

## Purificación de glicerol proveniente de la producción de biodiésel: Avances, propuesta de proceso y análisis energético

Alessandro Vela Gonzalez, vel17116@uvg.edu.gt / Luis Ernesto Núñez González, lenunez@uvg.edu.gt / Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano, zambrano@uvg.edu.gt

Facultad de Ingeniería / Maestría en Negocios Energéticos / Universidad del Valle de Guatemala

**RESUMEN:** En este artículo se presentan los resultados de la purificación a escala laboratorio de crudo de glicerol proveniente de la planta de biodiésel de la Universidad del Valle de Guatemala, así como una propuesta del proceso a escala piloto y el análisis energético del mismo. El proceso comienza con la purificación y adsorción con carbón activado, donde se alcanzó una pureza de 91.7% g/g y contenido de metanol de 0.1% g/g. El proceso de microfiltración fue probado posteriormente y mostro no ser efectivo para aumentar la pureza del refinado, por lo que en la segunda etapa se probó un refinado con precipitación, donde se determinó que el porcentaje de cenizas es de 5.5% g/g. Finalmente, se removiendo las sales por filtración, se obtuvo un porcentaje de recuperación promedio del 61.92%. Se comprobó la remoción de contaminantes del refinado utilizando espectrometría FTIR. Finalmente, analizando el consumo energético del proceso, se identificó que el calentamiento y evaporación de solventes representan la mayor parte de la energía consumida, con una proyección de consumo de 45.83kWh por cada 50 litros de crudo. Con esto puede determinarse que el proceso de purificación de glicerol estudiado alcanza grados de pureza para venta como reactivo grado industrial.

**PALABRAS CLAVE:** Glicerina, Glicerol, Crudo de Glicerol, Biodiésel, purificación, refinado, filtración por membranas, adsorción, análisis energético.

### Purification of crude glycerol from biodiesel production: Results, scale-up and energetic comparison

**ABSTRACT:** This article presents the results of the laboratory-scale purification of glycerol crude from the biodiesel plant of the Universidad del Valle de Guatemala, as well as a proposal for the pilot-scale process and its energy analysis. The process begins with purification and adsorption with activated carbon, where a purity of 91.7% g/g and a methanol content of 0.1% g/g were reached. The microfiltration process was later tested and proved not to be effective in increasing the purity of the raffinate, so in the second stage a raffinate with precipitation was tested, where it was determined that the ash percentage was 5.5% g/g. Finally, removing the salts by filtration, an average recovery percentage of 61.92% was obtained. The removal of contaminants from the raffinate was verified using FTIR spectrometry. Finally, analyzing the energy consumption of the process, it was identified that the heating and evaporation of solvents represent most of the energy consumed, with a projection of consumption of 45.83kWh for every 50 liters of crude. With this, it can be determined that the glycerol purification process studied reaches degrees of purity for sale as an industrial grade reagent.

**KEYWORDS:** Glycerin, Crude Glycerol, Biodiesel, purification, refining, membrane filtration, adsorption, energetic analysis.

## Introducción

Debido a las impurezas que contiene el crudo de glicerol su uso sin ningún tratamiento es limitado. El valor en el mercado del crudo de glicerol es aproximadamente de 0.1 \$/kg y debido a la gran cantidad de este que se produce en la industria de los biocombustibles se ha buscado la manera de convertirlo en productos de mayor valor.

El proceso de purificación de la glicerina puede presentar varios retos debido a la naturaleza y propiedades del crudo de glicerol. La presencia de una gran cantidad de distintos contaminantes y sobretodo, la variabilidad de los porcentajes de composición del crudo de glicerol, hacen que los procesos de purificación deban ser muy específicos dependiendo de las propiedades que el crudo tiene como materia prima.

El proceso de purificación de crudo de glicerol ha sido estudiado y se han encontrado 4 vías principales para realizar el refinado, estas son:

1. Filtración por membranas,
2. Resinas de intercambio iónico
3. Destilación al Vacío
4. Adsorción por carbón activado.

Cada una de estas alternativas para el refinado del crudo tiene sus ventajas y desventajas, algunas son muy intensivas en el consumo de energía, otras en el consumo de agua y generación de aguas residuales y otras son tecnologías que no han sido estudiadas a fondo. Sin embargo, todos estos métodos de refinado requieren una etapa previa de pretratamiento químico, la cual consiste en una serie de separaciones físicas que se realizan al cambiar el PH de la solución para separar las diferentes fases y sales que se encuentran presentes en el crudo (Monteiro, 2018)

El refinado por filtración por membranas del crudo de glicerol es una tecnología en desarrollo, en la cual se ve mucho potencial por su implementación relativamente fácil, costos de operación bajos, requerimientos de energía bajos comparados con otras alternativas y un producto final con un grado de pureza que alcanza el grado USP de glicerina.

Este método consiste en hacer pasar la solución de glicerina por filtros de membrana que eliminaran impurezas, retendrán compuestos orgánicos de cadena larga y gran tamaño molecular y dejaran pasar a la glicerina, aumentando así la concentración de glicerina en el refinado.

Se han desarrollado varios procesos diferentes para la separación por membranas, utilizando distintos tipos de filtros. Algunos utilizan filtros cerámicos, otros filtros de membrana y otros una combinación de estos con un separador de diálisis cuando el contenido de sales disueltas en el glicerol es elevado (Monteiro, 2018).

El objetivo de este trabajo es realizar las pruebas a escala laboratorio en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala en la planta de producción de Biodiésel, al purificar el glicerol proveniente del proceso, realizar recomendaciones en base a los resultados y una propuesta del proceso a escala piloto, haciendo una evaluación y proyección del consumo energético, identificando los puntos clave donde se consume energía de manera más intensiva.

## Materiales y método

Se realizaron 5 pruebas a nivel laboratorio del proceso de purificación de acuerdo con el proceso mostrado en la Figura 1. Se tomaron muestras en tres puntos del proceso: 1) antes de la purificación, 2) después de la absorción con carbón activado, y 3) después de la etapa de microfiltración. Cada muestra fue analizada en triplicado para determinar su contenido de glicerol, metanol, cenizas, sodio y potasio; también se determinó la viscosidad y la densidad de materias primas y producto terminado.

Con base en los resultados obtenidos a escala laboratorio se realizó un balance de masa y energía, y se determinó el rendimiento del proceso a escala laboratorio, analizando el consumo energético del proceso y comparando con rutas de purificación alternativas. Tomando en cuenta los hallazgos, recomendaciones y condiciones de operación determinados durante estas pruebas, se propuso un esquema del proceso para una planta de tratamiento de crudo de glicerol a escala piloto.



Figura 1. Proceso de purificación.

Como primer paso, se realizó un tratamiento químico del crudo de glicerina a escala laboratorio (1L de crudo), para esto, se dejaron separar las fases de las muestras obtenidas, separando el biodiesel residual de la parte superior y agregando ácido clorhídrico concentrado a la fase de glicerina con agitación hasta alcanzar pH de 1. Luego de esto, se dejaron separar las fases y se recuperó la fase pesada, neutralizándola con hidróxido de sodio, hasta alcanzar pH de 7. Neutralizada la solución, se procedió a evaporar el agua presente en la mezcla con calentamiento hasta el punto de ebullición. Esta solución se dejó reposar por 30 minutos y luego se filtró para remover las sales precipitadas, obteniendo la glicerina pre-tratada.

Una vez precipitadas las sales contenidas, se procedió a disolver la glicerina en proporciones volumétricas iguales de metanol y se agregó 5% de carbón activado a la mezcla. Se mantuvo este sistema en agitación por 20 minutos y se separó por decantación los sólidos. Luego, se procedió al filtrar con un filtro Büchner y medio Whatman de 40<sup>o</sup>m. Finalmente, evaporar solventes volátiles nuevamente llevando a temperatura de ebullición de agua, en este paso se recupera el metanol inicialmente agregado en esta etapa. El fluido obtenido luego de la adsorción anterior, se procedió a ser filtrado en un sistema de microfiltración con una membrana no selectiva de PVFD de 0.45 micrómetros marca Acrodisc, para comprobar el efecto de dicho paso.

La pureza obtenida en cada etapa se determinó con cromatografía líquida de alta precisión, en el cromatógrafo Perkin Elmer Quatpump 1100, utilizando una columna Agilent Hi-Plex H Ca 300x7.8mm con poro de 5µm, fase móvil acuosa, detector de índice de refracción y un automuestreador a 25°C. El análisis de contenido de Sodio y Potasio se realizó utilizando un equipo de absorción atómica marca Varían modelo AA240. La determinación de contenido de cenizas, se realizó por calcinación de 1 gramo de glicerina en una mufla a 750° C por un tiempo de 3 horas para determinar el porcentaje de masa en cenizas.

La densidad de las muestras se encontró con un picnómetro de 10 mL a una temperatura de 20°C. Se determinó la viscosidad de las muestras utilizando un viscosímetro marca Brookfield Modelo DV-E, aguja 03 y temperatura de 20°C. Finalmente,

los espectros IR fueron obtenidos utilizando un equipo FTIR Perkin Elmer Frontier versión 10.5.4.

## Resultados y discusión

Partiendo de la necesidad de caracterización de los materiales a purificar, se determinó el contenido de glicerol y metanol en la glicerina cruda y en la glicerina refinada en dos puntos del proceso. Como se observa en el cuadro 1 se alcanzó una pureza de 91.7 % g/g después de pasar por el pretratamiento químico y la adsorción con carbón activado, retirando la mayoría del metanol que se determinó a una concentración de 0.1% g/g. Luego de esta etapa se volvió a diluir la muestra en metanol para prepararla para la microfiltración y como consecuencia, se puede ver que la pureza después de este paso de refinado es menor (del 90.5 % g/g y con 1.5% m/m de contenido de metanol). Este resultado muestra que la dilución efectuada no es efectiva en la purificación por la afinidad del metanol a la glicerina. De manera que, la purificación con esta técnica necesita de pasos adicionales, como el agregar pellets desecantes para terminar de capturar el agua que no se haya podido evaporar.

El contenido de Cenizas y sales en la glicerina cruda y glicerinas refinadas se analizó para conocer las impurezas presentes en ambos casos. Como se muestra en el cuadro 2, no hay diferencia entre las dos glicerinas refinadas, pudiendo determinar que la microfiltración no fue efectiva en la retención de sales presentes luego de los tratamientos a la glicerina cruda. Se puede observar que la glicerina cruda tenía un contenido de cenizas y sodio, es menor que la glicerina cruda, lo cual hace evidente el proceso de purificación por acidificación y posterior neutralización efectuado, donde el HCl remanente al reaccionar con NaOH forma NaCl. También se infiere la presencia de algunas sales surfactantes, provenientes de la reacción con ácidos orgánicos. De estos análisis, se puede deducir que para aprovechar estas sales se puede evaluar el uso de ácido fosfórico como reemplazo del ácido clorhídrico para la etapa de acidificación, con lo que la neutralización induciría la formación de sales que pueden precipitarse y con valor comercial.

**Cuadro 1.** Composición de muestras de glicerina cruda y refinada.

Muestra	Glicerina (%m/m)	Metanol (%m/m)
Glicerina después de adsorción con Carbón Activado	91.7 ± 0.9	0.1 ± 0.5
Glicerina después de Microfiltración	90.5 ± 0.6	1.5 ± 0.2
Glicerina Cruda	48.3 ± 0.9	15.42 ± 0.4

**Cuadro 2.** Contenido de Cenizas y sales de la glicerina cruda y glicerinas refinadas.

Muestra	Cenizas (%m/m)	Na (%m/m)	K (%m/m)
Glicerina después de adsorción con Carbón Activado	5.5 ± 0.2	5.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1
Glicerina después de Microfiltración	5.4 ± 0.2	5.2 ± 0.2	0.2 ± 0.1
Glicerina Cruda	2.4 ± 0.3	1.7 ± 0.2	0.3 ± 0.2

**Cuadro 3.** Propiedades fisicoquímicas. Mediciones a 20°C.

Muestra	Densidad (g/mL) a 20°C	Viscosidad (mPa*s) a 20°C	Color
Glicerina después de adsorción con Carbón Activado	1.63 ± 0.02	2088 ± 120	Amarillo Claro
Glicerina después de Microfiltración	1.60 ± 0.02	2054 ± 132	Amarillo Claro
Glicerina Cruda	1.22 ± 0.09	233 ± 2	Café Oscuro
Glicerina grado USP	1.2569 ± 0.0002	1165 ± 5	Incolora

**Cuadro 4.** Rendimiento y porcentaje de recuperación de glicerina del proceso de purificación a escala laboratorio.

Muestra	Rendimiento en relación a materia prima (%m/m)	Recuperación de glicerina (%m/m)
1	30.42	62.16
2	33.56	69.07
3	33.43	69.27
4	35.87	74.32
Promedio	33.32	68.71
Desviación Estándar	2.23	4.99

Se evaluaron también la densidad, viscosidad y color de las glicerinas cruda y refinadas, y se compararon con un estándar de glicerina (cuadro 3). Se puede observar que la glicerina purificada es más densa y más viscosa que el estándar, infiriendo la presencia de sales surfactantes o impurezas que incrementan dicha propiedad. Al comparar el producto con la glicerina cruda se evidencia que su densidad y viscosidad aumentaron después del refinado, explicándose con la remoción del metanol y otros volátiles. El comparativo de colores de un café oscuro y opaco a un amarillo claro y traslucido, evidencia la reducción efectiva de la carga contaminante. Mientras que su comparación con la glicerina grado USP, tanto en color como propiedades, muestra la necesidad de implementar etapas adsorptivas posteriores para reducción de color y remoción de sales surfactantes.

Durante el proceso a escala laboratorio se obtuvo un rendimiento promedio del 29.88% de glicerina purificada en relación a la glicerina cruda, debido a las pérdidas considerables del nivel laboratorio utilizado. Sin embargo, el porcentaje de recuperación de moléculas de glicerina inicial fue del 61.92% si se calcula con respecto a concentraciones (ver Cuadro 4). Se detallan los resultados de rendimiento y recuperación de glicerina para cada una de las muestras ya que la fluctuación en los valores se debe a la prueba de distintas corridas de filtración y separación del carbón activado después de la adsorción.

En las Figuras 2 y 3 se puede observar el comportamiento del pH en la etapa de acidificación y neutralización durante el pretratamiento químico. Estos gráficos fueron construidos en

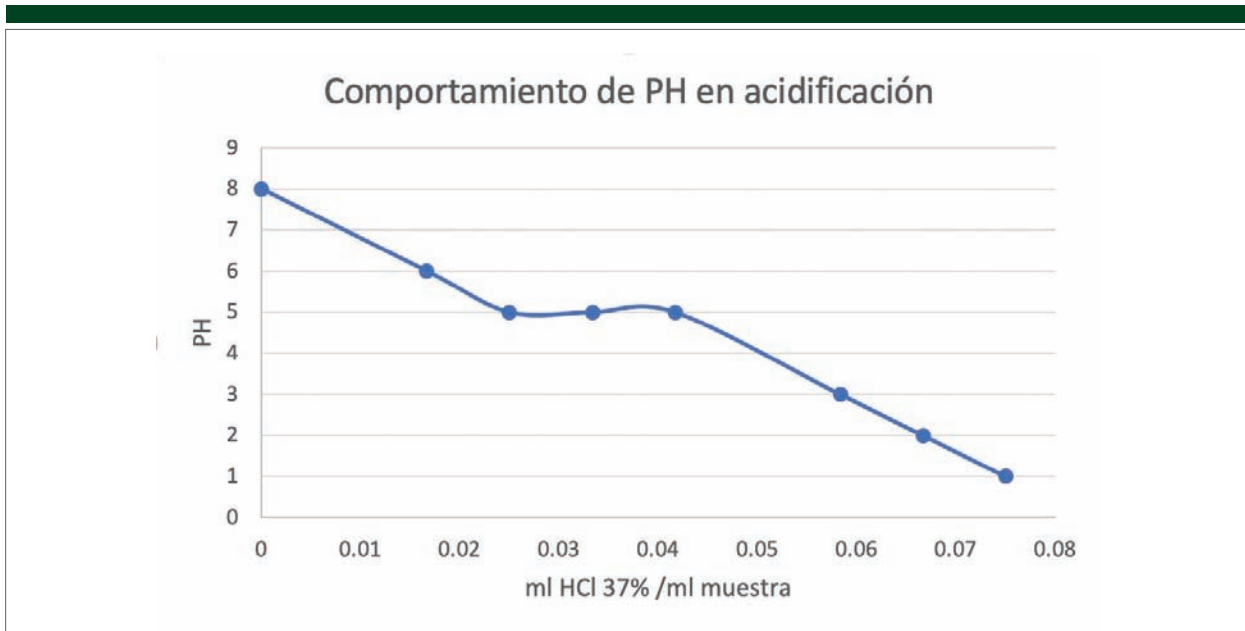


Figura 2. Comportamiento del pH durante la etapa de acidificación.

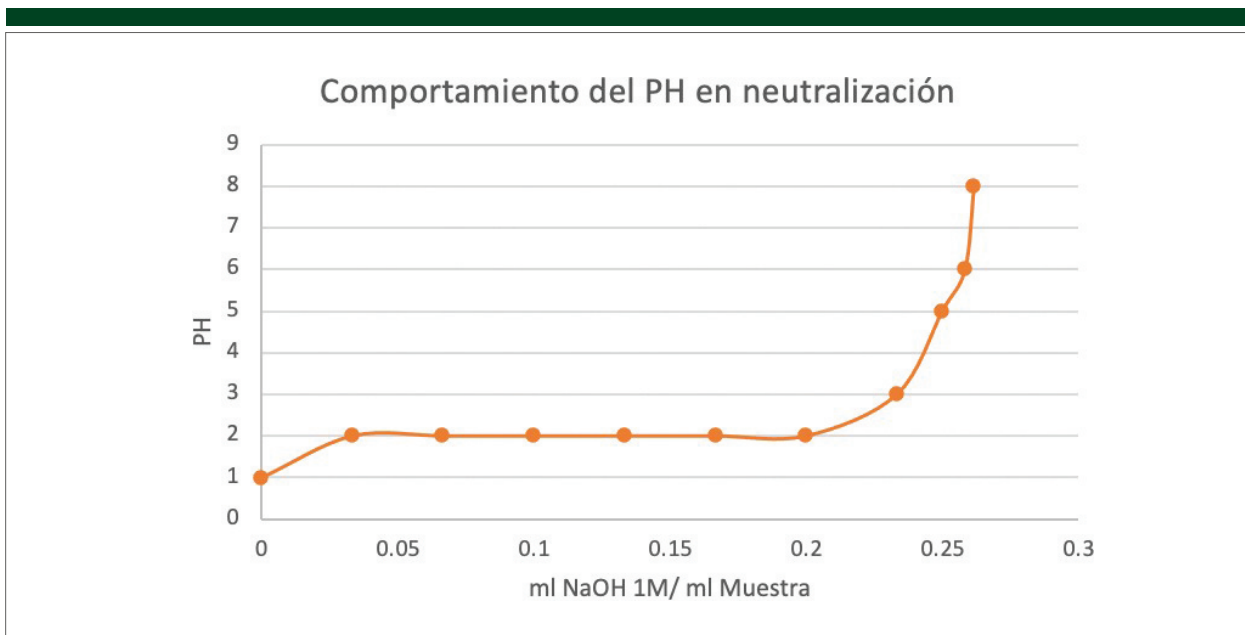


Figura 3. Comportamiento del pH durante la etapa neutralización.

base a datos experimentales y son específicos para el crudo de glicerina producido durante la producción de biodiesel en la Universidad del Valle de Guatemala. Proporciona información útil para poder estimar el volumen de ácido o base requeridos para alcanzar cierto pH deseado al conocer el pH inicial de la solución. Se evidencia también la presencia de ácidos débiles con el escaló mostrado en la Figura 2, y capacidad ácida del glicerol con el plateau observado la Figura 3 ante la adición de base.

Al analizar el espectro IR del crudo de glicerol en la Figura 4, se puede observar la curva del grupo O-H en 3307  $\text{cm}^{-1}$ , así

como un pico agudo en 1743  $\text{cm}^{-1}$  debido a los grupos  $\text{C}=\text{O}$  presentes en los ésteres del crudo. Se puede observar también un pico en 1564  $\text{cm}^{-1}$  provocado por los grupos  $\text{COO}^-$  característicos de sales surfactantes (jabones). El pico en 3009  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  que pueden estar presentes en algunas cadenas largas de ácidos grasos.

Si se compara el espectro del crudo con el espectro de la glicerina refinada, mostrada en el Figura 5, se puede observar que el pico del grupo OH es más alto, significando una mayor concentración de OH provenientes del glicerol, también se puede observar que el pico de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  ha desaparecido

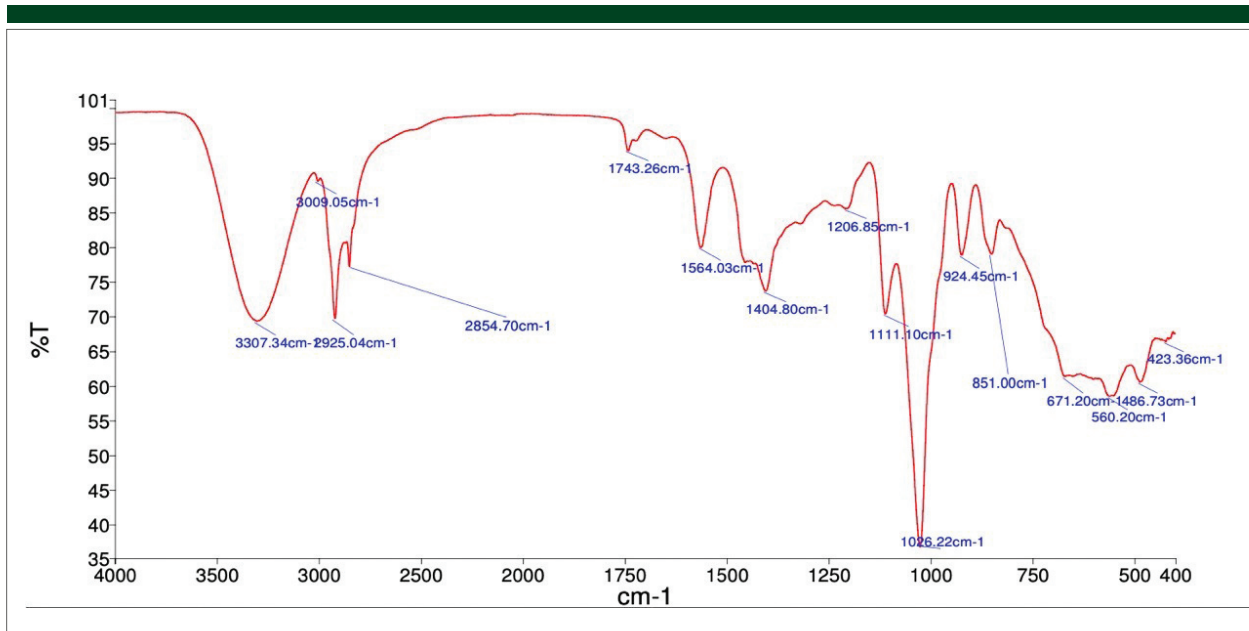


Figura 4. Espectro IR de Crudo de Glicerina.

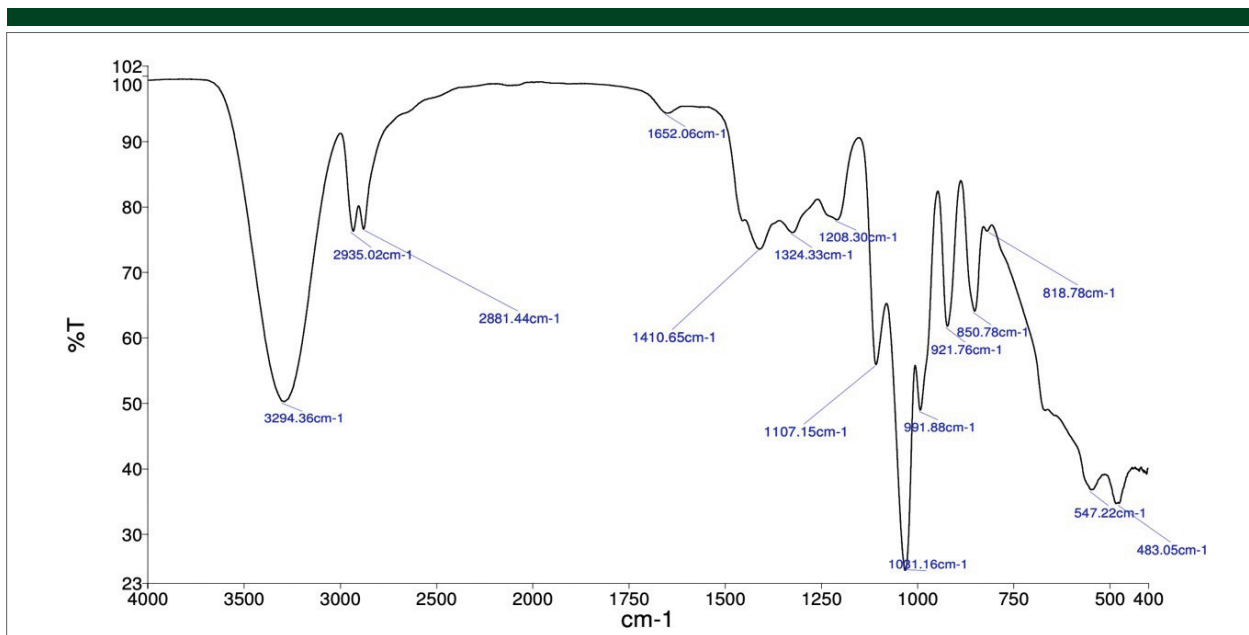


Figura 5. Espectro IR de Glicerina Purificada.

al igual que el pico provocado por la presencia de jabones y el pico por los enlaces dobles en las cadenas de ácidos grasos. Se puede observar que, al comparar la glicerina refinada con una muestra de glicerina estándar, mostrada en la Figura 6, que los picos presentes se encuentran en las mismas frecuencias,

evidenciando con esta técnica, la remoción de contaminantes mostrada en los Cuadros 1 y 3, y que se evidencia de las imágenes de la Figura 7, donde se observa la transición de reducción de contaminantes de la glicerina durante el proceso de purificación estudiado.

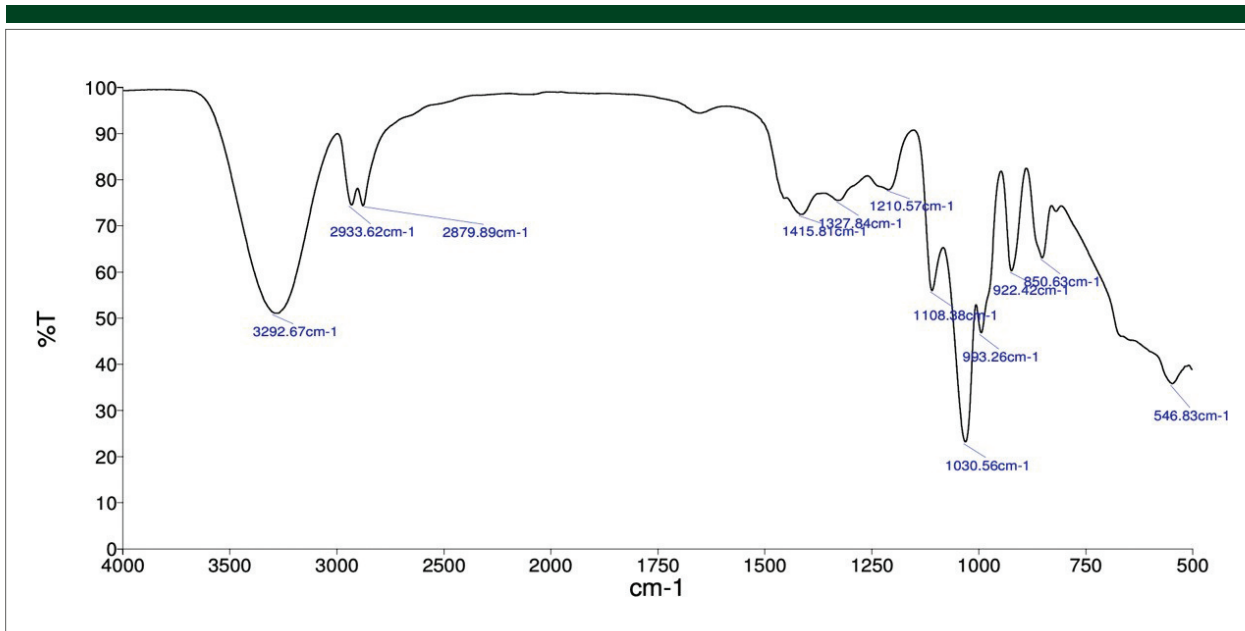


Figura 6. Espectro IR de Glicerina Estándar.

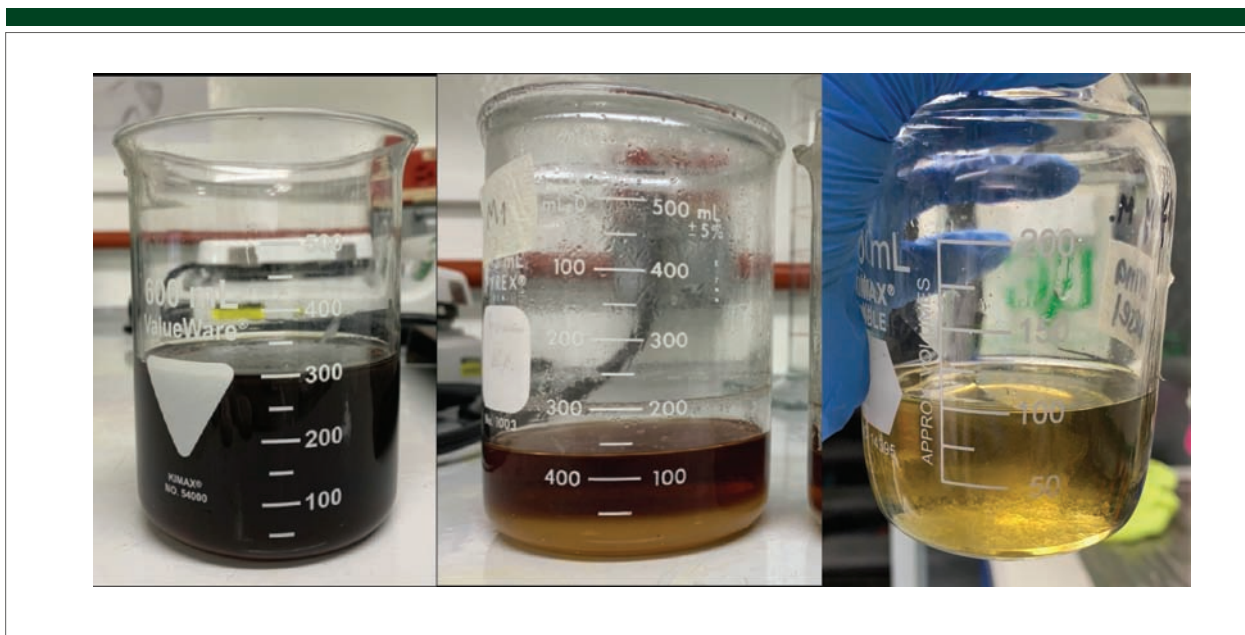


Figura 7. Imágenes de las etapas de purificación de glicerina y el cambio de color característico del procedimiento seguido. \*De Izquierda a derecha: Glicerina Cruda, Glicerina después de pretratamiento químico y Glicerina después de adsorción con carbón activado.

En la Figura 8 se muestra el esquema del proceso propuesto para el escalamiento a escala piloto y la identificación de flujos asociados. Comenzando por el tanque de almacenamiento de crudo se propone que funcione a su vez como un separador, ya que se sedimentarán impurezas en la parte baja del tanque las cuales pueden ser retiradas en limpiezas periódicas; a su vez en la parte superior del tanque se formará una fase de biodiésel que debe de ser retirada y puede regresarse al proceso de elaboración de este biocombustible. Por lo tanto, la tubería de alimentación debe estar ubicada en la parte media del tanque, para que succione el crudo de glicerol solamente.

Tomando en cuenta los volúmenes de producción actual de biodiesel, el reactor propuesto tiene un volumen de 75 L, el cual se propone operar con 20% de espacio de fase gaseosa y tiene fondo y cabeza semiesféricas. Este equipo tiene agitación y calentamiento para poder alcanzar temperaturas de alrededor de 125° C e inducir la evaporación de metanol y agua de acuerdo con las necesidades del proceso. El sistema propuesto cuenta además con un condensador para recuperar el solvente y poder recircularlo al reactor o recuperarlo dependiendo de la fracción metanol-agua que contenga. Dentro de este reactor se realizarán la acidificación del crudo, la separación de fases,





las que se establece al reactor como el equipo principal, realizando en él las etapas de acidificación, neutralización, separación de fases y adsorción. Con este diseño se proyecta un consumo energético total mucho menor al método de destilación al vacío que se reporta en la literatura (Quispe et al., 2013).

## Bibliografía

- Ardi, M.S. (2015). *Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164-1173.
- ASTM International. (2019a). ASTM D4052 - 19 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. 1-12.
- ASTM International. (2019b). ASTM D445 - 19e1 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). 1-18.
- Erskine, J. W. B., Strouts, C. R. N., Walley, G., & Lazarus, W. (1953). *A simple volumetric method for the routine determination of glycerol*. *The Analyst*, 78(932), 630. doi:10.1039
- Guerrero, R., Marrero, G., Martínez, J., & Puch, L. (2010). *Biocombustibles Líquidos: Situación actual y oportunidades de futuro para España*. Madrid, España: Fundación IDEAS. 1-289.
- Hu, S., Luo, X., Wan, C., & Li, Y. (2012). *Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(23), 5915-5921.
- Manosak, R., Limpattanyate, S., Hunsom, M. (2011) *Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption*. *Fuel Processing Technology*, 92, 92-99.
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva, A. (2018). *Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109-122.
- Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., & Carvalho Jr., J. A. (2013). *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493.
- Thompson J. C., y He, B.B. (2006). *Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks*. *Applied Engineering in Agriculture*, 22(2), 261-265.
- Universidad de Bogotá (s.f.). *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel*. Recuperado de: <http://www.javeriana.edu.co/Facultades/ingenieria/revista/lyUVol14N1/Biodiesel.pdf>

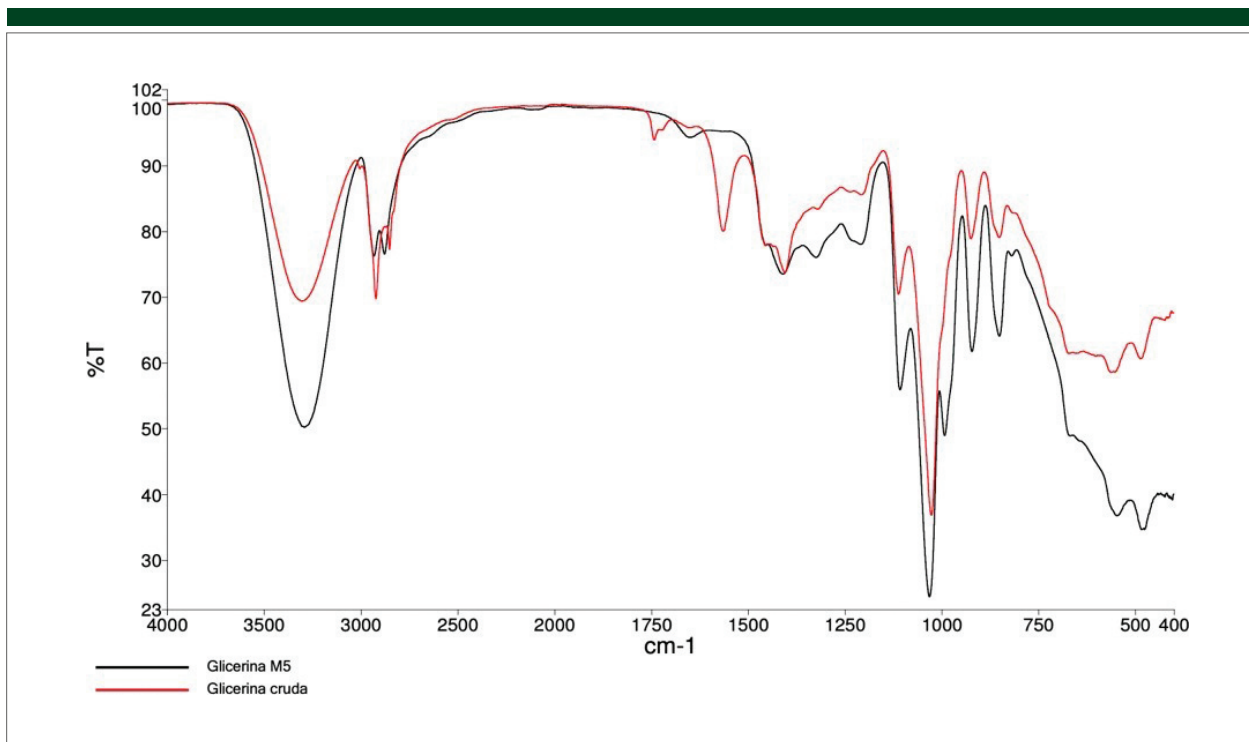


Figura 9. Comparación de Espectro IR de Glicerina Cruda y Glicerina purificada.

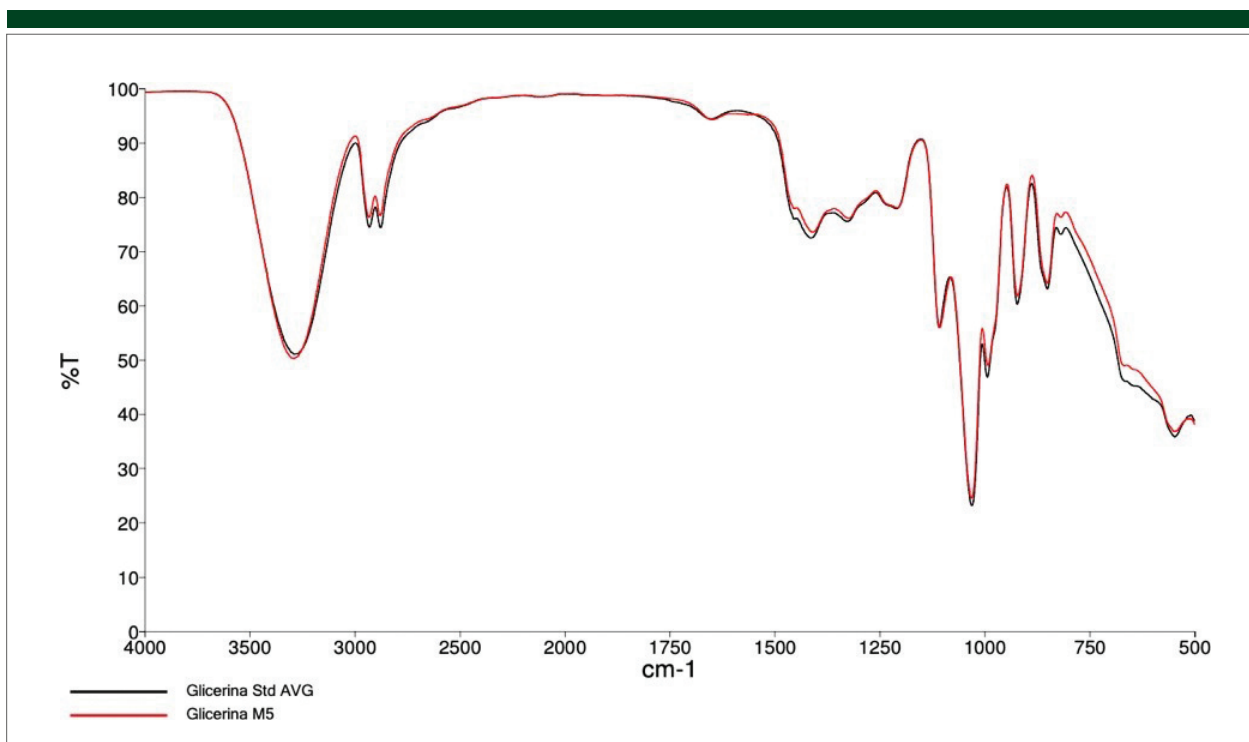


Figura 10. Comparación de Espectro IR de Glicerina Estándar y Glicerina purificada.