UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE ESTUDIOS DE POST-GRADO
MAESTRIA EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL MEDIO AMBIENTE

"SÍNTESIS DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO A PARTIR DE GLICERINA OBTENIDA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL"

Pedro Alejandro Ordóñez Cruz

Guatemala, octubre de 2008

Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Estudios de Postgrado

Universidad de Cádiz

"SÍNTESIS DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO A PARTIR DE GLICERINA OBTENIDA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL"

Tesis
Presentada al comité de la Maestría en Ciencia y Tecnología
del Medio Ambiente

por

Pedro Alejandro Ordóñez Cruz
Licenciado en Química

Asesorada por

M.Sc. Antonio Medrano

Al conferirsele el título de
Maestría en Ciencias en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente

Guatemala, octubre de 2008

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA

HONORABLE JUNTA DIRECTIVA

Decano:	**Ing. Murphy Olympo Paíz Recinos**
Secretaria:	**Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas**
Vocal I:	**Inga. Glenda Patricia García Soria**
Vocal II:	**Inga. Alba Maritza Guerrero de López**
Vocal III:	**Ing. Miguel Ángle Dávila Celderón**
Vocal IV:	**Br. Miltón De León Bran**
Vocal V:	**Br. Isaac Sultán Mejía**

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EXAMEN PRIVADO DE TESIS

Decano:	**Ing. Murphy Olympo Paíz Recinos**
Examinador:	**Ing. Carlos Humberto Pérez Rodríguez**
Examinador:	**Ing. César Augusto Akú Castillo**
Examinador:	**Ing. Mario Francisco Rousselin Sandoval**
Secretaria:	**Inga. Marcia Ivónne Véliz Vargas**

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la le de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración el trabajo de tesis titulado:

"SÍNTESIS DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO A PARTIR DE GLICERINA OBTENIDA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL"

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Estudios de Postgrado en enero de 2008

Lic. Pedro Alejandro Ordóñez Cruz

Guatemala 13 de octubre de 2008

M.Sc. Ingeniero
Carlos Pérez
Director
Escuela de postgrado
Facultad de Ingeniería
Presente

Ingeniero Pérez

Respetuosamente me dirijo a usted para informarle, por medio de la presente, que he revisado y aprobado el informe final de la tesis: "Síntesis de alcohol isopropílico a partir de glicerina obtenida del proceso de producción de biodiesel" del licenciado en Química Pedro Alejandro Ordóñez Cruz.

El informe final de tesis cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de las Escuelas de Postgrado y de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

Sin otro particular, me suscribo de usted,

Atentamente, _____

M.Sc. Jose Antonio Medrano

Asesor

Agradecimientos

A la Universidad de San Carlos de Guatemala por brindar la oportunidad de cursar esta Maestría.

A la Universidad de Cádiz y a los profesores visitantes que impartieron las clases.

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, en especial a la Escuela de Química y el Departamento de Fisicoquímica

Al CONCYT por el apoyo financiero para desarrollar parte de este trabajo.

A mis asesores, el Dr. Rafael Jimenez Castañeda y el Ing. Antonio Medrano por su tiempo y esfuerzo en el desarrollo de este trabajo.

A mi esposa, Paty, gracias por el apoyo, amor y paciencia.

Resumen

El biodiesel es un combustible alternativo que se hace de fuentes biológicas renovables. Es biodegradable y no tóxico, tiene bajos niveles de emisiones y también puede tener ventajas económicas, al reducir la necesidad de importar petróleo y fomentar la producción de fuentes de energía dentro del territorio nacional.

Estas ventajas del uso del biodiesel han generado mucho interés a nivel mundial. Para las empresas dedicadas a producción de biodiesel una gran parte de sus esfuerzos en investigación y desarrollo se invierte en usos alternativos para la glicerina, subproducto de la fabricación del biocombustible, ya que el aumento en la disponibilidad de este producto ha provocado una saturación del mercado y esto provoca que el proceso de producción sea menos rentable. Este subproducto se torna además en un riesgo ambiental, ya que de ser desechado contamina el gau, debido a su alta demanda química de oxígeno. Es por esto que se ha propuesto el presente proyecto de investigación para proponer una solución científica y económicamente viable.

La investigación se dividió en tres fases: 1) Diseño por retrosíntesis de una ruta sintética para producir isopropanol 2) Purificación de la glicerina obtenida del proceso de transesterificación de Guatebiodiesel 3) Síntesis de isopropanol mediante la ruta propuesta y evaluación de viabilidad económica.

Se realizó una síntesis de 2-yodopropano a partir de glicerol utilizando ácido acético como catalizador con el fin de comparar los porcentajes de rendimiento obtenidos utilizando ácido propiónico, el cual es el catalizador reportado en la literatura. Esta reacción se llevo a cabo a microescala, en una atmósfera inerte y a una temperatura constante por un período de 60 minutos. Los equivalentes de 2-yodopropano formados se cuantificaron por medio de un método titrimétrico y la identificación se realizó por medio de una prueba para halogenuros, su espectro infrarrojo, por cromatografía de gases y propiedades como solubilidad, color y olor. La separación del producto se realizó por medio de un reflujo de la mezcla de reacción seguido por una destilación fraccionada. Como resultado se obtuvo un porcentaje de rendimiento global para el 2-propanol de 92%.

Índice

RESUMEN ..... **VII**

INTRODUCCIÓN ..... **X**

1. ANTECEDENTES **1**
1.1 Historia de los motores Diesel 1
1.2 Biodiesel 1
1.3 Usos del Biodiesel 4
1.4 Beneficios de la utilización de Biodiesel 4
1.5 Química del Biodiesel 6
1.6. Glicerol Libre y Glicerol Total 8
1.7 Ácido Yodhídrico como Agente Reductor 9
1.8. Reacción entre Glicerol y Ácido Yodhídrico Utilizando Ácido Propiónico como Catalítico 9
1.9. Propiedades del Ácido Propiónico y el Ácido Acético 11

2. JUSTIFICACIÓN **12**

3. OBJETIVOS **14**
5.1 General 14
5.2 Específicos 14

4. HIPÓTESIS **15**

5. MATERIALES Y MÉTODOS **16**
5.1 Reactivos 16
7.2. Equipo 17
7.3. Instrumentos 17
7.4. Cristalería 18
7.5. Recursos Económicos e Institucionales 18
7.6. Métodos 18
7.6.1. Diseño de Investigación 18
7.6.2. Procedimiento 19

6. RESULTADOS **21**

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS **36**
7.1 Purificación de glicerina 36
7.2 Reaccion para la síntesis del 2-propanol 39
7.3 Pruebas de calidad del biodiesel y el alcohol obtenido 41
7.4 Rentabilidad del proceso 41

CONCLUSIONES **43**

RECOMENDACIONES **44**

BIBLIOGRAFÍA **45**

ANEXOS **50**
A. Fotos 50
B. Espectros Infrarrojos de los productos 53
C. Cromatogramas de 2-yodopropano y el producto obtenido 54
D. Reacciones de Sustitución de los Alcoholes 55
E. Reacciones de Adición de Halogenuros de Hidrógeno a alquenos 56
F. Reacciones de Eliminación 57

Índice de Esquemas y Tablas

FIGURA NO. 1: COMPARACIÓN DE LA EMISIÓN NETA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA DIESEL DERIVADO DE PETRÓLEO Y MEZCLAS DE BIODIESEL. (29) 5

FIGURA NO. 2: EFECTO DEL NIVEL DE MEZCLA DE BIODIESEL EN LA EMISIÓN DE CO_2. (30) 5

FIGURA NO. 3: REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE UN TRIGLICÉRIDO 6

TABLA NO. 1: REACCIÓN ENTRE GLICEROL Y ÁCIDO YODHÍDRICO 10

TABLA NO. 2: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO Y EL ÁCIDO PROPIÓNICO 11

TABLA NO. 3: PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MUESTRA DE GLICERINA.....21
PRODUCTO DE SÍNTESIS DE BIODIESEL 21

TABLA NO. 4: DETERMINACIÓN DE pH DE LA GLICERINA CRUDA 21

TABLA NO. 5: NEUTRALIZACIÓN 21

TABLA NO. 6: VOLÚMENES OBTENIDOS EN EL PROCESO DE DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA EN LOS TRES ANÁLISIS REALIZADOS 21

TABLA NO. 7: COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES OBTENIDOS DE LA PURIFICACIÓN Y LOS VALORES DE REFERENCIA DE LA USP XXVII 22

ESQUEMA NO. 1: MECANISMO PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DE 2-YODOPROPANO SIN CATALÍTICO 23
ESQUEMA NO. 2: MECANISMO PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DE 2-YODOPROPANO EN PRESENCIA DE ÁCIDO ACÉTICO COMO CATALÍTICO.....23

TABLA NO. 8: CARACTERÍSTICAS DEL ÁCIDO YODHÍDRICO ANTES Y DESPUÉS DE SU PURIFICACIÓN.....24

TABLA NO. 9: CARACTERÍSTICAS DEL 2-YODOPROPANO.....24

TABLA NO. 10: MOLES DE YODO LIBERADOS Y MOLES DE 2-YODOPROPANO FORMADOS 25

CROMATAGRAMA NO. 1: CROMATOGRAMA DE ESTÁNDAR DE 2-YODOPROPANO.....25

CROMATOGRAMA NO. 2: CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LA SÍNTESIS.....26

ESPECTRO NO. 1: ESPECTRO DEL PRODUCTO OBTENIDO EN EL PRIMER PASO DE LA SÍNTESIS 27

ESPECTRO NO. 2: ESPECTRO DEL PRODUCTO OBTENIDO EN EL SEGUNDO PASO DE LA SÍNTESIS 27

ESPECTRO NO. 3: ESPECTRO DEL 2-PROPANOL.....28

Introducción

En la actualidad la humanidad se ha acostumbrado al uso de combustibles fósiles, lo que ha derivado en una infinidad de problemas medioambientales, de salud, políticos, etc. Muchos de estos problemas pueden solucionarse al emplear fuentes alternativas de energía, de las cuales el biodiesel es una de las más rentables. Diversos factores tales como el calentamiento global y la escasez de petróleo han generado un creciente interés en fuentes alternativas de energía. El biodiesel es un combustible producido a partir de fuentes renovables que cada vez se usa más, debido a que se puede usar en motores actuales sin modificaciones mayores a los mismos. Sin embargo, el mayor obstáculo para su producción a grandes escalas es su precio, que es generalmente más elevado que el del Diesel de petróleo. Por otro lado, al producir biodiesel se genera un subproducto, la glicerina, que cada vez es más difícil de comercializar, debido a la gran cantidad producida del mismo. Tradicionalmente se usa como materia prima en farmacia, en la industria de las esencias, como lubricante incongelable, en la preparación de conservas, entre otras. Sin embargo, la oferta de glicerol está creciendo más allá de la demanda. Por lo tanto, es necesario encontrar una nueva aplicación para el mismo, por lo cual se propone sintetizar 2-propanol a partir de glicerol por medio de una reacción controlada con ácido yodhídrico acuoso en presencia de ácido acético como catalítico, y ofrecer así un método alternativo para la producción de 2-propanol, ya que normalmente se obtiene a partir del propileno derivado del petróleo. El isopropanol puede utilizarse luego en síntesis orgánicas, como solvente, ofrecerlo en el mercado, utilizarlo en la transesterificación en el proceso de biodiesel, entre otras.

En Guatemala actualmente se estima que la producción de biodiesel supera los 6000 litros diarios. Esto implica que diariamente se producen unos 1200 litros de glicerina que cada vez más se convierten en un problema, pues el mercado para este producto está saturado y además, por la naturaleza del proceso no es rentable purificar para fines tradicionales. Es pues urgente encontrar un uso económicamente viable para dicho subproducto y en este proyecto se propone convertirlo en alcohol isopropílico, un alcohol de alto valor comercial y con muchas aplicaciones, incluso dentro de la misma industria del biodiesel. En la literatura no existe reportado un método de llevar a cabo dicha síntesis, por lo que en este proyecto se pretende encontrar una ruta sintética que logre este objetivo. Esto es bastante complicado, debido a que la glicerina posee tres grupos hidroxilo, prácticamente iguales, por lo que hacer reaccionar únicamente a dos de ellos y no al tercero es un reto sintético interesante.

1. Antecedentes

1.1 Historia de los motores Diesel

En 1895 el Dr. Diesel desarrolló un motor que fue diseñado para operar con combustibles provenientes de aceites vegetales como aceite de manía. Diesel realizó una demostración en una exposición mundial en el año 1900. Luego de la muerte de Diesel (1913) el motor que él inventó fue modificado para operar con Kerosene (derivado del petróleo) el cual era un producto muy accesible por su bajo costo para ese entonces. (34)

La característica principal que define al motor Diesel, es lo que dio lugar a su diseño, ya que se pretendía obtener un rendimiento superior al de un motor de gasolina, para ello se pensó en utilizar una relación volumétrica de compresión muy elevada, que en el motor de gasolina no se puede usar, ya que provocaría un incendio. (36)

Los motores Diesel actuales se emplean relaciones de compresión comprendidas entre 14:1 y 23:1. Mientras que el motor gasolina emplea entre 8:1 y 10:1. En el motor Diesel se pueden conseguir alcanzar estos altos grados de compresión debido a que en el cilindro se aspira y se comprime sólo aire, en lugar de mezcla de combustible y aire que se encendería y la explosión sería antes del final de la compresión. El combustible se introduce separadamente en el cilindro, poco antes del final de la carrera de compresión, y se mezcla con el aire comprimido en el interior del cilindro. (36)

1.2 Biodiesel

El Biodiesel es un combustible elaborado a partir de aceites vegetales como maíz, algodón, soya, girasol entre otros; también se puede producir a partir de grasas animales como sebo y tocino. Dicho combustible es apto para sustituir parcial o totalmente al diesel y no requiere ninguna modificación en los motores. (34)

Químicamente el Biodiesel es una serie de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos naturales. El Biodiesel es 100% biodegradable, su toxicidad es inferior a la de la sal de mesa[1] y su combustión, dependiendo del aceite que se use, produce un olor similar a fritura de papas o galletas dulces. (34)

---

[1] Puede causar vómitos por ingesta de cantidades muy grandes, irrita la piel si se expone a cantidades muy grandes, por exposición crónica no hay datos de toxicidad. (39)

La producción de Biodiesel no se ha centrado en un solo país o un solo continente, en todos los continentes ya se está produciendo Biodiesel con el fin de tener una alternativa ante las crisis que se han tenido y que actualmente se están viviendo.

A continuación se mencionan algunos países que han sobresalido por la investigación realizada en la producción de Biodiesel:

Sudáfrica, inició sus experimentos antes de la Segunda Guerra Mundial, dichos experimentos fueron abandonados para dedicarse a la producción de combustibles derivados de petróleo. En 1980, durante el Congreso de Investigación Científica e Industrial (CSIR[2]) se consideró la idea de producir combustible a partir de aceites vegetales. El proyecto de investigación del CSIR comenzó con la utilización de aceite de girasol, sin embargo, se tuvo inconvenientes porque el combustible presentó vaporización inapropiada y además éste escurrió y se mezcló con el aceite lubricante dentro del motor. La disolución a los problemas fue producir ésteres de etilo, o sea, hacer una transesterificación. (34)

Los resultados de las pruebas iniciales fueron positivos y produjeron aproximadamente 500 litros de ésteres de etilo (Biodiesel), hicieron pruebas en motores de tractores que operaban con diesel, presentándose problemas mínimos, también hicieron otro tipo de pruebas para evaluar la estabilidad del producto y los resultados fueron publicados en varias revistas científicas. Para 1984, el Departamento de Agricultura de Sudáfrica, dio por cancelado el proyecto justificando que no era rentable. (34)

En Europa, el líder es ***Alemania*** en cuanto a la producción de Biodiesel se refiere, ya que producen anualmente 650,000 toneladas métricas (185 millones de galones). En principio el Biodiesel alemán tuvo usos únicamente en la maquinaria para la agricultura; en la actualidad el Biodiesel en Alemania es utilizado en automóviles, maquinaria forestal, diversos tipos de botes y otros tipos de equipos. (34,21)

El segundo país europeo en producción de Biodiesel es ***Francia***, con una producción de 360,000 toneladas métricas (104 millones de galones). Entre los años 1993 a 1999, Francia tuvo el liderato en producción, sin embargo, Alemania tomo ese lugar desde el año 2000. En Francia se han promovido dos tipos de combustibles renovables, etanol y Biodiesel. Tomando estos dos, representan un 1 % del consumo de combustible en Francia. (34)

---

[2] CSIR: Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, Sudáfrica.

Francia produce ligeramente tres veces más Biodiesel que etanol y esa es la razón por la cual se está fabricando cerca del 70 % vehículos que operan con diesel. (34)

Otros países que están produciendo Biodiesel pero en cantidades mucho menores son:
Italia (60 millones de galones al año)
Austria (7 millones de galones al año)
República Checa (50,000 toneladas al año)
El resto de países aún están en investigaciones para posteriormente producir Biodiesel. (34)

Otros países que no pertenecen al continente Europeo como ***Tailandia***, tiene un programa activo de Biodiesel desde el año 2001. ***China***, tiene registros de pruebas realizadas con aceite vegetal y aceites transesterificados entre los años 1991 y 1994. ***Filipinas***, utilizó aceite de coco durante la Segunda Guerra Mundial, han hecho investigación con combustibles renovables desde la década de 1970.
En ***Indonesia***, para contrarrestar la contaminación del aire se anunció en Enero de 2004 un plan para desarrollar el Biodiesel como una alternativa al petrodiesel[3]. (34)

Brasil, es el pionero en promover el uso del Biodiesel en Sur América. En ***Paraguay***, se importan todos los combustibles derivados del petróleo, sin embargo, en Octubre del año 2000, el Viceministro de Energía y Minas anunció una iniciativa con el Biodiesel. ***Colombia*** tiene planeado construir una planta de Biodiesel con una capacidad de producción de 60,000 galones para Bogotá. (34, 35)

En Centroamérica, ***Nicaragua*** ha hecho estudios con resultados satisfactorios utilizando aceite de jatropa, dichos estudios han sido desarrollados con ayuda del programa Austriaco. (34)

En ***Canadá***, los combustibles alternativos fueron implementados el 1 de Abril de 1997. El propósito principal fue para incrementar el uso de transporte que opera con combustibles alternativos. (34, 47)

En los ***Estados Unidos***, la investigación en el tema de los combustibles renovables se ha desarrollado en varios estados, iniciando en la Universidad de Idaho en 1979, sin embargo los experimentos fueron enfocados principalmente para usar el producto en tractores. En 1989, el Dr. Thomas Reed quien estuvo en La Escuela de Minas de Colorado (Colorado School of

[3] Petrodiesel: diesel obtenido por destilación del petróleo crudo.

Mines), investigó sobre la transesterificación para producir Biodiesel y en su primer experimento consiguió producir un galón de Biodiesel a partir de aceite usado en un restaurante de la cadena McDonald's. Reed continuó con sus experimentos siempre con aceites usados, inclusive produjo Biodiesel a partir de grasa de tocino. A principios de los años 90, en la Universidad de Missouri en Columbia, Leon Schumacher realizó estudios sobre nuevos usos del aceite de frijol de soya, y con financiamiento de la Estación Experimental de Agricultura (Agricultural Experiment Station) inició la producción de Biodiesel. (34,21)

1.3 Usos del Biodiesel

Prácticamente el Biodiesel puede ser utilizado en todos los motores que operan con petrodiesel, tal es el caso de automóviles (sin necesidad de hacer alguna modificación en el motor), sin embargo, el único problema que se ha presentado es que el Biodiesel actúa como un disolvente y ataca a las partes blandas de hule que los motores diesel poseían hasta el año 1994, desde este hasta la fecha los motores diesel están siendo fabricados con el fin de operar con Biodiesel, es decir, han eliminado cualquier pieza que pueda ser atacada por la actividad del Biodiesel; de hecho la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales[4] aprobó en el año 2001 un nuevo estándar para el Biodiesel (ASTM D 6751), el cual cubre al Biodiesel puro que se conoce como B100 y también a la mezcla que comúnmente se hace con petrodiesel conocida como B20, el cual implica que el un galón de B20 debe contener el 20 por ciento en peso de Biodiesel y el resto de petrodiesel. (34, 1)

El Biodiesel puede ser utilizado en trenes, botes (barcos), tractores y maquinaria agrícola, equipo para granjas, equipos para generar energía eléctrica. Se han hecho también experimentos para introducir el Biodiesel en todo lo relacionado con la aviación tanto civil como militar. También se puede emplear en los equipos para calefacción. (34)

1.4 Beneficios de la utilización de Biodiesel

Provee un buen mercado para la producción de aceites vegetales y grasas animales. También disminuye la dependencia de los países de tener que importar derivados del petróleo. Es un combustible renovable que no contribuye al efecto invernadero de todo el globo terrestre, ya que La reducción global de CO_2 es de 16 a 78,4% para B20 y B100 respectivamente. La ventaja medioambiental de tipo global del Biodiesel es el cierre del ciclo de vida del CO_2 (emisión nula), pues las plantas oleaginosas por medio del proceso de fotosíntesis toman este gas y lo transforman en oxígeno. (22) Su combustión presenta una reducción sustancial de emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos sin quemar ni material particulado en el

[4] ASTM: American Society for Testing and Materials.

aire. La combustión del Biodiesel produce emisiones no tóxicas y biodegradables, por ejemplo, se produce dióxido de carbono (CO_2) que es utilizado por las plantas en el proceso de fotosíntesis. Las emisiones de hollín se ven reducidas hasta en un 40% y el dióxido de azufre se reduce en un 100%. (34)

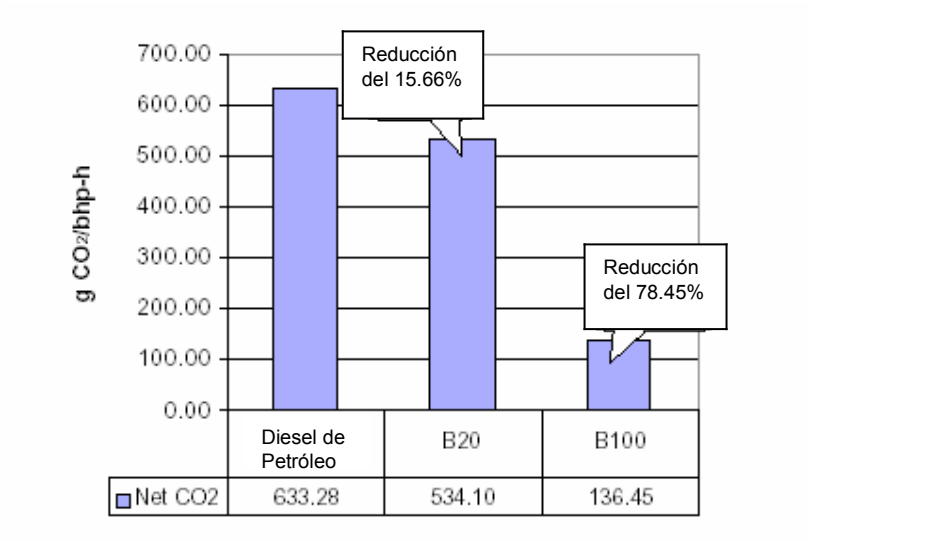


FIGURA NO. 1: COMPARACIÓN DE LA EMISIÓN NETA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA DIESEL DERIVADO DE PETRÓLEO Y MEZCLAS DE BIODIESEL. (29)

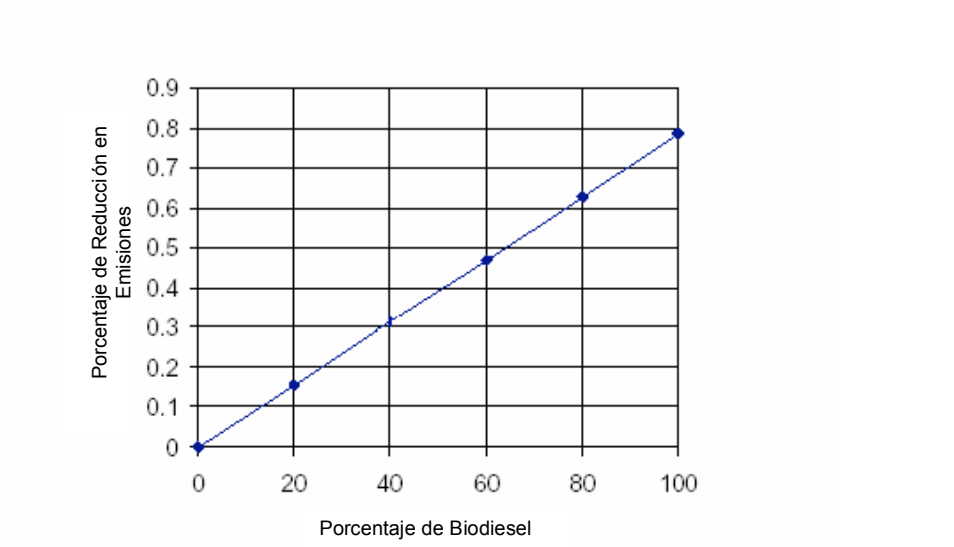


FIGURA NO. 2: EFECTO DEL NIVEL DE MEZCLA DE BIODIESEL EN LA EMISIÓN DE CO_2. (30)

1.5 Química del Biodiesel

La reacción básica en la producción de Biodiesel es una transesterificación, en la cual ocurre una sustitución nucleofílica en el grupo carbonilo del triglicérido (aceite vegetal o grasa animal), dicha sustitución se realiza con un alcohol que generalmente es metanol (algunas veces se usa etanol) y la reacción se lleva a cabo en medio alcalino (como catalítico), se prefiere el uso de hidróxido de potasio (KOH) debido a su alta reactividad. (37)

La reacción general de transesterificación de un triglicérido es la siguiente:

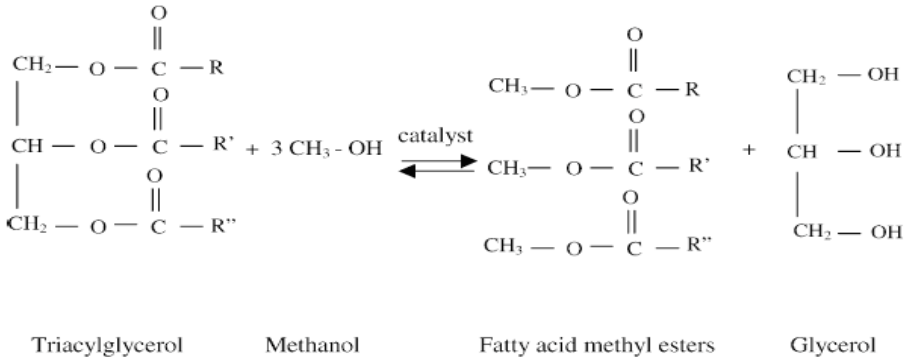


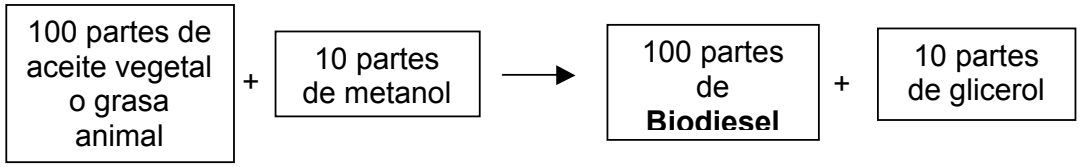
FIGURA NO. 3: REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE UN TRIGLICÉRIDO

La producción de biodiesel por transesterificación ha sido objeto de numerosos estudios. Generalmente la transesterificación puede proceder por catálisis ácida o básica. Sin embargo, en la catálisis homogénea, la catálisis alcalina (hidróxido de sodio o potasio; o el correspondiente alcóxido) es un proceso mucho más rápido que la catálisis ácida (14, 15, 8).

En principio, la transesterificación es una reacción reversible, aunque en la producción de ésteres alquílicos de aceites vegetales, por ejemplo biodiesel, la reacción inversa no ocurre o es principalmente insignificante debido a que el glicerol formado no es miscible con el producto, dando como resultado un sistema de dos fases. Se ha reportado que la transesterificación de aceite de soja con metanol o 1-butanol procede con un una cinética de pseudo primer orden o pseudo segundo orden, dependiendo de las proporciones molares de alcohol y aceite de soja (30:1 pseudo primer orden, 6:1 segundo orden; usando como catalítico NaOBu), mientras que la reacción inversa fue de segundo orden (16)

El proceso de transesterificación debe llevarse a cabo en un recipiente que sea completamente cerrado, esto para evitar pérdidas de alcohol, además se puede efectuar a temperatura ambiente, sin embargo, es preferible hacer la reacción a altas temperaturas para acelerar la producción de Biodiesel. (9)

La estequiometría es la siguiente:



Los litros de Biodiesel que se obtienen por hectárea, dependerán del cultivo que da origen al aceite vegetal:

- Soja (*Glicine max*): 420 litros
- arroz (*Oriza sativa*): 770 litros
- tung (*Aleurites fordii*): 880 litros
- girasol (*Helianthus annuus*): 890 litros
- maní (*Arachis hipogaea*): 990 litros
- colza (*Brassica napus*): 1100 litros
- ricino (*Ricinus communis*): 1320 litros
- jatropa (*Jatropha curcas*): 1590 litros.
- aguacate (*Persea americana*): 2460 litros
- coco (*Cocos nucifera*): 2510 litros
- cocotero (*Acrocomia aculeata*): 4200 litros
- palma (*Elaeis guineensis*): 5550 litros (9)

El glicerol producido en el proceso es menor al 50%. Contiene algo del exceso de metanol y la mayoría de catalítico y jabón. En esta forma, el glicerol tiene poco valor y su eliminación puede ser difícil. El contenido de metanol hace que el glicerol sea tratado como un desecho peligroso. Usualmente el primer paso en la refinación del glicerol es añadir ácido para separar el jabón por la formación de ácidos grasos libres y sales. Los ácidos grasos libres no son solubles en el glicerol y subirán a la parte superior donde pueden ser removidos y reciclados. Las sales permanecen con el glicerol, aunque dependiendo de los productos presentes, algunos pueden precipitar. Una opción frecuentemente utilizada es hidróxido de potasio como catalítico de la

reacción y ácido fosfórico para la neutralización de manera que la sal formada es fosfato de potasio, que se puede utilizar como fertilizante.

Después de la acidulación de los ácidos grasos libres, se remueve el metanol en el glicerol por medio de un proceso de evaporación al vacío u otro tipo de evaporación. A este punto, el glicerol deberá tener una pureza del 85% normalmente se vende a un refinador de glicerol. El proceso de refinamiento de glicerina lleva la pureza hasta entre 99.5-99.7% usando destilación al vacío o por intercambio de iones. (20)

1.6. Glicerol Libre y Glicerol Total

El glicerol es esencialmente insoluble en biodiesel de manera que casi todo el glicerol se remueve fácilmente por decantación o centifugación. El glicerol libre puede permanecer ya sea en la parte inferior de la mezcla o como una pequeña cantidad que se dispersa en el biodiesel. Los alcoholes pueden actuar como cosolventes para incrementar la solubilidad del glicerol en el biodiesel. La mayoría del glicerol debería ser removido del producto biodiesel durante el proceso de lavado con agua. El combustible lavado con agua es generalmente muy bajo en el gricerol libre, especialmente si se usó agua caliente para el lavado. El biodiesel destilado tiende a tener un mayor problema con el glicerol libre debido al acarreo del glicerol libre durante la destilación. El combustible con glicerol libre en exceso usualmente tendrá un problema con la sedimentación de glicerol en los tanques de almacenamiento, creando una mezcla muy viscosa que se puede tapar los filtros de combustible y causar problemas de combustión en el motor. (20)

La porción de glicerol de los acil gliceroles se le llama “glicerol unido”. Cuando el glicerol unido se suma al glicerol libre que queda en el producto se llama glicerol total. Usualmente se incluyen límites para el glicerol unido y el total en los estándares de biodiesel. (20)

El alto costo del biodiesel es el mayor obstáculo para su comercialización. Usualmente, el biodiesel cuesta más de Q. 6.00/l, comparado con Q. 4.80/l para el diesel derivado del petróleo. El alto costo del biodiesel se debe principalmente al costo del aceite virgen. En investigaciones recientes se ha hecho mucho énfasis en la reducción de costos. Una forma de reducir los costos es mediante la obtención de otros productos de valor comercial. La glicerina como subproducto debe ser recuperado pues tiene valor como producto químico industrial. Al contrario de la glicerina proveniente del jabón, la energía necesaria para recuperar la glicerina a partir de biodiesel es baja ya que requiere de menos evaporación. Además, el proceso es más simple ya que hay poca cantidad de jabón que provoque emulsiones difíciles de separar. De

esta forma el costo de obtención de glicerina es menor que para la glicerina del jabón y el costo del biodiesel se puede reducir si la producción de biodiesel se acompaña de la producción de glicerina. Sin embargo, en la actualidad, la industria del biodiesel está provocando una saturación del mercado de glicerina. Para 1995 la capacidad de producción del biodiesel en Europa Occidental excedía 1.1 millones de toneladas al año. Esto agrega más de 80,000 toneladas del subproducto glicerina al año al mercado. Un método de descarte del excedente de glicerina ha sido la incineración. Ésto representa un desperdicio de un producto manufacturado, crea un riesgo ambiental y aumenta los costos de producción. (20, 47)

1.7 Ácido Yodhídrico como Agente Reductor

El ácido yodhídrico es utilizado en la reducción de alcoholes. Estas reducciones son habitualmente realizadas por reflujo del compuesto orgánico con el ácido azeotrópico (57%). Se puede añadir ácido acético para incrementar la miscibilidad del ácido con el compuesto orgánico. Cuando se requieren condiciones más energéticas, el calentamiento debe ser en tubos cerrados. Esta técnica es necesaria cuando se emplea ácido yodhídrico fumante. Las reducciones más suaves se pueden realizar utilizando ácido yodhídrico diluído. La cinética de las reacciones de reducción con éste ácido consideran reacciones de sustitución, eliminación y adición. (4)

1.8. Reacción entre Glicerol y Ácido Yodhídrico Utilizando Ácido Propiónico como Catalítico

El efecto catalítico del ácido propiónico sobre alcoholes se considera como resultado de la esterificación de los grupos hidroxilo, el grupo alcóxido es posteriormente reemplazado por yodo a través de la ruptura de un enlace alquil-oxígeno. (6)

La reacción entre el glicerol y el ácido yodhídrico ha sido estudiada cinéticamente por la determinación de las velocidades de formación de yoduro. Cuando la reacción es catalizada por ácido propiónico, la velocidad de reacción se ve incrementada y se presentan mejores porcentajes de rendimiento para la formación de 2-yodopropano. (6)

En la tabla No. 1 se muestran algunas de las condiciones de reacción que se han utilizado para la reacción del glicerol con ácido yodhídrico.

TABLA NO. 1: REACCIÓN ENTRE GLICEROL Y ÁCIDO YODHÍDRICO

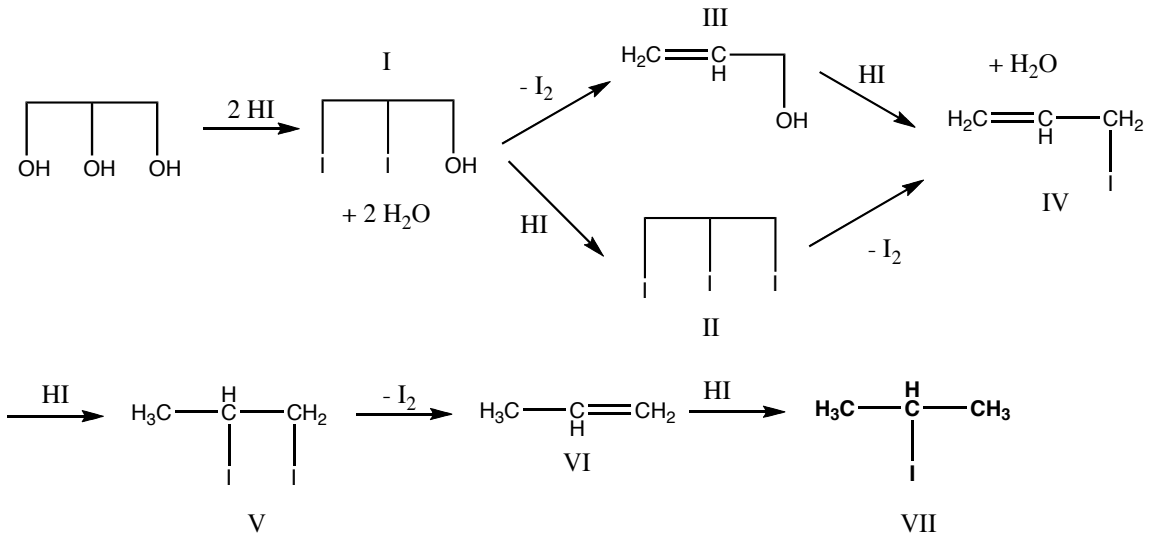
Experimento	*Gramos de Glicerol*	*Gramos de Ácido Yodhídrico*	*Gramos de Ácido Propiónico*	*Temperatura (ºC)*	*Tiempo de reacción (horas)*	*Equivalentes de yodo liberado por mol de reactivo*
1	0.325	6.67	1.08	60	0.25	1.44
2	0.325	6.67	1.08	60	0.58	2.17
3	0.325	6.67	1.08	70	0.25	2.18
4	0.325	6.67	1.08	70	0.50	2.85
5	0.279	7.22	0	100	4	2.18
6	0.279	7.22	0	100	2	1.44
7	0.444	7.61	0	100	4.18	3.01
8	0.195	7.32	0	120	2	3.68

La reacción general entre glicerol y ácido yodhídrico para dar 2-yodopropano es la siguiente:

$$C_3H_8O_3 + 5HI \longrightarrow C_3H_7I + 3H_2O + 2I_2$$

El mecanismo propuesto para la síntesis implica tres reacciones orgánicas muy simples: la reacción de sustitución nucleofílica de los grupos hidroxilo y posteriormente reacciones de eliminación y adición, dando como producto final el 2-yodopropano. (6)

El mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del 2-yodopropano es el siguiente:



Cuando el ácido yodhídrico es utilizado en exceso el producto mayoritario es el 2-yodopropano (VII), cuando el glicerol está en exceso los productos mayoritarios son el yoduro de alilo (IV) y el

propileno (VI). El alcohol alílico (III) se ha aislado pero no el triyodopropano (II) ni el 1,2-diyodopropano. (6)

1.9. Propiedades del Ácido Propiónico y el Ácido Acético

TABLA NO. 2: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO Y EL ÁCIDO PROPIÓNICO

	Ácido Acético	***Ácido Propiónico***
Fórmula Molecular	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$
Peso Molecular	60.05 g/mol	74.08 g/mol
Estado	Líquido	Líquido
Densidad	1.053 g/ml	0.991 g/ml
Punto de ebullición	118ºC	141.1 ºC
Solubilidad	Agua, alcohol, glicerol, éter, tetracloruro de carbono.	Alcohol, éter, cloroformo.
pH	2.5	2.5
Usos	Solvente, manufactura de acetatos, plásticos y como preservante.	Producción de propionatos y como preservante.

2. Justificación

La agricultura es el soporte económico de Guatemala y por este motivo es de sumo interés obtener productos con valor agregado a partir de materias primas agrícolas. Partiendo de plantas oleaginosas de cultivo fácil aún en tierras pobres, se puede obtener combustible y con este trabajo se pretende buscar otros usos de esta materia prima. Esto permitirá que pequeños agricultores tengan una fuente de ingreso asegurada, al ser la industria del biodiesel un comprador seguro de semillas oleaginosas.

Al mismo tiempo, con este proyecto se pretende iniciar una línea de investigación dentro de la Universidad de San Carlos de Guatemala que estudie fuentes de energía alternativas y renovables. El propósito de estos estudios es generar conocimiento científico para el desarrollo económico del país y fomentar la independencia energética al permitir reducir las importaciones petroleras. Con el conocimiento generado se permitirá lograr una optimización de recursos que serán de utilidad para la industria guatemalteca que tenga interés en producción de combustibles alternativos.

Una misión muy importante de este proyecto es tener una función de divulgación de las propiedades y usos del biodiesel. Al mismo tiempo, la Universidad de San Carlos dentro de su función social pretende llevar este conocimiento a las comunidades rurales para que puedan satisfacer de mejor forma sus necesidades energéticas.

También es primordial contribuir a un problema que aqueja a la industria del biodiesel, como lo es el uso y aplicación de la glicerina subproducto del proceso, que es una forma de reducir costos. El subproducto glicerina debe ser recuperado pues tiene valor como producto químico industrial. Este se puede separar por sedimentación gravitacional o centrifugación. Al contrario del caso de la glicerina proveniente del jabón, la energía necesaria para recuperar la glicerina a partir de biodiesel es baja ya que se requiere de menos evaporación. Además, el proceso es más simple ya que hay poca cantidad de jabón que provoca emulsiones difíciles de separar. De esta forma, el costo de obtención de glicerina es menor que para la glicerina del jabón y el costo del biodiesel se puede reducir si la producción de biodiesel se acompaña de la producción de glicerina.

Sin embargo, en la actualidad la industria del biodiesel está provocando una saturación del mercado de glicerina. Para 1995 la capacidad de producción de biodiesel en Europa Occidental excedía 1.1 millones de toneladas al año. Esto agrega más de 80,000 toneladas del

subproducto glicerina al año al mercado. Un método de descarte del excedente de glicerina ha sido la incineración, sin embargo esto representa un desperdicio de un producto manufacturado, crea un riesgo ambiental y aumenta los costos de producción.

El isopropanol es un alcohol secundario de 3 carbonos manufacturado tradicionalmente a partir de propileno. Tiene una gran variedad de usos en la industria química, tales como: anticongelante, solvente para gomas, lacas, aceites esenciales, extracción de alcaloides, aceites de secado rápido, tinas de secado rápido, desnaturalización de alcohol etílico, en lociones para manos, de afeitar y cosméticos similares. Solvente para resinas, gomas, manufactura de acetona, glicerol, acetato de isopropilo, en medicamentos y como antiséptico. Es un alcohol de gran demanda, por lo que es de interés comercial fabricarlo a partir de fuentes no tradicionales.

Por último, cabe destacar que con el fomento del uso del biodiesel se logra una mejora considerable en la calidad del aire, cosa de suma importancia para la ciudad de Guatemala y el país en general. Además, al encontrarse un uso económicamente interesante para la glicerina, se está evitando que ésta sea descartada y se contribuye así a la conservación del recurso hídrico.

3. Objetivos

5.1 General

- Diseño de un proceso de síntesis para obtención de isopropanol a partir de glicerina proveniente de la reacción de transesterificación.

5.2 Específicos

- Comparar la síntesis de 2-yodopropano a partir de glicerol utilizando ácido propiónico como catalizador con la síntesis de 2-yodopropano utilizando ácido acético como catalizador.
- Evaluación de la manera más eficaz de purificar la glicerina, previo a ser sometida al proceso sintético.
- Caracterizar el producto por medio de sus propiedades físicas: solubilidad, color, olor y prueba para halogenuros.
- Identificar el producto por medio de su espectro infrarrojo y por Cromatografía de Gases.
- Determinación de la viabilidad económica del proceso sintético
- Evaluar la eficiencia de la transesterificación y el rendimiento de biodiesel, glicerina e isopropanol.
- Determinación de la calidad del biodiesel y el alcohol obtenido según las normas ASTM.
- Evaluación de los costos de producción y la rentabilidad del proceso global. 5.1.

4. Hipótesis

Es posible obtener alcohol isopropílico a partir de glicerina mediante procesos de síntesis orgánica.

5. Materiales y Métodos

5.1 Reactivos

Reactivo	***Cantidad***	***Calidad***
Glicerol	100 ml	Para síntesis
Ácido yodhídrico	250 ml	Para síntesis, 57%
Ácido acético	50 ml	Para síntesis
Solución de nitrato de plata 0.1 N	200 ml	Grado reactivo
Agua	5L	Destilada
2-yodopropano	25 ml	Estándar GC
Ácido propiónico	50 ml	Para síntesis
Solución de tiosulfato de sodio 0.01 N	250 ml	Grado reactivo
Fósforo amorfo	500 g	Grado reactivo
Solución de almidón al 1%	25 ml	Grado reactivo
Nitrógeno	Gaseoso	99.6 %

7.2. Equipo

Equipo	***Descripción***
Balanza	Analítica
Estufa	Con agitación magnética
Camisa	Para balón de fondo redondo
Equipo de destilación	Corning, para síntesis orgánica 19/22
Baño María	Con termostato
Análisis por Cromatografía de Gases	
Análisis por Infrarrojo	

7.3. Instrumentos

Instrumento	***Descripción***
Termómetro	De 0 ºC a 400 ºC
Pinzas	
Mangueras	De hule. Para refrigerante
Espátula	De acero inoxidable
Agitador magnético	
Papel filtro	En ruedas, de poro pequeño
Piseta	
Soporte	Universal
Núcleos de ebullición	

7.4. Cristalería

Cristalería	***Cantidad***	***Descripción***
Vaso de precipitados	5	
Varilla de agitación	2	De 30 cm de longitud
Probeta	3	De 5 ml, 10 ml y 50 ml
Pipeta	3	De 1 ml, 5 ml y 10 ml
Embudo	1	De vidrio, de vástago largo
Viales	12	Color ámbar, de 20 ml
Erlenmeyer	10	250 ml le capacidad

7.5. Recursos Económicos e Institucionales

Para el desarrollo de la investigación se cuenta con el apoyo económico de Guatebiodiesel. Además se cuenta con las instalaciones y el equipo del laboratorio INLASA y las instalaciones, el equipo y reactivos de la escuela de química de la facultad de ciencias químicas y farmacia de la USAC.

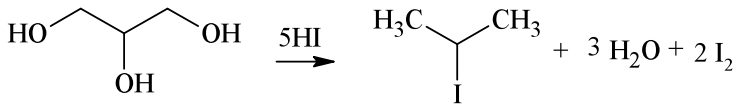
7.6. Métodos

7.6.1. Diseño de Investigación

Se propone un diseño de investigación en donde se llevará a cabo la reacción de glicerol, ácido yodhídrico y ácido acético de acuerdo a la síntesis planteada. Debido al costo de los materiales y los reactivos, la reacción se realizará dos veces por triplicado y la destilación por duplicado. Por esta razón, no se aplican análisis estadísticos más que la media aritmética en las dos reacciones. También se determinará el porcentaje de rendimiento para la reacción y una comparación entre costos y resultados de ambos catalíticos.

Para la caracterización del producto se realizará un análisis de las propiedades físicas del producto: solubilidad, color, olor. También se realizará la prueba de halogenuros.

Reacción



7.6.2. Procedimiento

7.6.2.1 Purificación del Ácido Yodhídrico

- Por cada 40 ml de ácido yodhídrico tomar con 12.5 g de fósforo amorfo y reflujar por media hora.
- Destilar con atmósfera de nitrógeno a 127 ºC.
- Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar.
- Utilizar el ácido inmediatamente después de destilarlo.

7.6.2.2 Procedimiento de síntesis

El procedimiento a utilizar para realizar la síntesis de 2-yodopropano será el propuesto por Bradbury en el artículo titulado El Mecanismo de Reacción entre el glicerol y el ácido yodhídrico (8), modificando únicamente el catalizador.

Para la separación del 2-yodopropano de la mezcla de reacción se realizará una destilación fraccionada. Para la identificación del compuesto sintetizado se realizará una titulación del yodo obtenido como subproducto de reacción, se obtendrán los espectros de infrarrojo y por cromatografía de gases, así como se determinaran algunas de sus propiedades, tales como estado, color, olor y solubilidad.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la reacción, el porcentaje de rendimiento y las características de cada uno de los catalíticos se hará una comparación entre ácido acético y ácido propiónico en la síntesis de 2-yodopropano.

2.2.1 Síntesis de 2-yodopropano

- Pesar en un tubo pirex 0.325 g de glicerol, 6.67 g de ácido yodhídrico y 1.08 g de ácido acético.
- Llevar un blanco sin glicerol.

- Desplazar el aire por nitrógeno y cerrar los tubos.
- Calentar el tubo y su blanco a 70 ºC por 60 minutos en un baño María con control de temperatura.
- Al terminar la reacción llevar inmediatamente los tubos a una temperatura de 0 ºC.

2.2.2 Titulación de Yodo

- Enrasar una bureta con solución de tiosulfato de sodio 0.01 N.
- Trasvasar cada solución de reacción a un erlenmeyer de 100 ml realizando lavados a los tubos pirex.
- Llevar a un volumen de 30 ml con agua destilada.
- Agregar indicador de almidón.
- Titular con la solución de tiosulfato de sodio 0.01 N hasta ver el viraje de marrón a incoloro.
- Calcular los equivalentes de yodo formados en la reacción.
- Calcular los equivalentes de yoduro de isopropilo a partir de los equivalentes de yodo cuantificados.

2.2.3 Destilación

- Armar un equipo para destilación fraccionada.
- Tomar en un balón de destilación 2.5 gramos de glicerol, 50 ml de ácido yodhídrico y 8 ml de ácido acético.
- Calentar a una temperatura de 70 ºC por media hora.
- Destilar a una temperatura de 90 ºC.
- Identificar el producto por prueba para halogenuros, cromatografía de gases y espectro infrarrojo.

2.3.4 Prueba de Halogenuros

- Tomar una alícuota del producto obtenido.
- Agregar 3 gotas de Nitrato de Plata 0.1 N.
- La formación de un precipitado indica prueba positiva para yoduro.

2.3.5 Análisis por Cromatografía de Gases

- Disolver la muestra y el estándar de 2-yodopropano en cloroformo.
- Inyectar 1 µl de cada disolución en un cromatografo de gases con detector FID.

2.3.6 Análisis por Infrarrojo

- Realizar la lectura directamente sobre la muestra.

6. Resultados

TABLA NO. 3: PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MUESTRA DE GLICERINA PRODUCTO DE SÍNTESIS DE BIODIESEL

Color	Café oscura
Olor	Picante
Apariencia	Líquido viscoso
Fluidez	Líquido viscoso

TABLA NO. 4: DETERMINACIÓN DE pH DE LA GLICERINA CRUDA

	1era muestra	**2da muestra**	**3era muestra**	$\bar{x}$	σ
Papel tornasol	11	12	10	11	1
Potenciómetro	9.4	10	9	9.5	0.5

TABLA NO. 5: NEUTRALIZACIÓN

Glicerina cruda (mL)	**mL de HCl añadidos**	**mL de glicerina neutralizados**
500ml	68mL HCl	350mL

TABLA NO. 6: VOLÚMENES OBTENIDOS EN EL PROCESO DE DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA EN LOS TRES ANÁLISIS REALIZADOS

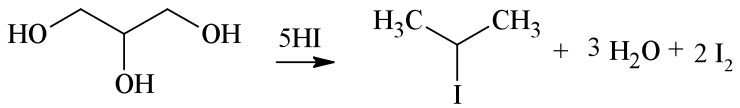
	Muestra 1	**Muestra 2**	**Muestra 3**
Volumen inicial de muestra	150mL	150mL	150mL
Volumen de cabeza (T° y P) apariencia	Volumen: 15mL T°: 15 °C P: 350 mmHg	Volumen: 20mL T°: 15 °C P: 350 mmHg	Volumen: 19mL T°: 15 °C P: 350 mmHg
Volumen de cuerpo(T° y P) apariencia	No se obtuvo volumen	Volumen: 20mL T°: 120 °C P: 0 mmHg	Volumen: 25mL T°: 40 °C P: 350 mmHg
Volumen de cola (T° y P) apariencia	No se obtuvo volumen	No se obtuvo volumen	Volumen: 20mL T°: 75 °C P: 350 mmHg

TABLA NO. 7: COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES OBTENIDOS DE LA PURIFICACIÓN Y LOS VALORES DE REFERENCIA DE LA USP XXVII

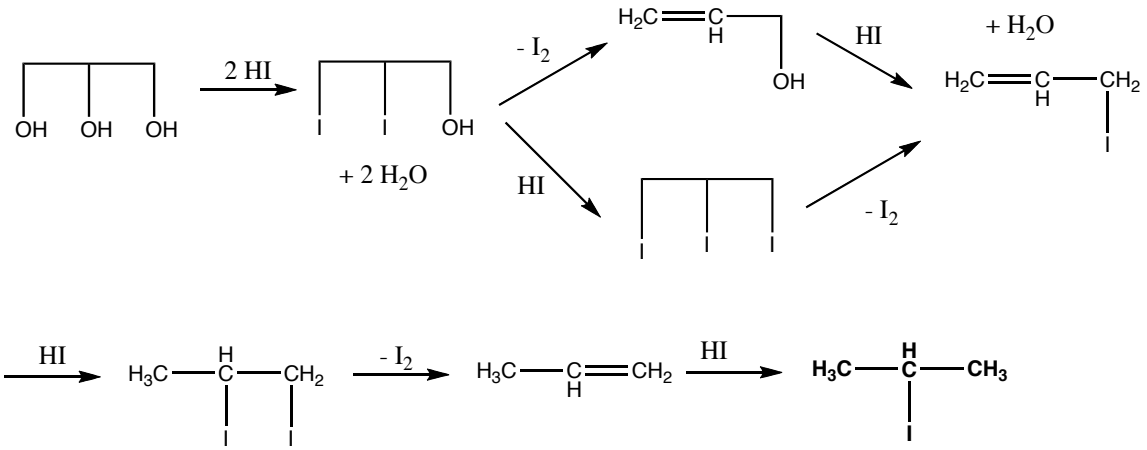
Especificación	Valor Teórico (USPXXVII)	Muestra	Criterio
Color	Incoloro	Café claro	No cumple
Identificación: 1.Absorción Infrarrojo		Identificación positiva, coincidencia de picos de absorción	Si cumple
Gravedad Específica	No debe ser menor de 1.249 g/ml	1.2182 g/ml	No cumple
Residuos por ignición	No debe exceder de 5mg (0.01%)	7.95 %	No cumple
Agua: Método I	No debe obtenerse más del 5.0%	17.75 % de humedad	No cumple
Cloruros	No debe ser mayor a 0.001%	4.05%	No cumple
Sulfatos	No debe ser mayor 0.002%	0.00%	Si cumple
Metales Pesados	El límite es 5ppm	Menos 1ppm	Si cumple
Compuestos Clorinados	No debe contener más de 0.003% de Cl	2%	No cumple
Impurezas orgánicas volátiles	No debe contenerlas	No detectadas	No cumple
Ácidos grasos y ésteres	No deben consumirse mas de 1ml de NaOH 0.5 N	0.4ml de NaOH consumidos	Si cumple
Pureza Cromatográfica	No debe ser mayor a 1.0 %	Menor de 1%	Si cumple
Ensayo	1ml de NaOH 0.1 N equivale a 9.210g de glicerina	0.2ml de NaOH	Si cumple

La reacción entre el glicerol y el ácido yodhídrico se realizó utilizando ácido acético como catalizador. Se partió de glicerol como sustrato en la reacción y se hizo reaccionar con ácido acético en un medio acuoso. Los mecanismos propuestos para la reacción son los siguientes:

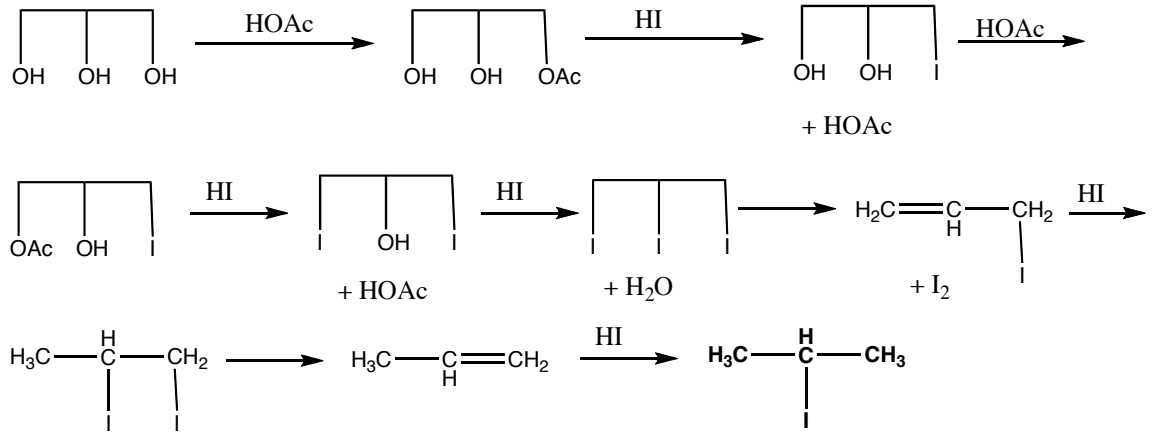
Ecuación General:



ESQUEMA NO. 1: MECANISMO PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DE 2-YODOPROPANO SIN CATALÍTICO



ESQUEMA NO. 2: MECANISMO PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DE 2-YODOPROPANO EN PRESENCIA DE ÁCIDO ACÉTICO COMO CATALÍTICO



Para poder realizar la síntesis fue necesario purificar el ácido yodhídrico a utilizar por medio de una destilación con fósforo amorfo. La tabla No 8 muestra las características del ácido yodhídrico antes y después de la purificación.

TABLA NO. 8: CARACTERÍSTICAS DEL ÁCIDO YODHÍDRICO ANTES Y DESPUÉS DE SU PURIFICACIÓN

Características	***Antes de la destilación***	***Después de la destilación***
Color	Café rojizo	Incoloro, transparente
Olor	Característico	Característico
Porcentaje de rendimiento	93.2 %	

El 2-yodopropano obtenido es un líquido con densidad mayor a 1.00 g/ml, transparente, incoloro, de olor característico, insoluble en agua, soluble en cloroformo, alcohol, benceno y éter (Ver foto No. 1 en anexos). La tabla No. 9 muestra las características del producto obtenido.

TABLA NO. 9: CARACTERÍSTICAS DEL 2-YODOPROPANO

Estado	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Característico
Densidad	> 1
Solubilidad	Cloroformo, alcohol, benceno, éter. Insoluble en agua.
pH	5-6

Para la identificación del producto se utilizó cromatografía de gases y espectrometría infrarroja, así como una prueba para halogenuros con nitrato de plata. Las tres pruebas revelaron la formación de 2-yodopropano.

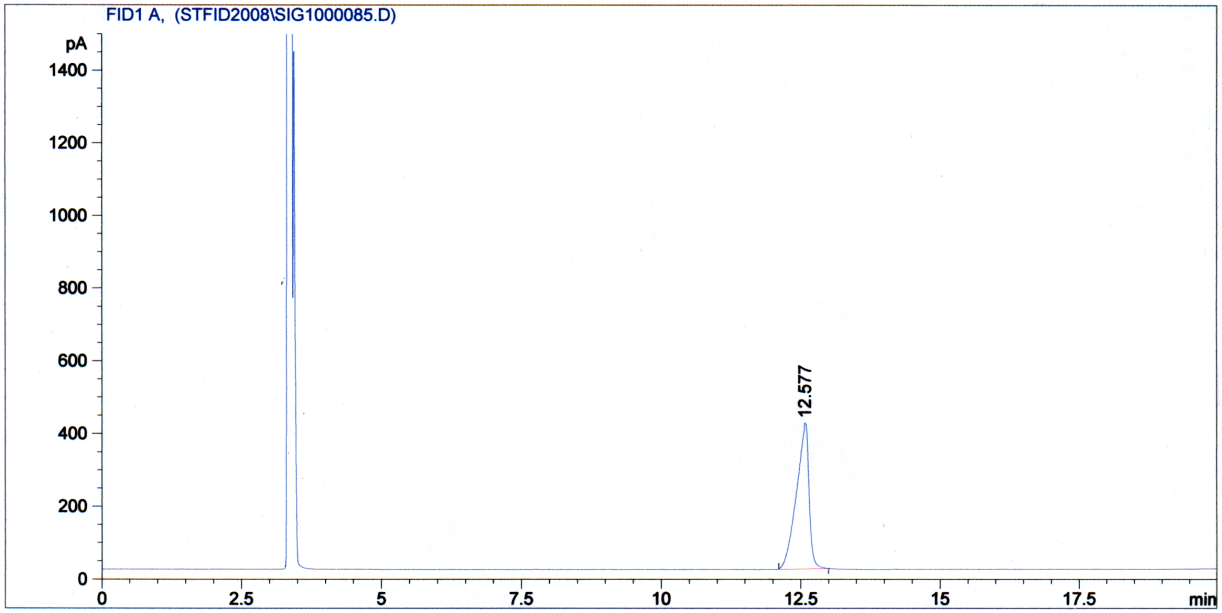
Para su cuantificación se utilizó una titulación de yodo con tiosulfato de sodio y almidón como indicador: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (Ver tabla No. 10).

TABLA NO. 10: MOLES DE YODO LIBERADOS Y MOLES DE 2-YODOPROPANO FORMADOS

Reacción	Moles de 2-yodopropano	Moles de Yodo (I_2)	Porcentaje de rendimiento (%)
1	0.003350	0.006699	94.82
2	0.003342	0.006684	94.60
3	0.003339	0.006677	94.51
Media	0.00343	0.006687	94.64

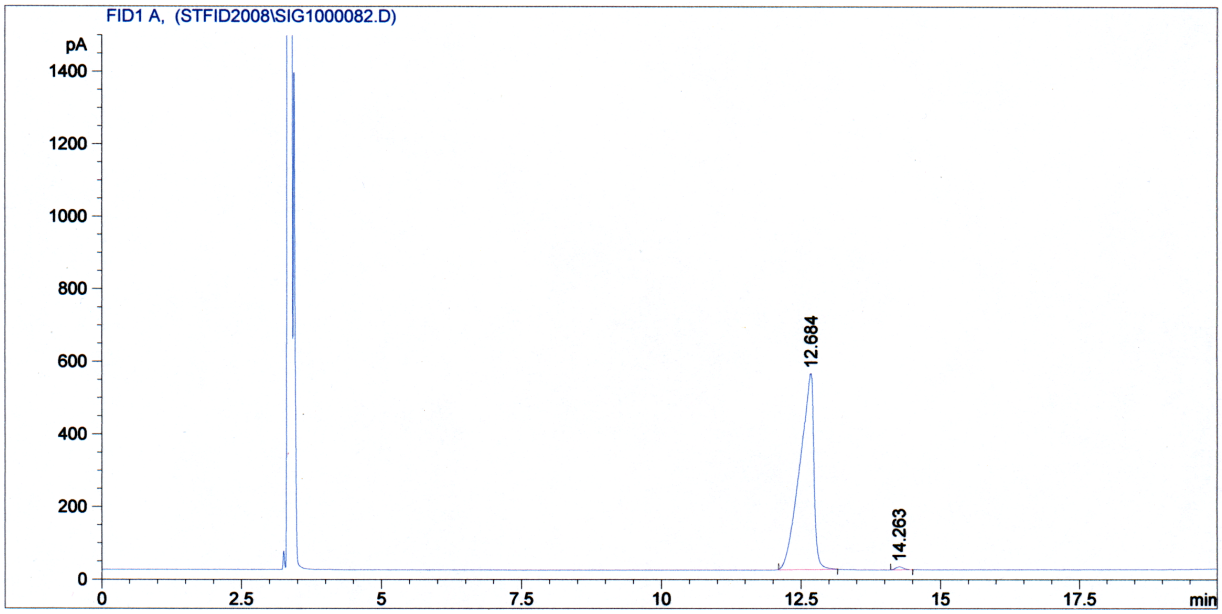
Los cromatogramas obtenidos fueron los siguientes:

CROMATAGRAMA NO. 1: CROMATOGRAMA DE ESTÁNDAR DE 2-YODOPROPANO



En el cromatograma No. 1 se observa un tiempo de retención de 12.577 minutos, el cual corresponde al 2-yodopropano. Como solvente se utilizó cloroformo.

CROMATOGRAMA NO. 2: CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LA SÍNTESIS

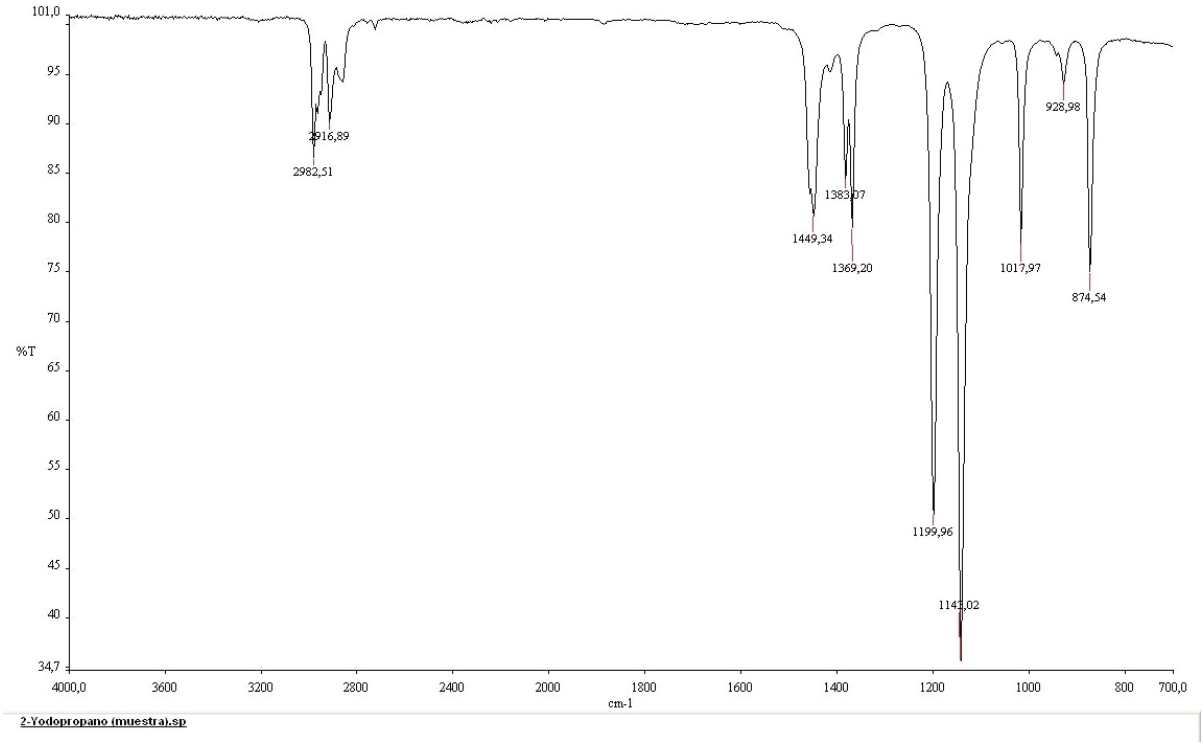


El cromatograma No. 2 nos muestra un tiempo de retención de 12.684, lo que nos indica la presencia de 2-yodopropano. El porcentaje de rendimiento obtenido en esta reacción es del 94.64 % ± 0.2, siendo éste porcentaje igual a 0.946 equivalentes de 2-yodopropano por mol de glicerol, ya que la proporción molar en la reacción es de 1:1.

En la tabla No. 10 se muestran los porcentajes de rendimiento obtenidos en la síntesis.

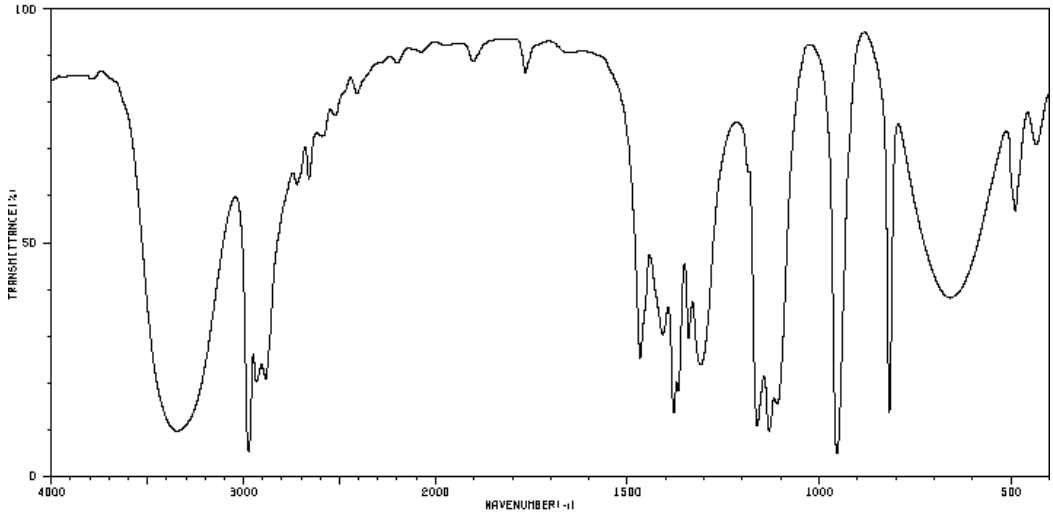
El espectro infrarrojo obtenido se muestra a continuación:

ESPECTRO NO. 1: ESPECTRO DEL PRODUCTO OBTENIDO EN EL PRIMER PASO DE LA SÍNTESIS

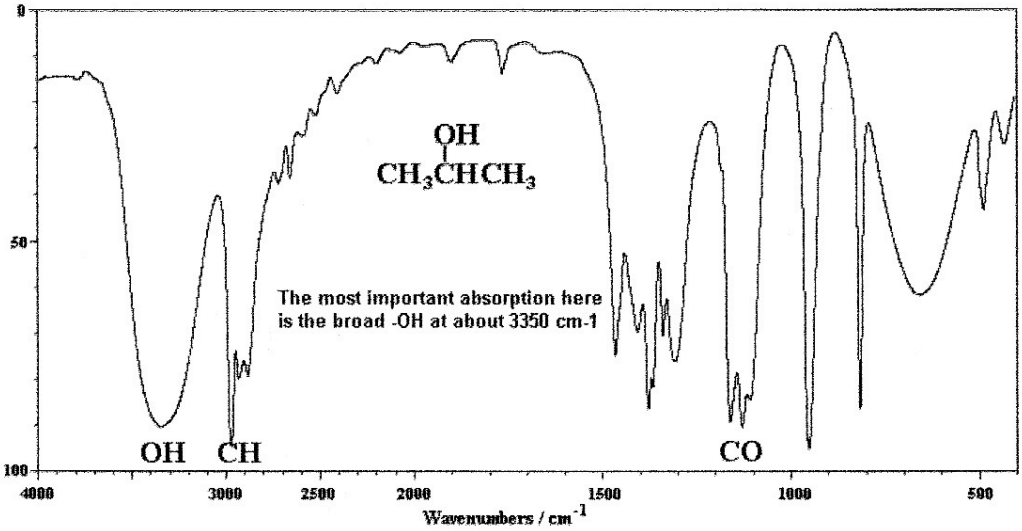


Los picos obtenidos a longitudes de onda de 2982.51, 2916.89, 1449.34, 1383.07 y 1369.20 muestran la presencia de grupos metilo. Los picos obtenidos a longitudes de onda de 1199.96 y 1143.02 muestran la presencia de enlace carbono-yodo.

ESPECTRO NO. 2: ESPECTRO DEL PRODUCTO OBTENIDO EN EL SEGUNDO PASO DE LA SÍNTESIS



ESPECTRO NO. 3: ESPECTRO DEL 2-PROPANOL



- **Pruebas de calidad del biodiesel y el alcohol obtenido**

Contenido de glicerina total

No.	IDENTIFICACIÓN	cantidad de muestra (g)	volumen de tiosulfato (mL)	Contenido de Glicerol Total (%)	
0	**blanco**	**0**	47.15		Promedio: 0.221 Varianza: 0.0001 Desviación estándar: 0.0091 Intervalo de confianza 95%: 0.00026
1	Biodiesel Lote 0245	10.0432	46.10	0.217	
2	Biodiesel Lote 0245	10.0950	46.10	0.215	
3	Biodiesel Lote 0245	10.0612	46.00	0.237	
4	Biodiesel Lote 0245	10.0045	46.10	0.217	
5	Biodiesel Lote 0245	10.0006	46.10	0.218	

Norma ASTM D 6584: 0.240% máximo

Contenido de glicerina libre

No.	IDENTIFICACIÓN	Cantidad de muestra (g)	Volumen de tiosulfato (mL)	Contenido de glicerol libre (%)	
0	**blanco**	**0**	49.00		Promedio: 0.019 Varianza: 0.0003 Desviación estándar: 0.0183 Intervalo de confianza 95%: 0.00052
1	Biodiesel Lote 0245	10.0132	48.90	0.021	
2	Biodiesel Lote 0245	10.0008	49.00	0.000	
3	Biodiesel Lote 0245	10.0032	49.00	0.000	
4	Biodiesel Lote 0245	10.0098	48.80	0.041	
5	Biodiesel Lote 0245	10.0043	49.00	0.000	

Norma ASTM D 6584: 0.020% máximo

Contenido de humedad y sedimentos

No.	Identificación	Volumen de muestra (mL)	% de humedad (V/V)	
1	Biodiesel Lote 0245	100	< 0.005	Promedio: < 0.005 Varianza: 0.0000 Desviación estándar: 0
2	Biodiesel Lote 0245	100	< 0.005	
3	Biodiesel Lote 0245	100	< 0.005	
4	Biodiesel Lote 0245	100	< 0.005	
5	Biodiesel Lote 0245	100	< 0.005	

Norma ASTM D 2709: 0.050% máximo

Contenido de humedad

No.	Identificación	Volumen de muestra (mL)	% de humedad (V/V)	
1	Isopropanol	100	5.11	Promedio: 5.15
2	Isopropanol	100	4.98	
5	Isopropanol	100	5.35	

Norma ISO 12937: 0.050% máximo

- **Costos de producción de biodiesel**

INSUMO	COSTOS UNITARIOS	COSTO de PRODUCCIÓN (Q/gal biodiesel)
Aceite vegetal	**15 Q/gal**	**15 Q/gal biodiesel**
Metanol	**34 Q/gal**	**6.8 Q/gal biodiesel**
Soda cáustica	**14 Q/Kg**	**0.50 Q/gal biodiesel**
Ácido sulfúrico	**2.40 Q/kg**	**0.25 Q/gal biodiesel**
Agua de enfriamiento	**0.72 Q/m^3**	**0.05 Q/gal biodiesel**
Vapor (4 kg/cm^2)	**0.08 Q/kg**	**0.09 Q/gal biodiesel**
Energía eléctrica	**0.32 Q/kWh**	**0.05 Q/gal biodiesel**
Mano de obra		**0.90 Q/gal biodiesel**
Amortización		**0.50 Q/gal biodiesel**
Costo **Precio de Venta**		**24.14 Q/gal** **Q 31.90/gal**

- **Costos de Producción del isopropanol**

INSUMO	COSTOS UNITARIOS	COSTO de PRODUCCIÓN (Q/l isopropanol)
Glicerina	**1 Q/l**	**1.00 Q/l isopropanol**
HI	**0.33 Q/g**	**159 Q/l isopropanol**
Acido acético	**0.02 Q/g**	**1.50 Q/l isopropanol**
HCl	**0.18 Q/mL**	**1.80 Q/l isopropanol**
Agua de enfriamiento	**0.72 Q/m^3**	**1 Q/l isopropanol**
Vapor (4 kg/cm^2)	**0.08 Q/kg**	**1 Q/l isopropanol**
Energía eléctrica	**0.32 Q/kWh**	**5 Q/l isopropanol**
Mano de obra		**2 Q/l isopropanol**
Amortización		**5 Q/l isopropanol**
Costo		**177.30 Q/l isopropanol**

Se intentó reducir el costo del HI mediante su formación a partir de H_2SO_4 y NaI, pero el costo resulta ser el mismo o ligeramente mayor.

- **Análisis de flujo de caja para la producción del isopropanol**

Año	2009	2010	2011	2012	2013	2014
1.- Capital Operativo						
Activos Totales	**Q100,000.00**	**Q100,000.00**	**Q100,000.00**	**Q100,000.00**	**Q100,000.00**	**Q100,000.00**
-Pasivo Oper.	Q30,000.00	Q31,500.00	Q33,075.00	Q34,728.75	Q36,465.19	Q38,288.45
Cap Operativo	**Q70,000.00**	**Q68,500.00**	**Q66,925.00**	**Q65,271.25**	**Q63,534.81**	**Q61,711.55**
Cuentas pendientes						
Cuentas pendientes acrecentadas						
Costos acrecentados						
Pagarés/Deudas de corto plazo						
Arriendos de Capital						
Otras deudas actuales, Total						
Total de deudas acutales						
2.- NOPAT[5]						
Ingresos de operación	**- Q6,629,000.00**	**- Q7,953,550.00**	**- Q9,543,072.50**	**- Q11,450,558.88**	**- Q13,739,598.93**	**- Q16,486,500.58**
Gastos de interes (Ingresos), Operación neta						
Gastos inusuales (Ingreso)						
EBIT[6]						
tax= Impto / Util antes impto						
Ingresos antes de impuestos						
Impuesto s rentas - Total						
Impuestos	**5.00%**	**5.00%**	**5.00%**	**5.00%**	**5.00%**	**5.00%**
NOPAT	**-Q6,297,550.00**	**-Q7,555,872.50**	**-Q9,065,918.88**	**-Q10,878,030.93**	**-Q13,052,618.98**	**-Q15,662,175.56**

[5] NOPAT: Utilidad operativa neta después de impuestos
[6] EBIT: Ganancias antes de intereses financieros e impuestos

3.- ROIC[7]						
ROIC= NOPAT / Cap Oper						
4.- WACC[8]						
4.1 Cap financiero						
Pagarés/Deudas de corto plazo						
Arriendos de Capital						
Deudas de largo plazo						
Deuda financiera						
Deuda financiera (D)						
Interés minoritario (I)						
Equidad Total						
Cap financiero (A)						
WACC = Kd (1-t) (Deuda/Cap fin) + Ki (I/A) + Ke (E/A)						
D + I + E = A						
(D/A) + (I/A) + (E/A) = 1						
4.2 Proporciones						
D / A						
I / A						
E / A						
4.3 Costo de la deuda Kd						
Kd = Interes gasto / Deuda financiera						
Gastos de interés, Suplementario						
Deuda financiera						

[7] ROIC: Rentabilidad sobre el capital invertido
[8] WACC: Costo medio ponderado de capital

Kd						
4.4 Costo de interés minoritario (Ki)						
Ki = Int. Minoritario gto (ER) / Int minoritario pasivo (BG)						
Interés minoritario						
Interés minoritario (BS)						
Ki						
4.5 Costo de Equidad (Ke)						
Ke = rf + (rm - rf) (Beta apalancado)						
rm=						
Beta apalancado						
Ke = rf + (rm - rf) (Beta apalancado)						
Ke = 5.67% + (9.56% -5.67%) (1.46)						
Ke =						
Ke						
4.6 WACC (Costo de capital)						
WACC = Kd (1-t) (D/A) + Ki (I/A) + Ke (E/A)						

- **Análisis de retorno de inversión, tasa interna de retorno (TIR) y Valor Actual Neto (VAN) para la producción del isopropanol**

Período	Flujo de fondos	
0	-Q100.00	
1	-Q6,559,947.88	
2	-Q7,872,263.00	
3	-Q9,445,306.13	
4	-Q11,333,004.88	
5	-Q13,598,286.88	
6	-Q16,316,665.38	
	Retorno de inversión	Nunca
	TIR	No hay retorno
	VAN	-Q 44,961,633.13

7. Discusión de Resultados

7.1 Purificación de glicerina

La glicerina proveniente de la fabricación de biodiesel contiene ácidos grasos libres, alcohol, monoglicéridos e impurezas coloreadas además de la glicerina. Su color es café muy oscuro y su viscosidad es menor que la de la glicerina pura.

El primer paso de esta investigación fue evaluar las condiciones más adecuadas para purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel usando como materia prima aceites usados. Se inició por probar el método de destilación a presión reducida y además se le determinó la calidad a esa glicerina purificada, por medio de las especificaciones de la USP XXX para establecer su grado de pureza.

Inicialmente se determinó el pH a la muestra obtenida, primero con papel tornasol y luego con un potenciómetro, con el fin de determinar si era necesario agregar un agente neutralizante ya fuera ácido o base, ya que la glicerina no podía ser purificada si se encontraba como glicerato, y se estableció que se encontraba básica (pH=9). Los resultados obtenidos mediante el uso de potenciómetro y papel indicador no fueron satisfactorios ya que diferían entre sí en más de una unidad de pH por lo que se procedió a utilizar el método de titulación ya que éste presenta mayor grado de exactitud. En base a cálculos estequiométricos se determinó la cantidad de ácido necesario para neutralizar la muestra de glicerina utilizándose para esto HCl concentrado debido a que se encuentra con mayor disponibilidad, es de bajo costo y se requiere de menor volumen para realizar la neutralización. Para neutralizar 500mL de glicerina se requirieron 68mL de HCl concentrado. A pesar de que se conocía que la adición de este ácido a la muestra de glicerina, iba a aumentar sus niveles de iones cloruro y por tanto afectar en las pruebas analíticas para verificar su pureza, se decidió utilizarla de igual manera ya que era necesario llevar la glicerina a su pH neutro.

Debido a que la muestra inicial presentaba una coloración café, el cual provenía de la naturaleza de las impurezas, se procedió a agregarle carbón activado para mejorar su color y olor, el cual era levemente picante. Gracias a las propiedades que presenta el carbón activado como lo son su porosidad y elevada área superficial, la cual hace que las partículas contaminantes se fijen en su superficie y se adsorban, pero no la glicerina que es un polialcohol que por su estructura química no se fija en su superficie.

Este proceso de blanqueamiento se realizó por triplicado utilizando una proporción de 0.5mg de carbón activado por cada 100mL de glicerina impura hasta lograr aclararla en un 50%.

Ya con la muestra de glicerina con mejor apariencia y con un pH neutro se procedió a purificar la glicerina para separarla del agua, sales e impurezas que pudieron haber quedado remanentes en la misma, por medio del método de destilación a presión reducida. Pero este proceso presentó varios inconvenientes debido principalmente a la poca presión que ejercía la bomba de vacío que se estaba utilizando. En el primer análisis no se logró obtener un destilado de calidad, ya que la muestra tuvo una coloración más oscura y presentaba un olor que sugería la formación de compuestos oxidados, pues la presión de vacío fue insuficiente, por lo que se trató de optimizar el sistema tratando de sellarlo y así evitar fugas, pero la bomba que suministraba presión de vacío presentaba mucho enramado lo que hacía que la misma se fuera perdiendo en el trayecto; por lo que para el segundo análisis se optó por utilizar una bomba de vacío más directa, pero también se obtuvieron resultados negativos ya que no se controló debidamente la temperatura, y ésta aumentó a más de 110° la cual unida al tiempo prolongado de destilación causó que la glicerina comenzara a deshidratarse y formar acroleína.

Se realizó una tercera prueba, en la que se redujo la temperatura de destilación y se logró tener una presión de vapor más constante (110 Pa) con la cual se lograron tres destilados, uno a 15° C, el cual se presume fue metanol, del cual se obtuvieron aproximadamente 10mL, posteriormente se obtuvo un segundo destilado a 40° C que era agua con un volumen de 25mL y un tercer destilado que probablemente se trataba de un azeótropo cuyo punto de ebullición era de 75° C y el cual tuvo un volumen de 20mL, de una muestra original de 150mL. Se presume que eran estos compuestos debido al punto de ebullición que presentaron. En ese momento de la destilación se decidió suspenderla ya que el residuo en el balón que se presumía en ese momento era glicerina se estaba oscureciendo, y se quería evitar su oxidación.

Debido a que en este análisis tampoco se llegó a una presión suficientemente baja y, a que se suspendió la destilación, la glicerina no logró destilar obteniéndose un volumen de 90mL, pero cabe mencionar que se logró separar a la glicerina de dos de sus mayores contaminantes que son el metanol y el agua.

Los contaminantes que no se lograron separar de la glicerina están registrados en los análisis de pureza realizados, siendo en su mayoría iones cloruro que podrían eliminarse mediante la utilización de una resina de intercambio iónico.

Para los análisis de control de calidad se tomaron los parámetros de la USP XXX, entre los cuales se encuentran: color, la identificación por absorción infrarrojo, gravedad específica, residuos por ignición, agua, cloruros, sulfatos, límite de compuestos clorinados, impurezas orgánicas volátiles, ácidos grasos y ésteres, pureza cromatográfica y el ensayo. (Ver Resultados, Tabla No.7)

En base a los análisis realizados y al costo que conllevó su realización, desde el uso de la energía eléctrica, el agua, las horas hombres gastadas y el análisis de la muestra para determinar si era de grado USP, se hizo un análisis de costos que reveló que a pequeña escala el costo de la purificación de un galón de glicerina (costo aproximado Q.1,976.50) resulta más elevado que adquirirlo comercialmente . Sin embargo no se descarta que estos costos puedan reducirse cuando se trabaja a una escala mayor.

Otra técnica de purificación de glicerina ensayada fue mediante un método de reacción con acetona. Este método utiliza como reactivos: acetona, glicerol, ácido p-toluen-sulfónico, éter de petróleo y acetato de sodio anhidro.

El tratamiento previo al glicerol fue calentar el glicerol a 160ºC por aproximadamente tres horas utilizando una trampa de agua.

Seguido a esto se procedió a realizar la reacción. El procedimiento consistió en armar un aparato utilizando un balón de 500 ml de capacidad, un agitador magnético, dos columnas de vigreux y una trampa de agua. Dentro del balón se colocó glicerol deshidratado, acetona, ácido p-toluen-sulfónico y éter de petróleo, los cuales se dejaron reaccionar con reflujo por un período de tiempo de 12 horas. Después de realizada la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se agregó acetato de sodio anhídro con movimiento constante durante 30 minutos y se filtró. El producto obtenido se rotavaporeó para eliminar el éter de petróleo y la acetona, obteniendo un producto incoloro y transparente, listo para una destilación con bomba de vacío.

Se obtuvo un resultado de pureza de la glicerina de 75.39%. Este resultado es algo bajo, sin embargo se debe considerar que el porcentaje de agua fue de 17.75. Si se eliminara el agua en su totalidad se tendría una glicerina al 93% de pureza, un resultado muy satisfactorio. Se debe por lo tanto mejorar la remoción de agua de la glicerina purificada. Además cabe destacar que aún queda un 4% de cloruros en la muestra, lo que también es bastante alto, pero un poco más

problemático de remover. Si se desea eliminar los cloruros y otras sales se puede realizar una cromatografía de intercambio ionico.

La reacción de conversión de glicerina en yoduro de isopropilo no se ve afectada por la humedad ni por la presencia de sales, por lo que se concluye que el único tratamiento previo necesario antes de la reacción es la acidificación (que podría hacerse con HI, pero debido a su alto costo, se hizo con HCl). Luego de esto se procedió a la reacción de reducción con ácido yodhídrico.

7.2 Reaccion para la síntesis del 2-propanol

En la reacción entre el glicerol y el ácido yodhídrico se observaron tres fases principales: la purificación del ácido yodhídrico utilizado, la síntesis de 2-yodopropano y la identificación y cuantificación del 2-yodopropano obtenido.

Para poder realizar la reacción se purificó el ácido yodhídrico oxidado, el cual presentó una coloración marrón por la presencia de yodo molecular. Para poder purificar el ácido yodhídrico se puso a reflujar el ácido yodhídrico con fósforo amorfo y luego se realizó una destilación con un flujo de nitrógeno para que no tuviera contacto con el aire. Se guardó en un recipiente ámbar y se utilizó inmediatamente. Este procedimiento se realizó antes de cada una de las reacciones que se realizaron (Fotos 2, 3 y 4 en anexos).

Antes y después de cada reacción, la mezcla de reacción se mantuvo a O ºC. Se utilizaron tubos de ensayo ámbar, en donde se introdujo el glicerol, ácido yodhídrico en exceso y ácido acético como catalizador. Luego se sustituyó el aire de los tubos de ensayo con nitrógeno gaseoso para evitar la oxidación del ácido yodhídrico a yodo, el cual, es un falso positivo en la formación del 2-yodopropano. Además se puso a reaccionar un blanco bajo las mismas condiciones de reacción que el medio de reacción anterior, con la diferencia de que éste no contuvo glicerol (Foto 5 en anexos). La reacción se hizo en triplicado para poder sacar una media, y poder calcular el porcentaje de rendimiento por medio de los equivalentes de yodo formados en la reacción.

Todo el proceso de reacción fue realizado durante una hora a setenta grados centígrados, de forma continua y sin pausas.

El 2-yodopropano se cuantificó por medio de una titulación del yodo formado como subproducto de reacción, esta titulación se realizó con tiosulfato de sodio y se usó almidón como indicador. Como resultado se obtuvo un 94.64% de rendimiento (Foto 6 en anexos).

Además de la cuantificación del 2-yodopropano se realizó una separación cualitativa del 2-yodopropano por medio de una reacción con reflujo y una destilación con una columna fraccionada con una trampa de agua.

El producto resultante se identificó por medio de su solubilidad, color, olor y prueba para halogenuros con nitrato de plata. Esta prueba dio un precipitado color blanco, indicando una prueba positiva para halógenos. Además se obtuvo su espectro infrarrojo (Espectro No. 1) y una separación por cromatografía de gases (Cromatogramas 1 y 2). El producto obtenido y el estándar de 2-yodopropano se disolvieron en cloroformo y se inyectaron en un cromatografo HP 6890 con detector FID y una columna T5 (El anexo C muestra los cromatogramas sobrepuestos). Para obtener el espectro infrarrojo se tomó la muestra tal como se recibió en la destilación, el espectro obtenido muestra la presencia de 2-yodopropano. El espectro puede compararse con el obtenido de SDBS (Ver espectro en el anexo B).

Los mecanismos propuestos para la reacción (Esquemas 1 y 2) presentan una serie de sustituciones, eliminaciones y adiciones. El ácido yodhídrico debe estar en exceso para que se siga el mecanismo correspondiente. En el esquema No. 1 se muestra una sustitución nucleofílica inicial en el carbono secundario del glicerol (2). La reactividad de los alcoholes frente a ácidos de halógenos como el ácido yodhídrico es de la siguiente manera: alcohol primario < alcohol secundario < alcohol terciario. Al estar en exceso el ácido yodhídrico se favorece la eliminación para formar alcohol alílico (4). Las adiciones que se observan siguen la regla Markovnikov.

En el esquema No. 2 se puede observar una esterificación del glicerol con el ácido acético (2). La reactividad de los grupos funcionales del glicerol frente a ácidos orgánicos es de la siguiente manera: alcohol primario > alcohol secundario > alcohol terciario. La esterificación ocurre en un tiempo menor al de la sustitución del ácido yodhídrico sobre el carbono secundario del glicerol y los ésteres formados son buenos grupos salientes, por lo que son sustituidos en un menor tiempo por grupos yoduro. A partir del paso número 6 del esquema No. 2 y del paso número 5 del esquema No. 1 el comportamiento es el mismo para las dos reacciones.
Está reportado que en la ausencia de un catalizador la reacción puede alcanzar un porcentaje de rendimiento del 93.9% a una temperatura de 120 ºC y un tiempo de reacción mayor a 2 horas, además, el ácido propiónico como catalizador puede llegar a dar un 99.4% de rendimiento a una temperatura de 70 ºC a una temperatura alrededor de 1 hora. El porcentaje de rendimiento utilizando ácido acético como catalítico (94.64 % a 70 ºC por una hora) es

comparable al del ácido propiónico si se logra una optimización de la reacción y si se tomara en cuenta el costo de estos ácidos orgánicos (El costo del ácido propiónico es aproximadamente 5.6 veces el costo del ácido acético).

El producto de la reacción anterior se sometió entonces al segundo paso de reacción que consiste en la sustitución nucleofílica del yodo por un grupo hidroxilo. Esta reacción es poco común en síntesis orgánica, ya que generalmente los haluros de alquilo se sintetizan a partir de alcoholes y no lo contrario. Sin embargo, es una reacción posible y luego de reflejar 10 mL de glicerina en medio básico se obtuvo un producto sin olor a yodo y miscible en agua. Este producto se destiló dos veces y se obtuvo su espectro infrarrojo. Se puede observar que el espectro obtenido y el de referencia para el 2-propanol coinciden perfectamente, por lo que se concluye que se logró obtener el alcohol deseado mediante la ruta sintética propuesta.

7.3 Pruebas de calidad del biodiesel y el alcohol obtenido

Al observar los resultados obtenidos para las pruebas realizadas en el biodiesel se puede concluir que el biodiesel producido fue de alta calidad ya que cumple con los parámetros de glicerina libre y total de la norma ASTM. También el contenido de humedad y sedimentos está en un valor óptimo, por lo que se puede asegurar que este combustible es seguro de usar en motores diesel.

En cuanto a las pruebas que se le realizaron al alcohol obtenido, este tiene un contenido de agua algo elevado (alrededor de 5%). Esto se debe a que este alcohol forma azeótropos con el agua muy difíciles de destilar. Para lograr eliminar ese resto de agua es necesario el uso de un tamiz molecular. No se encontró contenido de acidez ni basicidad ni en biodiesel ni el en el alcohol, lo que indica que los productos obtenidos son de alta calidad.

7.4 Rentabilidad del proceso

Mientras que el proceso si da el producto esperado, los costos de producción son demasiado elevados. Según se observa en las tablas de cálculos de costos, el precio del litro de isopropanol esta en Q 177.30. Este precio no es competitivo para nada, ya que el litro de isopropanol actualmente se cotiza entre Q 40 y Q 50.

El análisis de flujo de caja se hizo con base en ventas de isopropanol de 16 000 litros al mes, lo que equivale a la producción de 80 000 litros de biodiesel almes, que es la cantidad promedio de producción de Guatebiodiesel. Debido a que la inversión necesaria para llevar a cabo el

proceso es muy baja (Q 100,000) no se ha recurrido a préstamos externos. Se estima que esta inversión puede ser realizada a partir de las ventas de biodiesel. Sin embargo, debido al alto costo de producción del alcohol, el análisis de cash flow nunca da un valor positivo. Del mismo modo, no existe TIR ya que nunca se recupera la inversión y por lo mismo el VAN es negativo. Este proceso industrial es ruinoso y no es aplicable económicamente. Se debe hacer notar que el insumo de mayor impacto en el precio de este producto es el ácido yodhídrico. Se intentó obtener este ácido a partir de ácido sulfúrico y yoduro de sodio, pero el costo fue exactamente el mismo.

Se recomienda intentar la reducción y sustitución con otro reactivo, posiblemente HCl. Sin embargo, este objetivo escapa al alcance de este trabajo.

Conclusiones

Se logró purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel a un 75% de pureza, comprobándose esto por medio del método de identificación de absorción infrarrojo.

Se requiere de una combinación de métodos para lograr purificar la glicerina, entre los que se encuentran la destilación a presión reducida y una resina de intercambio iónico, para poder liberar a la glicerina de los iones presentes, por lo que se debe considerar si es rentable o no.

No es rentable purificar glicerina bajo las condiciones de laboratorio citadas anteriormente, debido principalmente a la cantidad de energía utilizada para purificar 1 litro de glicerina. Sin embargo, se demostró que para los fines de esta ruta sintética, la purificación llevada a cabo es suficiente.

No es necesaria una purificación muy exhaustiva de la glicerina procedente del proceso de producción de biodiesel. Lo único que es necesario ajustar es el pH, lo que elimina jabones y desde allí se puede proceder a la reacción de reducción.

Es posible la síntesis de 2-yodopropano a partir del glicerol utilizando ácido acético como catalizador.

Se obtuvo un porcentaje de rendimiento para la reacción del 94.6%.

El producto obtenido se logró identificar por medio de sus propiedades físicas y químicas, su espectro infrarrojo y por cromatografía de gases.

Se ha logrado la síntesis de isopropanol a partir de glicerina.

El biodiesel sintetizado cumple con las normas ASTM D-6751 para contenido de glicerina y humedad y sedimentos.

El alcohol sintetizado cumple con las normas para contenido de acidez y basicidad, pero no cumple en cuanto al contenido de agua.

El proceso propuesto es técnica, ambiental, humana y socialmente factible, sin embargo, no es económicamente rentable.

Recomendaciones

Investigar otros métodos de aprovechamiento de la glicerina obtenida en el proceso de producción de biodiesel.

Se debe probar mediante otras rutas sintéticas mejorar el porcentaje de rendimiento u optimizar el presente mediante un estudio termodinámico.

Si se desea purificar la glicerina hasta grado reactivo es necesario llevar a cabo una cromatografía de ntercambio iónico. Sin embargo, para este proceso, la presencia de sales no afecta.

Para eliminar totalmente el agua del alcohol isopropílico sintetizado es necesario el uso de un tamiz molecular.

Es necesario encontrar reactivos que sustituyan al ácido yodhídrico en este proceso, lo que permitirá hacer de este método de síntesis un procedimiento competitivo.

Bibliografía

1. Agarwal, A.K., Das, L.M., 2001. “Biodiesel development and characte ization for use as a fuel in compression ignition engines”. J. Eng. Gas Turbines Power 123, pp. 440–447.

2. Ali, Y., 1995. “Beef tallow as a biodiesel fuel”. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska-Lincoln.

3. Allen, H.D., Rock, G., Kline, W.A., 1945. “Process for treating fats and fatty oils”. US Patent 2, 383 - 579.

4. American Chemical Society. 1996. Reductions in Organic Chemistry, Hydrogen Iodide. Second ed, Washington DC. p.p. 41.

5. “An overview of Biodiesel and petroleum diesel life cycles”. U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Energy. USA 1998. p.p. 18 – 19.

6. Bradbury R.B. 1952. Mechanism of the Reaction Between Glycerol and Hydriodic Acid. Journal of the American Chemical Society. Vol. 74. 2709-2711.

7. Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., 1944. “Preparation of detergents”. US Patent 2, 360 - 844.

8. Canakci, M., and J. van Grepen, Biodiesel Production via Acid Catalysis, Trans. ASAE 42: 1203-1210 (1999).

9. Carlstein, R. El Biodiesel como disolución bioenergética. ZOE Tecno-Campo (www.zoetecnocampo.com). Argentina 2004. pp. 1 – 3.

10. Demirbas, A. “Progress and recent trends in biofuels”, Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 1–18

11. Edem, D.O. 2002 “Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological a6spects: A review” Plant Foods for Human Nutrition 57: 319–341

12. Fangrui Ma, Milford A. Hanna, 1999 “Biodiesel production: a review“ Bioresource Technology 70, 1 – 15

13. Ford, G.H., Vegetable Oils as Enine Fuel, Cotton Oil Press 5:38 (1921).

14. Freedman, B., E.H. Pryde, Fatty Esters from Vegetable Oils for Use as Diesel Fuel, in Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils ans Fuels, Fargo, ND, 1982, ASAE Publication 4-82, pp. 117-122.

15. Freedman, B., E.H. Pryde, and T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 61: 1638-1643 (1984).

16. Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 1375-1380 (1986).

17. Gonzaga, L., The Role of Combined Oxigen in the Efficiency of Vegetable Oils as Motor Fuel, Univ. Philipp. Nat. Appl. Sci. Bull. 2: 119-124 (1932).

18. Hamabe, G., and H. Nagao. Performance of Diesel Engines Using Soybean Oil as Fuel, Trans. Soc. Mech. Eng. (Japan) 5: 5-9 (1939).

19. Keim, G.I., 1945. “Process for treatment of fatty glycerides”. US Patent 2, 383 - 601.

20. Knothe, G. Van Gerpen, J. Krahl J. “The Biodiesel Handbook”, AOCS Press, EEUU, (2005).

21. Körbitz, W., 1999. “Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect.” Renew. Energy 16, pp. 1078 – 1083.

22. Lugaro, M.E., and F. de Medina, The Possibility of the Use of Animal Oils and Greases in Diesel Motors, Inst. Sudamericano de Petróleo, Sección Uruguaya, Mem. Primera Conf. Nacl. Aprovisionamiento y Empleo Combustibles 2: 159-175 (1944).

23. Lumet, G., and H. Marcelet, Utilization of Marine Animal and Fish Oils (As Fuels) in Motors, Compt. Rend. 185: 418-420 (1927).

24. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1998. “The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow”. Trans. ASAE 41, 1261 - 1264.

25. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1998. “Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow”. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3768 - 3771.

26. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1999. “The effect of mixing on transesterification of beef tallow”. Bioresource Technology 69, 289 - 293.

27. Manzella, A., L'Olio di Vinaccioli quale Combustible Succedaneo della NAFTA, Energia Termical 4:92-94 (1936).

28. March J., Smith M. 2001. March's Advanced Organic Chemistry, Hydrolysis of Alkyl Halides. Fifth ed, Wiley Inter-Science. United States of America. p.p. 463.

29. Mathot, R. E., Vegetable Oils for Internal Combustion Engines, Engineer 132: 138-139 (1921)

30. McMurry, John. Química Orgánica. Thomson editores. 5ta. ed. p.p. 152. (2000)

31. Nagel, N., Lemke, P., 1990. “Production of methyl fuel from microalgae”. Appl. Biochem. Biotechnol. 24, 355 - 361.

32. Nelson, L.A., Foglia, T.A., Marmer, W.N., 1996. “Lipase-catalyzed production of biodiesel.” J. Am. Oil Soc. Chem. 73 (8), 1191– 1195.

33. Pacheco Borges, G., Use of Brazilian Vegetable Oils as Fuel, Anais Assoc. Quím. Brasil 3:206-209 (1944).le Oils, Fuel 66: 212-214 (1933).

34. Pahl, Greg. 2005 “Biodiesel, Growing a New Energy Economy” 1a. Edición. Chelsea Green Publishing Company. Canada

35. Pereira R., L., Wilhelm, H.M. 2005. “Current Status of Biodiesel Development in Brazil”. Humana Press Inc. pp. 808 – 818.

36. Pla, J. M. “Inyección Diesel para camiones y automóviles”. 1989. Ediciones CEAC, S.A. Barcelona, España. pp. 5 – 8.

37. Pine, S., Hendrickson, J. Química Orgánica. 4ta. Edición. McGraw-Hill. España 1982. pp. 335 – 338.

38. Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B., 1987. “Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils”. Fuel 66, 1372 - 1378.

39. Schwab, A.W., M. O. Bagby, and B. Freedman, Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetab Technology, 89 (2003) p.p. 1-16.

40. Sprules, F.J., Price, D., 1950. “Production of fatty esters”. US Patent 2, 366 - 494.

41. Tanaka, Y., Okabe, A., Ando, S., 1981. “Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids”. US Patent 4, 303 - 590.

42. Trent, W.R., 1945. “Process of treating fatty glycerides”. US Patent 2, 383 - 632.

43. Van Gerpen, J.H., E.G. Hammond, L. Yu, and A. Monyem, Determining the Influence of Contaminantson Biodiesel Properties, Society of Automotive Engeneers Technical Paper Series No. 971685, Warrendale, PA, 1997.

44. Walton, J., The Fuel Possibilities of Vegetable Oils, Gas Oils Power 33:167-168 (1938).

45. Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., 2001. “Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixedbed bioreactor.” J. Am. Oil Soc. Chem. 78 (2), 703–707.

46. Wimmer, T., 1992. “Preparation of esters of fatty acids with short chain alcohols”. Austrian AT 349 – 571

47. Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N., 1944. “A report on ester interchange”. Oil and Soap 21, 145 - 148.

48. Zhang, Y. Dubé, M.A. McLean D.D. Kates, M. 2003 “Biodiesel production form waste vegetable oil: 1. Process design and technological assessment”, Bioresource Technology, 89 (2003) pp. 1 – 16.

49. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M., 2003 “Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.” Bioresour. Technol. 90 pp. 229 – 240

Anexos

A. Fotos

Fig. 1 Neutralización de glicerina

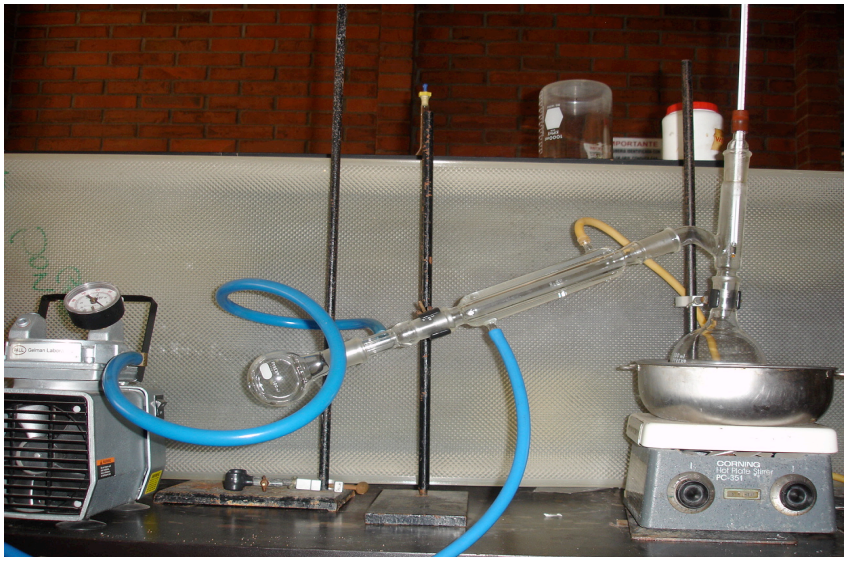


Fig. 2 Destilación a presión reducida

Fig.3 Glicerina impura sin destilar

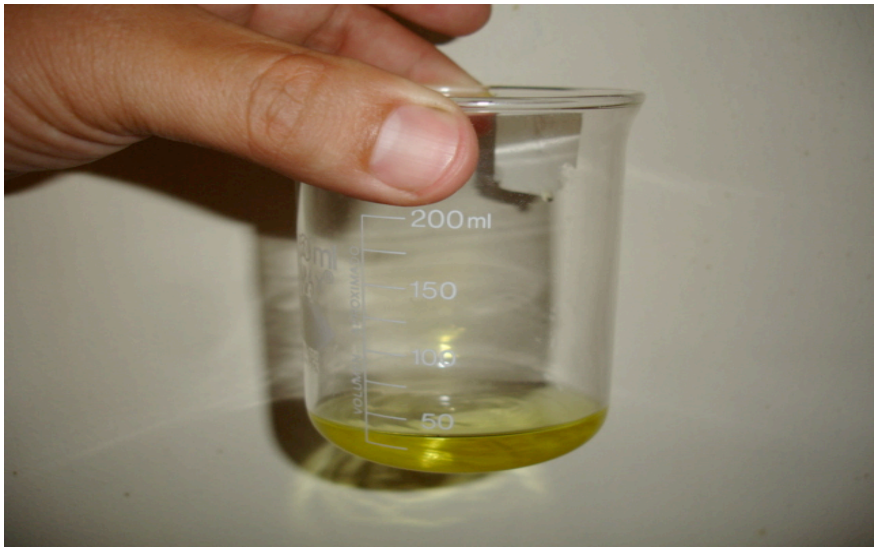


Fig. 4 Glicerina destilada y blanqueada

Foto No. 1 2-yodopropano en agua	Foto No. 2 Ácido yodhídrico oxidado

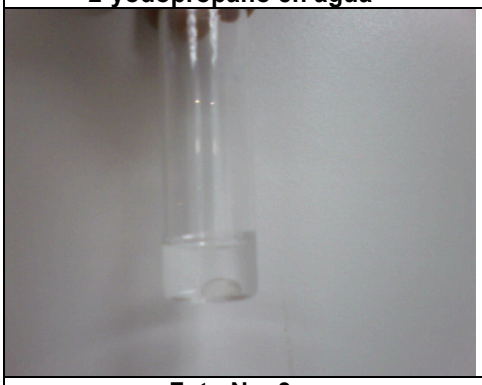
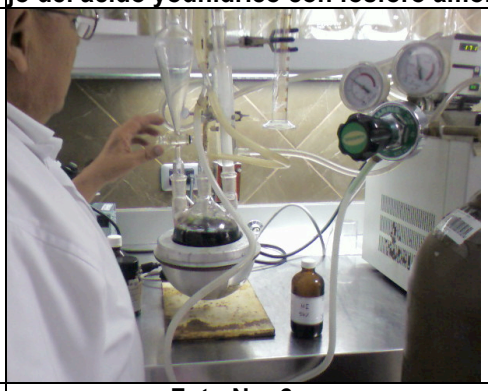
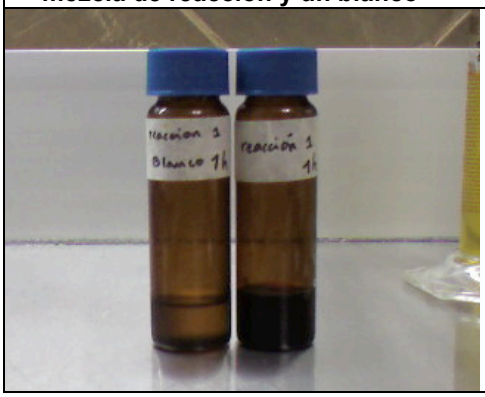
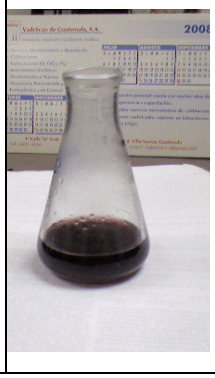
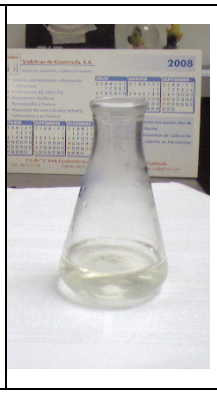
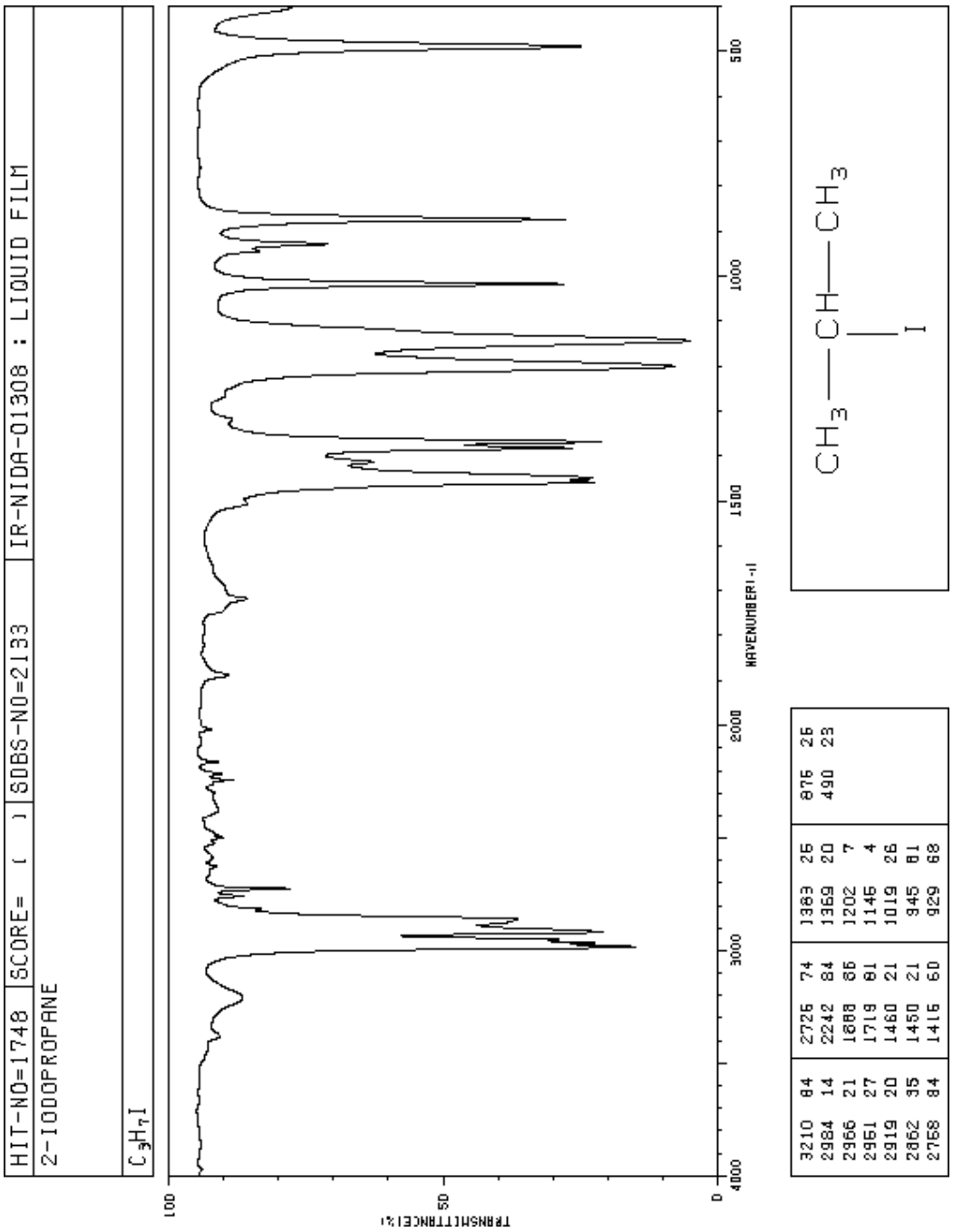



Foto No. 3 **Ácido yodhídrico destilado**	**Foto No. 4** **jo del ácido yodhídrico con fósforo amorfo**
	
Foto No. 5 **Viales contenidos por una mezcla de reacción y un blanco**	**Foto No. 6** **Titulación de yodo**
	 

B. Espectros Infrarrojos de los productos

2-yodopropano

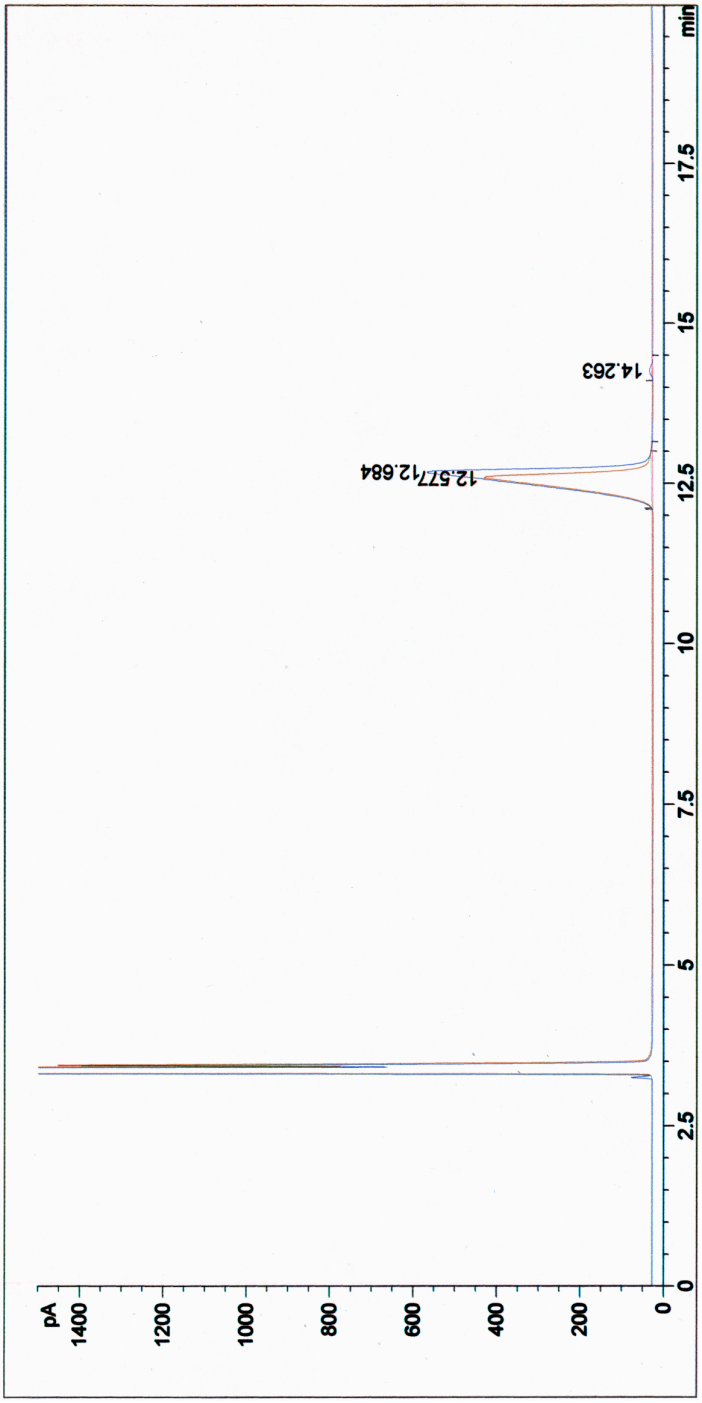
Fuente: Spectral Data Base System for organic compounds (SDBS) del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada (AIST).



C. Cromatogramas de 2-yodopropano y el producto obtenido

Fuente: Laboratorio INLASA

Rojo: estándar de 2-yodopropano
Azul: producto obtenido en la síntesis



D. Reacciones de Sustitución de los Alcoholes

En disolución ácida, los alcoholes están protonados. Ésta es una reacción de equilibrio ácido-base. Es el mismo tipo de reacción que ocurre entre el agua y un protón. En ambos casos, un orbital 1s vacío se superpone con uno de los orbitales de valencia llenos del oxígeno y se forma un enlace sigma O-H. El producto de la reacción con agua es la molécula de agua protonada o ion hidronio. Una molécula de alcohol protonado se llama **ion oxonio**.

Las reacciones de protonación son rápidas y reversibles. Ya que cualquier hidrógeno unido al oxígeno puede perderse en la reacción inversa, los protones del OH de los alcoholes sufren rápido intercambio con los protones ácidos. Por ejemplo, si el metanol se trata con DCl, la disolución pronto contiene CH_3OD y HCl, así como también CH_3OH y DCl.

Aunque el grupo –OH es un mal grupo saliente, el OH_2^+ es un buen grupo saliente, porque se pierde como agua, que es una base muy débil.

Los reactivos más útiles en las reaciones de sustitución de los alcoholes son los halogenuros de hidrógeno. El producto de la reacción de un alcohol con HX es un halogenuro de alquilo.

En las reacciones de sustitución de los alcoholes, la reactividadde los halogenuros de hidrógeno frente a los alcoholes es como sigue: HF<HCl<HBr<HI. Aunque HI, HBr y HCl se consideran ácidos fuertes, HI es el más fuerte del grupo. HF es un ácido débil. El orden de reactividad de estos ácidos frente a los alcoholes es sencillamente paralelo a la fuerza relativa de los ácidos.

El orden de reactividad de los alcoholes frente a los halogenuros de hidrógeno es como sigue: metílico < alcohol primario < alcohol secundario < alcohol terciario. Todos los alcoholes reaccionan fácilmente con HBr y HI, para dar bromuros y yoduros. Los alcoholes terciarios, los alcoholes bencílicos y los alcoholes arílicos también reaccionan fácilmente con HCl. Sin embargo, los alcoholes primarios y secundarios son menos reactivos y requieren la ayuda de $ZnCl_2$ anhidro o de un catalizador similar para que puedan reaccionar con el HCl menos reactivo, en un período de tiempo razonable.

E. Reacciones de Adición de Halogenuros de Hidrógeno a alquenos

Los halogenuros de hidrógeno se adicionan a los enlaces pi de los alquenos para producir halogenuros de alquilo. Los alquinos reaccionan de manera análoga y producen halogenuros de vinilo o 1,1 – dihalo-alcanos, dependiendo de la cantidad de HX que se use.

La adición de halogenuros de hidrógeno a los alquenos se usa a menudo como ruta sintética para preparar halogenuros de alquilo. La reactividad relativa de HX en esta reacción es HI > HBr > HCl > HF. El ácido más fuerte (HI) es el más reactivo frente a los alquenos, mientras que el ácido más débil (HF) es el menos reactivo.

Un halogenuro de hidrógeno contiene un enlace H-X altamente polar y puede fácilmente ceder H^+ al enlace pi de un alqueno. El resultado del ataque de H^+ es un carbocatión intermediario, que rápidamente reacciona con el anión halogenuro, para producir un halogenuro de alquilo. Debido a que el ataque inicial es por un electrófilo, la adición de HX a un alqueno se llama reacción de adición electrofílica.

Regla de Markovnikov

Si un alqueno es asimétrico (es decir, los grupos unidos a los dos átomos de carbono sp^2 son diferentes), existe la posibilidad de que se formen dos productos diferentes con la adición de HX.

En una adición electrofílica que pueda conducir a dos productos, usualmente predomina un producto sobre el otro. En 1869, el químico ruso Vladimir Markovnikov formuló la siguiente regla empírica: En las adiciones de HX a alquenos asimétricos, el H+ del HX se une al carbono del doble enlace que ya tenga el mayor número de hidrógenos. Mediante la regla de Markovnikov, podríamos predecir que la reacción de HCl con propeno, produce 2-cloro-propano (y no su isómero 1-cloro-propano).

Markovnikov formuló su regla basándose en observaciones experimentales. ¿Por qué se cumple esta regla empírica? Para responder a esta pregunta, veamos el mecanismo de la adición de HX. El primer paso es la formación de un carbocatión y el orden re estabilidad de los carbocationes es: terciario > secundario > primario. La adición de un reactivo a un alqueno asimétrico procede a través del carbocatión más estable. Ésta es la razón de que se cumpla la regla de Markovnikov.

F. Reacciones de Eliminación

Una reacción de eliminación ocurre cuando los fragmentos de una molécula se eliminan de los átomos adyacentes del reactivo para formar un enlace múltiple. La deshidrohalogenación es una reacción de eliminación en sonde se elimina HX de un haluro de alquilo, dando lugar a la formación de un alqueno.

Reacción E1

Es una eliminación unimolecular. La primera etapa de esta reacción es la formación de un carbocatión. Con frecuencia las reacciones E1 y SN1 compiten una con otra. Las reacciones E1 son importantes cuando los haluros terciarios se someten a solvólisis en disolventes polares, en especial a temperaturas elevadas.

Reacción E2

Es una eliminación bimolecular que con frecuencia compite con las reacciones SN2. Se favorecen con el uso de bases fuertes, voluminosas y ligeramente polarizables. El orden de reactividad de los haluros de alquilo en las reacciones E2 es: terciario > secundario > primario. El mecanismo E2 involucra una sola etapa.