	1,69	0	0	1,69	0	1,69	171,96	171,96
Temperatura (°C)	119,14	119,16	217,05	217,05	217,05	217,05	25	69,41	200	150
Presión (bar)	2	1	2	2	2	2	1,5	1,5	45	42

9.1 Anexo 2: Modelo cinético del mecanismo de reacción.

9.1.1 Modelo cinético [32]

Para determinar la velocidad global del mecanismo de la hidrogenólisis del glicerol se usa el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

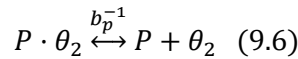
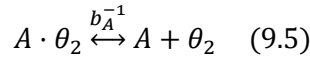
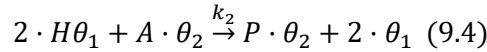
Para la etapa de deshidratación:



Donde:

- b_H es la constante de adsorción del hidrogeno.
- b_G es la constante de adsorción del glicerol.
- K_I es la constante de equilibrio de la reacción de deshidratación.
- θ_1 representa los centros activos para el hidrogeno
- θ_2 representa los centros activos para las moléculas orgánicas.

Para la etapa de hidrogenación:



Donde:

- b_A^{-1} es la constante de adsorción del acetol.
- b_P^{-1} es la constante de adsorción del propilenglicol.
- K_2 es la constante de equilibrio de la reacción de hidrogenación.

Se obtiene por tanto que:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot b_G \cdot c_G}{1 + b_G \cdot c_G + b_A \cdot c_A + b_P \cdot c_P} \quad (9.7)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot b_A \cdot c_A \cdot b_H \cdot P_H}{(1 + b_G \cdot c_G + b_A \cdot c_A + b_P \cdot c_P) \cdot (1 + \sqrt{b_H \cdot P_H})^2} \quad (9.8)$$

Donde:

- c_G es la concentración molar de glicerol.
- c_A es la concentración molar de acetol.
- c_P es la concentración molar de propilenglicol.
- P_H es la presión del hidrogeno.

Las constantes de equilibrio y las de adsorción dependen de la temperatura, como se puede ver en la ecuación 9.9 y 9.10 respectivamente.

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T}\right); i = 1, 2 \quad (9.9)$$

$$b_j = b_j^0 \cdot \exp\left(\frac{Q_j}{R \cdot T}\right); j = G, A, P, H \quad (9.10)$$

Donde:

- E_i es la energía de activación de la reacción.
- Q_j es la energía de absorción de cada especie.
- T es la temperatura.
- R es la constante universal de los gases ideales.

El balance de materia para un reactor de lecho fijo se modela a partir de la ecuación 9.11

$$\frac{dF_i}{dm_c} = r_i \quad (9.11)$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. S. a. C. K. Mary J. Bidy, «Chemicals from Biomass: A market Assesment of Bioproducts with Near-Term Potential,» *National Renewable Energy Laboratory*, p. 53, March 2016.
- [2] Á. Méndez, «La guía química,» 29 noviembre 2010. [En línea]. Available: <https://quimica.laguia2000.com/compuestos-quimicos/glicerol>.
- [3] M. P. a. M. Rossi, *The Future of Glycerol*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [4] M. K. A. Pei San Kong, «Conversion of crude and pure glycerol into derivatives:,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 63, p. 533, 2016.
- [5] S. K. a. N. K. M. Anitha, «The potential of glycerol as a value-added commodity,» *Chemical Engineering Journal*, nº 295, pp. 119-130, 2016.
- [6] D. J. Woloj, «Publicación periódica Magatem,» 9 abril 2013. [En línea]. Available: <http://www.magatem.com.ar/index.htm>. [Último acceso: 29 marzo 2019].
- [7] J. A. P.-D. a. C. A. Cardona-Alzate, *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel*, 2010.
- [8] E. R. A. M. Grey C. Castellar Ortega, «Transesterificación de aceites vegetales empleando,» *Prospect*, vol. 12, nº 2, pp. 90-104, 2014.
- [9] J. M. B. & A. F. Brage, «Biodiésel, perspectivas de futuro en España,» *anales de mecánica y electricidad*, nº mayo-junio, p. 3, 2006.
- [10] N. M. a. Y. Z, «Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization,» *Austin Chemical Engineering*, vol. 1, nº 1, pp. 1-7, 2014.
- [11] M. McCoy, «Plants are closing, and new uses for the chemical are being found,» *Chemical & engineering news*, vol. 84, nº 6, p. 7, 2006.
- [12] ICIS, «ICIS news,» 8 9 2016. [En línea]. Available: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2016/09/08/10032327/asia-crude-glycerin-market-in-stand-off-some-sellers-keep-offers/>. [Último acceso: 8 4 2019].
- [13] Oleoline, «Glycerine Market Report,» *The independent oleo reporter*, nº 121, p. 4, 2018.
- [14] C. F. E. Diguilio, «OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS INDUSTRIAL A PARTIR DE LA REVALORIZACIÓN DE GLICEROL,» *AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos*, vol. VIII, 2015.
- [15] M. L. Barbelli, *Reacciones en fase líquida para la obtención de hidrógeno y biopropilenglicol a partir de glicerol*, Universidad Nacional de La Plata, 2016.
- [16] B. N. Z. a. R. J. Davis, «Influence of Reactor Configuration on the Selective Oxidation,» *Topics in catalysis*,

vol. 52, nº 3, pp. 269-277, 2009.

- [17] M. P. P. Veiga, *Tesis doctoral: Aprovechamiento de la glicerina por eterificación.*, Universidad Complutense de Madrid- Facultad de Ciencias Químicas., 2013, pp. 35-45.
- [18] INSST (Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo), *Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de la acroleína*, 2018.
- [19] V. D.-S. a. J. Aguilar-Pliego, «La obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol por medio del empleo de la Teoría de Funcionales de la Densidad,» *Superficies y Vacío*, vol. 3, pp. 93-97, 2016.
- [20] J. N. B. a. Y.-X. F. Chun-Hui (Clayton) Zhou, «Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals,» *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 527-249, 2008.
- [21] M. P. a. M. Rossi, «Dehydration,» de *The Future of Glycerol*, 2010, pp. 70-72.
- [22] Y. S. J. S. a. B. W. Yuxuan Yi, «Basic ionic liquids promoted the synthesis of glycerol 1,2-carbonate from glycerol,» *Chinese Journal of Catalysis*, 2014.
- [23] S. I. a. A. V. Avelino Corma, «Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2453-2460, 2007.
- [24] M. P. a. M. Rossi, «Etherification,» de *The Future of Glycerol*, RSC Green Chemistry Series, 2010, pp. 87-101.
- [25] M. G. L. J. a. M. V. José Felipe Izquierdo, «Revalorización de la glicerina para producir aditivos de combustibles mediante eterificación con olefinas C5,» *Real Sociedad Española de Química*, vol. 1, nº 108, pp. 40-43, 2012.
- [26] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, «ATSDR en Español,» ATSDR, 6 mayo 2016. [En línea]. Available: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts91.html. [Último acceso: 1 abril 2019].
- [27] J. J. B. a. G. R. Petersen, «Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited,» *green chemistry*, vol. 4, nº 12, pp. 525-728, 2010.
- [28] A. D. a. F. N. Michele Aresta, «A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 257, nº 1-2, pp. 149-153, 2006.
- [29] J. C. W. J. Zhongyi Ding, «Process for converting glycerin into propylene glycol». Unites States Patente US 8,394,999 B2, 12 marzo 2012.
- [30] M. A. D. Chuang-Wei Chiu, «Dehydration of Glycerol to Acetol via Catalytic,» *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 52, nº 10, pp. 3543-3548, 2006.
- [31] P. M. C. Estevez, «Evaluación de procesos de transformación de glicerina,» Proyecto de investigación. Facultad Regional Villa María. Universidad Tecnológica Nacional.
- [32] L. X. Zhou zhimien, «Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, nº 3, pp. 384-390, 2010.

- [33] D. Mohanprasad A, «Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol,» *Applied Catalysis A: General*, n° 281, pp. 225-231, 2005.
- [34] A. Marinoiu, «Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol,» *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, n° 99, pp. 111-118, 2010.
- [35] C. R. K. e. a. RABELLO, «Producción de propilenglicol a partir de glicerol». Europa Patente 2 568 254, 6 abril 2016.
- [36] Gandarias, «Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst,» *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 97, pp. 248-256, 2010.
- [37] R. G. e. a. Lekha Charan Meher, «Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 4, n° 48, pp. 1840-1846, 2009.
- [38] Á. Méndez, «La guía química,» 8 marzo 2010. [En línea]. Available: <https://quimica.laguia2000.com/general/niquel-raney-catalizador>. [Último acceso: 29 abril 2019].
- [39] A. P. a. P. Tundo, «Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 44, pp. 8535-8537, 2005.
- [40] ArQuimi, «El Arte de la Química,» 16 septiembre 2018. [En línea]. Available: <https://www.arquimi.com/blog/p13410-propilenglicol-que-es-y-cuales-son-sus-usos.html>. [Último acceso: 7 abril 2019].
- [41] R. C. García, «El desafío de los cigarrillos electrónicos,» *Atención Primaria*, vol. 46, n° 6, pp. 307-312, 2014.
- [42] C. C. Max O. Robeson and Thomas P. Webb, «Hydrolysis of 1,2-propylene oxide to 1,2-propylene glycol». United States Patente 2,623,909, 30 Diciembre 1952.
- [43] «Información técnica y comercial del propilenglicol,» Cosmos online, [En línea]. Available: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/propilenglicol-dxry.html>. [Último acceso: 15 abril 2019].
- [44] ECHEMI, «Echemi.com,» 16 10 2017. [En línea]. Available: <https://www.echemi.com/cms/9031.html>. [Último acceso: 8 4 2019].
- [45] Gobierno de España. Ministerio para la transición ecológica, «Hoja de ruta de los sectores difusos a 2020,» septiembre 2014. [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/actuaciones-difusos.aspx>. [Último acceso: 9 abril 2019].
- [46] W. (. a. Sabra, «Microbial Cell Factories for Diol Production,» de *Bioreactor Engineering Research and Industrial Applications I*, Cell Factories, 2016, pp. 165-197.
- [47] sunsirs, «Índice de mercancía a granel,» sunsirs commodity data group, 8 4 2019. [En línea]. Available: <http://www.sunsirs.com/es>. [Último acceso: 8 4 2019].
- [48] Á. L. V. Perales, *Simulación y optimización de equipos de intercambio de calor y energía mecánica.*, 2019, p. 12.
- [49] Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, «Fichas FISQ,» abril 200. [En línea]. Available: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0057.pdf>. [Último acceso: 7 mayo 2019].

- [50] L. Berg, «Separation of propylene glycol from ethylene glycol by azeotropic distillation». Estados Unidos Patente 5,425,853, 20 junio 1995.
- [51] Departamento Ingeniería Química y Ambiental, «Tema 2: Métodos termodinámicos en simulación de procesos,» de *Apuntes de la asignatura "Simulación y optimización de procesos químicos"*, 2017-2018.
- [52] Universidad de Alicante, «Métodos aproximados para el cálculo de operaciones de separación multicomponente,» [En línea]. Available: http://iq.ua.es/MetAprox/4131_separaciones_de_clase_1.html.
- [53] Universidad Politécnica de Madrid, «diquima,» [En línea]. Available: http://www.diquima.upm.es/old_diquima/Investigacion/proyectos/chevic/catalogo/COLUMNAS/Fenske.htm#. [Último acceso: 4 junio 2019].
- [54] Biblioteca EDU, [En línea]. Available: http://biblioteca.uns.edu.pe/saladocentes/archivoz/curzoz/05___columnas_de_contacto.pdf.
- [55] E. P. Estévez, «Análisis económicos de procesos químicos,» de *Tema 4 de la asignatura "Ingeniería de Procesos químicos"*, 2018-2019.
- [56] J. M. F. B. a. A. F. Brage, «Biodiesel, perspectivas de futuro en España,» *anales de mecánica y electricidad*, n° mayo-junio, p. 3, 2006.
- [57] C. S. a. Mary J. Bidy, «Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential,» *National Renewable Energy Laboratory*, vol. Marzo, pp. 41-48, 2016.
- [58] M. R. Galán, «Tema: Metanol,» de *Tema de la asignatura Tecnología Química : Metanol*, 2019.

