

UNIVERSIDAD EAN

FACULTAD INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO DE GRADO:
EVALUACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE 1-3 PROPANODIOL A PARTIR DE
GLICEROL RESIDUAL DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE RUTA
BIOTECNOLÓGICA Y QUÍMICA

AUTORES:
DANIEL VASQUEZ BECERRA
JUAN PABLO JAIMES VASQUEZ

DOCENTE:
JULIEN G. CHENET

BOGOTÁ D.C, 24 DE MAYO 2021

1. RESUMEN

Dado que pertenecemos a un mundo cambiante que constantemente está evolucionando en medida de que los nuevos tiempos conllevan nuevos obstáculos lo que a su vez nos impulsa a realizar mejoras, convirtiéndose la optimización de los procesos un factor primordial y a la vez último. En términos relacionados al campo de la producción industrial no es la excepción. Hoy en día muchos de los productos de higiene, cosmética, colorantes, saborizantes.. etc, dependen de la industria petroquímica para su desarrollo, si bien el trabajo con este hidrocarburo ha permitido un importante nivel de desarrollo en los sectores ya mencionados esto supone también limitantes y consecuencias no previstas. Una de ellas es la cuestión de que cuando se presente escasez del mineral nos encontraremos eventualmente con problemas para su síntesis, luego otro de los inconvenientes radica en el componente de sostenibilidad encontrándose el petróleo y sus derivados entre una de las mayores causas de calentamiento global.

Es por esto que la obtención de un compuesto ‘multifacético’ y apreciado como lo es el 1,3-Propanodiol a partir de una ruta biotecnológica se presenta como una gran oportunidad en cuanto al cuidado del medioambiente y como valor agregado del cual ya estamos observando que es cada vez más un estándar básico el elemento de que en las condiciones apropiadas hallaremos rendimientos además de aceptables, comparables y eficientes de una manera significativa a lo que se esperararía de la tradicional ruta química; algo que por otro lado es particular e inusual en este tipo de compuestos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La consideración de los recursos de energía renovable y los procesos sostenibles para la producción de energía, combustible y productos químicos son las áreas de investigación más importantes de este siglo. Actualmente, alrededor del 90% de todos los productos químicos se sintetizan a partir de combustibles fósiles o petroquímicos (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2011). Además, el excesivo consumo de combustibles fósiles y el fuerte impacto ambiental que estos han causado, ha llevado a la humanidad a desarrollar nuevas maneras de hacer funcionar las industrias (Universidad Nacional 2005), una de estas alternativas es la utilización del Biodiesel, que se empieza a tener en cuenta a mediados de los años ochenta como método de apalancamiento frente al agotamiento de los depósitos de petróleo y otras fuentes de carbón fósiles (Mayorga & Naranjo, 2020).

Actualmente, esta tendencia no solo es adoptada por parte de las industrias sino también como políticas de Estado que han adquirido los países para la sustitución parcial de estos combustibles; así pues se ha incrementado la producción de Biodiesel y con ello la generación de subproductos y desechos. Sin embargo este tipo de crecimiento ha sido subsidiado por el gobierno quien asegura una debida actividad empresarial (Sharma, 2010).

El Biodiesel generalmente es producido a partir de grasas animales y vegetales y con este proceso se subproduce glicerol (en un relación de masa del 10%) que puede ser aprovechado para otros procesos (Silva SN, 2020); pero, al aumentar esta producción se incrementa la disponibilidad de glicerol, que es poco utilizado y en el mercado no tiene precios competitivos. Sin embargo es posible valorizar dicho compuesto ya que, es una de las materias primas para la obtención de 1-3 PDO que es sustancia esencial en la industria de polímeros, alimentos y farmacéutica. (Véase Fig. 1).

La síntesis de 1-3 PDO puede darse de dos maneras a nivel industrial: química y biotecnológica, sin embargo no se ha generado un marco de referencia para poder establecer qué ruta de obtención es más rentable para valorizar el glicerol. Por ello esta investigación se desarrolla y sitúa dentro del campo de Ciencia, tecnología en innovación, pues se relacionan ciencias básicas aplicadas con desarrollos específicos en química, física y biología, articulado al sector empresarial (Gerencia de Investigaciones Universidad EAN, 2017). Finalmente, esto se hace bajo los lineamientos del grupo de gestión ambiental, pues el foco central es el debido manejo y aprovechamiento del glicerol a nivel industrial para

disminuir posibles consecuencias ambientales. Teniendo en cuenta el planteamiento del problema/(véase Figura 1.), se establece la pregunta de investigación: ¿Cuál de los procesos de obtención de 1-3 PDO permite un mayor aprovechamiento y valorización del glicerol subproducto de la producción de biodiesel?

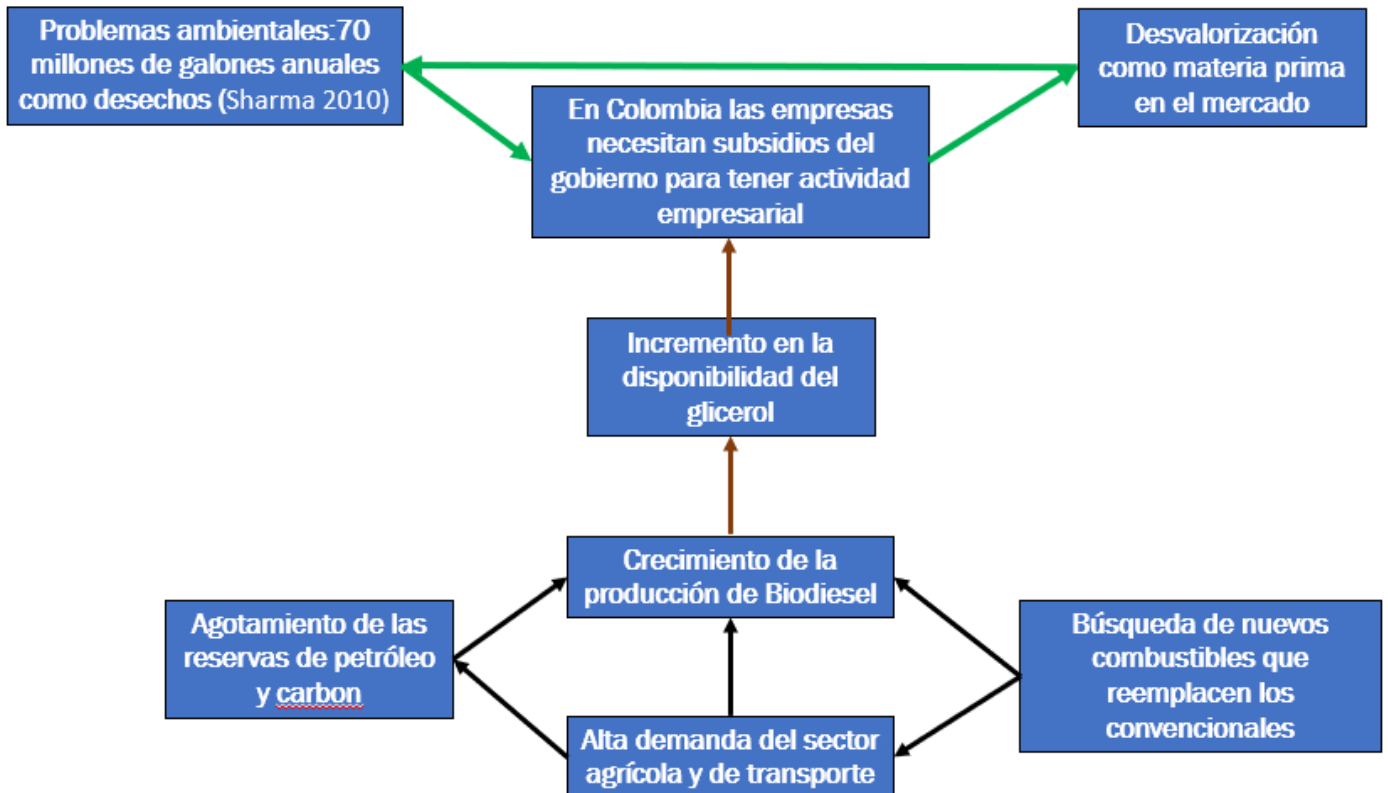


Figura 1. Árbol de problema.

1. OBJETIVOS

2.1 General:

Comparar la eficiencia de rutas para la producción de 13-PDO a partir del glicerol.

2.2 Específicos:

- 2.2.1 Investigar en la literatura procesos y utilidades del glicerol.
- 2.2.2 Estimar la producción de 13 PDO usando diferentes métodos de síntesis .
- 2.2.3 Elaborar un diagrama de flujo de los procesos de obtención.
- 2.2.4 Modelar en ASPEN HYSYS los métodos de producción..
- 2.2.5 Comparar costos, eficiencia energética, sostenibilidad y producción entre los métodos elegidos.

2.2.6 Elegir el método que se adecue más a los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

2. REQUERIMIENTOS Y ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Principalmente el desarrollo de la investigación es llevado a cabo usando métodos netamente cuantitativos, que establecen el nivel de relación con las variables que se menciona en el siguiente apartado, esto se hace con el fin de generar precisión en la selección de la ruta de obtención de 1,3-PDO más adecuada que cumpla con los criterios establecidos.

Es necesario realizar un análisis comparativo entre las dos rutas, para observar las principales discrepancias teniendo como meta alcanzar la misma producción de 50000 Ton/año de 1,3-PDO, es por ello que en una primera instancia sería prudente establecer la hidrogenolisis como proceso que valore el glicerol; sin embargo este es solo uno de los aspectos que determine este objetivo. Para tener una buena base de análisis se requiere establecer los diagramas de flujo de las rutas para poder establecer de una manera precisa cuales son los requerimientos que limiten la producción de 1,3-PDO.

Por tal razón, dentro de la definición operacional de la investigación se abordarán estos aspectos que tienen mucha más rigurosidad para definir cual de las rutas genera un mayor rendimiento productivo.

3.1 Ruta biotecnológica

Se utilizarán bacterias especializadas para este tipo de procesos, como la *Clostridium botycurum*, el proceso de fermentación llevado a cabo se asemeja principalmente a una fermentación alcohólica debido a la naturaleza del 1,3 PDO (un diol), que en algunas ocasiones reacciona como algunos alcoholes, aunque también se puede modelar como una variante de la fermentación láctica, la fermentación butanodiólica.

Los principales productos a obtener además del 1,3 PDO se esperan obtener otros productos debido a la naturaleza de la reacción metabólica de la bacteria y otras reacciones secundarias que se presenten en el sistema, los principales productos que se obtendrán son metabolitos secundarios, ácido Bútrico y ácido acético.

Los equipos a utilizar el principal equipo y el núcleo de todo este proceso es el reactor, un reactor tipo Batch con agitación continua, la temperatura y el PH deben ser controlados para el correcto crecimiento de las bacterias que llevarán a cabo la fermentación del glicerol, se llevará cabo en condiciones anaerobias.

Además del biorreactor agitado tipo batch, se van a utilizar otros equipos, principalmente para el tren de separación, estos equipos son: Centrifugadora, intercambiadores iónicos, evaporadores y torres de destilación. Otros equipos a utilizar para el desarrollo del proceso son: Tanques de almacenamiento, intercambiadores de calor tanto para enfriamiento como para calentamiento, bombas, re-hervidores y válvulas.

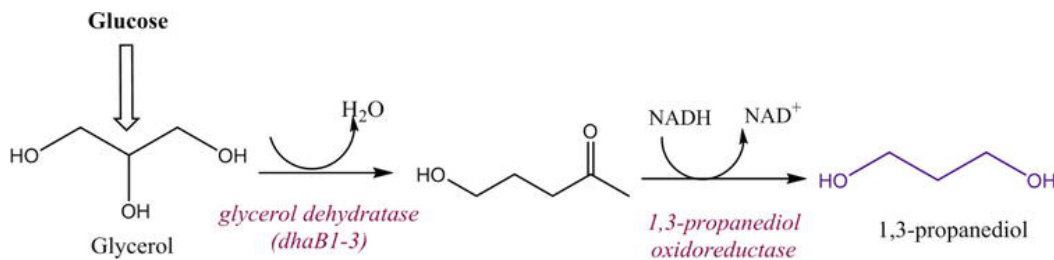


Figura 2. Síntesis microbiana de glicerol. Tomado doi: 10.5772 / intechopen.83694.

3.2 Ruta química

Los reactivos utilizados son glicerol e Hidrógeno. Para esta reacción se utilizara un catalizador, este es de gran importancia, pues determina el rendimiento y la selectividad. Los principales productos a obtener: 1,3 PDO, 1,2 PDO y propanol. Los equipos a utilizar: Reactor PFR con lecho catalítico, torres de destilación, compresor, intercambiadores de calor y bombas.

La reacción de hidrogenólisis es una clase de reducción que implica la disociación de enlaces químicos (C-C o C-O) en un compuesto orgánico y la posterior adición de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes. Las reacciones de hidrogenólisis C-C han ganado importancia comercial en las refinerías de petróleo, un método para producir hidrocarburos bajos. Por otro lado, la hidrogenólisis C-O reduce el contenido de oxígeno y es un área importante de investigación para la conversión de biomasa en combustibles y productos químicos. La hidrogenólisis de C-O es una ruta industrial muy favorable de procesos de conversión de glicerol, ya que el glicerol es rico en funcionalidad de oxígeno.

Para este caso particular se define una ruta directa de síntesis de 1,3-PDO que se muestra en la siguiente figura.

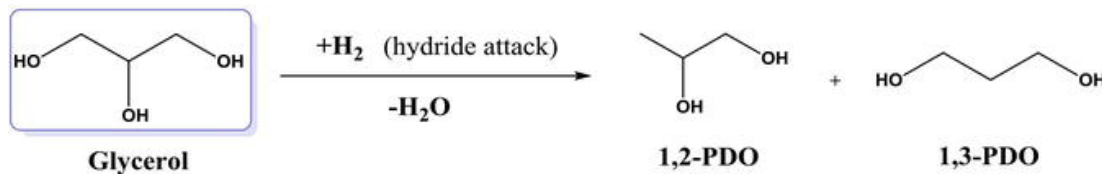


Figura 3. Síntesis directa de glicerol. Tomado de:
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>

3.3 Diseño y alcance investigación

Basándose en el planteamiento del problema y auge de la producción de biodiesel en el mundo, es importante aclarar que el estudio se ha llevado a cabo en un enfoque nacional, teniendo como referencia la ciudad de Bogotá D.C. Los resultados alcanzados por el estudio han permitido obtener un panorama general y amplio de la situación actual del biodiesel, a fin de orientar los objetivos hacia el aprovechamiento del glicerol cuya disposición es alta y resulta en una demanda mínima, por ende se generan las dos alternativas con el fin de alcanzar una valorización del glicerol en el mercado.

Principalmente, para el desarrollo de la investigación se hace necesario tomar como base la simulación de producción de 1,3-PDO usando las dos rutas para poder establecer los parámetros para evaluar las variables, que al final del proyecto son las que darán la noción de cuál alternativa resulta mejor para la valorización del glicerol. Para dicha simulación se hace uso de Aspen HYSYS, sin embargo antes de proceder a simular los procesos, se deben establecer diagramas de flujo y de bloque (PFD y PBD respectivamente).

Para recoger la información necesaria de las variables que nos interesan se debe basar en estudios descriptivos y cuantitativos tratando de establecer las causas y finalidad del fenómeno a estudiar, siendo para este caso en concreto:

3.3.1 Potencial económico.

Este es uno de los criterios más importantes para la puesta en marcha de los proyectos, pues este indica que tan favorable es o no invertir en dicho proyecto y, no invertir tiempo adicional en él si es claro que el proceso no tiene perspectivas económicas razonables (Procesos Químicos, 2014).

3.3.2. Número de etapas de producción.

Este factor junto con el análisis económico de los procesos genera un primer vistazo en la viabilidad de la ruta evaluada, pues en esta etapa se pueden evidenciar que tantos equipos y costo operacional pueden tener las dos propuestas; sin embargo para generar una mayor valorización, es prudente hablar en términos energéticos, pues estos son los que mayor valor monetario tienen a lo largo de la síntesis de 1,3-PDO.

3. MARCO DE REFERENCIA

Esta investigación pretende identificar y contextualizar la situación industrial y económica que conlleva la producción de 1-3 PDO, planteando un estudio descriptivo y analítico que permita conocer con cierta exactitud el potencial de producción de dicho producto, establecer estrategias buscando, además, la optimización de variables.

4.1 Biodiesel

“El biodiesel se hace a través de un proceso químico llamado transesterificación mediante el que la glicerina se separa del aceite de grasa o vegetal. El proceso deja dos productos: ésteres metílicos (Biodiesel) y glicerina” (BIODIESEL, 2020). Este combustible renovable, “es un líquido de color amarillo-ámbar, con una viscosidad similar a la del diesel de petróleo, no es inflamable, no es explosivo, con un punto de inflamación superior comparado con el diesel de petróleo, es biodegradable” (Castellar, Angulo y Cardozo, 2014, pp. 92) y provoca menos emisiones de SO y CO que el obtenido del petróleo, ya que se oxigena y es libre de azufre (Cantrell, Gillie, Lee y Wilson, 2005, pp. 183-184).

La mayoría de los procesos para hacer biodiesel utilizan los aceites vegetales, grasas de animales o aprovechan los aceites desechados de la cocina (Huynh, Kasim, y Ju, 2011, pp. 376), y se inicia con un acondicionamiento de la materia prima para luego pasar a un

reactor, donde utilizan un catalizador para iniciar la reacción de esterificación. “El catalizador es necesario porque el alcohol es escasamente soluble en la fase de aceite. El catalizador promueve un aumento en la solubilidad para permitir que la reacción proceda a un ritmo razonable. Los catalizadores más comunes utilizados son bases minerales fuertes como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Después de la reacción, el catalizador base debe ser neutralizado con un ácido mineral fuerte.” (Van Gerpen, Shanks, Prusko, Clements y Knothe, 2004, pp. 30). Básicamente, el proceso consiste en una etapa de reacción y en una etapa de separación como se muestra en la siguiente figura:

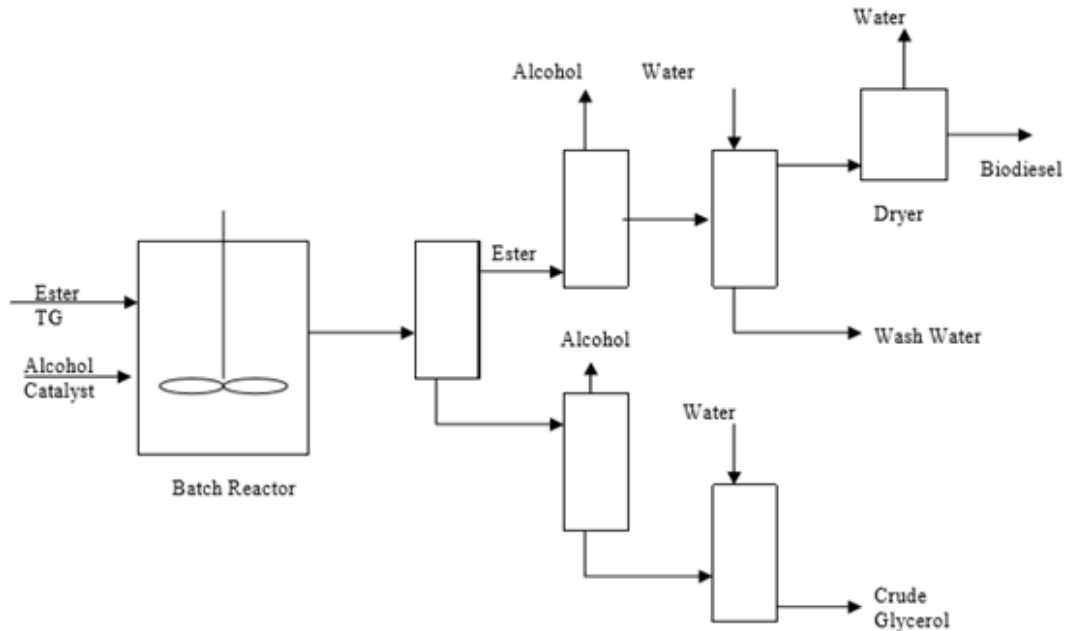


Figura 4. Proceso de reacción por lotes para obtener biodiesel. Tomada de:

<https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>

En la figura 2 se evidencia un proceso de obtención de biodiesel utilizando un reactor por lotes, sin embargo, hay una gran variedad de procesos alternos, por ejemplo: procesos continuos con un reactor CSTR u otros con un PFR, cambiando parcialmente el diseño del proceso (Van Gerpen, Shanks, Prusko, Clements y Knothe, 2004, pp. 30-36).

4.2 Transesterificación

El biodiesel es obtenido mediante la transesterificación, que principalmente, es la reacción catalizada entre un triglicérido con una alcohol en exceso (porque es reversible) para formar alquil éster y glicerina (Castellar, Ángulo y Cardozo, 2014, pp. 92-93), principalmente, existen tres tipos de catalizadores para esta reacción: álcalis, ácidos y enzimas; además, se están desarrollando estudios acerca de un biocatalizador (Leung, Wu, y Leung, 2010, pp. 1087). La transesterificación se encuentra representada por la siguiente figura:

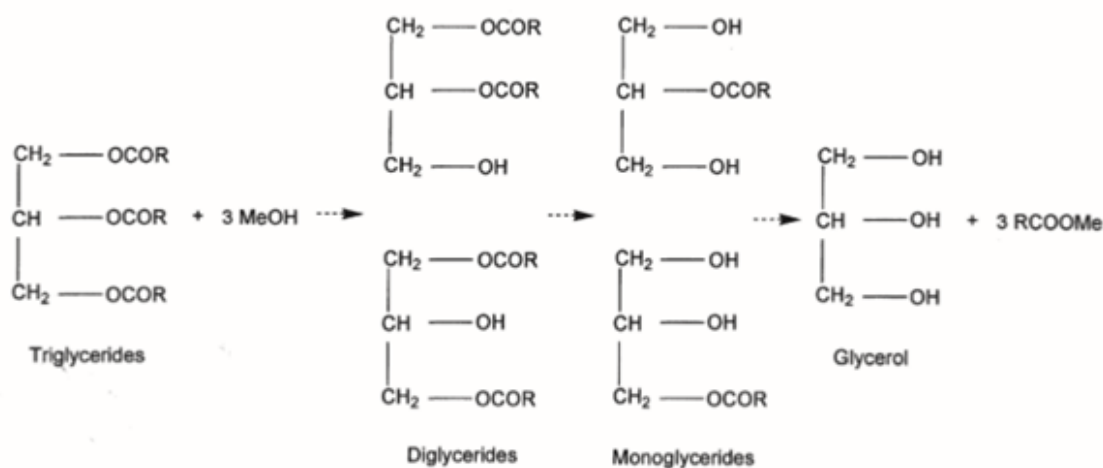


Figura 5. Transesterificación. DOI: 10.1007/s11746-001-0406-9

A grandes rasgos, esta reacción consiste en la descomposición “...paso a paso del triglicérido en diglicérido, monoglicérido y finalmente en glicerol” (Leung, Wu, y Leung, 2010, pp. 1085).

4.3 Glicerol

Es el principal subproducto del proceso de obtención del biodiesel. “El glicerol, comúnmente llamado glicerina, es un líquido higroscópico, viscoso, inodoro e incoloro.” (Ferretti, 2010, pp. I-15). La fórmula empírica y estructural se presenta en la siguiente figura:

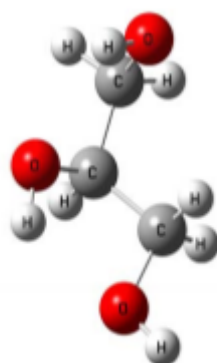


Figura 6. Fórmula empírica y estructural del glicerol. Tomado de:

<http://hdl.handle.net/11185/236>

“El glicerol puro no es propenso a la oxidación por la atmósfera bajo condiciones ordinarias de almacenamiento, pero se descompone por calentamiento. Puede cristalizar si es almacenado a bajas temperaturas; sin embargo los cristales no funden hasta que no se supere la temperatura de 293 K.” (Ferretti, 2010, pp. I-15).

4.4 1,3-Propanodiol

“El 1,3 propanodiol (1,3 PD) o trietilenglicol se emplea para producir polímeros tipo politrimetilen tereftalatos (PTT) reconocidos por sus excelentes propiedades de elasticidad” (Cárdenas, Pulido, Aragón, Aristizábal, Suárez y Montoya, 2006, pp. 121). En la siguiente figura se muestra la fórmula estructural del 1,3-PDO:

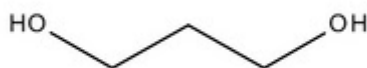


Figura 7. Fórmula estructural del 1,3-PDO

“Uno de los productos derivados de la industria petroquímica es el 1,3-propilenglicol (1,3 propanodiol) y 1,2-propilenglicol, los cuales son de alto valor en la industria, debido a su uso como monómero para polímeros como fibras, resinas de poliésteres, anticongelante, antiespumante, solvente entre otros. De la refinación del petróleo se obtiene el propileno el cual se oxida para obtener el óxido de propileno del cual se deriva el 1,3-propanodiol. El 1,3-propanodiol es el insumo básico para la producción de polímeros o poliésteres. Anualmente, en el mundo se producen cerca de 80 mil toneladas a través de procesos químicos, que hacen su precio de venta elevado, y que la producción competitiva y rentable de poliéster con propanodiol no sustituya a los polímeros petroquímicos.” (Pérez, 2012, pp. Dentro 1). Ruta Biotecnológica.

4.5 Marco histórico

El glicerol, fue obtenido por primera vez en 1779 por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele calentando aceite de oliva con litargirio (PbO) y denominado por vez primera con el nombre “glicerol” por Michel Eugene Chevreul en 1813. En 1857 Pasteur demostró que el glicerol junto al ácido succínico podían ser obtenidos mediante la fermentación alcohólica de ciertos azúcares y hasta 1949 la principal fuente de producción de glicerol fue como un subproducto de la fabricación del jabón mediante la saponificación de las grasas. Actualmente, el 70% de la producción mundial de glicerol se obtiene como subproducto en la formación de biodiesel, representando un 10 % m/m del biodiesel total producido. (Pagliaro; Rossi, 2008).

La glicerina no se convirtió significativamente económica o industrialmente hasta que Alfred Nobel inventó la dinamita en 1866 después de 20 años de experimentación la invención exitosa de nobel estabilizó Trinitroglicerina un compuesto altamente explosivo por absorción en un compuesto de tierra de diatomea que permitió su manejo seguro y transporte. La invención de la dinamita y la postrera invención de la gelatina explosiva también por nobel trajo a la glicerina a una importancia económica y militar, la dinamita se convirtió en la primera aplicación técnica de la glicerina y a través de eso tuvo una enorme influencia en el desarrollo industrial (De Los Ángeles, 2017).

Como se mencionó anteriormente, la obtención del 1,3 PDO más popular es a través del propileno (vía petroquímica), a diferencia del uso del subproducto del biodiesel como lo es

la glicerina. “Sin embargo también existen estudios para la producción de 1,3 PDO por hidrogenólisis con biocatalizadores. El reporte más viejo encontrado fue de 1997 [9] en donde producen el 1,3 PDO con cultivos de una cepa de Clostridium butyricum, la cual sintetiza la glicerina.” (Pérez, 2012, pp. 5)

Actualmente, a pesar de lo mencionado anteriormente, la producción del 1,3 PDO por ruta biotecnológica está creciendo exponencialmente, ya que la competencia directa (ruta química) tiene costos más altos en la adquisición de la materia prima, además de ser más eficiente y sostenible (Pérez, 2012, pp. 5). Por otro lado, los costos de la ruta biotecnológica se reducen a mano de obra, es decir a la operación, y en energía porque la conversión global de la materi prima depende en gran medida del control meticuloso del entorno, de no ser así las bacterias pueden tanto morir como inhibir la reacción (Mayorga, Naranjo, 2020, pp. 84-85)

4. ANÁLISIS DE RESTRICCIONES

5.1 AMBIENTALES

A pesar de que el 1,3 Propanodiol no se ha encontrado como tóxico si se deben tomar las precauciones básicas en su manipulación.

Métodos para el tratamiento de residuos: Contactar al eliminador aprobado correspondiente para una eliminación de residuos.

Información pertinente para el tratamiento de las aguas residuales: No tirar los residuos por el desagüe.

Información pertinente para el tratamiento de las aguas residuales: No tirar los residuos por el desagüe.

Observaciones

Los residuos se deben clasificar en las categorías aceptadas por los centros locales o nacionales de tratamiento de residuos. Por favor considere las disposiciones nacionales o regionales pertinentes.

Toxicidad :Según 1272/2008/CE: No se clasificará como peligroso para el medio ambiente acuático.

Toxicidad acuática (aguda)

Parámetro	Valor	Especie	Fuente	Tiempo de exposición
LC50	>9.720 mg/l	piscardo	ECHA	96 h
EC50	7.417 mg/l	daphnia magna	ECHA	48 h
ErC50	>10.000 mg/l	alga	ECHA	72 h

Toxicidad acuática (crónica)

Parámetro	Valor	Especie	Fuente	Tiempo de exposición
EC50	11 g/l	microorganismos	ECHA	16 h
NOEC	6 g/l	microorganismos	ECHA	16 h
crecimiento (CEbx) 10%	8 g/l	microorganismos	ECHA	16 h

Tabla 1. Toxicidad 1,3 PDO

Procesos de degradación: La sustancia es fácilmente biodegradable.

Demanda Teórica de Oxígeno: 1,682 mg/mg

Dióxido de Carbono Teórico: 1,735 mg/mg

Proceso	Velocidad de degradación	Tiempo
generación de dióxido de carbono	71 %	28 d

Tabla 2. Generación CO2 del 1,3 PDO

5.2 SOCIALES

En este caso particular, la disponibilidad de personal capacitado para la puesta en marcha del proyecto es una de las restricciones más importantes del proyecto, por ello, es necesario tener en cuenta la ubicación geográfica; por tal motivo se pretende ubicar la planta de producción a las afueras Bogotá en alguna zona franca, así pues, hay más posibilidades de contratar personal apto para las labores operativas y con disponibilidad de movilizarse hasta el sitio de trabajo

5.3 SEGURIDAD Y SALUD

Toxicidad aguda: No se clasificará como toxicidad aguda.

Vía de exposición	Parámetro	Valor	Especie	Fuente
cutánea	LD50	>4.200 mg/kg	rata	ECHA

Tabla 3. Toxicidad cutánea de 1,3 PDO

Corrosión o irritación cutánea: No se clasificará como corrosivo/irritante para la piel.

Lesiones oculares graves o irritación ocular No se clasificará como causante de lesiones oculares graves o como irritante ocular.

Sensibilización respiratoria o cutánea No se clasificará como sensibilizante respiratoria o sensibilizante cutánea.

Resumen de la evaluación de las propiedades CMR No se clasificará como mutágeno en células germinales, carcinógeno ni tóxico para la reproducción.

Medidas de protección individual (equipo de protección personal)

- Protección de los ojos/la cara.
- Utilizar gafas de protección con protección a los costados.
- Protección de la piel • protección de las manos
- Úsense guantes adecuados. Adecuado es un guante de protección química.

5. GENERACIÓN DE POSIBLES SOLUCIONES

Hoy en día la producción de biodiesel ha generado que se incremente la disposición de subproductos que pueden tener valor agregado en las industrias, por ello se hace necesario implementar nuevas maneras de aprovechamiento del glicerol que en este caso particular es la síntesis de 1-3 PDO. Para esto se usan dos rutas de llegar a este producto: química y biotecnológica; en el primer caso se obtienen mediante hidrogenólisis, mientras que en el segundo caso se produce mediante la fermentación del glicerol. Para estas dos rutas se generaron las simulaciones respectivas en donde se analizan variables energéticas, número de etapas y composiciones en los flujos para determinar la viabilidad del proceso

6.1 ANÁLISIS RUTA BIOTECNOLÓGICA

Objetivo: Producir 50000 ton/año de 1,3 PDO a partir de glicerol, usando reacciones bioquímicas y diferentes trenes de separación.

Reactivos: -Glycerol, Agua y cepa enzimática:

-Bacterias especializadas para este tipo de procesos, como la clostridium botycurom, el proceso de fermentación llevado a cabo se asemeja principalmente a una fermentación alcohólica debido a la naturaleza del 1,3 PDO (un diol), que en algunas ocasiones reacciona como algunos alcoholes, aunque también se puede modelar como una variante de la fermentación láctica, la fermentación butanodiólica.

Principales productos a obtener:

Además del 1,3 PDO se esperan obtener otros productos debido a la naturaleza de la reacción metabólica de la bacteria y otras reacciones secundarias que se presenten en el sistema, los principales productos que se obtendrán son:

- 1,3 PDO
- Metabolitos secundarios
- Ácido Butrico
- Ácido acético

Equipos a utilizar:

El principal equipo y el núcleo de todo este proceso es el reactor, un reactor tipo Batch con agitación continua, la temperatura y el PH deben ser controlados para el correcto crecimiento de las bacterias que llevarán a cabo la fermentación del glicerol, se llevará cabo en condiciones anaerobias.

Además del biorreactor agitado tipo batch, se van a utilizar otros equipos, principalmente para el tren de separación, estos equipos son:

- Centrifugadora
- Intercambiadores iónico

- Evaporadores
- Torres de destilación

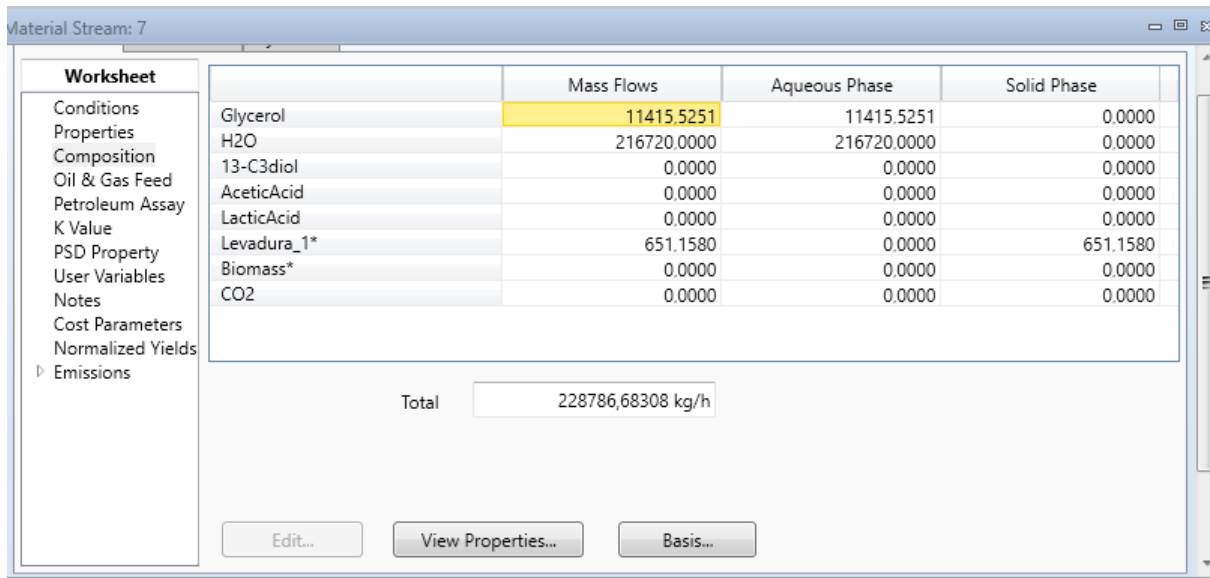
Otros equipos a utilizar para el desarrollo del proceso son:

- Tanques de almacenamiento
- Intercambiadores de calor tanto para enfriamiento como para calentamiento
- Bombas
- Re-Hervidores
- Válvulas

Análisis de la simulación en Aspen HYSYS

Para la simulación de este proceso se utiliza el simulador Aspen HYSYS V11 propiedad de la empresa Aspen Tech, con esta simulación se pretende conocer los requerimientos y condiciones del proceso, además de hacer una comparación entre este método de síntesis del 1,3 PDO y el método químico, en el ambiente de simulación se pueden encontrar las siguientes ventanas para el proceso.

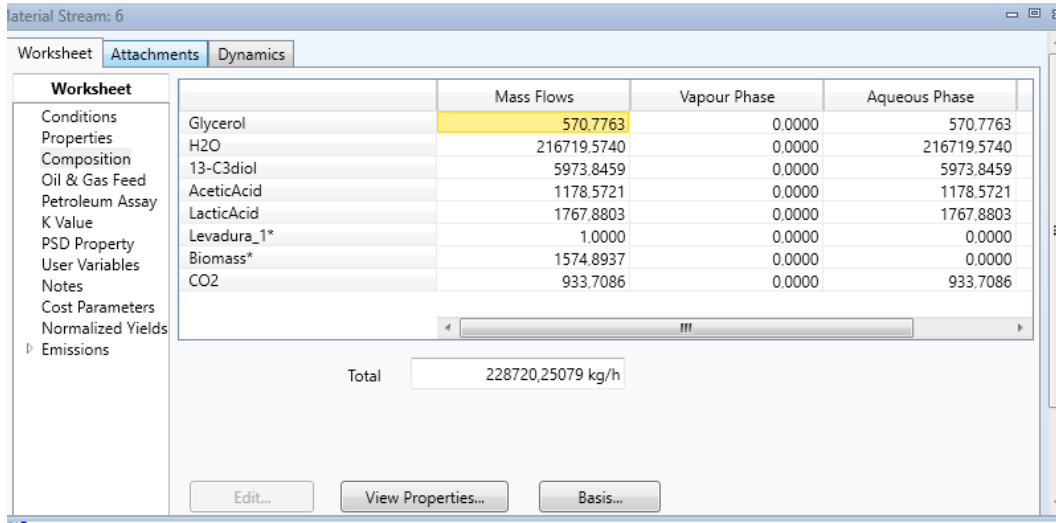
Lista de Reactivos:



Worksheet	Mass Flows	Aqueous Phase	Solid Phase
Glycerol	11415.5251	11415.5251	0.0000
H2O	216720.0000	216720.0000	0.0000
13-C3diol	0.0000	0.0000	0.0000
AceticAcid	0.0000	0.0000	0.0000
LacticAcid	0.0000	0.0000	0.0000
Levadura_1*	651.1580	0.0000	651.1580
Biomass*	0.0000	0.0000	0.0000
CO2	0.0000	0.0000	0.0000
Total		228786,68308 kg/h	

Figura 7. Reactivos usados en Aspen HYSYS

Productos de interés generados después de la reacción:



Component	Mass Flows	Vapour Phase	Aqueous Phase
Glycerol	570.7763	0.0000	570.7763
H2O	216719.5740	0.0000	216719.5740
13-C3diol	5973.8459	0.0000	5973.8459
AceticAcid	1178.5721	0.0000	1178.5721
LacticAcid	1767.8803	0.0000	1767.8803
Levadura_1*	1.0000	0.0000	0.0000
Biomass*	1574.8937	0.0000	0.0000
CO2	933.7086	0.0000	933.7086
Total	228720,25079 kg/h		

Figura 8. Productos obtenidos en la ruta biotecnología en Aspen HYSYS

En esta ruta se observa que la conversión es de un 95% partiendo de las reacciones que se plantearon en el marco de referencia

La separación de los productos inicia con un intercambiador iónico, seguido por un tren de evaporación y finalizando con un tren de destilación. Cabe resaltar que en esta última etapa, las carga másicas tanto el condensador como el reboiler de cada torre son similares, como se observa en la primera etapa donde se separa el agua:



Property	Stream 1	Stream 2	Stream 3	Stream 4
Vapour	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Temperature [C]	100,1	99,63	99,63	213,9
Pressure [bar]	4,000	1,000	1,000	1,000
Molar Flow [kgmole/h]	1950	1,032e-003	1868	82,81
Mass Flow [kg/s]	11,12	5,167e-006	9,349	1,775
Std Ideal Liq Vol Flow [USGPM]	174,6	8,206e-005	148,5	26,15
Molar Enthalpy [Btu/lbmole]	-1,238e+005	-1,026e+005	-1,201e+005	-1,961e+005
Molar Entropy [Btu/lbmole-F]	6,509	31,66	5,615	40,60
Heat Flow [kW]	-1,560e+005	-6,842e-002	-1,449e+005	-1,049e+004

Figura 9. Características del proceso de separación del producto de interés

Al igual que las cargas másicas, la diferencia entre los calores tanto para el condensador como para el rehervidor son muy similares:

Column: T-100 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / NRTL - Ideal

Performance	
Summary	
Column Profiles	
Feeds / Products	
Plots	
Cond./Reboiler	
Internals Results	

Condenser	
Type	Partial
Temperature	99,63 C
Pressure	1,000 bar
Duty	2,120e+004 kW
Reflux Flowrate	7,835 kgmole/h

Reboiler	
Type	Regular
Temperature	213,9 C
Pressure	1,000 bar
Duty	2,182e+004 kW
Outlet Flowrate	82,81 kgmole/h

Figura 10. Diferencias de cargas másicas en la etapa de separación

Por otro lado, la composición del producto deseado no es lo suficientemente alta, en la última torre de destilación se obtiene en los fondos el 1,3 PDO pero aun con una concentración a considerar:

Material Stream: 38

Worksheet	Mole Fractions	Liquid Phase
Glycerol	0,2126	0,2126
H2O	0,0000	0,0000
13-C3diol	0,7874	0,7874
AceticAcid	0,0000	0,0000
LacticAcid	0,0000	0,0000
Levadura_1*	0,0000	0,0000
Biomass*	0,0000	0,0000
CO2	0,0000	0,0000
Total	1,00000	

Figura 11. Composiciones de los producto en etapas de separación intermedias

Teniendo en cuenta la información anterior se define un nuevo esquema de separación con el fin de mejorar esta concentración, así pues el diseño preliminar queda de la siguiente manera:

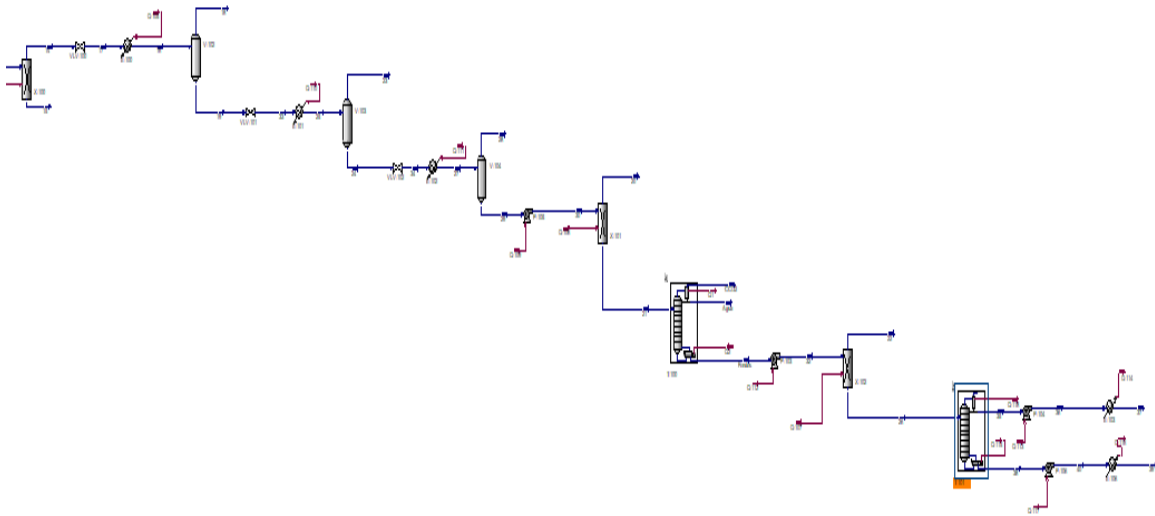


Figura 12. Etapas de separación para obtención de 1,3 PDO

6.1 ANÁLISIS RUTA QUÍMICA

Objetivo: Producir 50000 ton/año de 1,3 PDO a partir de glicerol, usando reacciones bioquímicas y diferentes trenes de separación.

Reactivos: Glicerol, Hidrógeno

Para esta reacción se utilizara un catalizador, este es de gran importancia, pues determina el rendimiento y la selectividad.

Principales productos a obtener:

- 1,3 PDO
- 1,2 PDO
- Propanol

Equipos a utilizar:

- Reactor PFR con lecho catalítico
- Torres de destilación
- Compresor
- Intercambiadores de calor

- Bombas
- Tanques de almacenamiento

Análisis de la simulación

Los factores más relevantes que se observaron en la simulación, tratan acerca del tren de separación, pues se observa una tendencia, además de representar el mayor gasto energético, y es la brecha que tienen en cuanto a flujos los condensadores y rehervidores, es decir los flujos de separación de cada componente mantienen gran porcentaje, como se observa en las siguientes imágenes:

Column: T-101 / COL1 Fluid Pkg: Basis-1 / NRTL - Ideal				
Design Parameters Side Ops Internals Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics				
Worksheet	Name	25 @COL1	14 @COL1	13 @COL1
Conditions	Vapour	0,0000	1,0000	0,0000
Properties	Temperature [C]	48,50	80,03	132,0
Compositions	Pressure [kPa]	101,0	101,0	101,0
PF Specs	Molar Flow [kgmole/h]	1952	97,98	1854
	Mass Flow [kg/h]	1,207e+005	4507	1,162e+005
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	106,4	5,582	100,8
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-4,714e+005	-2,577e+005	-4,655e+005
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	17,51	264,8	81,69
	Heat Flow [kJ/h]	-9,200e+008	-2,525e+007	-8,629e+008

Figura 13. Condiciones de componentes en las etapas de separación

En la imagen anterior, se observa en la corriente 14 la separación de propanol es menor cantidad que la de los flujos en el fondo; sin embargo, los calores (o energía) que necesita el condensador y el reboiler son:

- Condenser		Reboiler	
Type	Total reflux	Type	Regular
Temperature	80,03 C	Temperature	132,0 C
Pressure	101,0 kPa	Pressure	101,0 kPa
Duty	8,011e+006 kJ/h	Duty	3,995e+007 kJ/h
Reflux Flowrate	195,9 kgmole/h	Outlet Flowrate	1854 kgmole/h

Figura 14. Energía requerida en las etapas de intermedias de separación

Este comportamiento se presenta a lo largo del tren de destilación, pues en la separación del 1,3- PDO se presencia el mismo fenómeno tanto con las cargas másicas como con los calores del reboiler y el condensador:

Column: T-102 / COL3 Fluid Pkg: Basis-1 / NRTL - Ideal

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Worksheet									
Conditions									
Properties									
Compositions									
PF Specs									
Name		21 @COL3	27 @COL3	28 @COL3					
Vapour		0,0001	0,0000	0,0000					
Temperature [C]		106,0	104,1	210,5					
Pressure [kPa]		101,0	100,0	100,0					
Molar Flow [kgmole/h]		1066	982,7	83,17					
Mass Flow [kg/h]		4,366e+004	3,733e+004	6330					
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]		43,30	37,32	5,979					
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]		-3,316e+005	-3,201e+005	-4,443e+005					
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]		45,45	40,38	165,1					
Heat Flow [kJ/h]		-3,535e+008	-3,146e+008	-3,695e+007					

Figura 15. Condiciones de componentes en los trenes de destilación

Column: T-102 / COL3 Fluid Pkg: Basis-1 / NRTL - Ideal

Design	Parameters	Side Ops	Internals	Rating	Worksheet	Performance	Flowsheet	Reactions	Dynamics
Performance									
Summary									
Column Profiles									
Feeds / Products									
Plots									
Cond./Reboiler									
Internals Results									
- Condenser		Reboiler							
Type	Total	Type	Regular						
Temperature	104,1 C	Temperature	210,5 C						
Pressure	100,0 kPa	Pressure	100,0 kPa						
Duty	6,455e+007 kJ/h	Duty	6,648e+007 kJ/h						
Reflux Flowrate	427,9 kgmole/h	Outlet Flowrate	83,17 kgmole/h						

Figura 16. . Energía requerida en los trenes de destilación

En conclusión, los calores del condensador y del reboiler no solamente dependen de la carga másica si no también de otras grandezas termodinámicas. Y por último, cabe resaltar que la concentración conseguida del 1,3-PDO es del 90% molar.

Conclusión:

Luego de analizar ambas rutas por medio de la herramienta de simulación se hará una comparación teniendo en cuenta aspectos como:

- El rendimiento
- La selectividad
- El consumo energético

- La cantidad de equipos a emplear
- la cantidad de reactivo
- El uso de químicos peligrosos y la producción de estos mismos en el proceso

Después de analizar estos y otros factores, se determinará qué ruta es la más apropiada, eficiente y segura para la producción de 1,3 PDO.

6. SELECCIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA

A través del proceso investigativo realizado, se llevó a cabo un análisis cuantitativo de las variables críticas de los procesos (eficiencia, costos, tiempo de operación, etc.) con el propósito de conocer la ruta más viable del proceso productivo del 1,3 PDO: Producir 50000 ton/año de 1,3 PDO a partir de glicerol, aplicando reacciones bioquímicas y diferentes trenes de separación

Como base inicial y teniendo en cuenta la relación producto-ruta se puede establecer que la mejor opción que cumple con los parámetros que es la ruta biotecnológica, pues los reactivos usados son más baratos y fáciles de conseguir.

Ruta biotecnológica

Se utilizaron bacterias especializadas para este tipo de procesos, como la clostridium botyucrom, el proceso de fermentación llevado a cabo se asemeja principalmente a una fermentación alcohólica debido a la naturaleza del 1,3 PDO (un diol), que en algunas

ocasiones reacciona como algunos alcoholes, aunque también se puede modelar como una variante de la fermentación láctica, la fermentación butanodiólica.

Los principales productos a obtener además del 1,3 PDO se esperan obtener otros productos debido a la naturaleza de la reacción metabólica de la bacteria y otras reacciones secundarias que se presenten en el sistema, los principales productos que se obtendrán son metabolitos secundarios, ácido Bútrico y ácido acético.

Los equipos a utilizar el principal equipo y el núcleo de todo este proceso es el reactor, un reactor tipo Batch con agitación continua, la temperatura y el PH deben ser controlados para el correcto crecimiento de las bacterias que llevarán a cabo la fermentación del glicerol, se llevará cabo en condiciones anaerobias.

Además del biorreactor agitado tipo batch, se van a utilizar otros equipos, principalmente para el tren de separación, estos equipos son: Centrifugadora, intercambiadores iónicos, evaporadores y torres de destilación. Otros equipos a utilizar para el desarrollo del proceso son: Tanques de almacenamiento, intercambiadores de calor tanto para enfriamiento como para calentamiento, bombas, re-hervidores y válvulas.

Ruta Química

Los reactivos utilizados son glicerol e Hidrógeno. Para esta reacción se utilizara un catalizador, este es de gran importancia, pues determina el rendimiento y la selectividad. Los principales productos a obtener: 1,3 PDO, 1,2 PDO y propanol. Los equipos a utilizar: Reactor PFR con lecho catalítico, torres de destilación, compresor, intercambiadores de calor y bombas.

Fuentes de información

Para poder comparar cada dato se emplea la herramienta Aspen Hysys donde se evalúa, tanto la materia prima necesitada, la pureza del producto, la eficiencia energética como la sostenibilidad con el entorno, es decir, la simulación cuenta con una comparación de recursos, como de desechos y emisiones de gases efecto invernadero. Cabe aclarar que los documentos que soportan la hipótesis del proceso investigativo están relacionados con fuentes digitales como Science direct y Springer.

Análisis de información

El método utilizado en nuestro estudio de investigación es sometido al análisis. Se puede hablar de una metodología rígida con la cual se tomaron decisiones sobre el proyecto, la decisión se basó en el análisis de un número de antecedentes con la aplicación de una metodología lógica considerando los factores que participan y afectan al proyecto.

Por esta razón en la toma de decisión acerca de esta propuesta de trabajo de investigación, se hizo necesario tener en cuenta un análisis estadístico, inductivo, matemático y analítico.

La realización de las actividades programadas implica costos, los cuales requieren un establecimiento de estrategias para saber invertir el presupuesto de acuerdo con lo planificado para la ejecución del proyecto.

El análisis financiero ordena y sistematiza la información de carácter monetario proporcionado por los estudios anteriores, para elaborar los cuadros analíticos y antecedentes adicionales para evaluar el proyecto.

Resultados

Por motivos prácticos el análisis de los resultados obtenidos de la comparación de las simulaciones desarrolladas en Aspen Hysys (adjuntas) se divide en dos de los más relevantes factores: el primero trata del análisis económico de las materias primas y del producto, representado en la siguiente tabla:

Análisis económico obtención de 1-3 PDO a partir de glicerol residual de la producción de Biodiesel			
Ruta Biotecnológica			
Balance general		Consideraciones	
CONCEPTO	PRECIO USD(Kg)	COMPUESTO	PRODUCCION (Tonn/year)
GLICEROL	\$ 0,1	GLICEROL	100.039,00
1,3 PDO	\$ 2,3	1,3 PDO	52.323,50
Acido láctico	\$ 1,7	Acido láctico	15.478,90
PB	\$ 136.654		
<i>Nota: La calidad del glicerol sin tratamiento alguno es del 65% p/p</i>			
Ruta Química			
Balance general		Consideraciones	
CONCEPTO	PRECIO USD(Kg)	COMPUESTO	PRODUCCION (Tonn/year)
GLICEROL	\$ 0,1	Hidrogeno	19867,7
1,3 PDO	\$ 2,3	Propanol	39.486,90
1,2 PDO	\$ 2,0	1,2 PDO	50.000,00
Propanol	\$ 1,3	1,3 PDO	50.000,00
Hidrogeno	\$ 1,8	GLICEROL	1.058.967,00
PE	\$ 124.674		
<i>Nota: Se estima que la conversión del Glicerol sea del 33,7%</i>			

Tabla 4. Análisis económico

En la que encontramos una gran diferencia de la materia prima necesitada para producir la cantidad de 1,3-PDO deseada (alrededor de 10 veces más), por otro lado, es segundo factor relevante es la energía consumida en el tren de destilación, pues este factor da un indicio tanto de la eficiencia, del costo como la misma sostenibilidad del producto. Como resultado se obtiene que para desarrollar una separación eficiente por la ruta química se necesitan 3233000000 kJ/h de energía, y para la ruta biotecnológica son necesarios 64580000 kJ/h de energía. También una comparación válida es la complejidad del proceso, es decir, la cantidad de equipos necesarios, pues la inversión para el montaje de la planta dependerá de esta cantidad, en lo que resalta la ruta biotecnológica con un menor número de equipos (se puede apreciar en las simulaciones).

7. ESPECIFICACIONES DE INGENIERÍA PARA LA SOLUCIÓN

Para la puesta en marcha del proyecto a parte de la viabilidad económica es necesario tener en cuenta el diseño preliminar del proceso productivo, para ello se especifica el diagrama de proceso que se puede consultar en el Anexo 1 de este documento

8. DIMENSIONAMIENTO DE LOS COMPONENTES

De manera preliminar se dimensionan los tanque de almacenamiento que se tienen presentes en la propuesta, adicional a ello se establece la distribución de los equipos a utilizar y las líneas de tubería presentes en la solución elegida, esto teniendo en cuenta el diagrama de proceso presentado en el numeral anterior

Capacidad requerida (barriles)	Unidad de almacenamiento	Número de unidades	Diámetro (pies)	Altura (pies)	Diámetro en metros	Altura en metros
9569	V-100	1	45	36	13,72	10,97
229467	V-101	3	100	56	30,48	17,07
1674	V-107	1	24	24	7,31	7,31
5872	V-105	1	30	48	9,14	14,63
537,11	V-106	1	15	18	4,57	5,49

Tabla 5. Dimensionamiento de tanques de almacenamiento

Cabe aclarar que el diseño propuesto se basa en el diagrama de proceso propuesto en el numeral 9 de este documento.

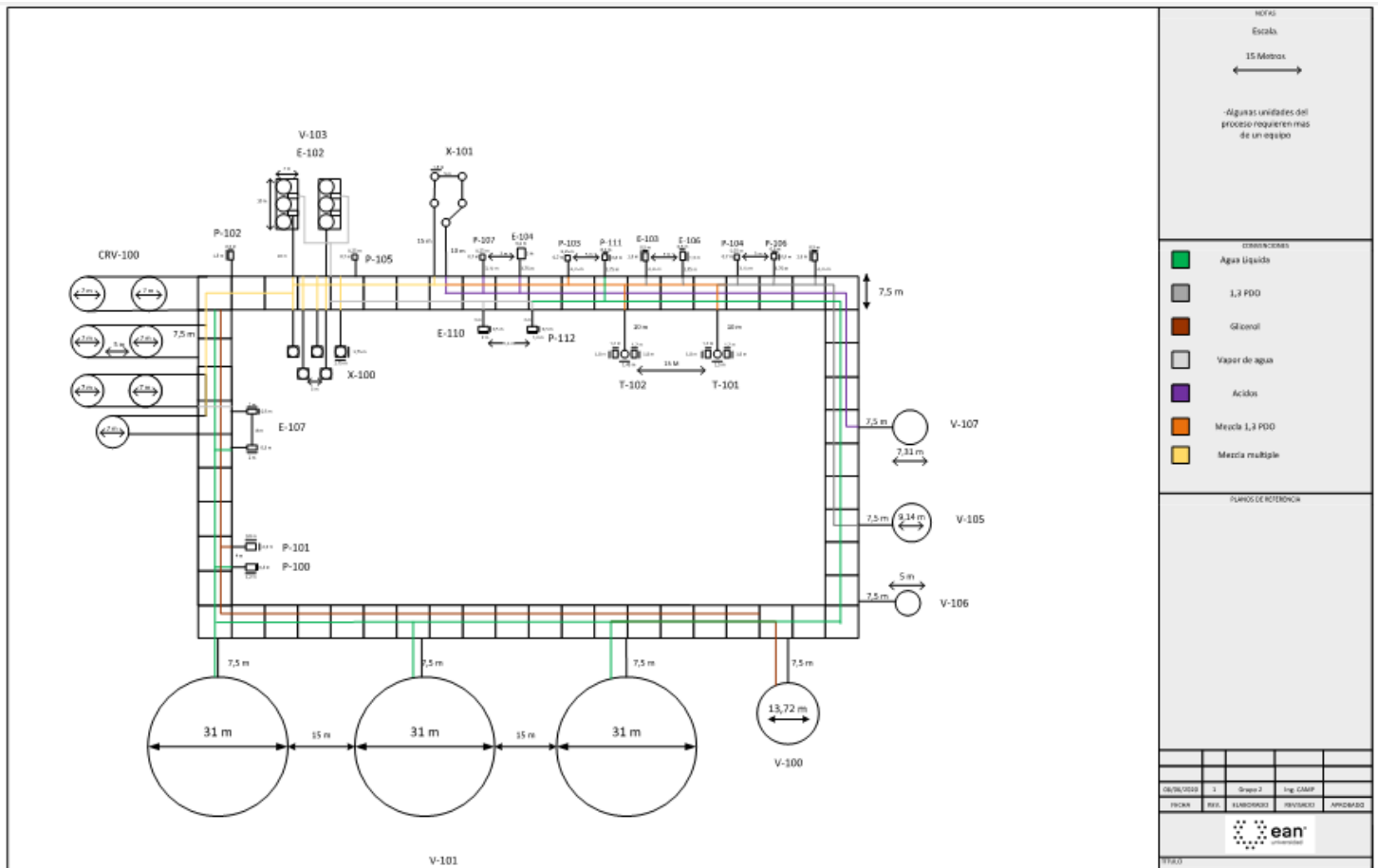


Figura 17. Plot Plant proyecto 1,3 PDO

9. ANÁLISIS DE COSTO DE DISEÑO

Para el arranque del proyecto se prevé una inversión inicial de 64 millones USD, adicionalmente se estimó que de dicha inversión 20,5 millones USD son los necesarios para los equipos que abarcan desde bombas centrífugas, trenes de destilación, intercambiadores de calor, etc. Así mismo para tener un punto de equilibrio entre los costos de operación y la venta de productos se estableció que por año la tasa de retorno de la inversión inicial es del 20%, de igual manera en la siguiente tabla se aprecian los costos de otras variables que se estimaron y se deben tener para la proyección del proyecto.

Total Capital Cost [USD]	63,875,100
Total Operating Cost [USD/Year]	140,240,000
Total Raw Materials Cost [USD/Year]	116,196,000
Total Product Sales [USD/Year]	129,981,000
Total Utilities Cost [USD/Year]	11,877,500
Desired Rate of Return [Percent/Year]	20
P.O.Period [Year]	0
Equipment Cost [USD]	20,428,400
Total Installed Cost [USD]	31,070,200

Tabla 6. Costos generales del proyecto

10. PROTOTIPO O DISEÑO CONCEPTUAL

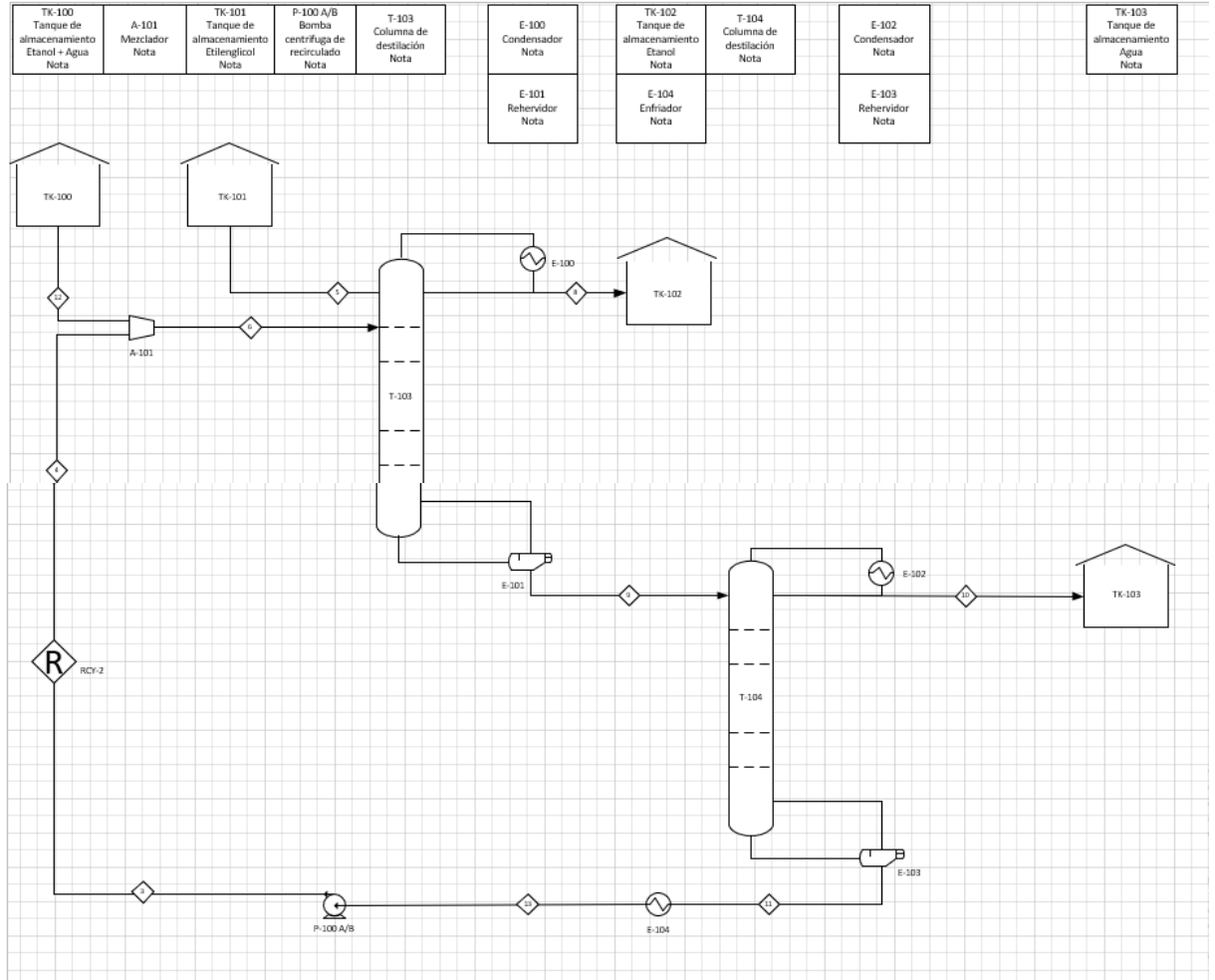


Figura 18. Tren de separación (Destilación)

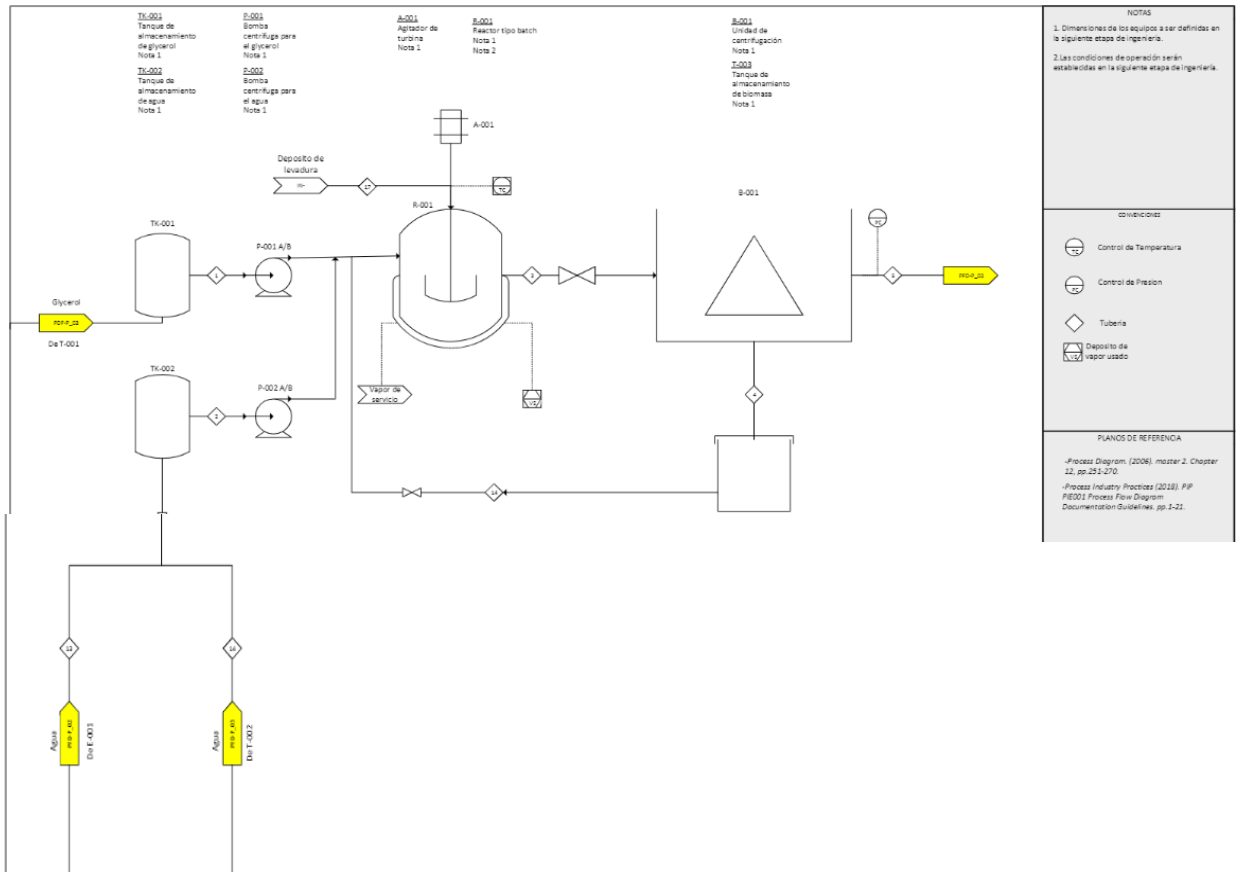


Figura 19. Reactor Batch

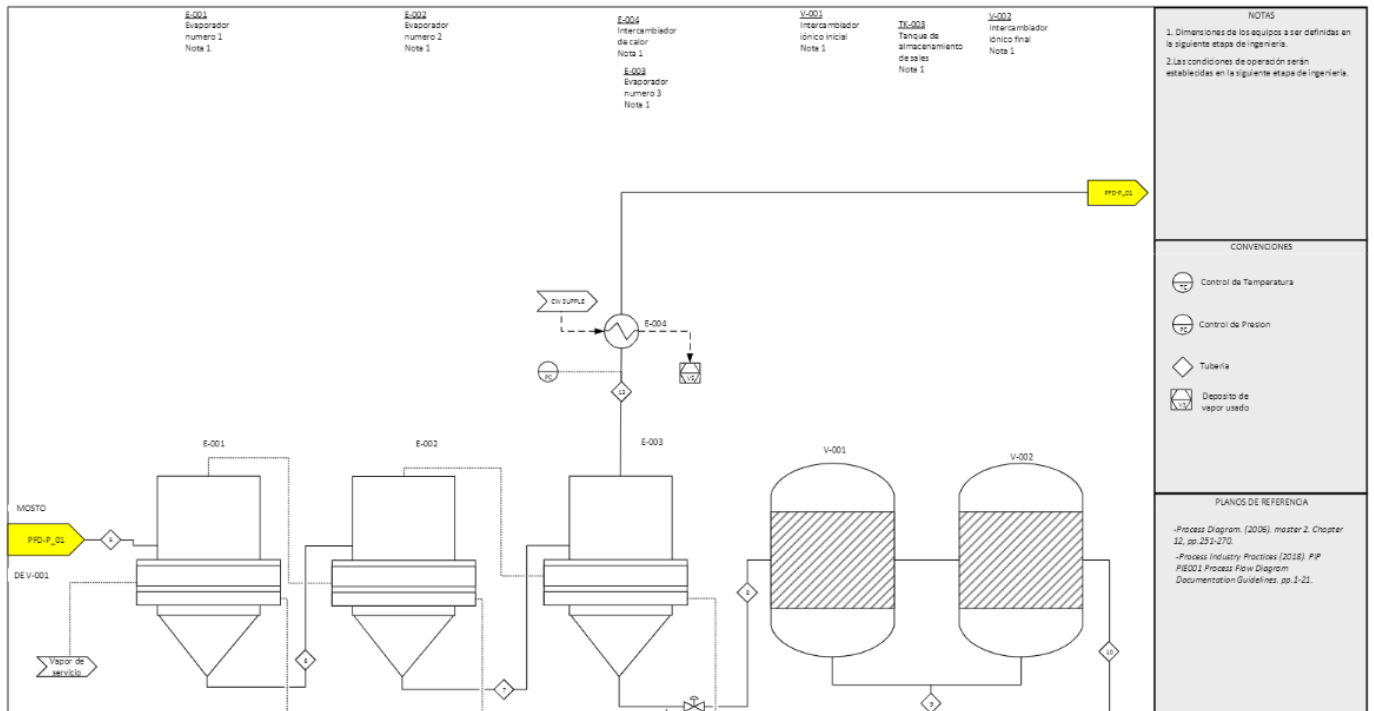


Figura 20. Intercambiadores

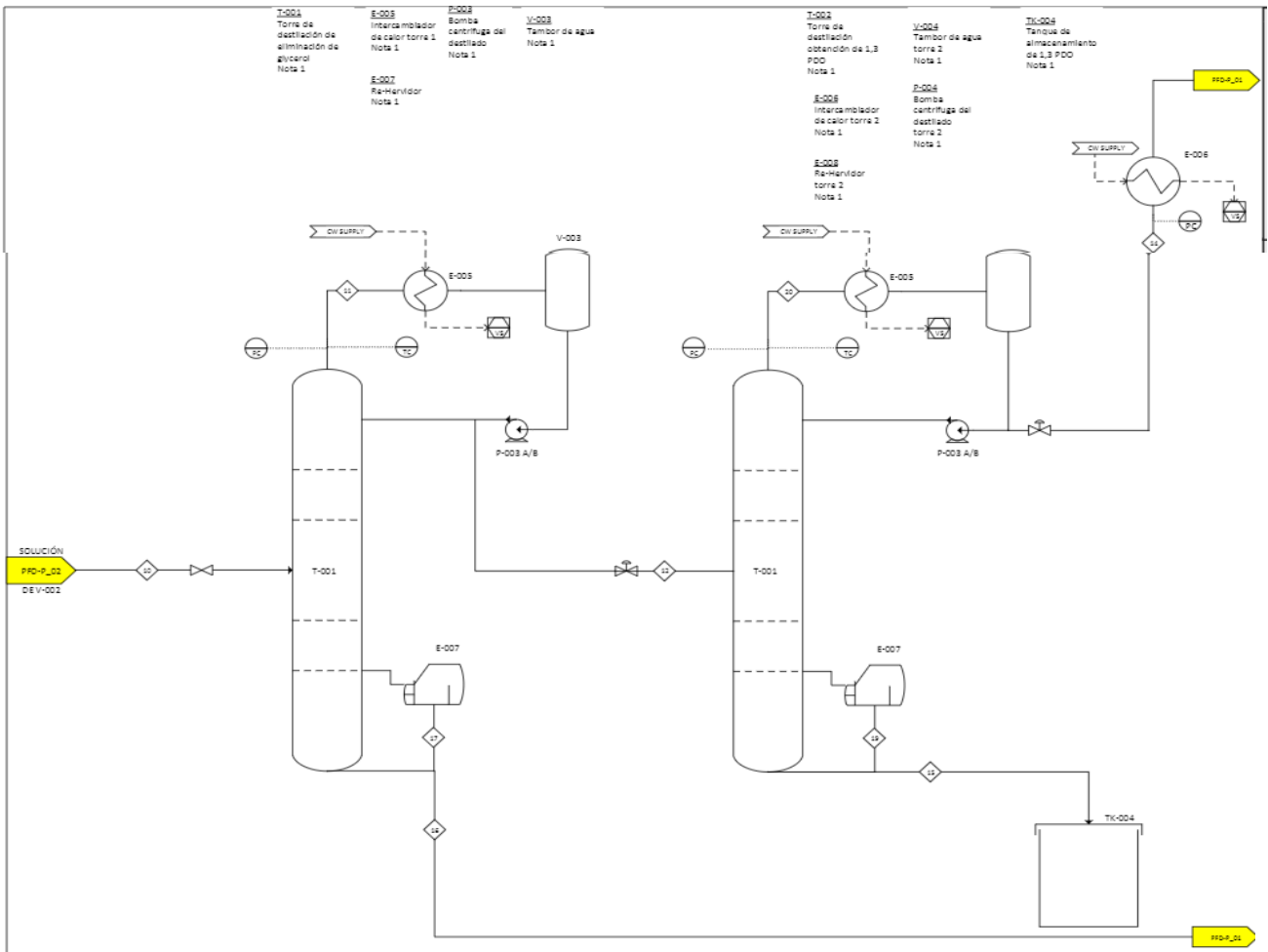


Figura 21. Torres de destilación

11. CONCLUSIONES

Seleccionar la ruta más óptima requiere la evaluación y análisis de variables muy importantes en cada uno de los procesos, la ruta biotecnológica es más eficiente debido a que esta demuestra que una menor complejidad en el proceso, una mayor conversión del reactivo y menores cantidades de energía.

El aprovechamiento de los residuos generados en cualquier proceso siempre serán una fuente de oportunidades para la realización de proyectos, investigaciones o diseño de otro producto y/o materia prima brindando al sistema un alto nivel de sostenibilidad.

La utilización de ayudas tecnológicas como lo son los software de diseño para el modelamiento, es de vital importancia y nos permite analizar las variables críticas como lo son; costos, tiempo de operación y consumo energético que acarrea, todo esto para tener un panorama más amplio y poder encontrar la ruta más óptima, factible y eficiente para la elaboración del proceso.

La eficiencia de un proceso se ve afectada directamente por la cantidad de productos generados en la reacción

12. RECOMENDACIONES

Aunque la ruta biotecnológica, con base en los resultados, es más eficiente porque la energía necesaria es menor y son mayores las ganancias al utilizar menos reactivos, algunas empresas prefieren la ruta química pues la producción de 1,3-PDO es garantizada, es decir, la reacción depende de variables que son controladas como la presión, temperatura, concentración entre otras, en cambio la reacción de la ruta biotecnológica es dada por una bacteria que como otros seres vivos pueden tener sus particularidades, como mutaciones, sensibilidad a los cambios y muerte convirtiéndola en un poco más riesgosa.

13. REFERENCIAS

- Ángeles, W. D. (2017). Elaboración de jabón líquido para uso industrial. Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, 21.
- Biodiesel Basics. [Conceptos básicos del biodiesel]. (2020). BIODIESEL. Recuperado de: <https://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>
- Cárdenas, D., Pulido, C., Aragón, Aristizábal, F., Suárez, Z. y Montoya, D. (2006). Evaluación de la producción de 1,3-propanodiol por cepas nativas de Clostridium sp. mediante fermentación a partir de glicerol USP y glicerol industrial subproducto de la producción de biodiésel. Recuperado de: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rccquifa/article/view/160>
- Castellar, G., Angulo E.R., Cardozo, B.M. (2014). Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts, Prospect, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014. Recuperado de: <http://www.scielo.org.co/pdf/prosp/v12n2/v12n2a10.pdf>
- Comité de Asuntos Aduaneros, Arancelarios y de Comercio Exterior y el Consejo Superior de Comercio Exterior. (12 de Febrero de 2007). Juriscol. Recuperado de: <http://www.suin-juriscol.gov.co/viewDocument.asp?ruta=Decretos/1086487>
- Ferretti, C. (2010). VALORACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL: SÍNTESIS DE MONOGLICÉRIDOS (Tesis de doctorado). Recuperada de: <http://hdl.handle.net/11185/236>
- Gallegos Suárez, E. (2015). Valorización del glicerol mediante procesos catalizados por nanopartículas metálicas soportadas. Madrid: D - UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Gerencia de Investigaciones Universidad EAN. (2017). CAMPOS, GRUPOS Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN EN LA UNIVERSIDAD EAN (pp. 1-7). Bogotá D.C. Recuperado de: https://virtual.universidadean.edu.co/courses/1789/files/1233513?module_item_id=39624
- GRUPO DE BIOPROCESOS Y BIOPROSPECCIÓN, y, GRUPO DE BIONEGOCIOS. (2005). Producción de 1,3 Propanodiol a Partir de Glicerol Generado del Proceso de Producción de Biodiesel, Empleando Cepas Nativas de Clostridium spp: Estudio del

Operón, Condiciones de Producción por Fermentación y su Viabilidad Económica.
INSTITUTO DE BIOTECNOLOGÍA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.
Convocatoria Colciencias, Bogotá.

Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (2011). Informe especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático. Recuperado de: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srren_report_es-1.pdf

Heat integration. (2006). *Process Systems Engineering*, 231–257.
doi:10.1016/s1874-5970(06)80010-x

Huynh, L.-H., Kasim, N. S., & Ju, Y.-H. (2011). Biodiesel Production from Waste Oils. *Biofuels*, 375–396. doi:10.1016/b978-0-12-385099-7.00017-6

Leclercq, E., Finiels, A., & Moreau, C. (2001). Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(11), 1161–1165. doi:10.1007/s11746-001-0406-9

Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095.
doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006

Mayorga, M., & Naranjo, W. (2020). Aprovechamiento integral del glicerol residual en la industria del biodiesel: caso 1,3-propanodiol (1,3-pd). Recuperado de: <http://tecciencia.ecci.edu.co/index.php/TECCIENCIA/article/view/50>

Ministerio de Ambiente. (31 de Diciembre de 2004). Minambiente. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/leyes/2004/ley_0939_2004.pdf

Ministerio de Ambiente. (31 de Diciembre de 1991). Minambiente. Recuperado de: http://portal.anla.gov.co/sites/default/files/res_2226_091110.pdf

Ministerio de Minas. (19 de Septiembre de 2001). Función Pública. Obtenido de Función Pública: <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=19114>

Ministerio de Minas. (10 de Julio de 2007). Minminas. Obtenido de Función pública: <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=25667>

Mohanprasad, A, Dasaria. Pim-Pahn, Kiatsimkula. Willam, R, SutterlinbGalen. J.Suppes (2005) Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, Pages 225-231 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>

OCDE/FAO. (2017). Biocombustibles. OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2017-2026, OECD Publishing, París. DOI: http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2017-13-es

Pagliaro, M; Rossi, M. The future of Glycerol. New Usages for a versatile Raw material. 2nd ed; Royal Society of Chemistry., 2008.

Pérez, A. (2012). 1,3-Propanodiol de origen petroquímico u obtenido vía catálisis química y/o bioquímica: Diferentes productos obtenidos por medio catalítico o un bioproceso.

Recuperado de:

<https://quimiart.files.wordpress.com/2012/04/1-3-propanodiol-de-origen-petroquimico-u-obtenido-via-catalisis-quimica-y-o-bioquimica-diferentes-productos-obtenidos-por-medio-catalitico-o-un-bioproceso.pdf>

Procesos Químicos II. (2014). Elementos para el Análisis Económico [Ebook] (2nd ed., pp. 7-20). Buenos aires: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

Recuperado de:

<https://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/cgely/q13-0/Apuntes/Elementos%20para%20el%20Análisis%20Economico.pdf>

Samira Bagheri, Nurhidayatullaili Muhd Julkapli, Wageeh A. Yehye. (2015). Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 41, Pages 113-127, ISSN 1364-0321. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>

Shanthi Priya Samudrala (Marzo 23 2019). Glycerol Transformation to Value-Added 1,3-Propanediol Production: A Paradigm for a Sustainable Biorefinery Process, Glycerine Production and Transformation - An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy, Marco Frediani, Mattia Bartoli and Luca Rosi, IntechOpen. Recuperado de: <https://www.intechopen.com/books/glycerine-production-and-transformation-an-innovative-platform-for-sustainable-biorefinery-and-energy/glycerol-transformation-to-value-added-1-3-propanediol-production-a-paradigm-for-a-sustainable-biore>

Sharma, Y., PARNAS, R. y LI, R. (2011). Bioenergy production from glycerol in hydrogen producing bioreactors (HPBs) and microbial fuel cells (MFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 3853-3861.

Silva SN, e., 2020. Glycerol As Substrate For The Production Of Biosurfactant By *Pseudomonas Aeruginosa* UCP0992. - Pubmed - NCBI. [online]
Ncbi.nlm.nih.gov. Recuperado de: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20417068>

Van Gerpen, J., Shanks, B., Prusko, R., Clements, D. y Knothe, G. (Julio del 2004). Biodiesel Production Technology. Recuperado de: <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf>