



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



***“DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE TÉCNICAS DE MONITOREO PARA LA  
PRODUCCIÓN EN CONTINUO DE BIODIESEL A PARTIR DE DESECHOS DE  
TRAMPAS DE GRASA “***

***TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS***

***PRESENTA***

**FELICIA RODRIGUEZ PALOMERA**

***DIRECTOR***

**DR. EFRÉN AGUILAR GARNICA**

***CODIRECTOR***

**DR. GISELA MONTERO ALPÍREZ**

## AGRADECIMIENTOS

*“No se mueve ni una hoja de un árbol sin la voluntad de Dios”*

San Agustín

Es por lo anterior que doy gracias a Dios por poner en mi camino a todas las personas que consciente o inconscientemente contribuyeron para que este proyecto se llevara a cabo.

En especial quiero manifestar mi agradecimiento al Dr. Efrén Aguilar Garnica y al Dr. Tito Herrera Larrasilla por su paciencia y apoyo incondicional en esta etapa de mi vida.

Gracias al Dr. Carlos Figueredo, M. en C. Omar Curi y a M. en C. Ignacio García por los conocimientos que me transmitieron, su apoyo, consejos y tiempo brindados.

Un agradecimiento muy especial para mis padres, a mis hermanos Marcia, Mónica y Pepe, Alfonso y Gaby por la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos.

Se agradece también al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología (COECyTJAL) por el apoyo brindado para la realización de esta tesis por medio del proyecto “ESTUDIO CINÉTICO PARA LA AUTOMATIZACIÓN DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL PARTIR DE DESECHOS DE TRAMPAS DE GRASA” clave 2009-05-122665 y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para estudiar en el programa de postgrado de la UABC.

# ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO I : INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	2
1.2 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN .....	5
1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	5
1.3.1 <i>Objetivo general</i> .....	5
1.3.2 <i>Objetivos particulares</i> .....	5
1.4 HIPÓTESIS .....	6
1.5 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA .....	6
1.6 DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	8
1.7 JUSTIFICACIÓN.....	8
<b>CAPITULO II: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
2.1 QUÍMICA DE LOS LÍPIDOS.....	12
2.2 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL VÍA TRANSESTERIFICACIÓN.....	19
2.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL VÍA ESTERIFICACIÓN.....	21
2.4 DESECHOS DE TRAMPAS DE GRASA.....	23
2.5 MODELADO MATEMÁTICO .....	27
2.6 ALGORITMOS DE ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA EN MODELOS MATEMÁTICOS DINÁMICOS .....	38
2.6.1 <i>Identificabilidad estructural de parámetros</i> .....	41
2.6.2 <i>Análisis estadístico de los resultados en métodos de determinación de parámetros</i> .....	42
2.7 ALGORITMOS DE ESTIMACIÓN DE ESTADOS U OBSERVADORES.....	45
2.7.1 <i>Diseño de observadores asintóticos</i> .....	45
2.7.2 <i>Diseño de observadores de alta ganancia</i> .....	47
<b>CAPITULO III: INSTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>50</b>
3.1 INSTRUMENTOS DE INVESTIGACIÓN.....	51
3.2 METODOLOGÍA .....	53
3.2.1 <i>Caracterización de materia prima y medio de reacción</i> .....	53
3.2.1.1 Pre-tratamiento físico de la materia prima.....	53
3.2.1.2 Cálculo de densidad .....	54
3.2.1.3 Cálculo de capacidades caloríficas .....	55
3.2.1.4 Determinación de Ácidos Grasos Libres con la norma Ca 5a-40 de la AOCS.....	57
3.2.1.5 Determinación de composición de desechos de trampas por cromatografía de gases por la norma Ch 2-91 de la AOCS. ....	59
3.2.1.6 Medición de humedad con titulador automático Karl-Fischer por la norma Ca- 2e 84 de la AOCS. ....	60
3.2.2 <i>Sistema de adquisición de datos para temperatura de reactor</i> .....	61
3.2.3 <i>Desarrollo de controlador PID para chaqueta de calentamiento</i> .....	62
3.2.4 <i>Cálculo de coeficiente global de transferencia de calor</i> .....	63
3.2.4.1 Montaje de sistema y pruebas de transferencia de calor.....	63

3.2.4.2 Modelo propuesto para transferencia de calor y algoritmo para estimación de coeficiente global.....	64
<b>3.2.5 Reacciones de esterificación por lotes o batch.....</b>	<b>65</b>
3.2.5.1 Toma de muestra.....	66
3.2.5.2 Verificación de detención de reacción.....	66
3.2.5.3 Cálculo de concentración molar de ácidos grasos.....	67
3.2.5.4 Propuesta de modelo matemático para cinética de esterificación y algoritmo para estimación de parámetros cinéticos en Matlab.....	68
<b>3.2.6 Puesta en marcha de proceso en continuo.....</b>	<b>70</b>
3.2.6.1 Cálculo de flujos volumétricos en el proceso.....	71
3.2.6.2 Adecuación de bombas peristálticas para flujos deseados.....	72
3.2.6.3 Calibración de flujos en bombas paristálticas.....	73
3.2.6.4 Variaciones en temperatura y concentración de entrada en el proceso.....	74
3.2.6.5 Toma de muestra y análisis de muestras.....	76
<b>3.2.7 Modelo matemático para proceso en continuo.....</b>	<b>76</b>
3.2.7.1 Algoritmo de programación dinámica del modelo matemático.....	77
3.2.7.2 Algoritmo de programación discreta del modelo matemático.....	78
<b>3.2.8 Diseño de observadores.....</b>	<b>80</b>
3.2.8.1 Diseño de observador asintótico.....	80
3.2.8.2 Discretización y programación del observador asintótico.....	82
3.2.8.3 Diseño de observador de alta ganancia.....	84
3.2.8.4 Discretización y programación del observador de alta ganancia.....	86
<b>CAPITULO IV: RESULTADOS.....</b>	<b>88</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y MEDIO DE REACCIÓN.....	89
4.2 DETERMINACIÓN DE COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	95
4.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	96
4.4 PROCESO DE ESTERIFICACIÓN DE DESECHOS DE TRAMPAS DE GRASA EN CONTINUO.....	102
4.5 SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO PARA EL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN EN CONTINUO DE LOS DESECHOS DE TRAMPAS DE GRASA.....	105
4.6 DESEMPEÑO DE ALGORITMOS DE ESTIMACIÓN EN EL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN EN CONTINUO PARA LOS DESECHOS DE TRAMPAS DE GRASA.....	107
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>114</b>

## ÍNDICE DE IMAGENES

<i>Imagen 2.1. Grupo funcional de los ácidos grasos.....</i>	<i>12</i>
<i>Imagen 2.2 Saponificación de los ácidos grasos libres.....</i>	<i>15</i>
<i>Imagen 2.3 Esterificación de los ácidos grasos libres.....</i>	<i>16</i>
<i>Imagen 2.4 Estructuras químicas de los acilgliceridos. ....</i>	<i>17</i>
<i>Imagen 2.5 Hidrólisis del palmitato de glicerilo.....</i>	<i>17</i>
<i>Imagen 2.6 Saponificación del tripalmitato de glicerilo.....</i>	<i>18</i>
<i>Imagen 2.7 Reacción de transesterificación en los triglicéridos.....</i>	<i>18</i>
<i>Imagen 2.8 Mecanismo de reacción de la esterificación de ácidos grasos libres. ....</i>	<i>22</i>
<i>Imagen 2.9 Esquema y funcionamiento de una trampa de grasa. ....</i>	<i>24</i>
<i>Imagen 3.1 Filtración de los desechos de trampa de grasa .....</i>	<i>53</i>
<i>Imagen 3.2 Diseño de un calorímetro .....</i>	<i>56</i>
<i>Imagen 3.3 Esquema básico de titulador KF .....</i>	<i>60</i>
<i>Imagen 3.4 Calibración se sensores con el software DataStudio.....</i>	<i>62</i>
<i>Imagen 3.5 Controlador de temperatura XMTG-808 para la chaqueta de calentamiento. ....</i>	<i>63</i>
<i>Imagen 3.6 Distribución de bombas en el proceso de esterificación en continuo .....</i>	<i>70</i>
<i>Imagen 3.7 Controlador externo de bombas .....</i>	<i>73</i>
<i>Imagen 4.1 Prueba de solubilidad de desechos de trampa de grasa.....</i>	<i>91</i>
<i>Imagen 4.2 Cromatograma de muestra de desecho de trampa de grasa. Eje abscisas=tiempo(minutos) .....</i>	<i>93</i>
<i>Imagen 4.3 Cromatograma de muestra de desecho de trampa de grasa sin derivatizar.....</i>	<i>94</i>
<i>Imagen 4.4 Estimación del valor de UA.....</i>	<i>95</i>
<i>Imagen 4.5 Jeringa y cánula de 15 cm para la toma de muestras.....</i>	<i>97</i>
<i>Imagen 4.6 a Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 40 °C. ....</i>	<i>99</i>
<i>Imagen 4.6 b Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 50 °C. ....</i>	<i>99</i>
<i>Imagen 4.6 c Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 60 °C.....</i>	<i>100</i>
<i>Imagen 4.7 Obtención de parámetros cinéticos para la ecuación de Arrhenius.....</i>	<i>101</i>
<i>Imagen 4.8 Temperaturas promedio de chaqueta y medio de reacción.....</i>	<i>104</i>
<i>Imagen 4.9 Concentración promedio de ácidos grasos libres en el proceso de esterificación en continuo de desechos de trampas de grasa. ....</i>	<i>104</i>
<i>Imagen 4.10 Simulación del modelo matemático dinámico propuesto contra mediciones reales de la concentración de ácidos grasos libres y la temperatura del reactor.....</i>	<i>106</i>
<i>Imagen 4.11 Simulación del modelo matemático discreto propuesto contra mediciones reales concentración de ácidos grasos libres y la temperatura del reactor .....</i>	<i>106</i>
<i>Imagen 4.12 Simulación del Observador Asintótico alimentado por temperatura REAL .....</i>	<i>108</i>
<i>Imagen 4.13 Estimación de concentración de ácidos grasos con el observador de alta ganancia. ....</i>	<i>110</i>
<i>Imagen 4.14 Estimación de la temperatura del reactor con el observador de alta ganancia . ....</i>	<i>110</i>

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1 Ácidos grasos comunes en alimentos [2.2]</i> .....	13
<i>Tabla 2.2 Composición de desechos de trampa de grasa reportados por Ji-Yeon et al. (2010)</i> .....	25
<i>Tabla 2.3 Composición de desechos de trampa de grasa reportados por Zhong et al. (2008)</i> .....	25
<i>Tabla 2.4 Composición de desechos de trampa de grasa reportada por BlackGold Biofuels</i> .....	25
<i>Tabla 2.5 Composición de ácidos grasos en trampa de grasa por Zhong et al. (2008)</i> .....	26
<i>Tabla 2.6 Tabla ANOVA</i> .....	44
<i>Tabla 3.1 Instrumentos requeridos</i> .....	51
<i>Tabla 3.2 Reactivos requeridos</i> .....	51
<i>Tabla 3.3 Material de laboratorio requerido</i> .....	52
<i>Tabla 3.4 Rango de volumen de solvente y normalidad del titulante, Norma AOCS Ca 5a-40</i> .....	57
<i>Tabla 3.5 Variación esperada en pruebas interlaboratorios para la determinación de ácidos grasos libres de aceites crudos</i> .....	58
<i>Tabla 3.6 Parámetros cromatográficos para el análisis de ésteres</i> .....	59
<i>Tabla 3.7 Programación de la reacción de esterificación en continuo</i> .....	75
<i>Tabla 4.1 Prueba de determinación de densidad para la muestra completa y diluida</i> .....	89
<i>Tabla 4.2 Prueba de determinación de densidad para los productos de reacción</i> .....	90
<i>Tabla 4.3 Reproducibilidad entre técnicas analíticas para la determinación de ácidos grasos libres.</i> .....	92
<i>Tabla 4.4 Composición de ácidos grasos en la muestra de desechos de trampa de grasa</i> .....	93
<i>Tabla 4.5 Resultados de prueba de reproducibilidad entre 3 cánulas de prueba</i> .....	96
<i>Tabla 4.6 Reproducibilidad de método tratamiento de muestra</i> .....	97
<i>Tabla 4.7 Análisis de AGL en la esterificación de desechos de trampa de grasa variando temperatura</i> .....	98
<i>Tabla 4.8 Parámetros cinéticos de la reacción de esterificación de trampas de grasa</i> .....	101
<i>Tabla 4.8a Parámetros de ecuación de Arrhenius y de ecuación de Van't Hoff.</i> .....	101
<i>Tabla 4.9 Configuración de bombas peristálticas</i> .....	102
<i>Tabla 4.10 Resultados de la esterificación de trampa de grasa en proceso continuo por duplicado.</i> .....	103
<i>Tabla 4.11 Valores promedio de los resultados de la esterificación de trampa de grasa en proceso continuo</i> .....	103
<i>Tabla 4.12 Parámetros utilizados en la simulación del modelo matemático.</i> .....	105
<i>Tabla 4.13 Parámetros utilizados en la simulación del observador asintótico.</i> .....	107
<i>Tabla 4.14 Parámetros utilizados en la simulación del observador de alta ganancia.</i> .....	109

## **RESUMEN**

En este trabajo se diseñó y se validó experimentalmente el funcionamiento de un observador asintótico y de un observador de alta ganancia para el monitoreo de la concentración de ácidos grasos libres en la esterificación en continuo de desechos de trampas de grasa para la producción de biodiesel. La estructura de ambos observadores se dedujo a partir del modelo matemático del proceso cuyos parámetros se obtuvieron tanto experimentalmente como haciendo uso de una técnica de regresión denominada método de Levenberg-Marquardt. El proceso en continuo se sometió a variaciones en la temperatura y en la calidad de la materia prima concluyéndose que el observador de alta ganancia es el único capaz de proveer estimaciones confiables de la concentración de ácidos grasos libres a partir de mediciones en la temperatura del reactor.

## **ABSTRACT**

An asymptotic observer and a high gain observer were designed and experimentally validated for the monitoring of free fatty acid concentration in the esterification of waste from grease traps for the production of biodiesel in a continuous process. The structure of both observers were deduced from the mathematical model of the process whose parameters were obtained experimentally and considering a regression technique known as the Levenberg-Marquardt method. Perturbations on the temperature and on the raw material quality were conducted concluding that the high gain observer was the only able to provide satisfactory estimations for the free fatty acid concentration from reactor temperature measurements.

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## **1.1 Descripción del problema**

Los combustibles fósiles son sustancias que contienen hidrógeno y carbono por lo que también se denominan hidrocarburos y se derivan de la descomposición de seres y plantas que en una ocasión estuvieron vivos. Dado su origen, los combustibles fósiles son finitos, es decir; su uso exacerbado puede conducir a su agotamiento de aquí que también se denominen *recursos NO renovables*. Los combustibles fósiles que se conocen son el carbón, el gas natural y el petróleo del cual se obtiene la gasolina y el diesel. Todos ellos tienen la capacidad de liberar calor si reaccionan con el oxígeno del aire atmosférico, razón por la cual son usados en motores en donde se efectúa esta reacción con la finalidad de aprovechar el calor liberado para convertirlo en energía mecánica [1.1]. El funcionamiento de estos motores depende del tipo de combustible fósil utilizado pero principalmente se dispone de motores de gasolina y motores diesel. Aunque los motores diesel son mucho más ruidosos, emiten una apreciable cantidad de humos y en general son más caros en comparación con los motores de gasolina tienen diversas ventajas sobre éstos pues su mecánica es más robusta y fiable y requieren de un menor consumo de combustible [1.2]. Por lo anterior, los motores diesel son frecuentemente utilizados en diversos procesos industriales y en medios de transportación masiva como trenes, barcos y camiones. Se espera que tanto los motores de gasolina como los motores diesel se sigan utilizando pues existen reservas de petróleo por  $1.53 \times 10^{12}$  barriles [1.3]. No obstante, se han hecho estimaciones las cuales sugieren que a partir del 2030 ésta cantidad de combustible será insuficiente para satisfacer la demanda [1.4]. Previendo este desabasto energético se han desarrollado recientemente diferentes técnicas de aprovechamiento de *recursos renovables* tales como la energía eólica, la energía solar, la energía hidrotérmica, la energía nuclear y los biocombustibles como el biometano, bioetanol, y biodiesel. Las características y propiedades de este último son similares a las que posee el petrodiesel y además se ha demostrado que las emisiones de contaminantes como sólidos suspendidos, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO) producidas por el biodiesel son menores que las producidas por el petrodiesel [1.5]. Aquí cabe señalar tres aspectos

importantes. Primero, los sólidos suspendidos en la atmósfera acarrean la presencia de enfermedades de la vía respiratoria, segundo; el CO<sub>2</sub> es uno de los productos que se generan en los motores de combustión y se ha demostrado que su presencia tiene gran incidencia en el fenómeno conocido como calentamiento global y tercero que el CO es el producto derivado de una combustión incompleta que posee propiedades cancerígenas. Por ello, es de primordial importancia contar con combustibles como el biodiesel que disminuyan la presencia de estos contaminantes en la atmósfera. Químicamente, el biodiesel es una mezcla de ésteres alquílicos de cadena larga que se obtiene por la reacción entre un alcohol de cadena corta (generalmente metanol) con un aceite (triglicérido) que puede ser obtenido de varios cultivos vegetales (soya, palma, colza, jatropha, girasol, cártamo). Esta reacción se denomina transesterificación y usualmente es catalizada por una base [1.6]. A pesar de las ventajas ecológicas que el biodiesel posee sobre el diesel, aún no se ha podido incorporar completamente al mercado, debido a que la materia prima a partir de la cual se produce (el aceite), es también la base para otras actividades económicas primarias y terciarias (producción de alimentos y tensoactivos entre otras). Recientemente se han hecho estudios para utilizar semillas o cultivos que no compitan con los alimentos (como por ejemplo la jatropha y la higuera), sin embargo; el problema ahora estriba en la superficie requerida para cultivar las semillas no-comestibles pues también podría ser aprovechada en el cultivo de otros productos para el consumo humano. En varios casos, la biotecnología ha intentado dar solución a esta cuestión. Por ejemplo, se ha propuesto la modificación genética de microalgas para que puedan funcionar como fuente de triglicéridos [1.7], se ha intentado modificar la bacteria *E. Coli* para darle capacidad de síntesis de biodiesel a partir de azúcares [1.8], etc. No obstante, por las características y necesidades de proceso, estos generan un alto costo en la producción por lo que las tecnologías biotecnológicas en la producción de biodiesel resultan aún no redituables. Por lo anterior, se ha propuesto producir biodiesel a partir de materia prima más barata (p.ej. oleínas residuales, aceite de desecho o quemado provenientes de la industria alimenticia y desechos de trampas de grasa, etc.) [1.9-1.13] la cual simultáneamente se caracteriza por tener un alto contenido de ácidos grasos libres

(>1%). Este hecho impide la transesterificación directa de la materia prima pues si este proceso se llevara a cabo se produciría jabón en mayor proporción que biodiesel. Por ello, lo que se ha propuesto para convertir esta materia prima barata en biodiesel es introducir un paso previo a la transesterificación el cual se denomina **esterificación** en el que la materia prima se pone en contacto también con un alcohol de cadena corta solo que ahora esta reacción es catalizada por un ácido, usualmente ácido sulfúrico. Este proceso normalmente es llevado a cabo *por lotes* [1.14-1.16], es decir en el proceso los reactivos se cargan inicialmente, se mezclan muy bien y se deja que reaccionen por cierto tiempo para luego descargar la mezcla resultante. Los reactores por lotes se utilizan en operaciones a pequeña escala, para fabricar productos de alto costo y tienen la ventaja de que se pueden obtener conversiones elevadas y su operación es flexible ya que se les puede detener de forma fácil y rápida; sin embargo, tienen la desventaja de que los costos de mano de obra por lote son elevados, de la enorme cantidad de tiempo que pasa parado para la carga, descarga y limpieza además del deficiente control de calidad del producto. Por lo tanto, puede decirse de forma general que el reactor por lotes solo es adecuado para la producción de pequeñas cantidades de productos. Una forma de elevar la producción de los procesos por lotes es llevarlos a cabo de forma continua, es decir; en una operación donde los reactivos se alimentan a un reactor de donde también se extrae el producto. La operación eficiente de los procesos en continuo requiere del monitoreo de todas las variables de estado involucradas (p.ej. temperatura, concentración, etc.). Sin embargo, la medición de algunas de estas variables se dificulta ya sea por qué su medición no puede hacerse de forma continua o bien porque llevar a cabo las mediciones es costoso y difícil. Por ello, recientemente se han desarrollado herramientas matemáticas que permiten predecir la evolución en el tiempo de variables difíciles de medir a partir de variables cuya medición es sencilla y confiable. Estas herramientas se denominan observadores de estados. La presente investigación se inserta en el esfuerzo de desarrollar y validar una forma de monitorear el proceso en continuo de la esterificación de desechos de trampas de grasa para la producción de biodiesel utilizando observadores de estados.

## **1.2 Pregunta de investigación**

¿Es posible obtener la cinética de la esterificación de los desechos de trampas de grasa ante variaciones de temperatura?

¿Es posible esterificar los desechos de trampas de grasa de forma continua?

¿Es posible desarrollar y validar una herramienta de monitoreo para el proceso de esterificación de los desechos contenidos en trampas de grasa?

Para responder a estas preguntas de investigación se plantearon los siguientes objetivos e hipótesis.

## **1.3 Objetivos de la investigación**

### **1.3.1 Objetivo general**

Diseñar y validar experimentalmente una herramienta de monitoreo para el proceso en continuo de esterificación de desechos de trampas de grasa.

### **1.3.2 Objetivos particulares**

- Diseñar y construir un controlador de temperatura.
- Llevar a cabo experimentos de esterificación por lotes (batch) de desechos de trampas de grasa a diferentes temperaturas para obtener los parámetros cinéticos del proceso (factor preexponencial, energía de activación y calor de reacción).

- Someter el medio de reacción a cambios en la temperatura de la chaqueta para determinar el coeficiente global de transferencia de calor.
- Poner en marcha el proceso de esterificación en continuo.
- Proponer y validar un modelo matemático para el proceso de esterificación en continuo.

#### **1.4 Hipótesis**

Si se desconocen los parámetros cinéticos de un proceso en continuo para la esterificación de desechos de trampas de grasa entonces de todas formas es posible diseñar una herramienta de monitoreo conocida como observador asintótico.

#### **1.5 Definición del problema**

En el diseño de una herramienta de monitoreo u observador es indispensable contar con el modelo matemático del proceso cuya deducción se facilita si se fijan algunos parámetros de operación. En esta tesis los parámetros que se fijaron fueron el tiempo de residencia, la temperatura de la chaqueta, la proporción de reactivos, la agitación y volumen efectivo del reactor. El tiempo de residencia se fija una vez que se logra regular tanto los flujos de entrada como el flujo de salida al proceso. Los flujos de entrada contienen los reactivos (trampa de grasa y mezcla metanol-ácido sulfúrico) y el de salida los productos junto con los reactivos que no alcanzaron a reaccionar. Ambos flujos fueron regulados con bombas peristálticas. Sin embargo, las mangueras asociadas a la bomba que provee la mezcla metanol-ácido sulfúrico pierden sus características mecánicas lo que provoca la obstrucción parcial o total del flujo y por consecuencia, la variación de este flujo. Este hecho se debe a la naturaleza corrosiva de la mezcla pero el problema fue resuelto cuando se buscó y encontró una manguera fabricada con material resistente a dicha mezcla. Esta manguera se conoce como PharMed BPT y fue importada de EUA para

resolver la problemática anteriormente planteada. En relación al control de temperatura de la chaqueta, es necesario comentar que inicialmente fue regulada por un baño maría Thelco E 371, el cual resultó ineficiente pues al provocar cambios en escalón, el tiempo de acondicionamiento era relativamente extenso. Para disminuir los tiempos de acondicionamiento se diseñó, construyó e implementó con éxito un controlador PID de temperatura XMTG-808. Por otro lado, es importante señalar que la proporción de reactivos fue elegida tomando como referencia los estudios de Van Gerpen et al. (2005) [1.6], mientras que la agitación se controló por medio de un agitador de ancla (modelo SA-1000) y el volumen se mantuvo por encima del 90% de volumen total inicial aún después de los muestreos realizados. Una vez implementado el proceso en continuo, propuesto el modelo matemático y diseñado el observador asintótico, se debe probar si el observador propuesto es capaz de describir lo que sucede en el proceso para lo cual es hacer mediciones de las variables de estado, en este caso concentración de ácidos grasos libres y temperatura del reactor. Para medir la concentración de ácidos grasos libres generalmente se utiliza una técnica volumétrica sencilla [1.17], sin embargo; debido a la naturaleza de la muestra, es necesario el uso de solventes como alcohol isopropílico y tolueno, siendo este último de difícil adquisición pues su uso está relacionado con actividades contra la salud [1.18]. Para eliminar este problema se realizaron pruebas de solubilidad y se validó el uso de la técnica prescindiendo del tolueno. Finalmente es necesario señalar que la medición de la temperatura del reactor se hizo con un sensor de temperatura Xplorer GLX PS-2002 Pasco y el software DataStudio versión 1.9.8r10. A pesar de que la adquisición de los datos fue de forma continua se tuvieron dificultades para transmitir esta información hacia el ordenador y verificar el funcionamiento del observador asintótico, de manera que se procedió al diseño de un observador asintótico discreto. Sin embargo este observador resultó ser altamente sensible a variaciones infinitesimales de temperatura por lo que se tuvo que proponer otra herramienta de monitoreo para cumplir con el objetivo general del presente estudio. Esta herramienta resultó ser el observador de alta ganancia.

## **1.6 Delimitación de la investigación**

La esterificación de ácidos grasos es el paso que se tiene que dar previamente a la transesterificación de los desechos de trampa de grasa para lograr convertirlos en biodiesel. No obstante, con este trabajo se sientan las bases para el modelado y monitoreo del proceso completo. Por otra parte, aunque el uso de catalizadores homogéneos es actualmente el más utilizado para la producción de biodiesel a partir de materia prima con altos contenidos en ácidos grasos, éste origina un ligero incremento en los costos de producción por el trabajo invertido en la recuperación y tratamiento. Sin embargo, con la obtención del modelo y el diseño del observador para un catalizador homogéneo que es lo que se propone en esta tesis, será mucho más sencillo obtener el modelo matemático y un observador para la producción de biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos. Además, en la implementación del observador como herramienta para el control de un proceso es deseable que éste se encuentre trabajando en línea. Desafortunadamente durante este trabajo se utilizó un sensor cuyo software no permite realizar este tipo de mediciones por lo que quedaría pendiente la operación en línea del observador propuesto. En investigaciones futuras se podría abordar el modelado matemático del proceso de transformación de desechos de grasa en conjunto (esterificación-transesterificación), el modelado matemático del proceso de esterificación con catalizadores sólidos y la implementación en línea de la herramienta de estimación aquí diseñada.

## **1.7 Justificación**

El modelo matemático es una herramienta que ha sido utilizada en ingeniería, medicina, biología y economía [1.19-1.26] para predecir y controlar el comportamiento de ciertas variables que intervienen en algún fenómeno lo que permite mejorar las condiciones de operación y por lo tanto aumentar el rendimiento de un proceso [1.27]. Existen diversos tipos de modelos matemáticos, por ejemplo los estocásticos,

determinísticos, continuos, discretos, estáticos y dinámicos [1.28]. En el caso de la producción de biodiesel los modelos más utilizados son los modelos dinámicos específicamente aquellos que describen la cinética de la transesterificación de distintas materias primas, por ejemplo aceite de palma [1.14], aceite de soja [1.29-1.30], *Brassica carinata* [1.31], aceite de semilla de algodón [1.32] y aceite de colza [1.33]. También se cuenta con reportes de modelos dinámicos que describen la cinética de esterificación de diversos aceites y ácidos como el aceite de girasol [1.16, 1.34-1.35], aceite de soja [1.15], residuos de aceite de cocina [1.36] y ácido oleico [1.37]. En todos estos estudios normalmente se analiza la influencia de la temperatura del medio de reacción, agitación, tipo de materia prima, tipo de alcohol así como tipo y cantidad de catalizador en la cinética del proceso. Además, el factor común es que todos los modelos describen la cinética de un proceso por lotes quedando pendiente la deducción de un modelo matemático para un proceso de transesterificación o esterificación en continuo.

Por otra parte, existen registros del uso de observadores como herramienta de monitoreo de procesos a partir de la segunda mitad del siglo pasado. Los primeros observadores que se desarrollaron, llamados de primera generación, fueron el filtro de Kalman [1.38-1.40], Luenberger [1.41-1.44] y los observadores lineales los cuales encontraron aplicaciones en procesos biotecnológicos, lodos activados y en diversas operaciones unitarias tales como el enfriamiento o calentamiento con intercambiadores de calor. A pesar de que los observadores de primera generación sirvieron como base para el diseño de observadores híbridos (o extendidos) que incluían alguna mejora. Sin embargo ni los observadores mejorados ni los originales garantizaban la convergencia hacia el estado estimado por lo que fueron sustituidos rápidamente por los observadores de segunda generación u observadores asintóticos cuya principal característica es precisamente garantiza la convergencia. Estos observadores asintóticos han sido implementados en procesos de síntesis de aditivos para gasolina (ETBE) en donde se estima la concentración de los reactivos (etanol e isobuteno) a partir de mediciones de la temperatura del reactor [1.45]; en la producción de etanol en donde se estima la biomasa

y el oxígeno disuelto a partir de mediciones de sustrato y etanol [1.46], en procesos biotecnológicos y de digestión anaerobia donde la concentración de biomasa es estimada a partir de la medición de sustrato [1.47-1.48] y en un proceso de fermentación bacteriana donde se estima la biomasa y tasa de crecimiento a partir de las mediciones de oxígeno y dióxido de carbono [1.49]. Para lidiar con la incertidumbre en las entradas de algunos procesos sin perder la convergencia, se diseñaron los observadores de tercera generación los cuales incluyen los observadores por *intervalos*, utilizados en procesos biotecnológicos y de tratamientos de agua en el cual se estima la concentración de biomasa a partir de algún sustrato [1.50-1.52]; los observadores *adaptativos* utilizados también en procesos de fermentación alcohólica y otros procesos biotecnológicos con la misma finalidad de estimación [1.53-1.55] y por último; los *observadores de alta ganancia*, utilizados en procesos llevados a cabo en reactores agitados (CSTR) [1.56] y de lecho fluidizado [1.57], en donde se estima la concentración de reactivos a partir de la medición de la temperatura del reactor. A pesar de que estos observadores han sido aplicados en una amplia gama de procesos tampoco se encontró evidencia alguna del uso de estas herramientas ni en la transesterificación de aceites vegetales ni en la esterificación de aceites con alto contenido de ácidos grasos libres.

En esta tesis se desarrolla un modelo matemático para la esterificación en continuo de desechos de trampas de grasa para la producción de biodiesel y también se diseña y valida una herramienta de monitoreo para este proceso. Según consta en los párrafos anteriores ni el modelo matemático ni el diseño/validación de la herramienta de monitoreo para la esterificación de desechos de trampas de grasa han sido estudiados de ahí el impacto científico, pertinencia y justificación de esta tesis.

# **CAPÍTULO II**

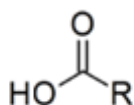
## **MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Química de los lípidos

Los lípidos son un grupo heterogéneo de compuestos constituidos por carbono e hidrógeno y en menor medida oxígeno, aunque también pueden contener fósforo, azufre y nitrógeno. La propiedad más importante que los caracteriza es que son insolubles en agua pero altamente solubles en disolventes orgánicos como el benceno, cloroformo y éter. De acuerdo a la capacidad de ser hidrolizado en un medio alcalino (saponificación) pueden ser clasificados en dos grandes grupos [2.1]:

- Insaponificables: Éste grupo lo constituyen los terpenos, esteroides y los eicosanoides.
- Saponificables: En esta clasificación se encuentran los derivados de ácidos carboxílicos como los fosfolípidos, glucolípidos, céridos, ácidos grasos y los acilgliceridos (tri, di y monoglicéridos).

Tanto los ácidos grasos como los acilglicéridos, en especial los triglicéridos, son los constituyentes más importantes de grasas (sólido) o aceites (líquido) los cuales son materia prima importante en la industria química pues a partir de estos se pueden producir compuestos de alto valor comercial como por ejemplo jabones, tensoactivos y biodiesel. La posibilidad de utilizar estos recursos para la producción de biocombustibles es el motivo principal por el cual serán abordados a continuación. En primer lugar se describirán los ácidos grasos que son compuestos caracterizados por poseer una cadena de carbonos unidos por enlaces covalentes sencillos o dobles y que poseen un grupo de ácido carboxílico (COOH) en un extremo de la molécula. La estructura general de los ácidos grasos se muestra en la Imagen 2.1, en donde la R representa una cadena con átomos de carbono e hidrógeno.



**Imagen 2.1.** Grupo funcional de los ácidos grasos

Los ácidos grasos son escasos en estado libre en los seres vivos, aunque abundantes como componentes principales de la mayoría de los lípidos. Cuando la cadena de carbonos no se encuentra enlazada a otra especie son llamados *ácidos grasos libres (AGL)*. Estos se diferencian entre ellos por el número de átomos de carbono, que en forma natural pueden ser cadenas generalmente con número par de carbonos (de 4 a 28) y el número y posición de los enlaces dobles en la cadena. De hecho, estas características sirven de base para la nomenclatura de la forma  $CX:Y$ , la cual sirve para simplificar la forma común de nombrarlos, donde “X” es el número de átomos de carbono en la cadena y el término “Y” es el número de dobles enlaces entre carbonos. En forma genérica, los ácidos grasos que contienen una cadena R alifática son llamados **ácidos grasos saturados** y los que contienen dobles enlaces en alguna posición de la cadena R son llamados **ácidos grasos insaturados**. En la Tabla 2.1 se muestran los ácidos grasos presentes en grasas y aceites de manera natural.

Nombres químicos y descripciones de Ácidos Grasos Comunes					
Nombre Común	Carbo- nos	Enlaces dobles	Nomenclatura Química	Nomenclatura Simplificada	Fuentes
Ácido Butírico	4	0	ácido butanoico	C4:0	mantequilla
Ácido Caproico	6	0	ácido hexanoico	C6:0	mantequilla
Ácido Caprílico	8	0	ácido octanoico	C8:0	aceite de coco
Ácido Cáprico	10	0	ácido decanoico	C10:0	aceite de coco
Ácido Láurico	12	0	ácido dodecanoico	C12:0	aceite de coco
Ácido Mirístico	14	0	ácido tetradecanoico	C14:0	aceite de palmiste
Ácido Palmítico	16	0	ácido hexadecanoico	C16:0	aceite de palma
Ácido Palmitoleico	16	1	ácido 9-hexadecenoico	C16:1 n-7	grasas animales
Ácido Esteárico	18	0	ácido octadecanoico	C18:0	grasas animales
Ácido Oleico	18	1	ácido 9-octadecenoico	C18:1 n-9	aceite de oliva
Ácido Linoleico	18	2	ácido 9,12- octadecadienoico	C18:2 n-6	aceite de semilla de uva
Ácido Alfa-Linolénico	18	3	ácido 9,12,15- octadecatrienoico	C18:3 n-3	aceite de lino (linaza)
Ácido Gamma- Linolénico	18	3	ácido 6,9,12- octadecatrienoico	C18:3 n-6	aceite de borraja
Ácido Araquídico	20	0	ácido eicosanoico	C20:0	aceite de cacahuete

Tabla 2.1 Ácidos grasos comunes en alimentos [2.2]

Anteriormente se habló de una propiedad física de los ácidos grasos libres: su solubilidad y ahora conviene seguir describiendo algunas otras de estas propiedades. Una de ellas es su estado de agregación a temperatura ambiente el cual es sólido para los ácidos grasos saturados y es líquido para los ácidos grasos insaturados. Otra propiedad que conviene mencionar es su punto de ebullición el cual está directamente relacionado con la longitud de la cadena, pues un incremento en la cantidad de carbonos se ve reflejado en el aumento del punto de ebullición. En este sentido, los puntos de ebullición de los ácidos grasos van desde los 164 °C para el ácido capríónico hasta los 376 °C como el ácido esteárico [2.3].

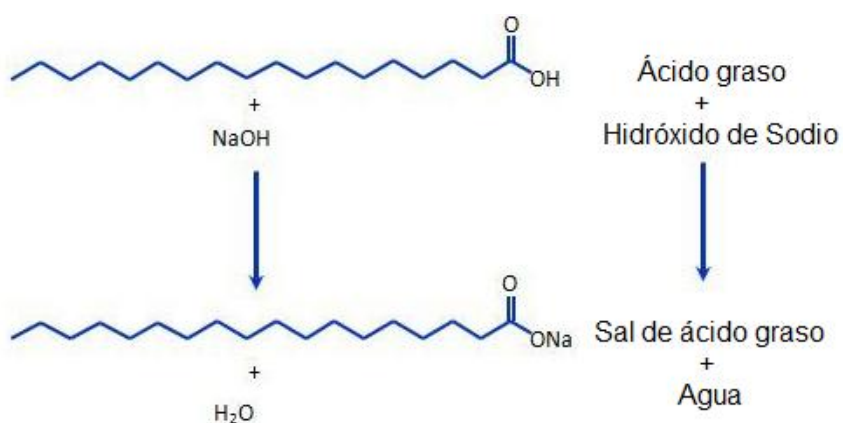
Para indicar la cantidad de ácidos grasos libres presentes en una muestra se utilizan generalmente los términos de *valor de acidez* que expresa el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de grasa y el de *índice de acidez* o % AGL que representa el porcentaje de dichos ácidos expresados como ácido oleico [2.4]. Para cuantificar estos términos se utilizan los siguientes métodos analíticos:

- Métodos volumétricos: Consisten en la neutralización de los ácidos grasos con una solución de hidróxido de potasio considerando el final de la titulación al cambio de color de fenolftaleína [2.4].
- Cromatografía de gases: Consiste en la separación e identificación de los componentes de una mezcla compleja que es eluida por un gas (fase móvil) a través de una columna con fase estacionaria [2.2].
- Espectrometría Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Identifica compuestos por la frecuencia a la que sus núcleos atómicos absorben radiación electromagnética cuando son sometidos a un campo magnético [2.5].
- Espectrofotometría UV-Visible: Consiste en la derivatización de los ácidos grasos para formar un compuesto cúprico el cual es leído a 715 nm [2.6].

El método volumétrico es el más utilizado por su facilidad y bajo costo. Sin embargo es importante aclarar que este método únicamente determina la cantidad total de ácidos grasos libres al igual que el método espectrofotométrico UV-Visible, por lo que cuando se desea cuantificar cada uno de los AGL presentes en una mezcla se utiliza el método cromatográfico o la espectrometría RMN.

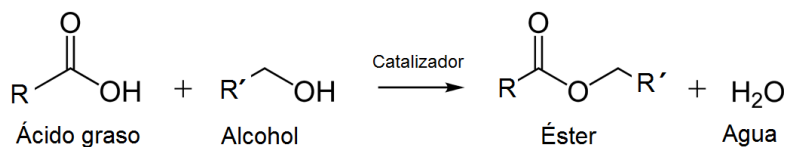
Una vez descritas las principales propiedades físicas de los ácidos grasos libres conviene mencionar sus propiedades químicas las cuales se deben principalmente a la presencia del grupo carboxilo y a los enlaces insaturados de la cadena de carbono los cuales pueden participar en las siguientes reacciones:

- Reacciones de saponificación: Como se mencionó al inicio de este capítulo, la reacción de saponificación es representativa de este grupo de compuestos y tan es así que sirve de base para la clasificación de los lípidos. La reacción de saponificación se muestra en la Imagen 2.2, donde se puede observar que los ácidos grasos son hidrolizados por una base fuerte, como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH), y los productos formados son agua y la sal del ácido graso. Éste último tiene capacidad detergente y es conocido comúnmente como jabón.



**Imagen 2.2** Saponificación de los ácidos grasos libres.

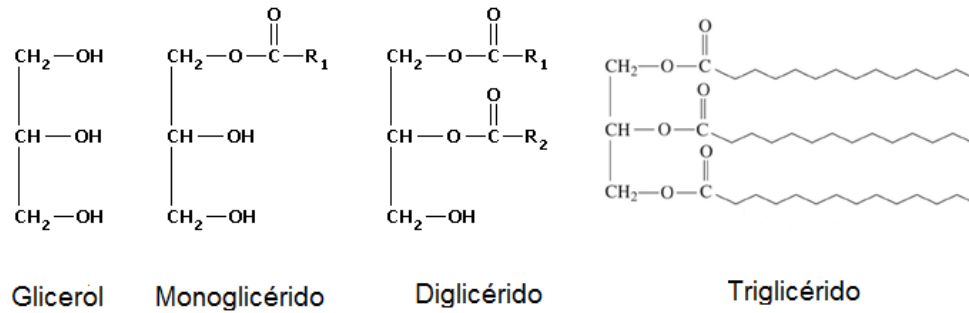
- Reacción de auto-oxidación: Ésta reacción es característica de los ácidos grasos insaturados y se produce por la reacción de los dobles enlaces con moléculas de oxígeno dando lugar a peróxidos.
- Reacciones de esterificación: Ésta reacción se lleva a cabo entre los ácidos grasos y un alcohol produciendo un éster del ácido graso y agua. Ésta reacción es reversible (véase Imagen 2.3) y puede ser direccionada hacia la formación de productos utilizando un exceso de alcohol; además, puede ser catalizada usualmente con un ácido en medio homogéneo.



**Imagen 2.3** Esterificación de los ácidos grasos libres.

Los ésteres resultantes de la reacción de esterificación son generalmente líquidos con puntos de ebullición más bajos y menor viscosidad (2.8–5.1 mm<sup>2</sup>/s) en comparación con el ácido graso del cual provienen, propiedades que aunadas al alto poder calorífico que estas moléculas contienen (alrededor de 41 MJ/L, solo un 10% menos comparados con el diesel [2.7]) los hacen propicios para su uso como combustible en motores de diesel y por lo tanto, candidatos para sustituir al diesel de origen fósil.

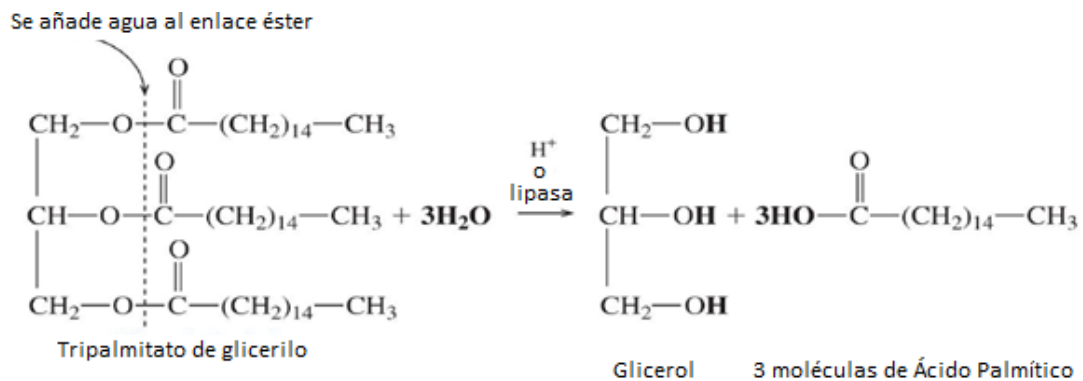
Hasta ahora se han descrito las propiedades de los AGL pero ya se mencionó que en la naturaleza es difícil encontrarlos en tal estado ya que frecuentemente se encuentran unidos a otras especies como los glucolípidos, fosfolípidos y acilglicéridos siendo éste último el componente presente en mayor porcentaje en los aceites vegetales. Tal como se muestra en la Imagen 2.4, los acilglicéridos se forman por la condensación de una molécula de glicerol por medio de un enlace éster con uno, dos o hasta tres de ácidos grasos y son llamados monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos respectivamente.



**Imagen 2.4** Estructuras químicas de los acilglicéridos.

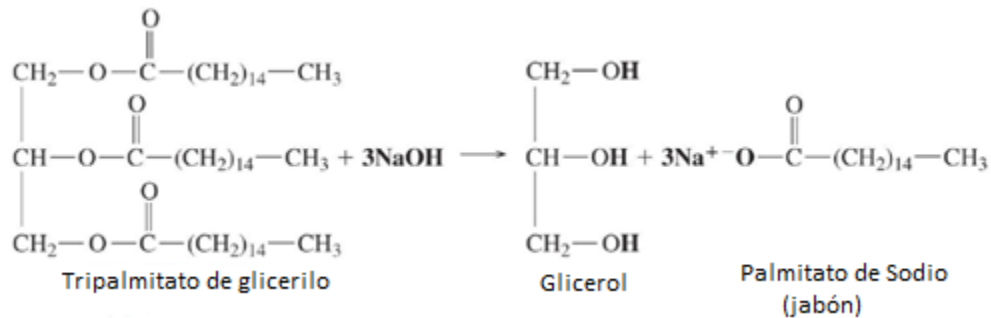
Los triglicéridos son los acilglicéridos más comunes y pueden contener más de un tipo de ácidos grasos. Sus propiedades químicas están estrechamente relacionadas con la presencia de enlaces dobles y éster, por lo que pueden participar esencialmente en las siguientes reacciones:

- **Hidrogenación:** En esta reacción los enlaces dobles en los ácidos grasos insaturados reaccionan con  $\text{H}_2$  en presencia de un catalizador de níquel o platino.
- **Hidrólisis:** Como se puede apreciar en el ejemplo de la Imagen 2.5, los enlaces éster son separados por agua en presencia de un ácido, una base o una enzima y producen glicerol y tres ácidos grasos.



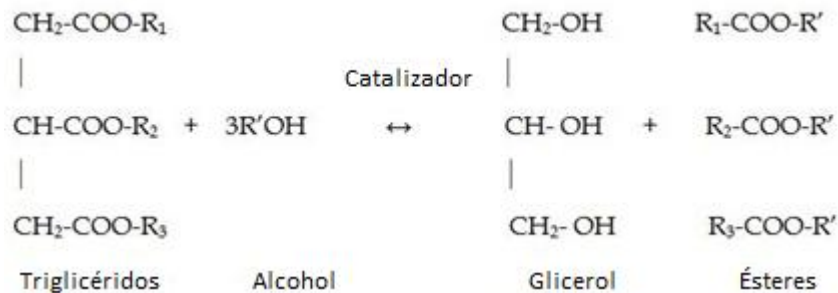
**Imagen 2.5** Hidrólisis del palmitato de glicerilo.

- Saponificación. En ésta reacción de hidrólisis, los triglicéridos reaccionan con una base fuerte para formar sales de los ácidos grasos (jabón) y glicerol, tal como se muestra en la Imagen 2.6.



**Imagen 2.6** Saponificación del tripalmitato de glicerilo.

- Transesterificación: Como se puede apreciar en la Imagen 2.7, los triglicéridos reaccionan de forma reversible con alcoholes en presencia de un catalizador ácido o alcalino y como productos se forman glicerol y una mezcla de nuevos ésteres de ácidos grasos.



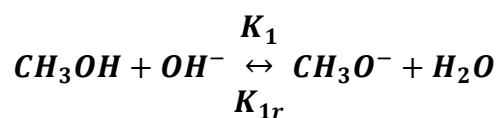
**Imagen 2.7** Reacción de transesterificación en los triglicéridos

Los productos de ésta reacción los cuales tienen la misma estructura general y por lo tanto, las mismas propiedades y usos que los ésteres de ácidos grasos producidos en la esterificación de ácidos grasos. Esto nos da la posibilidad de generar ésteres de ácidos grasos (biodiesel) por dos vías, las cuales a continuación se describirán de una manera más amplia.

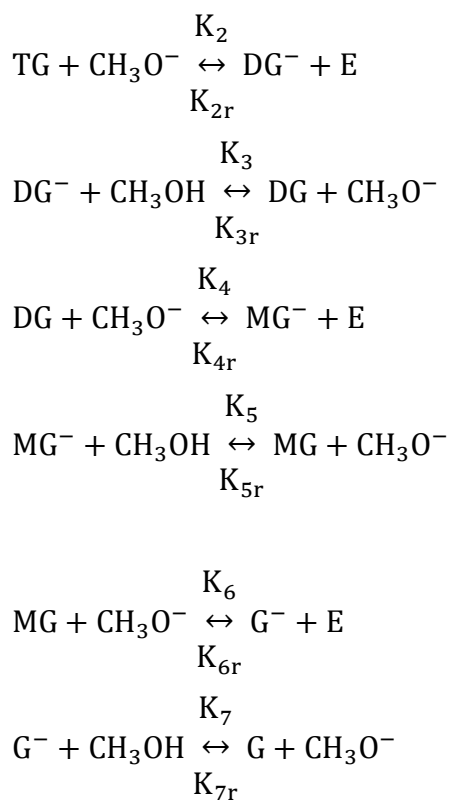
## 2.2 Producción de biodiesel vía transesterificación

Actualmente la vía de producción de biodiesel más importante es la transesterificación de aceites vegetales refinados (los cuales están compuestos de un 90-98% por triglicéridos y pequeñas cantidades de diglicéridos y monoglicéridos [2.8]) en presencia de un alcohol de cadena corta a temperaturas que rondan los 40-65 °C. Dada la reversibilidad de la reacción de transesterificación, es necesario añadir exceso de alcohol a fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de productos [2.9]. Las relaciones molares entre los triglicéridos y alcohol reportadas en literatura van desde 1:6 hasta 1:40. El alcohol más utilizado para esta reacción es el metanol, sin embargo hay estudios que sugieren el uso de etanol, propanol, butanol e incluso amil alcohol [2.10]. Además, es importante señalar que esta reacción es catalizada con catalizadores básicos siendo el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH) en concentración cercana al 1% los más utilizados. Al final proceso, los productos de esta reacción se encuentran distribuidos en dos fases. La fase superior es la que contiene el biodiesel aunque también puede contener mono, di, o triglicéridos no reaccionantes y también ácidos grasos. En la fase inferior se encuentra la glicerina junto con sales de potasio/sodio (i.e. jabón), agua, metanol y catalizador. Tanto los ésteres metílicos como la glicerina son compuestos de valor comercial, por lo que es necesario realizar un proceso de separación y purificación. Los rendimientos de reacción para esta reacción se reportan hasta de un 93-98% después de una hora [2.11]. El mecanismo de reacción más completo para la transesterificación de los triglicéridos fue propuesto por Komers et al. (2002), [2.12] y consta de tres etapas:

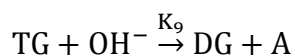
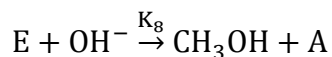
Formación del Alcóxido: El metanol reacciona con el hidróxido de potasio y forma un ion alcóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ )

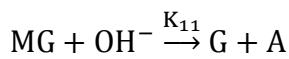
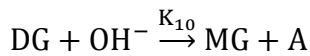


Alcoholisis: El alcóxido reacciona con el aceite (triglicéridos (TG)) para formar diglicéridos (DG<sup>-</sup>) y un tipo de ésteres (E). Éstos diglicéridos reaccionan a su vez con metanol para estabilizar los diglicéridos (DG) y formación del alcóxido, los cuales reaccionan para formar monoglicéridos (MG<sup>-</sup>) y ésteres (E). Los monoglicéridos reaccionan con el metanol y forman monoglicéridos (MG) estables y alcóxido. Los monoglicéridos reaccionan con el metanol y forman glicerol (G), el cual reacciona con el metanol y forma glicéridos (G) y alcóxidos.



Saponificación: Los ésteres (E), triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) reaccionan con el hidróxido para formar el jabón correspondiente (A).





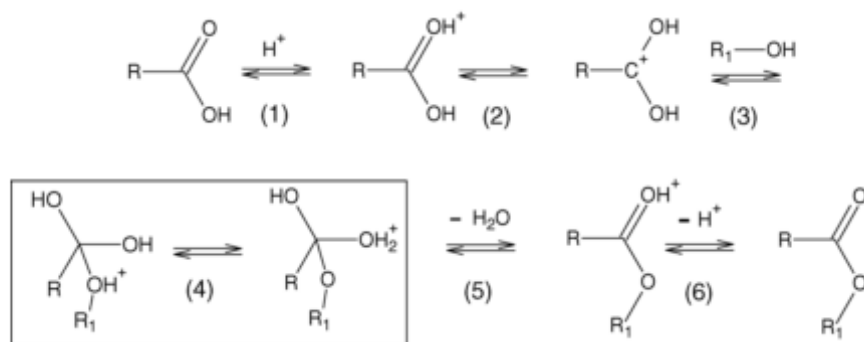
Las materias primas usadas para la producción de biodiesel por *transesterificación* son aceite de colza, de palma de girasol, jatropha, semilla de algodón, canola y grasas animales. La elección de ellas depende principalmente de la facilidad de obtención dependiendo de la zona geográfica y el costo. La ARPEL (Asociación Regional de Empresas del Sector Petróleo, Gas y Biocombustibles en Latinoamérica y el Caribe) [2.13] y algunos investigadores como Wen et al. (2010) [2.14] reportan que el costo de la materia prima representa del 60 a 75% del costo final del biodiesel, debido principalmente a que el aceite utilizado para la producción de biodiesel por transesterificación debe estar libre de sólidos suspendidos, contener una acidez menor al 1% y humedad por debajo del 0.5% lo que implica su refinamiento, i.e. procesos de desgomado, filtración, neutralización y secado. Cuando los aceites no son refinados y por lo tanto tienen alto valor de acidez, significa que contienen una alta cantidad de ácidos grasos libres provenientes principalmente de la hidrólisis de los glicéridos, los cuales debidos a la presencia del catalizador de naturaleza básica pueden sufrir alternativamente reacciones de saponificación y generar jabón, el cual disminuye el rendimiento de reacción y forma emulsiones que interfiere en el proceso de separación de los ésteres y la glicerina.

### ***2.3 Producción de biodiesel vía esterificación***

Considerando el problema que representa la presencia de ácidos grasos libres superiores al 1% en la transesterificación básica, Van Gerpen et al. (1999) [2.15], proponen un pretratamiento ácido previo a la transesterificación. Éste consiste en la esterificación de ácidos grasos con un alcohol en presencia de un catalizador ácido homogéneo al medio de reacción con la finalidad de producir agua y biodiesel. En este proceso pueden ser utilizados alcoholes metílicos, etílicos y propílicos, siendo el primero

el más utilizado en la industria por su bajo precio. Los catalizadores utilizados pueden ser homogéneos como el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en concentraciones del 1-10% o heterogéneos tales como las resinas de intercambio iónico, catalizadores poliméricos, zeolitas y superácidos, como el zirconio sulfatado y el ácido nióbbico [2.16]. *El ácido sulfúrico tiene el inconveniente de que el tratamiento de recuperación es difícil e incrementa los costos de producción, a pesar de eso, actualmente es el más utilizado porque los costos de los catalizadores heterogéneos son superiores.*

La reacción de esterificación se lleva a cabo a temperaturas que van desde los 40 °C hasta los 65°C utilizando un exceso de alcohol con relaciones molares que van desde 1:10 hasta 1:60 en proporción de ácido graso:alcohol, esto para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos [2.17]. Al final de la reacción, se encuentran dos fases, la fase inferior contiene los ésteres metílicos y ácidos grasos no reaccionantes y la fase superior contiene metanol, catalizador y agua. El mecanismo de reacción de la reacción de esterificación de ácidos grasos propuesta por Y. Liu et al. (2006) [2.18] se describe en la Imagen 2.8.



**Imagen 2.8** Mecanismo de reacción de la esterificación de ácidos grasos libres.

El uso de la esterificación para la producción de biodiesel cobró gran auge debido a que permitió transformar productos que anteriormente eran considerados desechos en productos con alto valor agregado como las oleínas [2.19], los aceites usados provenientes de la industria de las frituras o restaurantes [2.20-2.21] las grasas animales y los desechos

de trampa de grasa [2.22]. El proceso para transformar esas materias primas en biodiesel comienza con la esterificación de los ácidos grasos y posteriormente la transesterificación de los triglicéridos; pero si el producto lo requiere, se realizan algunos procesos posteriores como la purificación por destilación y la disminución de jabón con resinas de intercambio iónico por mencionar dos ejemplos, con el objetivo de conseguir un biodiesel con los requisitos establecidos por la norma ASTM 68751, la cual especifica las propiedades requeridas de calidad para la venta de este producto como “B(100) de destilado medio”. Éstas especificaciones de calidad indican que el producto deberá someterse a diversos análisis químicos como contenido de agua, sedimento, viscosidad cinemática, cenizas al sulfato, estabilidad a la oxidación, azufre, corrosión, número de cetano, punto de turbidez, índice de acidez, residuos de carbono, glicerina total y libre, fósforo, temperatura atmosférica equivalente, calcio combinado y magnesio, y sodio combinado y magnesio.

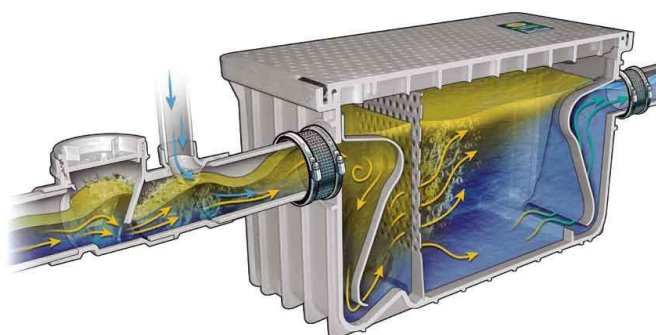
#### **2.4 Desechos de trampas de grasa**

La Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-026-ECOL/1993 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de restaurantes o de hoteles. De acuerdo a esa norma, la cantidad máxima de grasas y aceites que puede ser descargada en aguas y bienes nacionales es de 15 ppm en promedio diario. Esto obedece principalmente a dos motivos:

- Disminuir la concentración de grasas y aceites que lleguen a ríos, lagunas y mares.
- Aumentar la vida útil de los sistemas de drenaje y alcantarillado.

Con el fin de disminuir la cantidad de grasa vertida al sistema de drenaje se diseñaron y luego se introdujeron al mercado las llamadas trampas de grasa, cuya función es retener la mayor cantidad de grasas y aceites antes de que sean vertidos al sistema de drenaje municipal. Este dispositivo consta de un recipiente de acero inoxidable que tiene como

objetivo separar los residuos y grasas del agua residual para almacenarlos en su interior tal como se muestra en la Imagen 2.9. Cuando la capacidad de almacenaje está en su límite, los desechos de trampa de grasa deben de ser retirados para que éste siga cumpliendo eficientemente su función. De acuerdo a la normatividad vigente, solo empresas recolectoras aprobadas por la SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) pueden realizar éste servicio [2.23].



**Imagen 2.9** Esquema y funcionamiento de una trampa de grasa.

La composición de los residuos obtenidos de la limpieza de las trampas de grasa es variable aunque en general pueden contener agua, desperdicios de comida, detergentes, materia orgánica, insectos, microorganismos y fase oleosa compuesta de aceites y grasas. Ejemplos de la gran variedad que hay en la composición de las trampas de grasa se muestran en las Tablas 2.2, 2.3 y 2.4. En las primeras dos se reportan los desechos de trampa de grasa recolectadas en restaurantes de la ciudad de a Guangzhou China y que fueron utilizadas en los trabajos de Ji-Yeon et al. (2010) [2.22] y Zhong et al. (2008) [2.24], respectivamente.

<b>Composición</b>	<b>% peso</b>
<b>Ácidos grasos libres</b>	51.45
<b>Monoglicéridos</b>	0.67
<b>Diglicéridos</b>	9.40
<b>Triglicéridos</b>	26.60

<b>Gliceriol</b>	4.40
<b>Agua</b>	0.71
<b>Otros</b>	6.78

**Tabla 2.2** Composición de desechos de trampa de grasa reportados por Ji-Yeon et al. (2010) [2.22]

<b>Composición</b>	<b>% peso</b>
<b>Ácidos grasos libres</b>	50.00
<b>Monoglicéridos</b>	0.6676
<b>Diglicéridos</b>	9.3954
<b>Triglicéridos</b>	26.602
<b>Gliceriol</b>	4.394
<b>Agua</b>	0.08
<b>Otros</b>	8.862

**Tabla 2.3** Composición de desechos de trampa de grasa reportados por Zhong et al. (2008) [2.24] .

En la Tabla 2.4 se muestra el reporte hecho por la empresa norteamericana Black Gold Biofuels [2.25] de desechos de trampa de grasa recolectados en la ciudad de Filadelfia.

<b>Muestra</b>	<b>% v/v</b>				<b>Composición fase lipídica (% w/w)</b>				<b>Punto de Ebullición °C</b>
	<b>Sólidos</b>	<b>Acuoso</b>	<b>Interface</b>	<b>Lípidos</b>	<b>Ácidos grasos libres</b>	<b>Triglicéridos</b>	<b>Mono/Diglicéridos</b>	<b>Esteroles</b>	
<b>A</b>	0.4	99.2	0.2	0.2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
<b>B</b>	0.0	87.7	6.6	5.6	84	2	0	trazas	42
<b>C</b>	13.3	74.2	3.3	9.2	54	41	0	Trazas	35
<b>D</b>	8.7	67.6	4.9	19.6	3.5	93	0	Trazas	45
<b>E</b>	7.1	12.5	22.9	57.5	>90	0	0	trazas	45

**Tabla 2.4** Composición de desechos de trampa de grasa reportada por BlackGold Biofuels

Además de la diversidad en la composición de las trampas de grasa, la fase oleosa es heterogénea, inclusive el tipo de ácidos grasos también varía dependiendo de la fuente siendo los más comunes el ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido linoleico y el ácido

esteárico como se puede apreciar en la Tabla 2.5 que muestra la composición de una trampa de grasa reportada por Zhong et al. (2008) [2.24].

% masa	Ácido Mirístico	Ácido Palmítico	Ácido Palmitoleico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Ácido Linolénico	Ácido otros
<b>Trampa de grasa</b>	1.16	30.38	1.42	6.02	38.39	18.83	1.31	2.49

**Tabla 2.5** Composición de ácidos grasos en desechos de trampa de grasa reportados por Zhong et al. (2008) [2.24].

Las perspectivas de producción de biodiesel en Estados Unidos de América son alentadoras ya que existen más de 146 plantas productoras de biodiesel [2.26]; las cuales por cierto utilizaron alrededor de 287 millones de galones de materia prima reciclada [2.27] aunque no se especifica qué porcentaje se refiere a desechos de trampa de grasa. Sin embargo existen estudios de la Western Michigan University que sugieren que con esa cantidad de plantas en Estados Unidos se podrían producir hasta 600 millones de galones de biodiesel a partir de desechos de trampa de grasa [2.28]. En nuestro país, existen planes de poner en funcionamiento 10 plantas industriales de producción de biodiesel con capacidad de 100.000 t/año cada una o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,000 t/año cada una para llegar a sustituir apenas un 5% del diesel [2.29]. Sin embargo, a decir verdad y según datos de la Secretaría de Energía [2.30] solo 2 empresas productoras de biodiesel dieron aviso de operación en 2011 con una producción menor o igual a 500 litros diarios. Ambas empresas produjeron biodiesel a partir de aceites vírgenes y no de desechos por lo que la perspectiva de producción de biodiesel a partir de desechos de trampas de grasa en nuestro país luce francamente desalentadora pero a la vez representa una gran área de oportunidad.

## **2.5 Modelado matemático**

El modelo matemático es la representación o abstracción matemática de un objeto o situación real que permite describir el comportamiento de las variables que intervienen en dicho objeto o situación. Dependiendo la aplicación o el lenguaje matemático que se utilice, el modelo puede ser estocástico (probabilístico) o determinístico los cuales pueden a su vez clasificarse como estáticos, dinámicos (continuos) y discretos [2.31]. Los modelos estocásticos tienen una o más variables aleatorias de entrada y por lo tanto tendrán una serie de resultados los cuales se pueden tomar como estimaciones al valor verdadero. En cambio, en los modelos determinísticos a cada valor de la variable independiente corresponde otro único valor de cada una de las variables dependientes. Los modelos estáticos vienen descritos por ecuaciones algebraicas y representan un determinado fenómeno en cierto punto del espacio-tiempo. Un caso de modelo estático es aquel que describe la concentración de cierto reactivo al interior de un reactor que opera en estado estacionario. Luego, los modelos dinámicos o continuos están dados por ecuaciones diferenciales ordinarias y describen variaciones temporales de ciertas variables. Finalmente, los modelos discretos están dados también por ecuaciones algebraicas pero la diferencia con los modelos estáticos es que estos surgen como una aproximación de los modelos dinámicos. De toda esta gama de modelos, los más utilizados en distintas áreas de la ciencia y tecnología son los modelos dinámicos. Ello se debe a que permiten comprender con claridad el comportamiento de diversos sistemas así como estimar el comportamiento de algún fenómeno. Inclusive los modelos matemáticos dinámicos son utilizados como herramienta esencial en la puesta en marcha o detención de procesos, en la evaluación de condiciones anormales de procesos (p.ej. estimación de consecuencias y mitigación de posibles efectos) pero sobretodo se utilizan como requisito indispensable en la optimización de procesos. Los modelos matemáticos dinámicos surgen de balances de materia [2.32], componente y energía los cuales son descritos a continuación:

- **Balance de Materia:**

La velocidad de acumulación de masa ( $m$ ) en un sistema se describe de acuerdo a la ecuación 2.1:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_{ei} - \sum_{j=1}^M \dot{m}_{sj} \quad (2.1)$$

Donde  $N$  es el número total de entradas al proceso,  $M$  son las salidas del sistema,  $\dot{m}_{ei}$  es el flujo másico de la  $i$ -ésima entrada y  $\dot{m}_{sj}$  es el flujo másico de la  $j$ -ésima salida. Cuando el sistema se encuentra en el estado estacionario, tal como se muestra en la ecuación 2.2, la masa que entra es igual a la que sale, de manera que la velocidad de acumulación es cero (ecuación 2.3):

$$\sum_{i=1}^N \dot{m}_{ei} = \sum_{j=1}^M \dot{m}_{sj} \quad (2.2)$$

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (2.3)$$

- **Balance de Componente**

$$\frac{dn_A}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{Aei} - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{Asj} + Vr_A \pm A_s \tau_A \quad (2.4)$$

En la ecuación 2.4,  $n_A$  es la cantidad de moles del componente  $A$ ,  $\dot{n}_{Ae}$  y  $\dot{n}_{As}$  son los flujos molares de la especie  $A$  en unidades de concentración molar (mol/s) que entran y salen del sistema respectivamente,  $V$  es volumen de reacción ( $m^3$ ),  $r_A$  es la velocidad de reacción (mol/sm<sup>3</sup>),  $A_s$  es la superficie del reactor ( $m^2$ ) y  $\tau_A$  es el flux o transferencia de moles (mol/m<sup>2</sup> s) de la especie  $A$  hacia adentro o fuera del sistema. El término de velocidad de reacción debe ser considerado en el balance siempre y cuando alguna de las

especies forme parte de una reacción química, ya sea como reactivo (consumo) o como producto (generación), mientras que el término de flux solo cuando el material del que está construido el reactor o lugar donde se lleve la reacción sea permeable hacia alguna de las especies (p.ej. reactor de membranas semipermeables).

- **Balance de Energía:**

Los balances de energía son necesarios cuando los cambios temperatura son importantes, por ejemplo, cuando la velocidad de reacción es influenciada significativamente con la temperatura. Considerando la primera ley de la termodinámica, la energía interna no solo depende de la temperatura, si no de la masa del sistema y su composición, de tal manera que los balances de materia siempre son una parte importante en los balances de energía:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie} e_{ie} - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js} e_{js} + \dot{Q} - \dot{W} \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5)  $E$  es la energía total del sistema,  $e_e$  y  $e_s$  son la energía molar por componente  $i$  en la entrada y salida respectivamente,  $\dot{n}_e$  y  $\dot{n}_s$  son el flujo molar de entrada y salida de cada uno de los componentes,  $\dot{Q}$  representa la transferencia de calor hacia o desde el sistema. El trabajo realizado sobre o por el sistema está simbolizado por  $\dot{W}$  el cual se puede desglosar en varios términos como se muestra en la ecuación 2.6:

$$\dot{W} = \dot{W}_{VC} + \dot{W}_{fsalida} - \dot{W}_{fentrada} = \dot{W}_{VC} + \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie} P v_{ie} - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js} P v_{js} \quad (2.6)$$

donde  $\dot{W}_{VC}$  es el trabajo realizado por o sobre el sistema con dispositivos mecánicos (p.e. rueda de paletas, etc.),  $P$  es la presión del sistema y  $v_i, v_j$  son los volúmenes

molares. Al sustituir la ecuación (2.6) en la ecuación (2.5) se genera la ecuación (2.7) previa factorización:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie}(e_{ie} + Pv_{ie}) - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js}(e_{js} + Pv_{js}) + \dot{Q} + \dot{W}_{VC} \quad (2.7)$$

Además, de acuerdo a la definición de entalpía ( $h = e + Pv$ ) la ecuación anterior se puede reescribir como la ecuación 2.8.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie}h_{ie} - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js}h_{js} + \dot{Q} + \dot{W}_{VC} \quad (2.8)$$

Por otra parte la energía ( $E$ ) de un sistema es la suma de la energía interna ( $u$ ), energía cinética ( $E_k$ ) y energía potencial ( $E_p$ ). Si tanto la energía cinética como la potencial se aproximan a cero y la energía interna ( $U$ ) es descrita por la el calor específico ( $C^{al}$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación  $U = mc^{al}(T - T_{ref})$  la cual puede expresarse en función del número de moles  $U = mc^{al}(T - T_{ref}) = nc_m^{al}(T - T_{ref})$  donde  $c_m^{al}$  es el calor específico molar. Se tiene entonces que la energía total se puede representar como en la ecuación (2.9)

$$E = U = \sum_{m=1}^K n_m u_m = \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al}(T - T_{ref}) \quad (2.9)$$

Al derivar la ecuación (2.9) se llega a la ecuación (2.10)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{du}{dt} = \sum_{m=1}^K n_m C_m^{al} \frac{dT}{dt} + \sum_{m=1}^K \frac{dn_m}{dt} C_m^{al}(T - T_{ref}) \quad (2.10)$$

donde K es el número de especies reaccionantes. La ecuación (2.10) puede ser sustituida en la ecuación (2.9) generando la ecuación (2.11).

$$\sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + \sum_{m=1}^K \frac{dn_m}{dt} c_m^{al} (T - T_{ref}) = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie} h_{ie} - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js} h_{js} + \dot{Q} + \dot{W}_{VC} \quad (2.11)$$

Pero  $h = e = C^{al}(T - T_{ref})$  en líquidos por lo que esta ecuación se convierte en

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + \sum_{m=1}^K \frac{dn_m}{dt} c_m^{al} (T - T_{ref}) \\ = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{ie} c_{ie}^{al} (T_{ie} - T_{ref}) - \sum_{j=1}^M \dot{n}_{js} c_{js}^{al} (T - T_{ref}) + \dot{Q} + \dot{W}_{VC} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Para un proceso de esterificación de la forma  $AG + Me \rightarrow E + A$  catalizada con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) donde los reactivos son los ácidos grasos (AG) y metanol (Me), mientras que los productos son los ésteres (E) y agua (A) la ecuación (2.12) se tendrán dos entradas (i.e. N=2, entrada de AG y entrada de Me/ $H_2SO_4$ ) se tendrá una salida (i.e. M=1, salida de productos y reactivos sin reaccionar) y cuatro especies reaccionantes (i.e. K=4) por lo que la ecuación (2.12) se convierte en la ecuación (2.13).

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + (T - T_{ref}) \left( c_{AG}^{al} \frac{dn_{AG}}{dt} + c_{Me}^{al} \frac{dn_{Me}}{dt} + c_E^{al} \frac{dn_E}{dt} + c_A^{al} \frac{dn_A}{dt} \right) \\ = \dot{Q} + \dot{W}_{VC} + \dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} (T_{AG} - T_{ref}) + \dot{n}_M c_{Me}^{al} (T_{Me} - T_{ref}) - \dot{n}_p c_p^{al} (T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Sin embargo, la variación de los moles ( $n$ ) de cada una de las especies se describe por:

$$\frac{dn_{AG}}{dt} = \dot{n}_{AGi} - \dot{n}_{AGp} + r_A V \quad (2.14)$$

$$\frac{dn_{Me}}{dt} = \dot{n}_{Mei} - \dot{n}_{Mep} + r_A V \quad (2.15)$$

$$\frac{dn_E}{dt} = -\dot{n}_{Ep} - r_A V \quad (2.16)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -\dot{n}_{Ap} - r_A V \quad (2.17)$$

Entonces la ecuación (2.13) se puede reescribir en la ecuación (2.18):

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + (T - T_{ref})(\dot{n}_{AGi} - \dot{n}_{AGp} + r_A V) c_{AG}^{al} \\ & + (T - T_{ref})(\dot{n}_{Mei} - \dot{n}_{Mep} + r_A V) c_M^{al} \\ & + (T - T_{ref})(-\dot{n}_{Ep} - r_A V) c_E^{al} + (T - T_{ref})(-\dot{n}_{Ap} - r_A V) c_A^{al} \\ & = \dot{Q} + \dot{W}_{VC} + \dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} (T_{AG} - T_{ref}) + \dot{n}_{Me} c_{Me}^{al} (T_{Me} - T_{ref}) \\ & - \dot{n}_p c_p^{al} (T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Reacomodando la ecuación (2.18) obtenemos la ecuación (2.19)

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + (T - T_{ref})(\dot{n}_{AGi} c_{AG}^{al} + \dot{n}_{Mei} c_M^{al}) \\ & + (T - T_{ref})(-\dot{n}_{AGp} c_{AG}^{al} - \dot{n}_{Mep} c_{Me}^{al} - \dot{n}_{Ep} c_E^{al} - \dot{n}_{Ap} c_A^{al}) \\ & + (T - T_{ref})(r_A V c_{AG}^{al} + r_A V c_{Me}^{al} - r_A V c_E^{al} - r_A V c_A^{al}) \\ & = \dot{Q} + \dot{W}_{VC} + \dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} (T_{AG} - T_{ref}) + \dot{n}_{Me} c_{Me}^{al} (T_M - T_{ref}) - \dot{n}_p c_p^{al} (T \\ & - T_{ref}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

si  $\dot{n}_p c_p^{al} = \dot{n}_{AGp} c_{AG}^{al} + \dot{n}_{Mep} c_{Me}^{al} + \dot{n}_{Ep} c_E^{al} + \dot{n}_{Ap} c_A^{al}$  y sabiendo que  $\dot{n}_{AGi} = \dot{n}_{AG}$  además de que  $\dot{n}_{Mei} = \dot{n}_{Me}$  entonces la ecuación (2.19) se reduce a la ecuación (2.20).

$$\begin{aligned} & \sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} + (T - T_{ref}) r_A V (c_{AG}^{al} + c_{Me}^{al} - c_E^{al} - c_A^{al}) \\ & = \dot{Q} + \dot{W}_{VC} + \dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} (T_{AG} - T) + \dot{n}_{Me} c_{Me}^{al} (T_M - T) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Si se considera la siguiente relación descrita en la ecuación (2.21):

$$(T - T_{ref})(c_{AG}^{al} + c_{Me}^{al} - c_E^{al} - c_A^{al}) = -\Delta H = -\sum_{i=1}^N v_i H_i = -\sum_{i=1}^N v_i c_j^{al} (T - T_{ref}) \quad (2.21)$$

Entonces obtenemos la ecuación (2.22):

$$\sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{VC} + \dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} (T_{AG} - T) + \dot{n}_{Me} c_{Me}^{al} (T_M - T) + \Delta H r_A V \quad (2.22)$$

Si se obtiene un calor específico promedio para el medio de reacción al interior del tanque, y la masa (m) del medio de reacción se considera como el producto del peso molecular (MM) por los moles totales ( $n_T$ ) entonces obtenemos la ecuación (2.23)

$$\sum_{m=1}^K n_m c_m^{al} = n_T c_m^{al prom} = n_T c_{masa}^{al prom} MM = m c_{masa}^{al prom} = \rho V c_{masa}^{al prom} \quad (2.23)$$

Donde  $c_{masa}^{al prom}$  es el calor específico (base masa) promedio del medio de reacción,  $\rho$  y  $V$  representan a la densidad y volumen del medio de reacción, respectivamente. Los flujos molares pueden ser expresados en función de los flujos volumétricos de acuerdo a las ecuaciones (2.24-25):

$$\dot{n}_{AG} c_{AG}^{al} = \dot{n}_{AG} c_{AGmasa}^{al} MM_{AG} = F_{AG} C_{AG} c_{AGmasa}^{al} MM_{AG} = F_{AG} \rho_{AG} c_{AGmasa}^{al} \quad (2.24)$$

$$\dot{n}_{Me} c_{Me}^{al} = \dot{n}_{Me} c_{Memasa}^{al} MM_{Me} = F_{Me} C_{Me} c_{Memasa}^{al} MM_{Me} = F_{Me} \rho_{Me} c_{Memasa}^{al} \quad (2.25)$$

Entonces la ecuación (2.12) para el caso de que  $\dot{W}_{VC} = 0$  queda como se muestra en la ecuación (2.26):

$$\rho V c_{Productos}^{prom} \frac{dT}{dt} = F_{AG} \rho_{AG} c_{AGmasa}^{al} (T_{AG} - T) + F_M \rho_M c_{Memasa}^{al} (T_M - T) + \dot{Q} + \Delta H r_A V \quad (2.26)$$

Hasta el momento se ha descrito como es que puede surgir un modelo matemático, ahora se enlistan algunas condiciones que son deseables en un modelo matemático [2.33]:

- **Simplicidad:** El modelo debe tener solo los parámetros más significativos que describan un fenómeno. Por otra parte deben ser de fácil resolución matemática, lo que en general implica manejar solo las funciones no lineales necesarias.
- **Causalidad:** El modelo debe representar las relaciones causa-efecto más importantes.
- **Identificabilidad:** Debe ser posible estimar los valores de los parámetros desconocidos a partir de datos disponibles.
- **Capacidad de predicción:** El modelo debe seguir siendo válido a pesar de perturbaciones.

Una vez que se ha deducido el modelo matemático para un proceso en base a los balances previamente expuestos y se han considerado las condiciones anteriormente enlistadas ahora conviene explicar dos términos particularmente importantes en el modelado matemático: la transferencia de calor  $\dot{Q}$  y la velocidad de reacción  $r_A$ .

- ***Transferencia de calor:***

El flujo de calor hacia el reactor se da en términos del coeficiente global de transferencia de calor  $U$ , el área de intercambio de calor  $A$  y la diferencia entre la temperatura de la chaqueta  $T_j$  y la del medio de reacción  $T$  por medio de la expresión [2.34]:

$$\dot{Q} = UA(T_j - T) \quad (2.27)$$

- **Velocidad de reacción:**

Considérese la reacción general  $A + B \rightarrow C + D$ . La velocidad de reacción puede expresarse en términos de la velocidad de desaparición de la especie química A la cual se etiqueta como  $-r_A$  y se define como

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2.28)$$

La ecuación (2.28) también puede expresarse en términos de la velocidad de desaparición de B y de la velocidad de formación de C y D:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} \quad (2.29)$$

En las ecuaciones previas  $C_A, C_B, C_C, C_D$  son las concentraciones de las especies involucradas en la reacción. La velocidad de la reacción depende normalmente y de forma explícita de la concentración de reactivos y productos y temperatura lo que se representa matemáticamente como [2.35].

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \quad (2.30)$$

La ley de acción de masas señala que *“la velocidad de una reacción en cada instante es proporcional a la concentración de los reactivos con cada concentración elevada a una potencia igual al número de moles de cada especie en la ecuación de la reacción”*. Esta ley permite encontrar una función  $f(C_A, C_B, C_C, C_D, T)$  de forma explícita para la concentración de especies químicas. Así

Para la reacción  $A \rightarrow PRODUCTOS$  se tiene  $f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A$

Para la reacción  $2A \rightarrow PRODUCTOS$  se tiene  $f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A^2$

Para la reacción  $A + B \rightarrow PRODUCTOS$  se tiene  $f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A C_B$

Aquí es importante señalar un par de cuestiones. Primero, el exponente de cada una de las concentraciones se conoce como orden de reacción. Así, para la primera reacción se dice que es de primer orden con respecto a la concentración de la especie A, para la segunda reacción se dice que es de segundo orden con respecto a la concentración de la misma especie y para la tercera reacción se dice que es de primer orden con respecto a la concentración de la especie A y de primer orden con respecto a la concentración de la especie B. En este caso se tiene una función de segundo orden global. La segunda cuestión a considerar aquí es que las funciones están expresadas como proporcionalidades las cuales se pueden convertir a ecuaciones introduciendo constantes de proporcionalidad que se conocen como constantes cinéticas o constantes de velocidad las cuales en realidad son funciones de la temperatura [2.34]. Por ejemplo,

$$f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A \text{ se puede expresar como } f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) = k(T)C_A$$

$$f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A^2 \text{ se puede expresar como } f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) = k(T)C_A^2$$

$$f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) \propto C_A C_B \text{ se puede expresar como } f(C_A, C_B, C_C, C_D, T) = k(T)C_A C_B$$

Hasta el momento se ha mostrado la forma de deducir la velocidad de una reacción irreversible. En el caso de las reacciones reversibles, la velocidad de reacción debe considerar la desaparición de reactivos pero también la formación de estos sin dejar de lado la ley de acción de masas. De esta forma para una ecuación reversible general que se lleva a cabo de forma isotérmica como la que se muestra en la ecuación (2.31)



se tendría

$$-r_{\text{Desaparición}} = -\frac{dC_{Ad}}{dt} = -\frac{dC_{Bd}}{dt} = \frac{dC_{Cd}}{dt} = \frac{dC_{Dd}}{dt} = \bar{k}_1(T)C_A^a C_B^b \quad (2.32)$$

$$r_{Aformación} = \frac{dC_{Af}}{dt} = \frac{dC_{Bf}}{dt} = -\frac{dC_{Cf}}{dt} = -\frac{dC_{Df}}{dt} = k_2(T)C_C^c C_D^d \quad (2.33)$$

la velocidad de la reacción global o total vendría dada por la suma de las velocidades de desaparición y formación de reactivos.

$$r_A = r_{Adesaparición} + r_{Aformación} = -\bar{k}_1(T)C_A^a C_B^b + k_2(T)C_C^c C_D^d \quad (2.34)$$

Esta expresión todavía podría reducirse en caso de que uno de los reactivos o productos se encontrara en exceso, por ejemplo, si la especie química B se encuentra en exceso con respecto a las otras especies químicas entonces  $C_B \approx \text{CONSTANTE}$  por lo que la ecuación (2.34) quedaría como:

$$r_A = -k_1(T)C_A^a + k_2(T)C_C^c C_D^d \quad (2.35)$$

La expresión (2.35) se puede recomodar de la siguiente forma:

$$r_A = -k_1(T) \left( C_A^a - \frac{k_2(T)}{k_1(T)} C_C^c C_D^d \right) = -k_1(T) \left( C_A^a - \frac{C_C^c C_D^d}{\frac{k_1(T)}{k_2(T)}} \right) \quad (2.36)$$

A la relación  $\frac{k_1(T)}{k_2(T)}$  se le conoce como constante de equilibrio [2.34] de tal forma que

$K_{eq}(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)}$  y entonces la ecuación (2.35) quedaría finalmente como

$$r_A = -k_1(T) \left( C_A^a - \frac{C_C^c C_D^d}{K_{eq}(T)} \right) \quad (2.37)$$

El sueco Svante Arrhenius fue quien sugirió una ecuación para  $k_1(T)$  en función de la temperatura, la cual tiene la estructura de la ecuación (2.38) [2.34]:

$$k_1(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.38)$$

donde  $k_0$  se conoce como factor pre-exponencial o factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Para la constante de equilibrio, Van't Hoff [2.36] ha propuesto la siguiente ecuación (2.39)

$$K_{eq}(T) = K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (2.39)$$

donde  $\Delta H$  es el calor de reacción. Tanto en la ecuación para determinar la transferencia de calor como en la expresión de la velocidad de reacción están involucrados ciertos parámetros (p.ej.  $U, A, k_0, E_a, K_{eq}(T_1), \Delta H$ ) cuyo valor puede ser obtenido gracias a los algoritmos de estimación que a continuación se describen.

## 2.6 Algoritmos de estimación paramétrica en modelos matemáticos dinámicos

Considere un proceso descrito por el siguiente modelo matemático dinámico general

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t, \beta) \quad (2.40)$$

donde  $x \in \mathbb{R}^N$  es el vector de estados,  $t$  es la variable tiempo y  $\beta \in \mathbb{R}^p$  es el vector de parámetros. Además  $N$  es el número de variables de estado y  $p$  el número de parámetros involucrados en el proceso. La forma más común de estimar los parámetros según Constantinides y Mostoufi (1999) [2.37], consta de los siguientes pasos:

- 1) Suponer valores iniciales para el vector de parámetros al cual se etiqueta como  $\beta^m$
- 2) Integrar el modelo (2.40) con  $\beta^m$ .
- 3) Evaluar la matriz jacobiana del modelo ( $J$ ) cuya estructura se muestra en la ecuación (2.41):

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial \beta_p} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial x_g}{\partial \beta_1} & \dots & \frac{\partial x_g}{\partial \beta_p} \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

Aquí es importante señalar que esta matriz se calcula de forma numérica debido a su relativamente compleja estructura.

4) Calcular la variación en la magnitud del vector de parámetros utilizando las ecuaciones (2.42-44):

$$\Delta\beta = 2K_a J^T (x^* - x) \quad (2.42)$$

$$\Delta\beta = (J^T J)^{-1} J^T (x^* - x) \quad (2.43)$$

$$\Delta\beta = (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (x^* - x) \quad (2.44)$$

En las ecuaciones anteriores  $x^*$  representa al vector de estados obtenido con observaciones experimentales. Particularmente en la ecuación (2.42),  $K_a$  es una constante cuyo valor se elige de forma arbitraria. Se dice que si se utiliza esta ecuación entonces se sigue el **Método del descenso más empinado**, mientras que si se utiliza la ecuación (2.43) se dice que se sigue el **Método de Gauss-Newton**. Luego, en la ecuación (2.44)  $\lambda$  es un parámetro que cambia su valor en cada iteración e  $I$  es la matriz identidad de dimensiones adecuadas. Si se utiliza esta ecuación, se dice que se utiliza el **Método de Levenberg-Marquardt**.

5) Determinar el nuevo valor para el vector de parámetros en base a la ecuación (2.45).

$$\beta^{m+1} = \beta^m + \Delta\beta \quad (2.45)$$

6) Calcular la suma de los cuadrados de los residuos, que se etiqueta como  $\Phi$ , con la ecuación (2.46):

$$\Phi = (x^* - x - J\Delta\beta)^T (x^* - x - J\Delta\beta) \quad (2.46)$$

En el método de Levenberg-Marquardt si  $\Phi^{m+1} < \Phi^m$  se recomienda reducir el valor de  $\lambda$  en un factor de 4 mientras que si  $\Phi^{m+1} > \Phi^m$  entonces se sugiere mantener los parámetros anteriores e incrementar el valor de  $\lambda$  en un factor de 2.

7) Repetir los pasos 2-6 hasta que

a)  $\Phi$  no cambie apreciablemente y  $\Delta\beta$  sea muy pequeño.

El método de Levenberg-Marquardt está contenido en el software MATLAB dentro del comando `nlinfit`. Este comando se invoca en el command window de MATLAB de la siguiente forma:

```
[beta,r,J,COVB,mse]=nlinfit(tdata1,Ydata1,'funinv',beta0);
```

donde `Ydata1` es un vector que contiene los valores de la (s) variable (s) de estado los cuales han sido obtenidos de forma experimental mientras que `tdata1` es un vector de la misma dimensión que `Ydata1` el cual contiene los valores de tiempo en los que han sido tomados estos valores experimentales. Además, `beta0` es un vector que contiene los valores iniciales arbitrariamente supuestos de los parámetros a estimar en el modelo. Finalmente `funinv` es una función en donde está contenido el modelo propuesto y tiene la siguiente estructura general:

```

function y=funinv(beta,t);
[t,y]=ode45(@ff,t,Ydata1(0));
function dy=ff(t,y)
dy(1)=f(b,y);
end
end

```

En esta algoritmo, ode45 es un comando que describe el método numérico por el cual se va a integrar el modelo dinámico (2.40) el cual está descrito al interior de la función ff como f(b,y). Aquí es importante comentar que el método convencionalmente usado en MATLAB para la integración de un modelo dinámico (2.40) es el ode45 que representa el método de Runge-Kutta (cuarto orden, cinco pasos) aunque también se puede utilizar el comando ode23 que consiste en el método de Runge-Kutta de segundo orden y 3 pasos, el ode 113 que está programado para ejecutar el método de Adams-Bashfort-Moulton de orden variante entre 1 y 13 o bien el ode23s que es un método de Rosenbrock de orden 2 para ecuaciones diferenciales rígidas [2.37].

Una vez descritos tdata1, Ydata1, funinv y beta0 que son los datos requeridos para que el comando nlinfit funcione, es necesario describir beta, r, J, COVB y mse que son los resultados que genera dicho comando. En primer lugar, r denota los residuos (diferencia entre datos experimentales y datos estimados), J es el jacobiano, COVB es la matriz de covarianza y mse es la varianza del error aunque el dato que realmente interesa aquí es beta pues es el vector de parámetros estimados.

### 2.6.1 Identificabilidad estructural de parámetros

Antes de implementar el método de Levenberg-Marquardt es necesario comprobar la **identificabilidad estructural** de los parámetros a estimar, es decir; hay que asegurar que realmente es posible estimar lo que se desea. Aunque existen diversas

pruebas para verificar la identificabilidad de los parámetros (e.g. isomorfismo de estado local, funciones de Lyapunov, etc.) la más sencilla es sin duda la que se basa en expansiones por series de Taylor [2.38] que consiste en lo siguiente. Considere un sistema como el mostrado en la ecuación (2.40), si el conjunto de mediciones  $y(t)$  se expande en series de Taylor se tiene la ecuación (2.47).

$$y(t) = y(0) + t \frac{dy(t)}{dt} + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2y(t)}{dt^2} + \dots \quad (2.47)$$

Hay que verificar si  $y(0)$  y las derivadas sucesivas de  $y(t)$  pueden ser expresadas en función de los parámetros desconocidos  $\delta$  tal como se muestra en las ecuaciones (2.48-49).

$$y(0) = g_0(\delta) \quad (2.48)$$

$$\frac{dy(0)}{dt} = g_1(\delta) \quad (2.49)$$

Si los parámetros a estimar  $\delta_i$  pueden ser expresados en función de  $y(0)$  y las derivadas sucesivas de  $y(t)$  entonces los parámetros  $\delta_i$  son estructuralmente identificables.

## 2.6.2 *Análisis estadístico de los resultados en métodos de determinación de parámetros*

El método de Levenberg-Marquardt es en realidad un método de regresión por lo que es posible verificar su significancia con un análisis de varianza (ANOVA) lo cual permite a su vez verificar su variabilidad por medio del coeficiente de determinación ( $R^2$ ). En el ANOVA se consideran tres fuentes de variación: regresión, error (residuos) y total. Para cada una de estas fuentes se puede determinar la suma de cuadrados de acuerdo a las ecuaciones (2.50-52)

$$S_{CE} = \sum_{i=1}^{\bar{n}} (x_i - x_{iM})^2 \quad (2.50)$$

$$S_{CT} = \sum_{i=1}^{\bar{n}} x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^{\bar{n}} x_i)^2}{\bar{n}} \quad (2.51)$$

$$S_{CR} = S_{CT} - S_{CE} \quad (2.52)$$

donde  $S_{CE}$ ,  $S_{CT}$  y  $S_{CR}$  representan la suma de cuadrados del error, totales y de la regresión, respectivamente. Además,  $x_i$  representa el punto experimental  $i$ -ésimo,  $x_{iM}$  representa al punto  $i$ -ésimo obtenido de la regresión o modelo y finalmente  $\bar{n}$  es el número de datos colectados para el vector de estados  $x$ . Luego, si  $k + 1$  representa el número total de parámetros estimados durante la regresión, entonces se tienen  $k$  grados de libertad para la regresión,  $\bar{n} - k - 1$  grados de libertad para el error y  $\bar{n} - 1$  grados de libertad para la variación total. Con las expresiones para la suma de cuadrados y los grados de libertad previamente definidos es posible determinar el cuadro medio del error para cada fuente de variación de con las ecuaciones (2.53-55).

$$C_{ME} = \frac{S_{CE}}{\bar{n} - k - 1} \quad (2.53)$$

$$C_{MR} = \frac{S_{CR}}{k} \quad (2.54)$$

$$C_{MT} = \frac{S_{CT}}{\bar{n} - 1} \quad (2.55)$$

Luego, con los datos anteriores es posible calcular un estadístico de prueba  $F_0$  con la ecuación (2.56).

$$F_0 = \frac{C_{MR}}{C_{ME}} \quad (2.56)$$

Se dice que la regresión es significativa al  $(1-\alpha)100$  por ciento si  $F_0 > F_{t(\alpha,k,\bar{n}-k-1)}$  donde  $\alpha$  se conoce como el grado de nivel de significancia (normalmente  $\alpha = 0.05$ ) mientras que  $F_t$  es la función de Fisher. El desarrollo anterior se puede resumir en la Tabla 2.6 conocida como Tabla ANOVA.

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	ESTADÍSTICO DE PRUEBA
REGRESIÓN	$S_{CR} = S_{CT} - S_{CE}$	$k$	$C_{MR} = \frac{S_{CR}}{k}$	$F_0 = \frac{C_{MR}}{C_{ME}}$
ERROR O RESIDUO	$S_{CE} = \sum_{i=1}^{\bar{n}} (x_i - x_{iM})^2$	$\bar{n} - k - 1$	$C_{ME} = \frac{S_{CE}}{\bar{n} - k - 1}$	
TOTAL	$S_{CT} = \sum_{i=1}^{\bar{n}} x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^{\bar{n}} x_i)^2}{\bar{n}}$	$\bar{n} - 1$	$C_{MT} = \frac{S_{CT}}{\bar{n} - 1}$	

Tabla 2.6 Tabla ANOVA

El que un modelo sea significativo no necesariamente implica que sea bueno en términos de que explique la variación de los datos. Por ello es importante tener mediciones adicionales de la calidad de ajuste del modelo como el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Con el ANOVA es muy sencillo calcular este coeficiente con la fórmula (2.57):

$$R^2 = 1 - \frac{S_{CE}}{S_{CT}} \quad (2.57)$$

En general se puede hablar de un modelo que tiene un ajuste satisfactorio si  $R^2 > 0.7$  [2.39]. Al proceso en el que se verifica la calidad de ajuste del modelo se le conoce como validación. Una vez que se ha validado el modelo entonces es posible construir e implementar herramientas de estimación, como los observadores, las cuales son utilizados en el control automático de procesos, pues permite mantener o regular el valor de alguna variable en el proceso.

## 2.7 Algoritmos de estimación de estados u observadores

Los observadores son algoritmos que se obtienen a partir del modelo matemático del proceso y su función es procesar las variables que puedan ser fácilmente medidas para con estas mediciones generar valores estimados de aquellas variables cuya medición implique alguna restricción (técnica o económica) [2.40]. Como se mencionó en la justificación, los observadores asintóticos son los más utilizados dado que garantizan la convergencia hacia el valor estimado a pesar del desconocimiento de los términos no lineales (generalmente la cinética) de un modelo matemático. A continuación se describe el diseño de los observadores asintóticos y de alta ganancia.

### 2.7.1 Diseño de observadores asintóticos

Considere que el proceso a analizar posee un modelo matemático con la siguiente estructura general de la ecuación (2.58)

$$\frac{d\xi}{dt} = Kf(\xi) + Q\xi + b \quad (2.58)$$

Donde  $\xi \in \mathfrak{R}^N$  es un vector que aglutina las variables de estado del proceso,  $f(\xi) \in \mathfrak{R}^q$  es una función no lineal con coeficiente matricial  $K$  ( $K \in \mathfrak{R}^{N \times q}$ );  $Q$  ( $Q \in \mathfrak{R}^{N \times q}$ ), es el coeficiente matricial de la parte lineal del modelo y  $b$  ( $b \in \mathfrak{R}^N$ ) es el vector de entradas al proceso. Considere adicionalmente que se tienen las siguientes hipótesis:

- **Hipótesis 1:** La matriz  $K$  está formada de elementos constantes con valor conocido.

Gracias a la hipótesis 1 es posible calcular el rango de la matriz  $K$  de tal forma que  $\text{rango } K = \tau$

- **Hipótesis 2:** Existen  $N_1$  variables de estado cuya medición implica alguna dificultad y cuyo comportamiento se desea estimar. Dichas variables son agrupadas en  $\xi_1$  ( $\xi_1 \in \mathfrak{R}^{N_1}$ ). El resto de las variables, es decir aquellas que se pueden medir, se agrupan en  $\xi_2$  ( $\xi_2 \in \mathfrak{R}^{N_2}$ ) donde  $N_2 = \bar{N} - N_1$  siendo  $N_2$  igual o mayor que  $\tau$ .

Gracias a la hipótesis 2 el modelo (2.58) pueda reacomodarse como se muestra en las ecuaciones (2.59a-b)

$$\frac{d\xi_1}{dt} = K_1 f(\xi) + Q_{11}\xi_1 + Q_{12}\xi_2 + b_1 \quad (2.59a)$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = K_2 f(\xi) + Q_{21}\xi_1 + Q_{22}\xi_2 + b_2 \quad (2.59b)$$

donde  $Q_{11}$  ( $Q_{11} \in \mathfrak{R}^{N_1 \times N_1}$ ),  $Q_{12}$  ( $Q_{12} \in \mathfrak{R}^{N_1 \times N_2}$ ),  $Q_{21}$  ( $Q_{21} \in \mathfrak{R}^{N_2 \times N_1}$ ) y  $Q_{22}$  ( $Q_{22} \in \mathfrak{R}^{N_2 \times N_2}$ ) son las respectivas particiones de  $Q$  mientras que  $K_1$  ( $K_1 \in \mathfrak{R}^{N_1 \times q}$ ),  $K_2$  ( $K_2 \in \mathfrak{R}^{N_2 \times q}$ ),  $b_1$  ( $b_1 \in \mathfrak{R}^{N_1}$ ) y  $b_2$  ( $b_2 \in \mathfrak{R}^{N_2}$ ) son los componentes de  $K$  y  $b$ , respectivamente. A partir del reacomodo del modelo matemático, se define la siguiente transformación de estados:

$$w = H_1 \xi_1 + H_2 \xi_2 \quad (2.60)$$

donde  $w \in \mathfrak{R}^{N_1}$  se conoce como variable auxiliar y las matrices  $H_1$  ( $H_1 \in \mathfrak{R}^{N_1 \times N_1}$ ) y  $H_2$  ( $H_2 \in \mathfrak{R}^{N_1 \times N_2}$ ) se seleccionan de tal forma que cumplan con la siguiente ecuación:

$$H_1 K_1 + H_2 K_2 = 0 \quad (2.61)$$

Después se determina la dinámica de la variable auxiliar a partir de (2.60) la cual está dada por la ecuación (2.62).

$$\frac{dw}{dt} = Ww + Z\xi_2 + H_1 b_1 + H_2 b_2 \quad (2.62)$$

donde  $W = H_1 Q_{11} + H_2 Q_{21}$  y  $Z = H_1 Q_{12} + H_2 Q_{22} - WH_2$ . Si se deseara simular el comportamiento de (2.62) entonces debería conocerse su condición inicial que vendría dada por  $w(0) = H_1 \xi_1(0) + H_2 \xi_2(0)$ . Sin embargo,  $\xi_1(0)$  es desconocida pues es la condición inicial para las variables que no se pueden medir y por consecuencia también se desconoce  $w(0)$ . No obstante, se podría asignar un estimado a dicha condición representado por  $\hat{\xi}_1(0)$  lo que implicaría el poder obtener un estimado para la condición inicial de  $w$ :

$$\hat{w}(0) = H_1 \hat{\xi}_1(0) + H_2 \xi_2(0) \quad (2.63)$$

El estimado de  $w$  ( $\hat{w}$ ) tendría una dinámica similar a (2.62). Por lo que finalmente se obtiene la estructura del observador asintótico:

$$\frac{d\hat{w}}{dt} = W\hat{w} + Z\xi_2 + H_1 b_1 + H_2 b_2 \quad (2.64)$$

$$\hat{w}(0) = H_1 \hat{\xi}_1(0) + H_2 \xi_2(0) \quad (2.65)$$

$$\hat{\xi}_1 = H_1^{-1}(\hat{w} - H_2 \xi_2) \quad (2.66)$$

Las condiciones de estabilidad y convergencia del observador asintótico han sido ampliamente estudiadas por Dochain y Vanrolleghem [2.38] y por Dochain et al. [2.40].

### 2.7.2 Diseño de observadores de alta ganancia

Considere un proceso gobernado por el siguiente modelo dinámico:

$$\begin{aligned} \dot{z} &= F(s, z)z + G(u, s, z) \\ y &= Cz \end{aligned} \quad (2.67)$$

Siendo  $z$  las variables de estado,  $u$  las entradas al sistema, además de que  $y$  representa a las variables medidas, mientras que  $s$  son parámetros o funciones conocidas. Complementariamente  $F(s, z)$ ,  $G(u, s, z)$  y  $C$  tienen la estructura que se muestran en las ecuaciones (2.68-70) respectivamente.

$$F(s, z) = \begin{bmatrix} 0 & f_1(s, z) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & f_2(s, z) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & f_{n-1}(s, z) \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (2.68)$$

$$G(u, s, z) = \begin{bmatrix} g_1(u, s, z_1) \\ g_2(u, s, z_1, z_2) \\ \vdots \\ g_{n-1}(u, s, z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) \\ g_n(u, s, z) \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

$$C = [1 \quad 0 \quad \cdots \quad 0] \quad (2.70)$$

Donde  $f_i(s, z) \forall i = 1, \dots, n - 1$  son de clase de  $C^1$  es decir, sus primeras derivadas son continuas con respecto a sus argumentos. Para el sistema (2.67) es posible generar un observador de alta ganancia con la siguiente estructura:

$$\dot{\hat{z}} = F(s, \hat{z})\hat{z} + G(u, s, \hat{z}) - H(t)M^{-1}(s, \hat{z}, t)S_\lambda^{-1}C^T(C\hat{z} - y) \quad (2.71)$$

donde  $\hat{z}$  es el estimado de las variables de estado mientras que  $H$  y  $M$  tienen las siguientes estructuras descritas en las ecuaciones (2.72-73) respectivamente.

$$M(s, \xi, t) = \text{diag} \left[ 1, f_1(s, \xi), \frac{f_1(s, \xi)f_2(s, \xi)}{h_1(t)}, \dots, \frac{f_1(s, \xi)f_2(s, \xi) \cdots f_{n-1}(s, \xi)}{h_1(t)h_1(t) \cdots h_{n-2}(t)} \right] \quad (2.72)$$

$$H(t) = \text{diag}[1, h_1(t), h_2(t) \cdots h_{n-1}(t)] \quad (2.73)$$

Además,  $S_\lambda$  es una matriz que satisface la ecuación matricial (2.74)

$$\lambda S_\lambda + A^T S_\lambda + S_\lambda A - C^T C = 0 \quad (2.74)$$

donde  $\lambda$  es un número positivo y A una matriz de la forma descrita en la ecuación (2.75):

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

Aquí es importante definir que  $h_i \forall i = 1, \dots, n - 1$  es cualquier función que tienda a valores cercanos a la unidad conforme el tiempo transcurre. Por ejemplo  $h_i = 1 - e^{-t} + \epsilon_i$ . Las condiciones de estabilidad y convergencia del observador han sido descritas por Kim et al., (2002) [2.41].

# **CAPÍTULO III**

## **INTRUMENTACIÓN Y METODOLOGÍA**

### 3.1 Instrumentos de investigación

En la experimentación necesaria para cumplir con los distintos objetivos particulares planteados para esta tesis se requieren los instrumentos, materiales y reactivos descritos en las Tablas 3.1-3.3.

Nombre	Capacidad	Marca
Balanza analítica	0.001-200 gr	Ohaus
Balanza granataria	0.01-600 gr	Ohaus
Sensor temperatura	NA	Pasco
Xplorer GLX	NA	Pasco
Controlador de temperatura	NA	XMTG-808
Bombas peristálticas	0.4-85.0 ml/min	Thomas
Controlador de corriente	3 Líneas	Diseñado y construido en el Laboratorio de Control-UAG
Karl Fischer DL-18	0.01 % Humedad	Mettler Toledo
Baño María	40 L	Thelco
Termoagitador	NA	Corning
Agitador de ancla	0-1000 rpm	SA-1000
Centrífuga	0-2000 rpm	NA
MatLab 2011 a	Versión 7.12.0.635	Math Works
Cromatografo de gases	NA	Agilent 6980
Calorímetro	NA	Diseñado y construido en el Laboratorio de Control-UAG

**Tabla 3.1** Instrumentos requeridos

Nombre	Pureza	Marca
Alcohol Isopropílico	99%	Merk
Fenolftaleína	1 %	Karal
Alcohol Etilico	99%	Karal
Metanol	Industrial	Pochteca
Ácido Sulfúrico	Industrial	Chemico
Ácido Oleico	97%	Almacén de drogas la Paz
Heptano	GC	JTBAKER
Metanol Anhidro	99.99 %	Sigma-Aldrich
Rvo. Karl-Fischer	2 mg/mL	HYDRANAL Merk
Trifloruro de boro	14%	Sigma

**Tabla 3.2** Reactivos requeridos

<b>Nombre</b>	<b>Capacidad</b>
Matraz bola 3 entradas esmeriladas	1 L
Tapón esmerilados	24/29
Conectores de vidrio	NA
Manguera BPT	3.2 x 4.8 mm
Pinzas universales	NA
Jeringas	5 mL
Gradilla	NA
Tubos para centrífuga	20 mL
Micropipeta	100-1000 uL
Matraz Erlenmeyer	150 mL
Bureta	25 mL
Matraz Erlenmeyer	1 L
Moscas magnéticas	2 cm
Probetas	25 mL
Vasos de precipitado	150 mL
Malla	15 y 34 hilos/cm
Embudos de vidrio	250 mL
Tubos de ensayo	10 mL

**Tabla 3.3** Material de laboratorio requerido

## **3.2 Metodología**

### **3.2.1. Caracterización de materia prima y medio de reacción**

Dada la gran variabilidad que los desechos de trampas de grasa presentan en su aspecto físico debido a su origen, se necesita homogeneizarlos mediante un proceso de pre-tratamiento físico que consiste en los siguientes pasos:

- Filtración
- Eliminación de ácidos diferentes a los ácidos grasos libres
- Deshidratación

Todo ello con la finalidad de minimizar perturbaciones al momento de llevar a cabo la esterificación de los desechos.

#### **3.2.1.1 Pre-tratamiento físico de la materia prima**

Para eliminar los sólidos e insectos presentes en las trampas de grasa, éstas se colocan en un baño maría a 50<sup>0</sup>C y cuando toda la muestra se encuentra en estado líquido se filtran por mallas de diferentes aberturas, iniciando por malla con 15 hilos por centímetro cuadrado. La operación anterior se repite con mallas de menor tamaño hasta que, como se muestra en la Imagen 3.1, la muestra pueda fluir fácilmente por malla de 34 hilos por centímetro cuadrado.



**Imagen 3.1** Filtración de los desechos de trampa de grasa

A continuación se requiere identificar y eliminar la posible presencia de ácidos orgánicos provenientes de alimentos (ácido acético, cítrico). Para llevar a cabo la identificación, se toma una muestra de 10g en un matraz Erlenmeyer de 150 mL, se añaden 10 mL de agua destilada y se agita durante 3 minutos a 300 rpm. Transcurrido ese tiempo se dejan separar las fases y se decanta la fase acuosa, la cual se titula volumétricamente con hidróxido de potasio y fenolftaleína como indicador. Simultáneamente se realiza un blanco con ácido oleico y si el volumen requerido para titular la muestra se excede el volumen gastado por el blanco, sugiere la presencia de otros ácidos distintos de los ácidos grasos libres. Si este es el caso, los ácidos orgánicos provenientes de alimentos se pueden eliminar al lavar la muestra con agua antes de su uso hasta que el volumen de hidróxido de potasio gastado en la muestra sea igual o menor a la del blanco.

Para eliminar el agua presente en la muestra esta se coloca en baño maría a 105<sup>o</sup>C durante 2 horas. Después de éste tiempo se saca del baño maría y se deja enfriar hasta temperatura ambiente para posteriormente medir la concentración de agua por el método de Karl-Fischer descrito en el punto 3.2.1.6. Si la concentración de agua es superior al 0.01% se vuelve a colocar en baño maría a 105<sup>o</sup>C pero ahora en un periodo de 30 minutos. Éste procedimiento se repite hasta que la lectura en el Karl-Fischer sea alrededor (o menor) del 0.01%.

Posterior a este pre-tratamiento, la materia prima se caracteriza por una serie de parámetros fisicoquímicos que incluyen la densidad, capacidad calorífica, contenido de AGL, composición y contenido de humedad.

### **3.2.1.2 Cálculo de densidad**

Para calcular la densidad es necesario conocer el volumen que ocupa cierta cantidad de masa a una determinada temperatura. Las muestras que deben analizar son los

desechos de trampa de grasa, trampas de grasa diluidas en aceite vegetal con proporción 1:3 y los productos de reacción a 40<sup>0</sup>C y 60<sup>0</sup>C.

La masa se calcula restando el peso seco de una probeta de 25 mL al peso de la probeta con alrededor de 15 mL de muestra. Posteriormente, la probeta con la muestra se cubre por la parte superior con papel parafilm y se sumerge aproximadamente un 80% en el baño maría durante 10 min. Finalmente la probeta se saca y se toma la lectura del volumen inmediatamente. La densidad de la muestra se calcula con la siguiente fórmula:

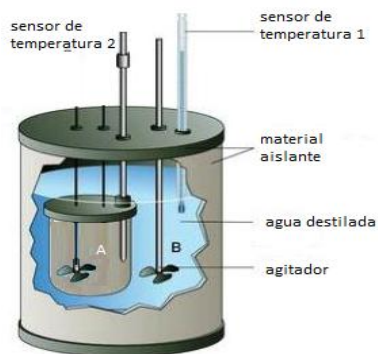
$$\delta_T = \frac{w_{pm} - w_p}{v_m} \quad (3.1)$$

Donde  $\delta_T$  es la densidad de la muestra a una temperatura específica. Para cada una de las muestras, la nomenclatura es  $\delta_{tg}$ ,  $\delta_{dtg}$  y  $\delta_p$  corresponden a la densidad de las trampas de grasa, dilución de las trampas de grasa y productos respectivamente. Además,  $w_{pm}$  es el peso de la probeta con la muestra,  $w_p$  es el peso de la probeta y  $v_m$  es el volumen que ocupa la muestra. El procedimiento anterior se realiza por duplicado a cada una de las temperaturas de estudio.

### **3.2.1.3** *Cálculo de capacidades caloríficas*

La capacidad calorífica de una sustancia se define como la energía necesaria para elevar un grado centígrado la temperatura de 1 gramo de muestra. Usualmente ésta se mide comparando contra una sustancia con capacidad calorífica conocida, siendo el agua (1 cal/g<sup>0</sup>C) la más comúnmente utilizada. Para realizar la medición se utilizan los calorímetros cuyo diseño varía según el estado de agregación de la muestra. Para muestras líquidas se puede utilizar un calorímetro como el que se muestra en la Imagen 3.2, el cual es un instrumento de material aislante en donde se coloca la sustancia de referencia exactamente pesada a una temperatura de 65 °C en el compartimiento B, se inicia la agitación de ambos agitadores y se deja estabilizar el sistema hasta que la

temperatura se mantenga constante. A continuación, rápidamente se saca parcialmente el compartimiento A y se añade una cantidad pesada de la muestra a temperatura ambiente, se cierra y se sumerge en el líquido de referencia. Se deja estabilizar hasta que ambos sensores registren la misma temperatura. El experimento se repite utilizando temperatura inicial de la sustancia de referencia a 85<sup>0</sup>C.



**Imagen 3.2** Diseño de un calorímetro

La capacidad calorífica de la muestra ( $C_m^{al}$ ) se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\frac{m_{ref}(T_i - T_f)C_{ref}^{al}}{m_m(T_f - T_{im})} = C_m^{al} \quad (3.2)$$

Donde  $m_{ref}$  y  $m_m$  es la masa en gramos de la sustancia de referencia y muestra respectivamente,  $C_{ref}^{al}$  es la capacidad calorífica de la sustancia de referencia en J/g<sup>0</sup>C,  $T_i$  es la temperatura de la sustancia de referencia,  $T_{im}$  es la temperatura inicial de la muestra y  $T_f$  es la temperatura que alcanzó el sistema una vez que cesa la transferencia de calor. Esta metodología se sigue para muestras de trampas de grasa y los productos de reacción.

### 3.2.1.4 Determinación de Ácidos Grasos Libres con la norma Ca 5a-40 de la AOCS

La American Oil Chemists' Society (AOCS) propone en su norma Cd 3d-63 medir el contenido de ácidos grasos libres en una muestra de aceite o grasa mediante una neutralización volumétrica de los ácidos grasos libres con hidróxido de potasio 0.1N utilizando fenolftaleína como indicador [2.4]. La titulación de la muestra se debe realizar previa disolución de esta en una mezcla de solventes al 50% de alcohol isopropílico-tolueno. El porcentaje de ácidos grasos libres se calcula como porcentaje de ácido oleico con la siguiente ecuación:

$$\%AGL = \frac{Nv(56.1)}{2w} \quad (3.3)$$

Donde  $N$  es la normalidad de la solución valorante de KOH,  $v$  es el volumen de la solución de KOH utilizado para la neutralización (en mL) y  $w$  es el peso de la muestra (en g).

Rango de AGL (%)	Muestra (g)	Alcohol (mL)	Fuerza del álcali
0.00 a 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1 N
0.2 a 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1 N
1.0 a 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25 N
30.0 a 50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 ó 1.0 N
50.0 a 100.0	3.525 ± 0.001	100	1.0 N

Tabla 3.4 Rango de volumen de solvente y normalidad del titulante, Norma AOCS Ca 5a-40

La técnica Ca 5a-40 tiene ciertas ventajas sobre la norma Cd 3d-63 siendo la principal el uso de etanol en lugar de la mezcla alcohol isopropílico-tolueno como mezcla disolvente pero también exhibe ciertas desventajas como el uso excesivo de alcohol (100mL/0.001g) y la concentración excesiva de álcali (1N) cuando la muestra contiene %AGL>50 (ver Tabla 3.4). En esta tesis se propone hacer ciertas modificaciones en la norma Ca 5a-40 para aprovechar sus mejores atributos y minimizar sus desventajas. Específicamente se modifica la normalidad del titulante y volumen/tipo de solvente. En primer lugar, la

normalidad del titulante se calcula de manera que el gasto sea significativo y pueda ser fácilmente medido en una bureta de 25 mL. En cuanto el volumen y tipo del solvente, éste tiene que ser suficiente para disolver completamente la muestra. Debido a las dificultades legales que pueden surgir para conseguir tolueno (pues al parecer es un precursor o reactivo importante en la fabricación de droga sintética) se considera prudente utilizar únicamente alcohol isopropílico como solvente de la muestra, pues inclusive, se dispone de grandes cantidades de este reactivo en la UAG. Esto implica que se realicen pruebas de solubilidad de materia prima en alcohol isopropílico. Las adecuaciones anteriores tienen que cumplir con las especificaciones de reproducibilidad y repetitividad dispuestas en la norma que se muestran en la Tabla 3.5 (variación menor de 9.84 %CV):

<b>Valor aproximado de AGL (%)</b>	<b>0.1-1.0</b>	<b>1.02-2.0</b>
<b>S<sub>R</sub></b>	0.077	0.156
<b>RSD (CV %)</b>	14.57	9.84
<b>R (95%) = 2.8 xS<sub>R</sub></b>	0.22	0.44
<b>Valores obtenidos de Programa Smalley De Proficiencia de AOCS</b>		

**Tabla 3.5** Variación esperada en pruebas interlaboratorios para la determinación de ácidos grasos libres de aceites crudos

Para verificar que los cambios realizados en el método no generan mediciones erróneas es necesario que se realicen repeticiones de las muestras y se calcule el coeficiente de variación (*CV*) con la siguiente fórmula:

$$CV = 100 \frac{SD}{\bar{X}} \quad (3.4)$$

Donde *SD* es la desviación estándar y  $\bar{X}$  es la media aritmética de las mediciones.

### 3.2.1.5 Determinación de composición de desechos de trampas por cromatografía de gases por la norma Ch 2-91 de la AOCS

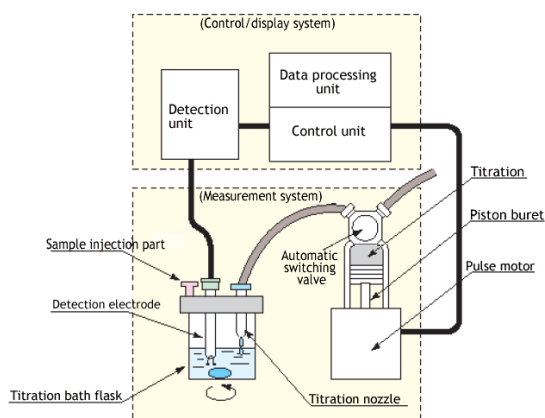
Ésta técnica consiste en la separación de una mezcla de esterres metílicos de ácidos grasos provenientes de la esterificación de los ácidos grasos con trifloruro de boro en metanol. La separación se lleva a cabo cuando la muestra es eluida por un gas (nitrógeno) a través de una columna recubierta en su interior por fase estacionaria, la cual retiene los analitos con diferente fuerza dependiendo las características (polaridad) tanto de la fase estacionaria como del analito. La identificación de cada ácido graso en particular se lleva a cabo comparando el tiempo de retención de un estándar de concentración conocida contra la muestra y la cuantificación se realiza comparando la intensidad de las respuestas (altura) del estándar contra la muestra [2.2]. La muestra se prepara pesando 5 gramos de desecho de trampa de grasa (que han sido previamente sometidos al pretratamiento físico) y se coloca en un matraz balón de fondo plano. Se añaden cuidadosamente 15 mL de solución de trifloruro de boro en metanol. Se mezcla perfectamente, se pone un refrigerante en la boca del matraz y se coloca en una plancha de calentamiento por 10 minutos a 80°C. Transcurrido este tiempo se retira de la plancha y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se añaden 15 mL de agua y se mezcla perfectamente y se coloca sobre una pera de decantación. Se decanta la fase oleosa de la cual se toman alrededor de 250 mg exactamente pesados y se disuelve y aforan en 5 mL de heptano. Se toma 1 mL de la muestra y se transfiere a un vial para cromatografía de gases. Por último, las muestras se inyectan en el cromatógrafo de gases con las condiciones descritas en la Tabla 3.6.

<b>Modo de Inyección</b>	<b>Split</b>
Vol. Inyección	1 uL
Split /Flujo de splits	50 / 100mL/min
Presión de splits	15 psi
Temperatura de inyector	2500C
Temperatura del horno	50 °C 1 min, 15 °C/min a 200 °C 5 min, 5 °C /min 220 °C
Columna	DB-Wax
Detector	FID
Temperatura de inyector	250 °C
Flujo	1.5 mL/min
Curva de calibración	Estándar propiedad Sesajal S.A. de C.V.

**Tabla 3.6** Parámetros cromatográficos para el análisis de ésteres.

### 3.2.1.6 Medición de humedad con titulador automático Karl-Fischer por la norma Ca- 2e 84 de la AOCS

La técnica consiste en la valoración titulométrica de la reacción de óxido-reducción entre el Iodo ( $I_2$ ) y el azufre ( $SO_2$ ) en presencia de agua. El punto estequiométrico se detecta por medio de un electrodo sumergido en el medio de reacción. El reactivo de Karl Fisher (el cual contiene una cantidad valorada de Iodo) se añade lentamente y su gasto es directamente proporcional a la cantidad de agua en el medio. El instrumento donde se lleva a cabo esta reacción debe estar herméticamente cerrado con el fin de que el agua del medio ambiente no interfiera en la medición. En la Imagen 3.3 se muestra el diseño básico de éste instrumento.



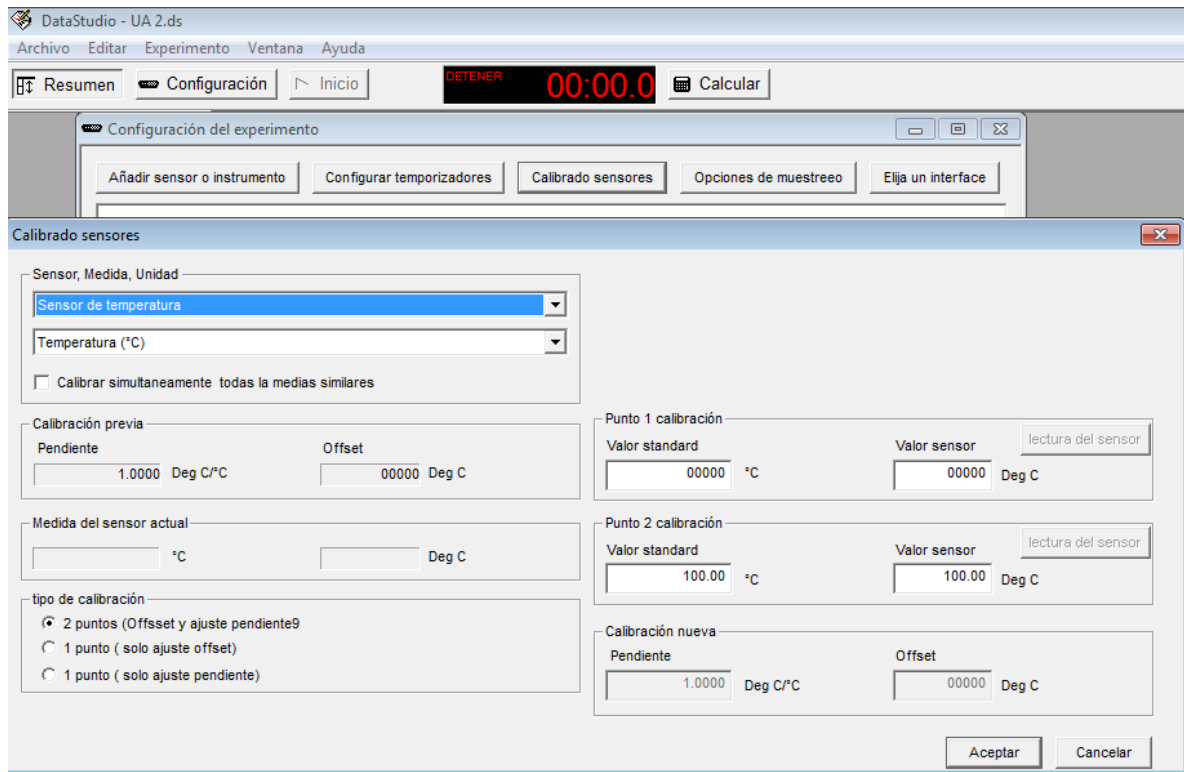
**Imagen 3.3** Esquema básico de titulador KF

Para llevar a cabo la determinación de humedad en el Karl-Fischer Mettler DL-18 se agregan aproximadamente 150 mL de metanol anhidro en el vaso de titulación y se encienden el agitador magnético y el electrodo. A continuación se selecciona la opción de trabajo "Deriva" con la cual el equipo automáticamente añade lentamente reactivo Hydranal hasta que la concentración de agua en el sistema es de 0.000 %. En este momento se selecciona la opción de trabajo "Muestra" y se coloca una muestra exactamente pesada al vaso de titulación y se vuelve a presionar la opción "Muestra" para registrar el peso de la muestra en el equipo.

Por último se selecciona la opción “Entrar” para iniciar la titulación y después de algunos segundos el equipo arroja el resultado expresado en % de humedad. Para analizar otras muestras, tales como los desechos de trampa de grasa tratadas físicamente y el metanol grado industrial, se repite el procedimiento desde que se selecciona por primera vez la opción “Muestra”.

### *3.2.2. Sistema de adquisición de datos para temperatura de reactor.*

En el modelo matemático del proceso de esterificación en continuo y en los observadores que se desarrollan en lo sucesivo, se necesita contar con un registro temperatura de la chaqueta de calentamiento y del medio de reacción. Estas mediciones se llevan a cabo cada 0.5s (en tiempo real) con un par de sensores de temperaturas conectados al multisensor Xplorer GLX PS-2002 Pasco el cual está acoplado al software DataStudio. Ambos sensores deben ser calibrados desde este software en el botón CONFIGURACIÓN dentro de la pestaña CALIBRADO DE SENSORES (ver Imagen 3.4) utilizando un termómetro de referencia (prestado por CIDI, UAG). Esta calibración se realiza con dos puntos: a 40 °C y a 60 °C. Para la calibración a 40 °C se coloca el sensor y el termómetro de referencia dentro de un recipiente con una sustancia cuya temperatura sea alrededor de 42 °C. Ésta se deja enfriar y justo cuando la temperatura registrada con el termómetro de referencia marque 40 °C entonces se presiona el botón de LECTURA DEL SENSOR correspondiente a 40 °C. Un procedimiento similar se utiliza para la calibración a 60 °C. Para verificar que la calibración se realizó exitosamente se verifica que la lectura obtenida con el termómetro de referencia y los sensores de sustancias con temperaturas entre 40 °C y 60 °C sean iguales o con una variación de  $\pm 0.3$  °C.



**Imagen 3.4** Calibración se sensores con el software DataStudio

### 3.2.3. *Desarrollo de controlador PID para chaqueta de calentamiento.*

En la validación de un modelo matemático y de un controlador es importante verificar su robustez frente a diferentes perturbaciones. Una de estas perturbaciones puede ser la variación de temperatura para lo cual es necesario construir e implementar un controlador de temperatura para la chaqueta de calentamiento. El pirómetro XMTG-808, el cual es técnicamente un controlador PID, se muestra en la Imagen 3.5 montado en una caja de policarbonato con la finalidad de regular la temperatura del agua en la chaqueta de calentamiento. Aunque las especificaciones técnicas del controlador sugieren su capacidad de llevar a cabo esta regulación, se necesita realizar pruebas para conocer el tiempo que éste requiere para estabilizar la temperatura de la chaqueta después de realizar modificaciones al set point. Si el tiempo requerido para estabilizar la temperatura de la chaqueta después de realizar tales cambios es significativamente elevado

(>30minutos) entonces este tiempo se puede acortar al reemplazar un cierto volumen de agua de la chaqueta con temperatura mayor o menor (según sea el caso). La cantidad de volumen a reemplazar puede ser calculada con ecuación 3.2. Además de conocer la capacidad del controlador PID para alcanzar una determinada temperatura en la chaqueta de calentamiento, también se necesita conocer la influencia de la temperatura de la chaqueta sobre la temperatura del medio de reacción, lo cual se aborda en la siguiente sección.



**Imagen 3.5** Controlador de temperatura XMTG-808 para la chaqueta de calentamiento.

#### 3.2.4. *Cálculo de coeficiente global de transferencia de calor*

En la ecuación 2.27 se definió el término  $\dot{Q}$  como la transferencia de calor que en el caso de las reacciones endotérmicas, como la estudiada en esta tesis, debe ser positivo (i.e. transferencia de calor hacia el medio de reacción por medio de chaqueta de calentamiento). En esa ecuación,  $U$  es el coeficiente global de transferencia de calor y  $A$  es el área de intercambio de calor. A continuación se describe cómo es que el producto  $UA$  se calcula experimentalmente para el proceso de esterificación.

##### 3.2.4.1 *Montaje de sistema y pruebas transferencia de calor.*

La chaqueta de calentamiento se llena con agua destilada hasta 10 cm antes del borde (volumen aproximado de agua en chaqueta=40L), se programa el controlador de

temperatura de la chaqueta a 60°C y se deja estabilizar. Por otra parte, se colocan 620 mL de la mezcla resultante de experimentos previos de esterificación en el reactor y se calienta hasta 40°C. Cuando ambas sustancias están a las temperaturas señaladas, rápidamente se sumerge el reactor al interior de la chaqueta, se comienza la agitación y se registra la temperatura tanto en la chaqueta como en el medio de reacción. La altura a la que se sumerge el reactor debe permanecer constante durante todas las experimentaciones futuras, por la que se necesita marcar la altura y se debe de cuidar que el agua cubra toda la superficie en donde se encuentre medio de reacción. El experimento termina cuando la temperatura del medio de reacción permanece constante.

### **3.2.4.2** *Modelo propuesto para transferencia de calor y algoritmo para estimación de coeficiente global*

La transferencia de calor de la chaqueta hacia el medio de reacción, puede ser descrita por medio de un balance de energía (ver ecuación (2.26)) sin considerar entradas, salidas o reacción en el reactor:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}}{V\delta C_p^{al}} = \frac{UA(T_j - T)}{V\delta C_p^{al}} \quad (3.5)$$

Donde  $T$  es la temperatura del medio de reacción,  $T_j$  es la temperatura de la chaqueta,  $V$ ,  $\delta$  y  $C_p^{al}$  es el volumen, densidad y capacidad calorífica del medio de reacción. Los únicos términos desconocidos en la ecuación (3.5) son  $UA$  por lo que se pueden estimar a partir de las mediciones de temperatura del medio de reacción y temperatura de la chaqueta con la técnica descrita en el punto 2.6 que es implementada en el siguiente algoritmo en Matlab

```

function y=funinv(beta,t);
[t,y]=ode45(@ff,t,41);
function dy=ff(t,y)
    v=%valor del volumen del reactor%;
    ro=%valor de la densidad del medio de reacción%;
    C=%valor de la capacidad calorífica del medio de reacción%;
    Tj=%valor de la temperatura del baño maría%;

dy(1)=beta(1)*(Tj-y(1))/(v*ro*C);
end
end

```

```

tdata1 =[% vector con los valores de los tiempos de muestreo%];

Ydata1 =[% vector con los valores de la temperatura del medio de reacción
correspondientes a cada tiempo de muestreo%];

rtd=length(tdata1);

beta0(1)=0.0;

[beta,r,J,COVB,mse]=nlinfit(tdata1,Ydata1,'funfelyT',beta0);

```

En el algoritmo  $\beta(1)=UA$ ,  $tdata1$  es el vector de tiempo a los cuales se hacen las mediciones  $Ydata1$  (temperatura de reactor) y  $T_j$  (temperatura de chaqueta).

### 3.2.5. Reacciones de esterificación por lotes o batch

En esta tesis se llevan a cabo esterificaciones de desechos de trampas de grasa en lotes a 40°C, 50°C y 60°C con la finalidad de determinar la cinética de dicha reacción. En otras palabras, con estas esterificaciones se pretende calcular los parámetros de las ecuaciones de Arrhenius y Van't Hoff: ( $\Delta H$ ,  $k_0$  y  $E_a$ ). Estas reacciones se efectúan en un reactor de vidrio con capacidad de un litro equipado con un agitador de ancla (modelo SA-1000) y sumergido en una chaqueta de calentamiento con control de temperatura considerando las siguientes relaciones masa de 1:2.2:0.05 de ácidos grasos libres en desechos de trampa de grasa, metanol y ácido sulfúrico respectivamente (relaciones sugeridas por Van Gerpen et al. [2.9]). La materia prima se calienta hasta la temperatura deseada al interior del reactor y la mezcla metanol-ácido sulfúrico también es calentada

pero en un recipiente diferente. Una vez que los reactivos alcanzan la temperatura de reacción, la mezcla metanol-sulfúrico se añade al reactor. En este momento se enciende el agitador con agitación a 200 rpm, se inicia el conteo del cronómetro y se deja que la reacción corra por 1 hora. Durante el experimento se toman muestras de 2.5 mL con una jeringa de 5 mL provista de una cánula de acero a los 3, 7, 10, 30, 45 y 60 minutos. Inmediatamente después de que las muestras son colectadas se colocan en un baño de agua a 8°C o 10°C durante 5 minutos para detener la reacción y luego se dejan a temperatura ambiente para posteriormente centrifugarlas a 1500 rpm por 5 minutos. Finalmente, se decanta la fase oleosa para determinar la concentración de ácidos grasos libres utilizando la ecuación 3.3. A continuación se detallan algunos puntos del estudio cinético descrito previamente.

#### **3.2.5.1 Toma de muestras**

Para seleccionar el tamaño de la cánula, primeramente se necesita confirmar que la muestra es homogénea en cualquier parte del reactor y por último la ergonomía en su uso. Para verificar el primer punto se prueban 3 distintos tamaños de cánulas (10, 15 y 25 cm), de manera que se estudie la superficie, al centro y en la parte inferior del medio de reacción. Ésta prueba consiste en llevar a cabo una reacción de esterificación y tomar muestras simultáneas con las 3 cánulas en distintos tiempos. Para confirmar la homogeneidad del medio de reacción se determina el porcentaje de ácidos grasos libres en los tres muestreos y se calcula el coeficiente de variación según la ecuación 3.4. Se considera homogéneo si el coeficiente de variación es menor o igual a 4%.

#### **3.2.5.2 Verificación de detención de reacción.**

Para demostrar que es posible detener la reacción después de bajar drásticamente la temperatura se mezclan 10 g de desechos de trampa de grasa con 20 gramos de metanol

y 0.5 g de ácido sulfúrico grado industrial previamente atemperados a 10<sup>0</sup>C y se dejan en reposo hasta que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Posteriormente se centrifuga a 1500 rpm por 5 minutos y se decanta la fase oleosa a la cual se determina la concentración de ácidos grasos libres. Se demuestra que la reacción no se lleva a cabo o que la velocidad de reacción es muy lenta a temperaturas bajas si el porcentaje de acidez de los desechos de trampa de grasa antes y después de ser mezclados tiene un coeficiente de variación menor al 4%.

Para verificar que la reacción se detiene aun en el caso de que los desechos de trampas de grasa estén diluidos (que es el escenario que se presentaría durante la reacción al reaccionar los desechos) se realiza un proceso en lotes durante 1 hora a 40<sup>0</sup>C utilizando 50 g de ácido oleico diluido con 50 g de aceite vegetal, 100 g de metanol y 2.5 g de ácido sulfúrico y se toman muestras por duplicado a distintos tiempo de avance de la reacción, las cuales se colocan en un baño de agua a 8<sup>0</sup>C o 10<sup>0</sup>C durante 5 minutos, se sacan del baño y se dejan a temperatura ambiente, se centrifugan a 1500 rpm por 5 minutos y finalmente se determina la concentración de ácidos grasos libres en la fase oleosa. Se espera que el coeficiente de variación entre los duplicados sea menor al 4%.

### **3.2.5.3** *Cálculo de concentración molar de ácidos grasos*

Antes de efectuar el estudio cinético y las simulaciones en MatLab que se describen en los siguientes puntos, se requiere que las concentraciones de productos y reactivos estén expresados en concentraciones molares y no en porcentaje de ácidos grasos, por lo que es necesario que se conviertan las unidades considerando que la concentración de ácidos grasos libres ( $C_A$ ) se calcula con la fórmula

$$C_A = \%AGL(FD) \quad (3. 6)$$

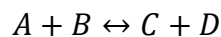
Donde %AGL es la concentración de ácidos grasos libres en una muestra en determinado tiempo de muestreo que se calcula con la ecuación (3.3) y FD es un factor de dilución que se obtiene a partir de la ecuación (3.6 a)

$$FD = \frac{n}{(\%AGL_i)v_t} \quad (3.6 a)$$

Aquí  $n = \frac{w_{AGL}}{PM}$ ,  $w_{AGL} = \frac{w_t(\%AGL)}{100}$  y  $v_t = \frac{w_t p_{AGL}}{\delta_{AGL}} + \frac{w_{AGL} p_{Me}}{\delta_{Me}} + \frac{w_{AGL} p_{AS}}{\delta_{AS}} + \frac{w_{AGL} p_{Me} X_{H_2O}}{\delta_{H_2O}}$ . En estas expresiones %AGL<sub>i</sub> es la concentración inicial de ácidos grasos libres de la muestra a ser procesada, n son los moles de ácidos grasos libres, w<sub>t</sub> es el peso de la fase oleosa, la cual arbitrariamente se selecciona con valor de 1 gramo, w<sub>AGL</sub> es el peso correspondiente a los ácidos grasos libres en la fase oleosa, PM es el peso molecular del ácido oleico, v<sub>t</sub> es el volumen total (expresado en litros) y p<sub>AGL</sub>, δ<sub>AGL</sub>, p<sub>Me</sub>, δ<sub>Me</sub>, p<sub>AS</sub>, y δ<sub>AS</sub> son la proporción y densidad de los ácidos grasos, metanol y ácido sulfúrico respectivamente y por último δ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> es la densidad del agua mientras que X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> denota la proporción de agua presente en el metanol.

#### 3.2.5.4 Propuesta de modelo matemático para cinética de esterificación y algoritmo para estimación de parámetros cinéticos en Matlab

La reacción de esterificación de ácidos grasos mostrada en la Imagen 2.3 se puede escribir de la siguiente forma general



En la ecuación anterior A representa a los ácidos grasos, B es el alcohol, el cual, en el caso de los experimentos de esta tesis representa el Metanol, C son los ésteres de ácidos grasos y D es el agua. Considerando que el reactivo B se encuentra en exceso, la concentración del reactivo A se puede escribir, para un proceso por lotes (batch), tal como refiere Berrios et al. [2.17] con la ecuación (3.7).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1(T)C_A + k_2(T)C_C C_D \quad (3.7)$$

Aquí  $C_A$ ,  $C_C$  y  $C_D$  denotan la concentración molar de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y agua respectivamente y  $k_1(T)$  y  $k_2(T)$  son las constantes de velocidad, las cuales son dependientes de la temperatura. Por estequiometría se sabe que

$$C_C = C_{C0} + (C_A - C_{A0}) \quad (3.8)$$

$$C_D = C_{D0} + (C_A - C_{A0}) \quad (3.9)$$

En las ecuaciones (3.8-9)  $C_{A0}$ ,  $C_{C0}$  y  $C_{D0}$  son las concentraciones iniciales de ácidos grasos, ésteres y agua respectivamente. Al sustituir las expresiones anteriores en la ecuación para  $\frac{dC_A}{dt}$  obtenemos la ecuación (3.10)

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1(T)C_A + k_2(T)(C_{C0} + (C_A - C_{A0}))(C_{D0} + (C_A - C_{A0})) \quad (3.10)$$

Para estimar los valores de  $k_1$  y  $k_2$  se utiliza la técnica descrita en el punto 2.6 que es implementada en el siguiente algoritmo en Matlab

```
function y=funinv(beta,t);
[t,y]=ode45(@ff,t, %Concentración inicial de Ca%);
function dy=ff(t,y)
    Cao=%Concentración inicial de ácidos grasos%;
    Cbo=%Concentración inicial de ésteres%;
    Cdo=%Concentración inicial de agua%;
dy(1)=-beta(1)*y(1)+beta(2)*(Cbo-y(1)+Cao)*(Cdo-y(1)+Cao);
end
end
tdata1 = [%Vector de tiempos de muestreo%]';
Ydata1 = [%Vector de concentración de Ca%]';

rtd=length(tdata1);
beta0(1)=0;
beta0(2)=0;
[beta,r,J,COVB,mse]=nlinfit(tdata1,Ydata1,'funfely',beta0)
```

### 3.2.6. Puesta en marcha de proceso en continuo

Los procesos en continuo son aquellos en los que cierta cantidad de reactivos son alimentados al proceso en operación mientras se sustraen productos. Generalmente, el flujo de reactivos y productos se inicia después de que el proceso en lotes ha alcanzado un estado estacionario. Tanto los flujos de alimentación y salida como la temperatura del reactor deben ser perfectamente controlados con el fin de mantener relaciones masa y tiempos de residencia adecuados para obtener rendimientos aceptables. Como se mencionó en el punto 3.2.3, la temperatura será controlada con una chaqueta de calentamiento acoplada a un controlador PID. En cambio, para el control de los flujos, serán utilizadas 3 bombas peristálticas (ver Imagen 3.6):

- Bomba A: Desechos de trampa de grasa.
- Bomba B: Mezcla Metanol: Ácido sulfúrico en proporción masa 2.2:0.05.
- Bomba C: Productos.



**Imagen 3.6** Distribución de bombas en el proceso de esterificación en continuo

Para llevar a cabo la esterificación en continuo es necesario primeramente realizar un proceso en lote a 40<sup>0</sup>C tal como se describe en el punto 3.2.5 y una hora después las 3 bombas deben de encenderse. Éstas deben de estar configuradas de manera que la Bomba A genere flujo desde el recipiente de almacenamiento de los desechos de trampa de grasa hacia el reactor, la bomba B desde el recipiente de la mezcla metanol-sulfúrico al reactor. Todos los reactivos se deben dispensar a 60<sup>0</sup>C, por lo que los contenedores deben estar sumergidos en un baño maría que mantenga constante la temperatura durante todo el experimento. Por último, la bomba C debe sustraer productos del medio de reacción (procurando se encuentre en la altura media del medio) hacia un decantador. A continuación se describen los cálculos, calibraciones y ajustes que se deben hacer previamente al uso de cada una de las bombas peristálticas.

### **3.2.6.1** *Cálculo de flujos volumétricos en el proceso*

Los flujos de entrada y salida se deben calcular a partir de las condiciones de reacción (volumen, relaciones masa y tiempo de reacción) que son utilizadas para el proceso en batch. De manera que para mantener la masa del medio de reacción ( $w_r$ ) y el tiempo de residencia ( $t_r$ ) constante, el flujo másico de reactivos ( $f_r$ ) añadidos y productos ( $f_p$ ) sustraídos deben de ser iguales ( $f_r = f_p$ ), los cuales se obtienen a partir de la siguiente fórmula:

$$f_p = f_r = \frac{w_r}{t_r} \quad (3.11)$$

Es importante señalar que el flujo de reactivos es la suma de todos los reactivos, sin embargo, como éstos son dispensados por dos bombas independientes es necesario realizar el cálculo del flujo másico para de cada una de las bombas a partir de las siguientes fórmulas:

$$f_{tg} = \frac{f_r}{p_{ms} + p_{tg}} p_{tg} \quad (3.12)$$

(3.13)

$$f_{ms} = \frac{f_r}{p_{ms} + p_{tg}} p_{ms}$$

Donde  $f_{tg}$ ,  $p_{tg}$ ,  $f_{ms}$  y  $p_{ms}$  son los flujos másicos y la proporción en masa de los desechos de trampa de grasa y la mezcla metanol-sulfúrico respectivamente. La proporción de reactivos es igual a la utilizada en el proceso batch, por lo que  $p_{tg}$  tiene un valor numérico de 1 y el de  $p_{ms}$ , al ser la proporción de la mezcla de metanol y ácido sulfúrico, su valor es la suma de la proporción de ambos reactivos cuyo valor es de 2.25.

Debido al volumen relativamente bajo del medio de reacción, los flujos de reactivos también tienen ésta característica, por lo que si es necesario, las bombas deben de tener ciertos ajustes que les permitan cumplir con ese requerimiento. En el siguiente punto se desarrollan las acciones y pruebas a las bombas necesarias que serán utilizadas en los experimentos planeados en esta tesis.

### **3.2.6.2 Adecuación de bombas peristálticas para flujos deseados**

Las tres bombas peristálticas que serán utilizadas para el proceso en continuo son de la marca Thomas, las cuales, según las especificaciones del proveedor, tienen la capacidad de bombeo de hasta 0.4 mL/min siempre y cuando el diámetro de la manguera del eje de rotación sea de 0.05 mm. Sin embargo, debido a la reactividad química de la mezcla metanol-ácido sulfúrico es estrictamente necesario utilizar una manguera PharMed BPT con diámetro interno de 3.2 mm. Por lo anterior los flujos que pueden ser alcanzados por las bombas son superiores al que se requiere en la experimentación. No obstante, al disminuir la velocidad de rotación del cabezal es posible disminuir el flujo, por lo que es necesario el uso de un regulador de corriente externo. Durante la experimentación de esta tesis se utilizará el regulador que se muestra en la Imagen 3.7. Su función consiste en controlar de manera externa la velocidad del cabezal de la bomba por medio de unas perillas de regulación las cuales tienen 4 posiciones numeradas del 1 al 4, siendo la

posición 1 la que genera flujos altos, contrario a la posición 4 que produce flujos bajos. Tales perillas, en conjunto con los sistemas de regulación de velocidad propias de la bomba, se deben posicionar de una manera específica de tal manera que el flujo de las sustancias que pasen a través de las mangueras sean las calculadas según se describió en el punto anterior. El procedimiento de ajuste de flujos se describe a continuación.



**Imagen 3.7** Controlador externo de bombas

### **3.2.6.3** *Calibración de flujos en bombas peristálticas*

Antes de realizar cualquier trabajo con las bombas, estas deben pasar por un tiempo de acondicionamiento en el cual se encienden las bombas a la mayor velocidad posible (posición 1 en el controlador externo y posición 10 en la perilla de la bomba) con reflujo de la muestra correspondiente a cada bomba con la temperatura y concentración que serán usadas durante la experimentación por un tiempo de alrededor de 30 minutos. Para el caso de la bomba C se pueden utilizar los productos obtenidos en el proceso por lotes. Para determinar el flujo másico se coloca la manguera de salida aproximadamente 10 centímetros por encima del recipiente de almacenamiento y justo en el momento que se encienda el cronómetro se coloca un vaso seco previamente pesado debajo de la manguera. Exactamente después de un minuto el vaso se retira y la manguera se regresa

al recipiente. Por diferencias de pesos se calcula la masa correspondiente a la muestra que fue dispensada por la bomba en un minuto (flujo másico).

Para ajustar la posición de las perillas del controlador y de la bomba se necesita realizar previamente un perfil general de flujos alcanzados en cada una de las posiciones de la perilla del controlador externo en 3 velocidades de la bomba: 0, 5 y 10. Con esto se tiene una noción de la capacidad de flujos que se pueden obtener y se ubican las posibles posiciones que podrán ser utilizadas para alcanzar los flujos deseados. A partir de estas ubicaciones se hace otro perfil modificando solamente la velocidad de la bomba hasta alcanzar el flujo requerido. Para comprobar que el flujo es constante, las bombas se dejan en funcionamiento por lo menos 4 horas y durante este tiempo se mide el flujo másico en intervalos de 15 minutos. Ésta última prueba se vuelve a repetir por dos días más pero no deben de ser consecutivos. Si el flujo no es constante, es necesario buscar otro sistema mecánico o electrónico que permita asegurar que los flujos de las 3 bombas sean constantes por lo menos 4 horas con el fin de que el volumen de reacción y el tiempo de residencia permanezcan constantes durante todo el experimento. En esta tesis se ha decidido mantener un valor constante en flujos con la finalidad de analizar variaciones en otras propiedades las cuales se describen enseguida.

#### ***3.2.6.4 Variaciones en temperatura y concentración de entrada en el proceso.***

Una de las características que debe de tener un modelo matemático es capacidad de predicción, por lo que en esta investigación además de involucrar un proceso de esterificación en continuo precedido por un proceso en lotes, se incluyen tres perturbaciones al sistema, las cuales consisten en generar cambios en la temperatura de la chaqueta de calentamiento y en la concentración de entrada de los desechos de trampa de grasa de acuerdo al cronograma que se exhibe en la Tabla 3.7.

Tiempo inicial (min)	Tiempo final (min)	Tipo de proceso	Temperatura de la chaqueta (set point)	Dilución de desechos de trampa de grasa	Tiempo de muestreo (min)
		Lotes	40	1:1	--
0	60	Continuo	40	1:1	0, 3, 7, 15, 40, 60
60	120	Continuo	60	1:1	70, 75, 90, 105, 120
120	190	Continuo	40	1:1	135, 140, 145, 155, 170
190	250	Continuo	40	1:3	195, 200, 205, 215, 230, 250

**Tabla 3.7** Programación de la reacción de esterificación en continuo.

Para hacer los cambios de temperatura en la chaqueta de calentamiento es necesario modificar el set point en el panel del controlador PID justo en el minuto en el que se tiene programado el cambio y, a reserva del resultado de la prueba del punto 3.2.3, se retira cierto volumen de agua de la chaqueta y se sustituye por la misma cantidad de agua pero con una temperatura justa para alcanzar la temperatura del set point en el menor tiempo posible.

Por otra parte, la dilución de los desechos de trampa de grasa se realiza mezclando 100 g de la muestra con 300 g de aceite vegetal de canola comercial. Ésta mezcla se debe calentar hasta 60°C y justo en el minuto programado, la manguera de alimentación de la bomba A, la cual durante todo el experimento se encuentra en el recipiente de los desechos de trampa de grasa, ahora se coloca en el recipiente de la trampa de grasa diluida.

### 3.2.6.5 Toma de muestras y análisis de muestras.

Para conocer la evolución de la concentración de ácidos grasos durante el proceso en continuo, incluyendo las perturbaciones, se toman muestras en los tiempos que se indican en la Tabla 3.7., las cuales se tratan y analizan de la misma forma que las muestras del punto 3.2.5. Aquí es importante mencionar que el proceso se realiza por duplicado (Experimento A y Experimento B).

### 3.2.7. Modelo matemático para proceso en continuo

Si  $F_{AG}$ ,  $F$ ,  $C_{Ai}$  y  $V$  representan el flujo volumétrico de entrada de los desechos de trampa de grasa, el flujo volumétrico de salida, la concentración de ácidos grasos de entrada y el volumen de reacción respectivamente, entonces aplicando un balance de componente para los ácidos grasos y el agua (ver sección 2.5) y considerando la ecuación

2.37  $r_A = -k_1(T) \left( C_A^a - \frac{C_C^c C_D^d}{K_{eq}(T)} \right)$  con  $a = c = d = 1$  y  $C_C = C_D$  se tienen la ecuación (3.14-15).

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_{AG}C_{Ai}}{V} - \frac{FC_A}{V} - k_1(T) \left( C_A - \frac{C_C^2}{K_{eq}(T)} \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -\frac{FC_C}{V} + k_1(T) \left( C_A - \frac{C_C^2}{K_{eq}(T)} \right) \quad (3.15)$$

Al desarrollar la dependencia de la temperatura para  $k_1(T)$  con la expresión de Arrhenius y  $K_{eq}(T)$  con la ecuación de Van't Hoff tal como describen las ecuaciones 2.38 y 2.39 las ecuaciones anteriores quedan como

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_{AG}C_{Ai}}{V} - \frac{FC_A}{V} - k_0 e^{-E_a/RT} C_A + k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)}} \quad (3.16)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = -\frac{FC_C}{V} + k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A - k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} \quad (3.17)$$

Al considerar la temperatura como un factor importante en la velocidad de reacción, es necesario incluir el balance de energía en el modelo, el cual fue desarrollado en el capítulo 2.5 y se puede resumir en la ecuación 2.26. Si en ésta ecuación se sustituye el término de  $\dot{Q}$  descrito en la ecuación 2.27 y  $r_A$  representada por la ecuación 2.37, la ecuación del balance de energía posee la siguiente estructura

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = & \frac{F_{AG} \rho_{AG} C_{AG}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_{AG} - T) + \frac{F_M \rho_M C_M^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_M - T) \\ & + \frac{UA}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_J - T) \\ & - \frac{\Delta H}{\rho C_{Productos}^{prom}} \left[ k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A - k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

El modelo matemático propuesto en esta investigación para el proceso de esterificación en continuo de desechos de trampa consta de las ecuaciones 3.16-3.18.

### 3.2.7.1 Algoritmo de programación dinámica del modelo matemático

El algoritmo de programación para la simulación del modelo matemático en MatLab es el siguiente.

```
function dx=Modelomoles(t,x)

ko=; %Factor preexponencial
keqr=%constante de equilibrio a Tred
Tref=%Temperatura de referencia
To=; %Temperatura materia prima
Tm=; %Temperatura metanol-ácido sulfúrico
```

```

R=; %Contante universal de los gases
EA=; %Energía de activación
H=; %Calor de reacción esterificacion
UA=; %Coef trans de calor
v=; %Vol reactor
Fo=; %Flujo materia prima
cpo=; %Capacidad calorifica materia prima
do=; %Densidad materia prima
Fm=; %Flujo metanol-ácido sulfúrico
cpm=; %Capacidad calorifica metanol-ácido sulfúrico
dm=; %Densidad metanol-ácido sulfúrico
Fs=; %Flujo salida/productos
cps=; %Capacidad calorifica productos
ds=; %Densidad productos
tt=[0 60 90 120 150 190 191 220 300];
C=[2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6/4 2.6/4 2.6/4];
co=interp1(tt,C,t) %Concentración de entrada

dx=[-ko*exp(-EA/R/x(3))*x(1)+(ko*exp(-EA/R/x(3)))/(keqr*exp(-H*(1/x(3)-
1/(Tref))/R))*x(2)^2+co*Fo/v-x(1)*Fs/v;% Dinámica de Ácidos grasos

+ko*exp(-EA/R/x(3))*x(1)-(ko*exp(-EA/R/x(3)))/(keqr*exp(-H*(1/x(3)-
1/(Tref))/R))*x(2)^2-x(2)*Fs/v;% Dinámica de reactivos

+Fo*(To-x(3))*cpo*do/v/cps/ds+Fm*(Tm-x(3))*cpm*dm/cps/ds/v+UA*(Tch-
x(3))/v/cps/ds-H/ds/cps*(+ko*exp(-EA/R/x(3))*x(1)-(ko*exp(-
EA/R/x(3)))/(keqr*exp(-H*(1/x(3)-1/(Tref))/R))*x(2)^2); %Dinámica de
Temperatura

end

[t,x]=ode45('Modelomoles', [0 300] ,[ %Cai %Cci %Ti ]);

```

### 3.2.7.2 Algoritmo de programación discreta del modelo matemático

Si se desea implementar el modelo matemático anterior para conocer la evolución de la reacción en un proceso en continuo es necesario alimentar el valor de la temperatura de la chaqueta online, sin embargo el programa DataStudio genera mediciones cada cierto intervalo de tiempo (mediciones discretas), por lo que es necesario realizar la programación en MatLab del modelo para su versión discreta (utilizando el método de Euler) como se muestra a continuación:

```

Fag=%VALOR DE FLUJO DE ENTRADA MATERIA PRIMA L/MIN;
V=% VALOR DE VOLUMEN DEL REACTOR;
Ft=% VALOR DE FLUJO DE SALIDA PRODUCTOS;
R=% VALOR DE CONSTANTE DE GASES;
roag=% VALOR DE DENSIDAD TRAMPAS;
cpag=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA TRAMPAS;
romet=% VALOR DE DENSIDAD METANOL;
cpmet=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA METANOL;
UA=% VALOR DE COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSF.;
roprod=% VALOR DE DENSIDAD PRODUCTOS;
cpprod=% VALOR DE CP PRODUCTOS ;
Tag=% VALOR DE TEMPERATURA ENTRADA AGL;
Fm=% VALOR DE FLUJO METANOL;
DH=% VALOR DE CALOR DE REACCIÓN;
caestcm=% VALOR CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS INICIALES
ca(1)=caestcm;
cc(1)=caestcm;
Tmod(1)=-% VALOR DE LA TEMPERATURA DEL REACTOR INICIAL;
tcompleto=[% Vector con datos de tiempo de muestreo];
Tjdata= [%Vector con datos de temperature de la chaqueta en cada tiempo
de muestreo];
tf=length(tcompleto);
t0=0;
n=tcompleto(tf);
h=(tf-t0)/n;

for i=1:n
    if i<180
        Cae=2.7;
    else
        Cae=2.7/4;
    end

    ca(i+1)=ca(i)+ ...
        h*(Fag*Cae/V-Ft*ca(i)/V-...
        k10*exp(-ea1/(R*Tmod(i)))*(ca(i)-cc(i)*cc(i)/Keq(i)));

    cc(i+1)=cc(i)+ ...
        h*(-Ft*cc(i)/V+k10*exp(-ea1/(R*Tmod(i)))*(ca(i)- ...
        cc(i)*cc(i)/Keq(i)));

    Tmod(i+1)=Tmod(i)+ ...
        h*(Fag*roag*cpag*(Tag-Tmod(i))/(roprod*cpprod*V)+ ...
        Fm*romet*cpmet*(Tag-Tmod(i))/(roprod*cpprod*V)+ ...
        UA*(Tjdata(i)-Tmod(i))/(roprod*cpprod*V)-...
        (DH/(roprod*cpprod))*k10*exp(-ea1/(R*Tmod(i)))*(ca(i)-
        cc(i)*cc(i)/Keq(i)));

    Keq(i+1)=Keq1*exp((-DH/R)*(1/Tmod(i+1)-1/(T1+273)));

```

### 3.2.8. Diseño de observadores

#### 3.2.8.1 Diseño de observador asintótico

En esta tesis se desea diseñar un observador capaz de estimar la concentración de ácidos grasos libres en los desechos de trampas de grasa conforme avanza la reacción a partir de mediciones de temperatura. Por ello, en el diseño del observador asintótico se consideran únicamente las ecuaciones 3.16 y 3.18 que se pueden escribir como sigue:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_{AG}C_{Ai}}{V} - \frac{FC_A}{V} - f(C_A, C_C) \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = & \frac{F_{AG}\rho_{AG}C_{AGmasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_{AG} - T) + \frac{F_M\rho_M C_{Memasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_M - T) \\ & + \frac{UA}{\rho V C_{Productos}^{prom}} (T_J - T) - \frac{\Delta H}{\rho C_{Productos}^{prom}} f(C_A, C_C) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Donde  $f(C_A, C_C) = k_0 e^{-E_a/RT} C_A - k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C^2}{K_{eq(T_1)} e^{\frac{-\Delta H}{R} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}}$ . Las dinámicas previas se

pueden escribir de forma matricial descrita en la ecuación (3.21).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} C_A \\ T \end{bmatrix} = & \begin{bmatrix} -1 \\ \frac{\Delta H}{\rho C_{Productos}^{prom}} \end{bmatrix} f(C_A, C_C) \\ & + \begin{bmatrix} \frac{F}{V} & 0 \\ 0 & -\frac{F_A\rho_{AG}C_{AGmasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} - \frac{F_M\rho_M C_{Memasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} - \frac{UA}{\rho V C_{Productos}^{prom}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ T \end{bmatrix} \\ & + \begin{bmatrix} \frac{F_{AG}C_{Ai}}{V} \\ \frac{F_A\rho_{AG}C_{AGmasa}^{al}T_{AG}}{\rho V C_{Productos}^{prom}} + \frac{F_M\rho_M C_{Memasa}^{al}T_M}{\rho V C_{Productos}^{prom}} + \frac{UAT_J}{\rho V C_{Productos}^{prom}} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.21)$$

la cual posee la estructura general (2.58) con  $\xi = [C_A \ T]^T$ ,  $K = \begin{bmatrix} -1 \\ -\frac{\Delta H}{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} \end{bmatrix}$ ,

$$Q = \begin{bmatrix} -\frac{F}{V} & 0 \\ 0 & -\frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} - \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} - \frac{UA}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} \end{bmatrix} \text{ y } b = \begin{bmatrix} \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} \\ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al} T_{AG}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al} T_M}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} + \frac{U A T_J}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} \end{bmatrix}.$$

Puesto que se desea estimar la concentración de ácidos grasos libres en el medio de reacción a partir de mediciones en la temperatura, entonces  $\xi_1 = C_A$ ,  $\xi_2 = T$  por lo que el modelo matricial se puede descomponer como se mencionó en el capítulo 2 en las ecuaciones 2.59 a-b.

$$\frac{d\xi_1}{dt} = K_1 f(\xi) + Q_{11} \xi_1 + Q_{12} \xi_2 + b_1$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = K_2 f(\xi) + Q_{21} \xi_1 + Q_{22} \xi_2 + b_2$$

donde  $K_1 = -1$ ,  $Q_{11} = -\frac{F}{V}$ ,  $Q_{12} = 0$ ;  $b_1 = \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V}$ ,  $K_2 = -\frac{\Delta H}{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}$ ,  $Q_{21} = 0$ ,

$Q_{22} = -\frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} - \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} - \frac{UA}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}$ ,  $b_2 = \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al} T_{AG}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al} T_M}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} + \frac{U A T_J}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}$ . Con

estos elementos es posible determinar el elemento  $H_2$  considerando que  $H_1 = 1$  con la siguiente ecuación  $H_1 K_1 + H_2 K_2 = 0$ . Al hacer las sustituciones correspondientes se obtiene  $H_2 = -\frac{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H}$ . Luego entonces la variable auxiliar está dada por la ecuación (3.22) (ver ecuación 2.60)

$$w = C_A - \left[ \frac{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H} \right] T \quad (3.22)$$

La dinámica de la variable auxiliar queda de la forma

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{F}{V}w + \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{UA}{V\Delta H} - \frac{F\rho V C_{Productos}^{prom}}{V\Delta H} \right] T + \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} - \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al} T_{AG}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al} T_M}{V\Delta H} + \frac{UAT_J}{V\Delta H} \right] \quad (3.22)$$

Las estructura de las ecuaciones anteriores sirven de base para proponer el siguiente observador asintótico

$$\frac{d\hat{w}}{dt} = -\frac{F}{V}\hat{w} + \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{UA}{V\Delta H} - \frac{F\rho V C_{Productos}^{prom}}{V\Delta H} \right] T + \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} - \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al} T_{AG}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al} T_M}{V\Delta H} + \frac{UAT_J}{V\Delta H} \right] \quad (3.23)$$

$$\hat{C}_A = \hat{w} + \left[ \frac{\rho C_{Productos}^{prom}}{\Delta H} \right] T \quad (3.24)$$

### 3.2.8.2 Discretización y programación del observador asintótico

La ecuación (3.23) implica la colección de mediciones continuas de la temperatura. Es decir, el observador propuesto requiere de mediciones infinitas de temperatura lo cual es imposible pues en la práctica solo se puede contar con mediciones discretas. En este caso lo que se recomienda es discretizar la ecuación (3.23) con el método de Euler para incorporar las mediciones discretas. El resultado de la discretización se muestra enseguida:

$$\hat{w}(t_{i+1}) = \hat{w}(t_i) + \left\{ -\frac{F}{V}\hat{w}(t_i) + \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al}}{V\Delta H} + \frac{UA}{V\Delta H} - \frac{F\rho V C_{Productos}^{prom}}{V\Delta H} \right] T(t_i) + \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} - \left[ \frac{F_A \rho_{AG} C_{AGmasa}^{al} T_{AG}}{V\Delta H} + \frac{F_M \rho_M C_{Memasa}^{al} T_M}{V\Delta H} + \frac{UAT_J}{V\Delta H} \right] \right\} \Delta t \quad (3.23a)$$

El algoritmo de programación para la ecuación (3.23a) se muestra enseguida

```

Fag=%VALOR DE FLUJO DE ENTRADA MATERIA PRIMA L/MIN;
V=% VALOR DE VOLUMEN DEL REACTOR;
Ft=% VALOR DE FLUJO DE SALIDA PRODUCTOS;
R=% VALOR DE CONSTANTE DE GASES;
roag=% VALOR DE DENSIDAD TRAMPAS;
cpag=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA TRAMPAS;
romet=% VALOR DE DENSIDAD METANOL;
cpmet=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA METANOL;
UA=% VALOR DE COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSF.;
roprod=% VALOR DE DENSIDAD PRODUCTOS;
cprod=% VALOR DE CP PRODUCTOS ;
Tag=% VALOR DE TEMPERATURA ENTRADA AGL;
Fm=% VALOR DE FLUJO METANOL;
DH=% VALOR DE CALOR DE REACCIÓN;
caestcm=% VALOR CONCENTRACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS INICIALES
ca(1)=caestcm;
cc(1)=caestcm;
Tmod(1)= % VALOR DE LA TEMPERATURA DEL REACTOR INICIAL;
tcompleto=[% Vector con datos de tiempo de muestreo];
Tjdata= [%Vector con datos de temperatura de la chaqueta en cada tiempo de
muestreo];
Treal=[%Vector con datos de temperatura del medio de reacción a cada tiempo de
muestreo];

tf=length(tcompleto);
t0=0;
n=tcompleto(tf);
h=(tf-t0)/n;

for i=1:n
    if i<180
        Ca=2.7;
    else
        Ca=2.7/4;
    End

caest(1)=%valor de la concentración estimada de acidos grasos;

w(1)=caest(1)-roprod*cprod*Treal(1)/DH;

w(i+1)=w(i)+h*(-Ft*w(i)/V+Fag*Ca/V+...
(Fag*roag*cpag+Fm*romet*cpmet+UA-roprod*cprod*Ft)*Treal(i)/(V*Dh)-...
Fag*roag*cpag*(Tag)/(V*Dh)-Fm*romet*cpmet*(Tag)/(V*Dh)-...
UA*Tjdata(i)/(V*Dh));

caest(i+1)=w(i+1)+roprod*cprod*Treal(i+1)/DH;

```

### 3.2.8.3 Diseño de observador de alta ganancia

Un estimador alternativo al observador asintótico denominado observador de alta ganancia se puede diseñar si las ecuaciones que constituyen el modelo del proceso de esterificación en continuo de los desechos de trampas de grasa (3.16)-(3.18) se ajustan al modelo general dado por la ecuación (2.67) como se exhibe en la ecuación (2.25).

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} T \\ C_A \\ C_C \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\Delta H}{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} & 0 \\ 0 & 0 & k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} T \\ C_A \\ C_C \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F_{AG} \rho_{AG} C_{AG}^{\text{al}}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} (T_{AG} - T) + \frac{F_M \rho_M C_M^{\text{al}}}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} (T_M - T) + \frac{UA}{\rho V C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} (T_J - T) + \frac{\Delta H}{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}} K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} k_0 e^{-E_a/RT} \\ \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} - \frac{F C_A}{V} - k_0 e^{-E_a/RT} C_A \\ -\frac{F C_C}{V} + k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A - k_0 e^{-E_a/RT} \frac{C_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Las variables medidas se pueden representar por  $y = Cz = [1 \ 0 \ 0] \begin{bmatrix} T \\ C_A \\ C_C \end{bmatrix}$ . Con la

partición de estados previa es fácil detectar que

$$M(s, \xi, t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\Delta H}{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}} k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta H}{h_1(t) \rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}} K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} k_0^2 e^{-2\frac{E_a}{RT}} \end{pmatrix}$$

cuya inversa es

$$M^{-1}(s, \hat{z}, t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H k_0} e^{\frac{E_a}{RT}} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{h_1(t) \rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H k_0^2 e^{-2\frac{E_a}{RT}} h_1(t)} K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})} \end{pmatrix}$$

Además  $H(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & h_1(t) & 0 \\ 0 & 0 & h_2(t) \end{pmatrix}$ . Adicionalmente,  $S_\lambda = \begin{pmatrix} S_{\lambda 11} & S_{\lambda 12} & S_{\lambda 13} \\ S_{\lambda 21} & S_{\lambda 22} & S_{\lambda 23} \\ S_{\lambda 31} & S_{\lambda 32} & S_{\lambda 33} \end{pmatrix} =$

$\begin{pmatrix} 1/\lambda & 1/\lambda^2 & 1/\lambda^3 \\ -1/\lambda^2 & 2/\lambda^3 & -3/\lambda^4 \\ 1/\lambda^3 & -3/\lambda^4 & 6/\lambda^5 \end{pmatrix}$  es una matriz que satisface la siguiente ecuación matricial

$$\lambda \begin{pmatrix} S_{\lambda 11} & S_{\lambda 12} & S_{\lambda 13} \\ S_{\lambda 21} & S_{\lambda 22} & S_{\lambda 23} \\ S_{\lambda 31} & S_{\lambda 32} & S_{\lambda 33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{\lambda 11} & S_{\lambda 12} & S_{\lambda 13} \\ S_{\lambda 21} & S_{\lambda 22} & S_{\lambda 23} \\ S_{\lambda 31} & S_{\lambda 32} & S_{\lambda 33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_{\lambda 11} & S_{\lambda 12} & S_{\lambda 13} \\ S_{\lambda 21} & S_{\lambda 22} & S_{\lambda 23} \\ S_{\lambda 31} & S_{\lambda 32} & S_{\lambda 33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - [1 \ 0 \ 0]^T [1 \ 0 \ 0] = 0$$

cuya inversa es  $S_\lambda^{-1} = \begin{pmatrix} 3\lambda & 3\lambda^2 & \lambda^3 \\ 3\lambda^2 & 5\lambda^3 & 2\lambda^4 \\ \lambda^3 & 2\lambda^4 & \lambda^5 \end{pmatrix}$ . Al sustituir  $H(t), M^{-1}(s, \hat{z}, t), S_\lambda^{-1}$  y C en

la ecuación (2.71) se obtiene el siguiente observador de alta ganancia descrito en las ecuaciones (3.26-28).

(3.26)

$$\frac{d\hat{C}_A}{dt} = \frac{F_{AG} C_{Ai}}{V} - \frac{F\hat{C}_A}{V} - k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \hat{C}_A + k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \frac{\hat{C}_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} + 3h_1(t)\lambda^2 \frac{\rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H k_0} e^{\frac{E_a}{RT}} (\hat{T} - T)$$

(3.27)

$$\frac{d\hat{C}_C}{dt} = -\frac{F\hat{C}_C}{V} + k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \hat{C}_A - k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \frac{\hat{C}_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})}} + h_2(t)\lambda^3 \frac{h_1(t) \rho C_{\text{Productos}}^{\text{prom}}}{\Delta H k_0^2 e^{-2\frac{E_a}{RT}}} K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1})} (\hat{T} - T)$$

(3.28)

$$\frac{d\hat{T}}{dt} = \frac{F_{AG}\rho_{AG}C_{AGmasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}}(T_{AG} - \hat{T}) + \frac{F_M\rho_M C_{Mmasa}^{al}}{\rho V C_{Productos}^{prom}}(T_M - \hat{T}) + \frac{UA}{\rho V C_{Productos}^{prom}}(T_J - \hat{T}) - \frac{\Delta H}{\rho C_{Productos}^{prom}} \left[ k_0 e^{-\frac{E_a}{R\hat{T}}} \hat{C}_A - k_0 e^{-\frac{E_a}{R\hat{T}}} \frac{\hat{C}_C^2}{K_{eq}(T_1) e^{\frac{-\Delta H}{R}(\frac{1}{\hat{T}} - \frac{1}{T_1})}} \right] - 3\lambda(\hat{T} - T)$$

donde  $h_1(t) = 1 - e^{-t} + 0.1$ ,  $h_2(t) = 1 - e^{-t} + 0.2$  que son funciones tendientes a la unidad conforme avanza el tiempo.

### 3.2.8.4 Discretización y programación del observador de alta ganancia

El algoritmo de programación para el observador de alta ganancia discretizado se muestra enseguida

```
Fag=%VALOR DE FLUJO DE ENTRADA MATERIA PRIMA L/MIN;
V=% VALOR DE VOLUMEN DEL REACTOR;
Ft=% VALOR DE FLUJO DE SALIDA PRODUCTOS;
R=% VALOR DE CONSTANTE DE GASES;
roag=% VALOR DE DENSIDAD TRAMPAS;
cpag=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA TRAMPAS;
romet=% VALOR DE DENSIDAD METANOL;
cpmet=% VALOR DE CAPACIDAD CALORÍFICA METANOL;
UA=% VALOR DE COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSF.;
roprod=% VALOR DE DENSIDAD PRODUCTOS;
cpprod=% VALOR DE CP PRODUCTOS ;
Tag=% VALOR DE TEMPERATURA ENTRADA AGL;
Fm=% VALOR DE FLUJO METANOL;
DH=% VALOR DE CALOR DE REACCIÓN;

tdata= % DATOS DE TIEMPO
careal=% DATOS E CONCENTRACION DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES EXPERIMENTALES
tcompleto=% Vector con datos de tiempo de muestreo];
Treal= % Vector con datos de temperatura a tcompleto];

tf=length(tcompleto);
t0=0;
n=tcompleto(tf);
h=(tf-t0)/n;

k10=% Factor preexponencial
eal=% Energía de activación
```

```

Keq1=% Constante de equilibrio a 40C
T1=% Temperatura inferior de esterificación
R=%8.314

%VALORES DE INICIO DEL OBSERVADOR
caesthg=;
cahg(1)=;
cchg(1)=;
Thg(1)=;
Keqhg(1)=Keq1*exp((-DH/R)*(1/Thg(1)-1/(T1+273)));
eps1=;
eps2=;
h1(1)=eps1;
h2(1)=eps2;

%VARIACIÓN DE GANANCIAS DEL OBSERVADOR
lamda=[0:0.001:0.003]
r=length(lamda)
colorr=['b' 'k' 'y' 'c']
for j=1:r
%lamda=0.001; %EXCELENTE RESULTADO

    for i=1:n
        if i<180
            Caе=2.7;
        else
            Caе=2.7/4;
        end

% OBSERVADOR ALTA GANANCIA

cahg(i+1)=cahg(i)+h*(Fag*Caе/V-Ft*cahg(i)/V-k10*exp(-ea1/(R*Thg(i)))*(cahg(i)-
cchg(i)*cchg(i)/Keqhg(i)))+...
    3*(Thg(i)-
Treal(i))*h1(i)*lamda(j)*lamda(j)*roprod*cpprod*exp(ea1/(R*Thg(i)))/(k10*DH);

    cchg(i+1)=cchg(i)+h*(-Ft*cchg(i)/V+k10*exp(-ea1/(R*Thg(i)))*(cahg(i)-
cchg(i)*cchg(i)/Keqhg(i)))+...
    h2(i)*(Thg(i)-
Treal(i))*lamda(j)*lamda(j)*lamda(j)*h1(i)*roprod*cpprod*Keq1*exp((-
DH/R)*(1/Thg(i)-1/(T1+273)))/(DH*k10*k10*exp(-2*ea1/(R*Thg(i))));

Thg(i+1)=Thg(i)+h*(Fag*roag*cpag*(Tag-
Thg(i))/(roprod*cpprod*V)+Fm*romet*cpmet*(Tag-
Thg(i))/(roprod*cpprod*V)+UA*(Tjdata(i)-Thg(i))/(roprod*cpprod*V)-...
    (DH/(roprod*cpprod))*k10*exp(-ea1/(R*Thg(i)))*(cahg(i)-
cchg(i)*cchg(i)/Keqhg(i)))-...
    3*lamda(j)*(Thg(i)-Treal(i));

    Keqhg(i+1)=Keq1*exp((-DH/R)*(1/Thg(i+1)-1/(T1+273)));
    h1(i+1)=1-exp(-tcompleto(i+1))+eps1;
    h2(i+1)=1-exp(-tcompleto(i+1))+eps2;

end

```

# **CAPÍTULO IV**

## **RESULTADOS**

#### 4.1 Caracterización de la materia prima y medio de reacción

Siguiendo los procedimientos descritos en el punto 3.2.1.1, la muestra de desechos de trampa de grasa se filtró por distintas mallas hasta que fluyeron fácilmente por la malla de 34 hilos/cm, posteriormente se realizó la prueba de contenidos de ácidos orgánicos provenientes de alimentos, donde se gastaron 0.05 mL de hidróxido de 0.0519N para el vire de la fenolftaleína. Se concluyó que no había presencia de tales ácidos porque el blanco con ácido oleico gastó 0.05 mL. A continuación se determinó la densidad de los desechos de trampas de grasa y de una mezcla de estos desechos con aceite vegetal comercial que se denomina *trampa de grasa diluida* la cual se preparó con una relación 1:3 (m/m) de desecho con aceite de canola comercial. El procedimiento seguido es el descrito en el punto 3.2.1.2 y los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)	Muestra
41	0.847	Trampa de grasa
	0.855	
	0.850	
	0.849	
	0.886	Trampa de grasa diluida
	0.903	
	0.891	
	0.887	
61	0.841	Trampa de grasa
	0.883	
	0.846	
	0.904	Trampa de grasa diluida
	0.889	
	0.881	
0.895		
0.898		
<b>Promedio</b>	0.875	
<b>Coficiente de Variación</b>	2.620	

**Tabla 4.1** Prueba de determinación de densidad para la muestra completa y diluida

También se determinó la densidad de los productos de reacción obtenidos en la esterificación por lotes (ver punto 3.2.3). Los resultados se describen en la Tabla 4.2.

Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)	
41	0.819	Productos de Reacción
	0.812	
	0.819	
	0.831	
61	0.810	
	0.820	
	0.816	
	0.805	
	<b>Promedio</b>	
<b>Coefficiente de Variación</b>	0.942	

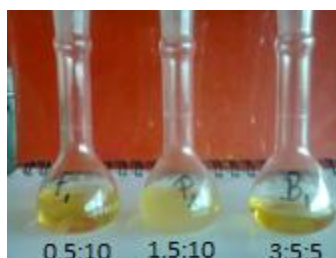
**Tabla 4.2** Prueba de determinación de densidad para los productos de reacción.

En la Tabla 4.1 se puede observar que el coeficiente de variación de la densidad entre la trampa de grasa y la trampa diluida es de 2.6%, por lo que en lo sucesivo se considerará el valor de 0.875 g/mL para ambas sustancias, mientras que para los productos de reacción la densidad considerada será de 0.817 g/mL acorde al coeficiente de variación de 0.942% expuesto en la Tabla 4.2.

Por otra parte, siguiendo el procedimiento detallado en la sección 3.2.1.3 y utilizando agua destilada como muestra de referencia se obtuvieron los siguientes valores de capacidad calorífica para los desechos de trampa de grasa y para los productos de reacción: 2.170 J/g°C y 2.530 J/g°C, respectivamente.

Luego, para realizar el análisis del % de AGL en la muestra, se requirió hacer varias modificaciones a la técnica Ca 5a-40 de la AOCS como se comentó en la sección 3.2.1.4. La primera de ellas fue la modificación del tipo y volumen del disolvente. En la norma Ca 5a-40 se utiliza etanol como solvente pero aquí se propone hacer el cambio por alcohol isopropílico debido a la gran disponibilidad que se tiene de esta sustancia en la UAG. Luego, en la norma se propone utilizar 100mL de alcohol por cada 0.001g de muestra (cuando se supone que ésta contiene %AGL>50 como normalmente ocurre con los desechos de trampas de grasa). Este gasto de alcohol se considera excesivo por lo que

para modificar el volumen a agregar de solución disolvente se hicieron mezclas de trampa de grasa:alcohol isopropílico en proporciones de 0.5:10 y 1.5:10 y se compararon con una mezcla de trampa de grasa:isopropílico:tolueno en proporción 3:5:5 (que es la mezcla que normalmente se utiliza en la norma Cd 3d-63). Como se puede apreciar en la Imagen 4.1, la mezcla 0.5:10 se mezcló completamente al igual que la mezcla disuelta en isopropílico:tolueno, sin embargo en la mezcla 1.5:10 se formó una emulsión, lo que sugería que esta mezcla en específico no se disolvió completamente, por lo se determinó que para muestras con peso menor a 1g se utilizarían 20 mL de alcohol isopropílico como disolvente.



**Imagen 4.1** Prueba de solubilidad de desechos de trampa de grasa

Además, en la norma Ca 5a-40 se propone hacer la valoración de la muestra (cuando se supone que ésta contiene %AGL>50) con una solución 1N de KOH lo cual implica un gasto de KOH que se presume igualmente excesivo. Así que para ver si era posible disminuir la concentración de esta solución se prepararon 100 mL de soluciones 0.1N, 0.05N y 0.01N de hidróxido de potasio las cuales se probaron valorando 0.1 g de desecho de trampa de grasa disuelto en 10 mL de alcohol isopropílico y 3 gotas de fenolftaleína. El gasto de cada una de las soluciones fue de 3.250, 6.750 y 29.400 mL respectivamente hasta el vire a color rosado. Cabe mencionar que el vire en la muestra valorada con la solución al 0.01N fue difícil de reconocer porque el color rosa de la fenolftaleína era muy tenue. Para seleccionar la concentración más adecuada entre las dos restantes se consideró que la muestra podía encontrarse por debajo del 1% y que el gasto de la solución al 0.1 N sería relativamente pequeño (tal que hubiera sido imposible hacer la medición con una bureta de 25 mL) por lo que entonces se optó por utilizar la

concentración de 0.05N. Para garantizar que la propuesta de modificación tanto en el volumen/tipo de disolvente así como en la concentración de solución titulante no interferirían con la determinación analítica de AGL en la muestra, se hizo una prueba de reproducibilidad la cual consistió en comparar el % de AGL en desechos de trampa de grasa obtenido con la técnica Ca 5a-40 modificada contra la técnica Cd 3d-63 de la AOCS que es la que normalmente se utilizaba en el laboratorio de control de procesos de la UAG para analizar grasas y aceites. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3

Disolvente	%AGL	Técnica
Tolueno:isopropílico	83.053	Cd3d-63
Isopropílico	84.670	Ca 5a-40 modif
Isopropílico	83.206	Ca 5a-40 modif
Promedio	83.610%	

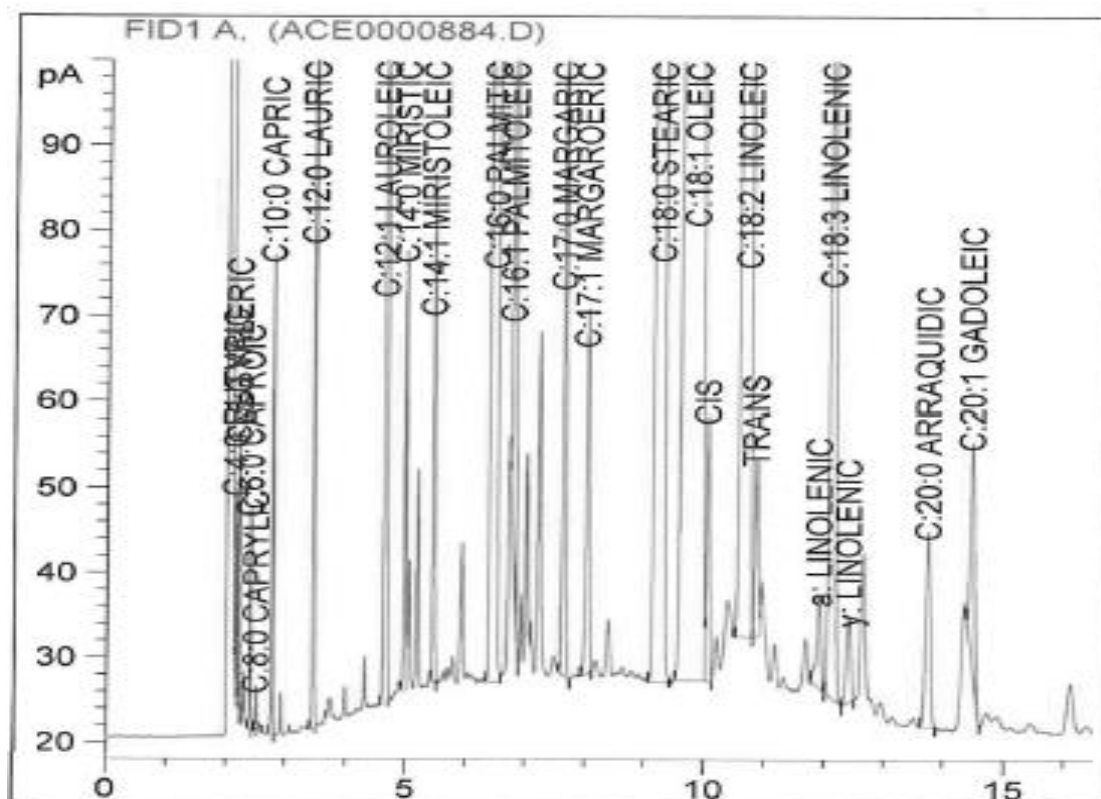
**Tabla 4.3** Reproducibilidad entre técnicas analíticas para la determinación de ácidos grasos libres.

El coeficiente de variación entre las 2 muestras de la técnica Ca 5a-40 modificada es de 1.230% y la variación entre ambos métodos es del 1%, lo que demuestra que es posible utilizar la técnica Ca 5a-40 modificada sin atribuir a esta la generación de errores analíticos graves. En resumen, la técnica propuesta consiste en lo siguiente:

**TÉCNICA Ca 5a-40 (AOCS) MODIFICADA:** Se pesan alrededor de 0.5 g de muestra, se colocan en un matraz Erlenmeyer, se disuelven con 20 mL de alcohol isopropílico y se agregan 3 gotas de solución de fenolftaleína al 1%. Se titula con hidróxido de potasio 0.05N hasta el viere color rosa. El porcentaje de ácidos grasos libres se calcula de acuerdo a la fórmula 3.3.

Por otro lado, el análisis de la identificación de ácidos grasos por cromatografía de gases se realizó mediante el procedimiento descrito en el punto 3.2.1.5 y utilizando los parámetros cromatográficos de la Tabla 2.1 en el cromatógrafo de gases marca Agilent propiedad de la empresa Sesajal S.A de C.V. Aquí es importante mencionar que la

identificación y cuantificación de cada ácido graso libre en particular se hizo comparando el tiempo de retención y la intensidad de los picos de la muestra con la base de datos de la misma empresa. El cromatograma obtenido de los desechos de trampa de grasa se muestra en la Imagen 4.2 y su composición en la Tabla 4.4. Es importante destacar que los ácidos grasos que se encuentran en mayor porcentaje en los desechos de trampas de grasa son el ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico y ácido esteárico en ese orden.

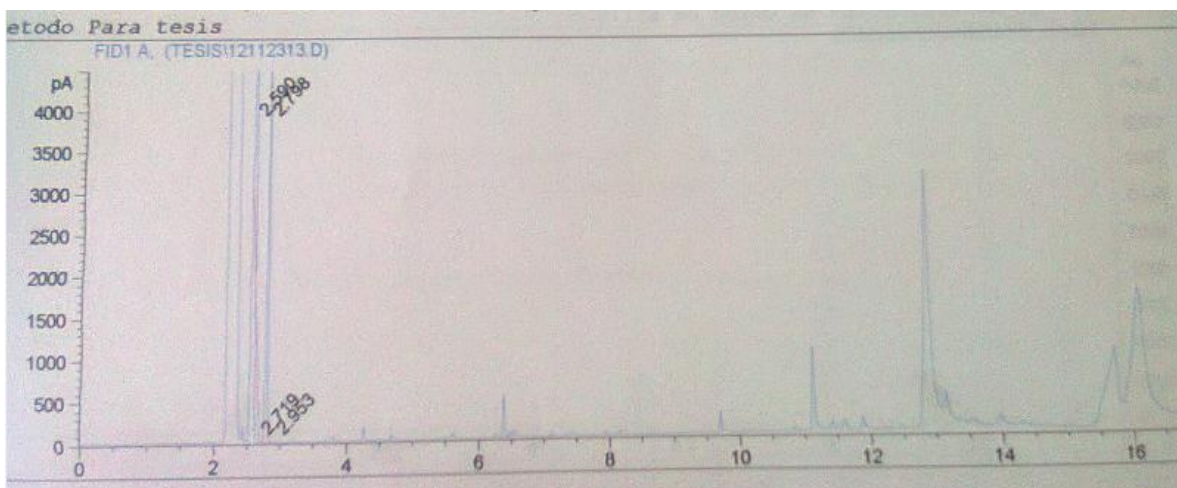


**Imagen 4.2** Cromatograma de muestra de desecho de trampa de grasa. Eje abscisas=tiempo(minutos)

Fórmula	Nombre	%
C:12:1	Ácido Lauroleico	2.6
C:16:0	Ácido Palmítico	20.31
C:16:1	Ácido Palmitoleico	1.4
C:18:0	Ácido Esteárico	11.83
C:18:1	Ácido Oleico	44.72
C:18:2	Ácido Linoleico	15

**Tabla 4.4** Composición de ácidos grasos en la muestra de desechos de trampa de grasa.

En la técnica cromatográfica previamente descrita lo que se hace es identificar/cuantificar ácidos grasos libres por medio de sus respectivos ésteres los cuales provienen de la esterificación de los ácidos con metanol usando trifloruro de boro. Si la muestra original contuviera ésteres entonces éstos interferirían con la identificación/cuantificación de ácidos grasos libres por lo que es de primordial importancia verificar la ausencia de ésteres en la muestra. Para ello, se inyectó al cromatógrafo una muestra que fue preparada disolviendo 250 mg de trampas de grasa en 5 mL de heptano grado gc. (muestra sin derivatizar, es decir sin reaccionar con metanol en presencia de trifloruro de boro). El cromatograma resultante se muestra en la Imagen 4.3 en donde claramente se puede apreciar la ausencia de picos correspondientes a ésteres y por lo tanto la ausencia de estos analitos en la muestra.



**Imagen 4.3** Cromatograma de muestra de desecho de trampa de grasa sin derivatizar

Finalmente se determinó la humedad por el método de Karl-Fischer descrito en el punto 3.2.1.6 y el resultado fue de 5.85% para los desechos de trampas de grasa, razón por la cual la muestra se colocó a baño maría por 2 horas a 105°C. Al finalizar ese periodo de tiempo se midió de nuevo el contenido de humedad y el resultado fue de 0.3% por lo que fue necesario dejar la muestra por 30 minutos más en baño maría para quitar completamente la humedad. Con esta misma técnica también se determinó el contenido

de humedad en el metanol a utilizar en la reacción (marca Pochteca) y el resultado fue de 0.3%.

#### 4.2 Determinación de coeficiente global de transferencia de calor

Después de calibrar exitosamente los sensores utilizando el termómetro de referencia como se indica en la sección 3.2.2, se realizó la experimentación para determinar el coeficiente global de transferencia de calor. El valor de UA estimado a partir del algoritmo de Matlab descrito en el punto 3.2.4.2 es de 392.7 J/min K con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.974. En la Imagen 4.4 se puede apreciar los datos experimentales y la simulación de la ecuación 3.5.

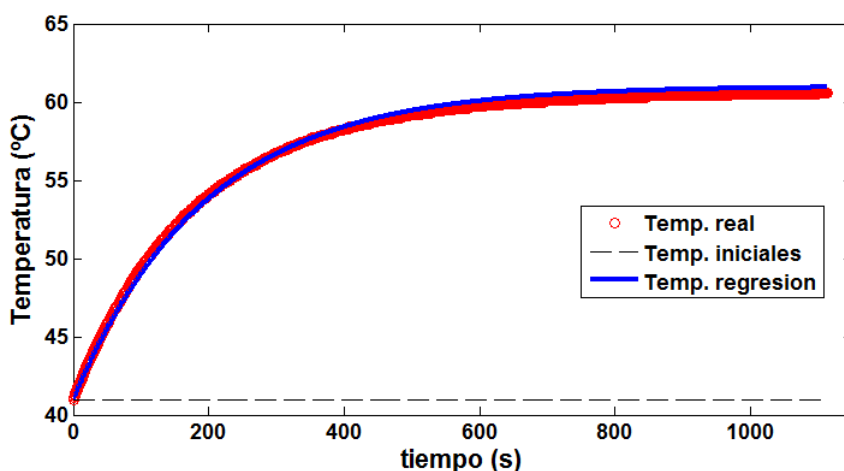


Imagen 4.4 Estimación del valor de UA

Éste mismo experimento sirvió para evaluar la capacidad que posee el controlador en la estabilización de la temperatura de la chaqueta después de un cambio en el set point (ver sección 3.2.3). Como se puede observar en la Imagen 4.4, la chaqueta tiene la capacidad de alcanzar la temperatura en tiempo relativamente corto si se trata de un incremento en el set-point ( $40^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, esto no sucede cuando el set-point decrece ( $60^{\circ}\text{C}$ - $40^{\circ}\text{C}$ ) por lo que se determinó experimentalmente que es necesario retirar rápidamente el 25% del volumen de la chaqueta (en este caso 10 litros) aproximadamente

y enseguida añadir un 12.5% de hielo (m/v, en este caso 5kg) y además 12.5% de agua a temperatura ambiente (en este caso 5L) para ayudar de esta forma al controlador a cumplir su función.

### 4.3 Determinación de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos del proceso de esterificación de desechos de trampas de grasa se obtienen al llevar a cabo dicho proceso por lotes (ver sección 3.2.5). Para la recolección de muestras del medio de reacción lo primero que se hizo es elegir el tamaño de la cánula para lo cual se llevó a cabo una reacción de esterificación en lotes a 400C tomándose muestras simultáneas con 3 cánulas distintas (ver sección 3.2.5.1) a diferentes tiempos. Las muestras se analizaron con la técnica Ca 5a-40 modificada y los resultados son reportados en la Tabla 4.5.

Cánula (cm)	Tiempo de muestreo (min)	% AGL	% AGL Prom	CV
10	5	11.015		
15	5	10.869	10.889	1.070
25	5	10.784		
10	30	2.150		
15	30	2.065	2.111	2.028
25	30	2.117		
10	60	1.030		
15	60	1.090	1.070	3.299
25	60	1.091		

**Tabla 4.5** Resultados de prueba de reproducibilidad entre 3 cánulas de prueba

En las 3 pruebas se obtuvo un coeficiente de variación menor a 4%, lo que implica que el medio de reacción es homogéneo y que la ubicación de donde se extraiga la muestra no genera errores analíticos considerables. Sin embargo, se prefirió utilizar la cánula de 15 cm mostrada en la Imagen 4.5 por su facilidad de uso.



**Imagen 4.5** Jeringa y cánula de 15 cm para la toma de muestras

Luego, para confirmar que la velocidad de reacción de esterificación a  $10^{\circ}\text{C}$  es muy lenta y que si hay reproducibilidad en los resultados después del tratamiento de la muestra se siguieron las indicaciones del punto 3.2.5.2. En primer lugar se verificó la reacción con desechos de trampas de grasa los cuales originalmente contenían 83.61% de AGL (ver Tabla 4.3) y después de agregar metanol y sulfúrico a  $10^{\circ}\text{C}$  la muestra contenía 83% de AGL. Luego, se verificó la detención de la reacción en el proceso de esterificación por lotes de ácido oleico diluido con aceite vegetal tomando muestras a distintos tiempos de reacción generando los resultados descritos en la Tabla 4.6. Tanto en el experimento de trampas de grasa como en los experimentos ligados a la esterificación de ácido oleico se tuvo un coeficiente de variación menor a 4%, lo que sugiere el tratamiento de la muestra no genera imprecisiones considerables en la técnica de cuantificación de ácidos grasos.

Muestra	%AGL	Tiempo de reacción (min)	CV	Promedio
A	54.92	0	1.15	55.37
	55.82	0		
B	5.34	10	1.57	5.40
	5.46	10		
C	4.48	14	1.35	4.44
	4.39	14		
D	2.81	18	0.11	2.81
	2.82	18		
E	2.29	40	2.99	2.24
	2.19	40		

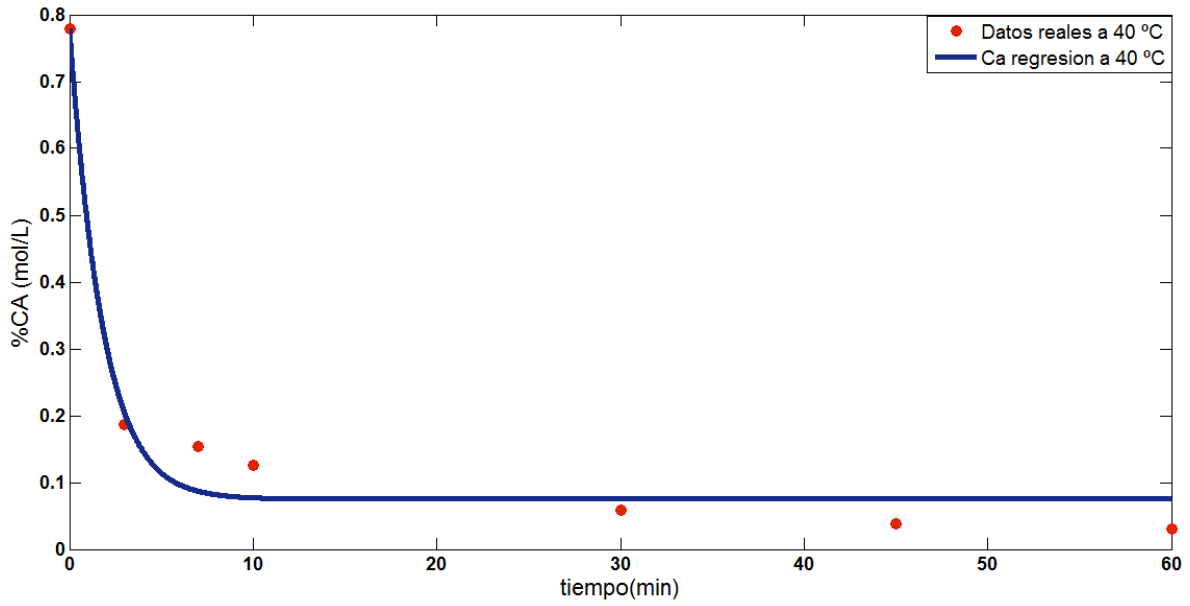
**Tabla 4.6** Reproducibilidad de método tratamiento de muestra.

Una vez seleccionada la cánula y habiendo verificado la detención de la reacción por el método de enfriamiento, se llevaron a cabo tres experimentos de esterificación de desechos de trampas de grasa variando la temperatura de la reacción. Los resultados de estos experimentos que se hicieron también por duplicado se muestran en la Tabla 4.7.

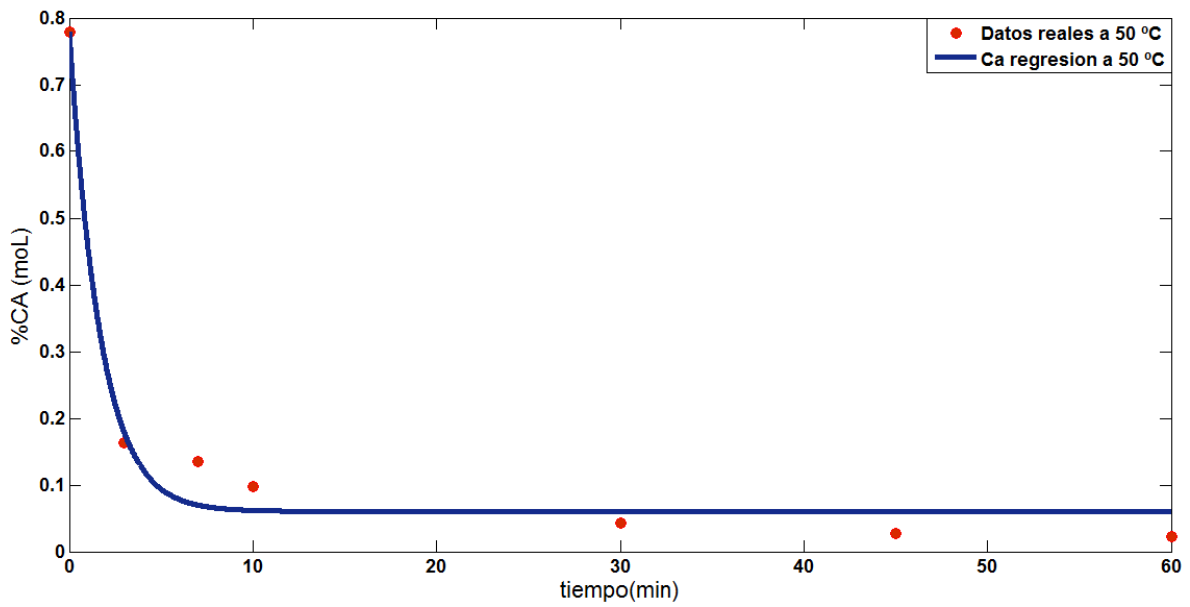
Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Experimento 1 C <sub>A</sub> (mol/L)	Experimento 2 C <sub>A</sub> (mol/L)	Promedio C <sub>A</sub> (mol/L)
60	0	0.796	0.796	0.796
	3	0.153	0.135	0.144
	7	0.08	0.117	0.099
	10	0.064	0.079	0.072
	30	0.026	0.026	0.026
	45	0.013	0.015	0.014
	60	0.01	0.013	0.012
50	0	0.796	0.796	0.796
	3	0.164	0.142	0.153
	7	0.135	0.13	0.133
	10	0.096	0.1	0.098
	30	0.045	0.041	0.043
	45	0.026	0.03	0.028
	60	0.02	0.025	0.023
40	0	0.796	0.796	0.796
	3	0.184	0.188	0.186
	7	0.152	0.157	0.155
	10	0.118	0.134	0.126
	30	0.055	0.061	0.058
	45	0.035	0.041	0.038
	60	0.029	0.031	0.030

**Tabla 4.7** Análisis de AGL en la esterificación de desechos de trapa de grasa variando temperatura

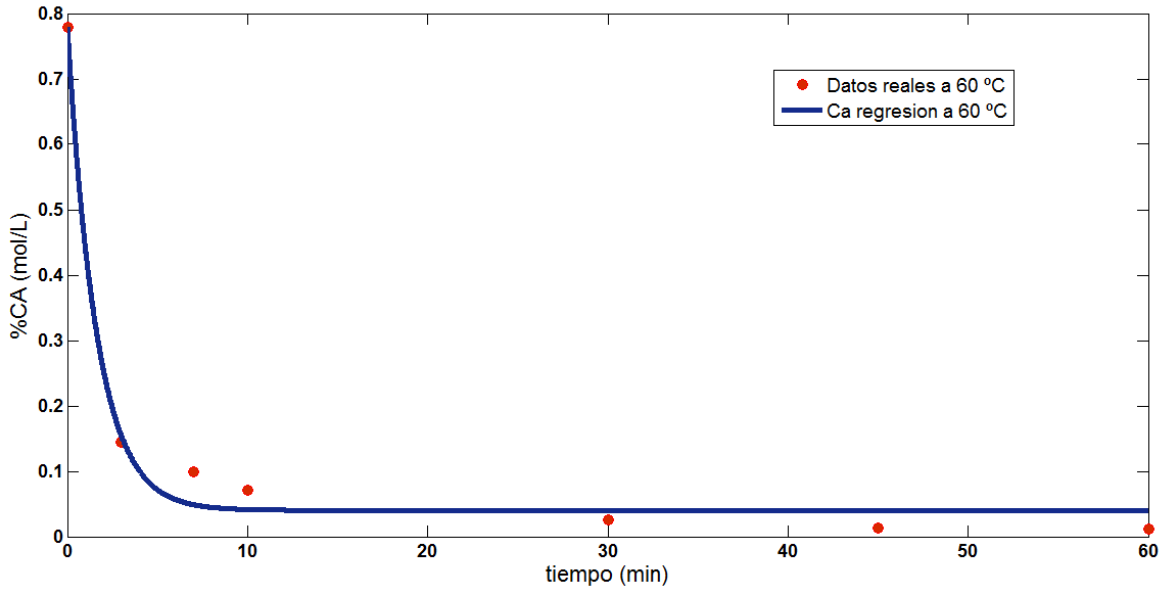
Los datos promedio de concentración se ajustaron a la ecuación 2.35 y se estimaron los valores de  $k_1$  y  $k_2$  con el algoritmo de Matlab descrito en el punto 3.2.5.3. Los resultados de tales estimaciones se encuentran descritos en la Tabla 4.8 y el ajuste o regresión se puede apreciar en las Imágenes 4.6 a-c.



**Imagen 4.6a** Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 40 °C.



**Imagen 4.6b** Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 50 °C.



**Imagen 4.6c** Regresión en esterificación por lotes de desechos de trampas de grasa a 60 °C.

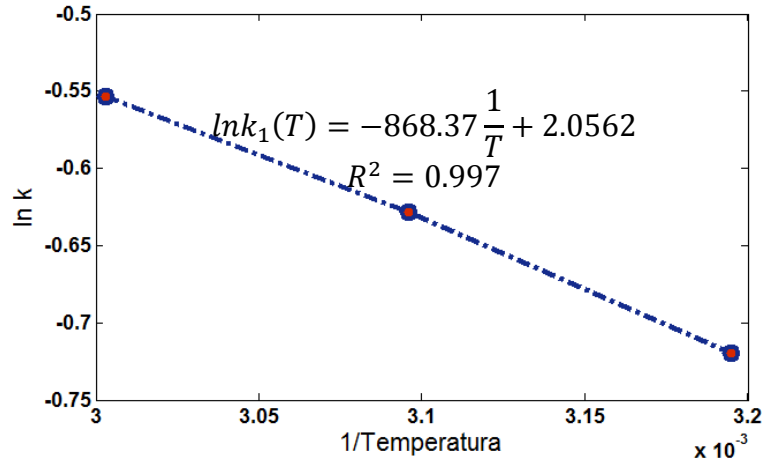
Por otro lado, si se toma el logaritmo natural en ambos miembros de la ecuación (2.38) (ecuación de Arrhenius) se tiene lo siguiente

$$\ln k_1(T) = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Esto significa que si se grafica  $\ln k_1(T)$  vs  $\frac{1}{T}$  entonces la ordenada al origen vendrá dada por  $-\frac{E_a}{R}$  con ordenada al origen equivalente a  $\ln k_0$ . Sabiendo esto, se toma el logaritmo natural de los valores para  $k_1$  y el recíproco de la temperatura (en K) descritos en la Tabla 4.8 y se obtiene la Imagen 4.7 en donde también se muestra la ecuación de regresión con un satisfactorio coeficiente de determinación. De esa ecuación se puede obtener la energía de activación y el factor pre-exponencial de la siguiente forma

$$-\frac{E_a}{R} = -868.37 \text{ y entonces } E_a = 868.37R = 868.37(8.314) = 7219.630\text{J/mol}$$

$$\ln k_0 = 2.0562 \text{ y entonces } k_0 = \exp(2.0562) = 7.816\text{min}^{-1}$$



**Imagen 4.7** Obtención de parámetros cinéticos para la ecuación de Arrhenius.

Finalmente, de la ecuación de Van't Hoff (ver ecuación (2.39)) es posible despejar el calor de reacción

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{K_{eq}(T)}{K_{eq}(T_1)}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)}$$

Sustituyendo los valores de la Tabla 4.8 considerando que  $T_1 = 40^\circ\text{C} = 313\text{K}$  por lo que  $K_{eq}(T_1) = 6.61$  y  $T = 60^\circ\text{C} = 333$  por lo que  $K_{eq}(T) = 13.56$  se tiene que  $\Delta H = 31132.925\text{J/mol}$ . Los resultados para la energía de activación, el factor pre-exponencial y el calor de reacción se resumen en la Tabla 4.8a.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{L/mol min}$ )	$R^2$	$K_{eq}$ ( $\text{mol/L}$ )
40	0.487	0.0736	0.974	6.617
50	0.533	0.0623	0.980	8.555
60	0.575	0.0424	0.989	13.561

**Tabla 4.8** Parámetros cinéticos de la reacción de esterificación de trampas de grasa

Calor de reacción ( $\Delta H$ )	Energía de activación ( $Ea$ )	Factor preexponencial ( $k_0$ )
31132.925 J/mol	7219.630 J/mol	7.816 $\text{min}^{-1}$

**Tabla 4.8a** Parámetros de ecuación de Arrhenius y de ecuación de Van't Hoff.

#### 4.4 Proceso de esterificación de desechos de trampas de grasa en continuo

En la Tabla 4.9 se encuentran los valores de los flujos másicos calculados a partir de las ecuaciones 3.12-3.13 para cada una de las bombas. También se especifica la posición de las perillas del regulador de velocidad externo y la velocidad de la bomba necesaria para generar tales flujos.

Sustancia	Flujo másico (g/min)	Bomba	Flujo másico bomba (g/min)	Posición Regulador	Velocidad Bomba
Desechos de trampa de grasa	2.6	A	2.6	2	3
Metanol	5.71	B	5.84	2	7.25
Ácido sulfúrico	0.13	C	8.44	2	5.25
Productos	8.44				

Tabla 4.9 Configuración de bombas peristálticas

La configuración anterior fue monitoreada por periodos de 4 horas en 3 días diferentes, en los cuales se observó que el coeficiente de variación del flujo másico dispensado por cada bomba estuvo por debajo de 4%. La evolución en el tiempo de la concentración de ácidos grasos libres, de la temperatura de la chaqueta y de la temperatura del medio para la reacción de esterificación en continuo (por duplicado) se muestran en la Tabla 4.10. En la Tabla 4.11 se muestran los datos de concentración y temperatura promedio que se reflejan gráficamente en las Imágenes 4.8 y 4.9.

Tiempo (min)	Experimento A			Experimento B		
	$C_A$ (M)	T ( $^{\circ}$ C)	$T_j$ ( $^{\circ}$ C)	$C_A$ (M)	T ( $^{\circ}$ C)	$T_j$ ( $^{\circ}$ C)
0	0.0161	41.15	41.50	0.0149	41.00	41.35
3	0.0190	41.80	41.80	0.0280	41.65	41.65
7	0.0208	41.10	41.40	0.0410	40.95	41.25
15	0.0442	41.00	41.40	0.0545	40.85	41.25
40	0.0625	41.42	41.70	0.0733	41.27	41.55
60	0.0921	41.4	41.8	0.0778	41.25	41.65

<b>70</b>	0.0638	41.25	41.60	0.0374	41.10	41.45
<b>75</b>	0.0516	42.00	43.00	0.0352	41.85	42.85
<b>90</b>	0.0415	52.40	54.70	0.0304	52.25	54.55
<b>105</b>	0.0313	61.00	63.70	0.0291	60.85	63.55
<b>120</b>	0.0335	61.60	63.60	0.0256	61.45	63.45
<b>135</b>	0.0486	61.00	62.90	0.0587	60.85	62.75
<b>140</b>	0.0695	48.80	44.50	0.0703	48.65	44.35
<b>145</b>	0.0782	41.80	41.00	0.0735	41.65	40.85
<b>155</b>	0.0793	43.20	43.60	0.0889	43.05	43.45
<b>170</b>	0.0850	42.50	42.80	0.0884	42.35	42.65
<b>195</b>	0.0731	41.60	41.80	0.0529	41.45	41.65
<b>200</b>	0.0394	41.60	41.70	0.0266	41.45	41.55
<b>205</b>	0.0301	41.60	41.60	0.0215	41.45	41.45
<b>215</b>	0.0259	41.30	41.50	0.0151	41.15	41.35
<b>230</b>	0.0213	41.15	41.30	0.0133	41.00	41.15
<b>250</b>	0.0171	41.15	41.30	0.0122	41.00	41.15

**Tabla 4.10** Resultados de la esterificación de trampa de grasa en proceso continuo por duplicado.

<b>Tiempo</b>	<b>VALORES PROMEDIO</b>		
	<b>C<sub>A</sub> (M)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>
<b>0</b>	0.0155	41.08	41.43
<b>3</b>	0.0235	41.73	41.73
<b>7</b>	0.0309	41.03	41.33
<b>15</b>	0.0494	40.93	41.33
<b>40</b>	0.0679	41.35	41.63
<b>60</b>	0.0850	41.33	41.73
<b>70</b>	0.0506	41.18	41.53
<b>75</b>	0.0434	41.93	42.93
<b>90</b>	0.0360	52.33	54.63
<b>105</b>	0.0302	60.93	63.63
<b>120</b>	0.0296	61.53	63.53
<b>135</b>	0.0537	60.93	62.83
<b>140</b>	0.0699	48.73	44.43
<b>145</b>	0.0759	41.73	40.93
<b>155</b>	0.0841	43.13	43.53
<b>170</b>	0.0867	42.43	42.73
<b>195</b>	0.0630	41.53	41.73
<b>200</b>	0.0330	41.53	41.63
<b>205</b>	0.0258	41.53	41.53
<b>215</b>	0.0205	41.23	41.43
<b>230</b>	0.0173	41.08	41.23
<b>250</b>	0.0147	41.08	41.23

**Tabla 4.11** Valores promedio de los resultados de la esterificación de trampa de grasa en proceso continuo.

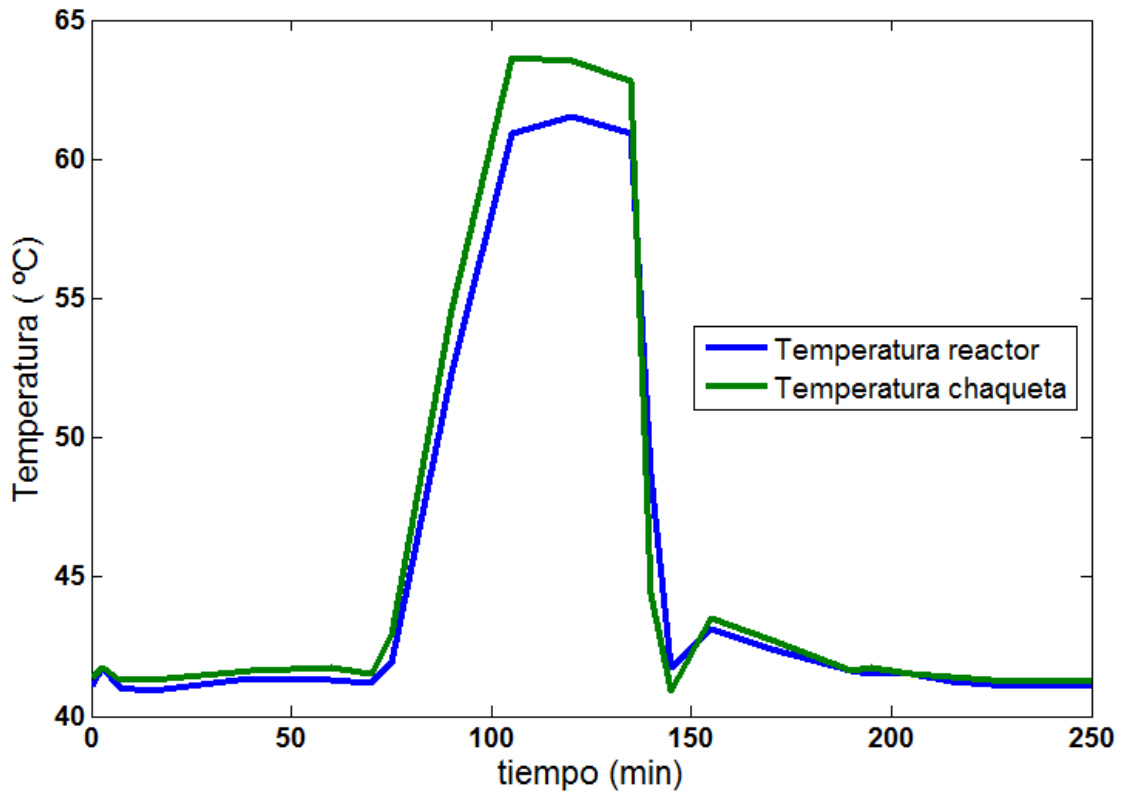


Imagen 4.8 | temperaturas promedio de chaqueta y medio de reaccion.

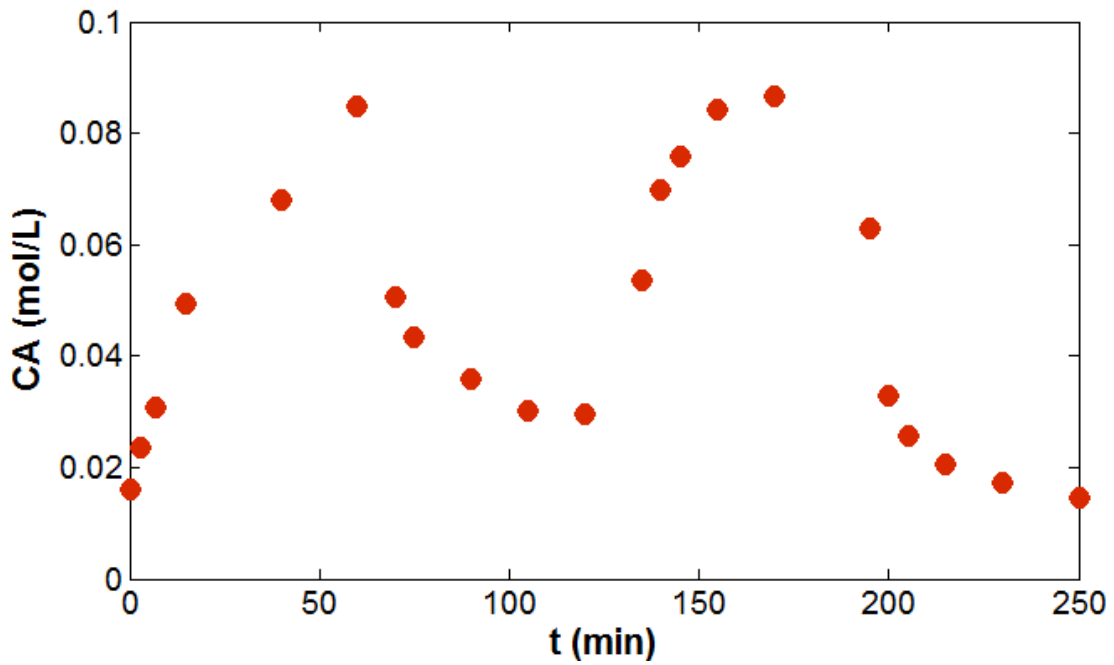


Imagen 4.9 Concentración promedio de ácidos grasos libres en el proceso de esterificación en continuo de desechos de trampas de grasa.

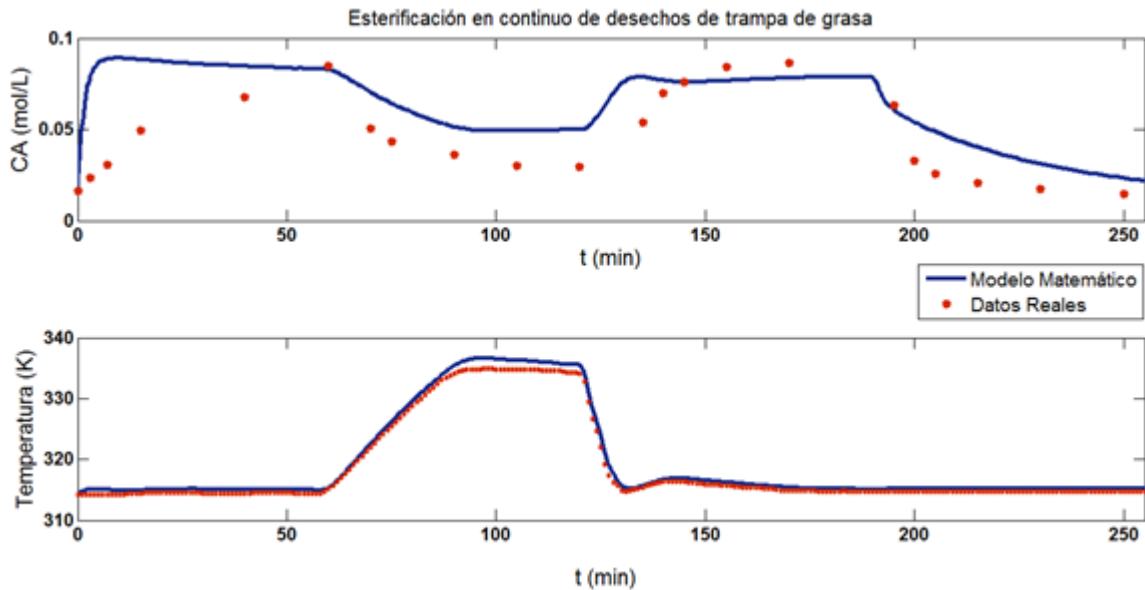
#### 4.5 Simulación y validación del modelo matemático para el proceso de esterificación en continuo de los desechos de trampas de grasa

En las Imágenes 4.10 y 4.11 se exhibe la simulación del modelo en la forma continua y en la forma discreta (ver sección 3.2.7.1 y 3.2.7.2 utilizando los valores de los parámetros y las condiciones iniciales descritos en la Tabla 4.12.

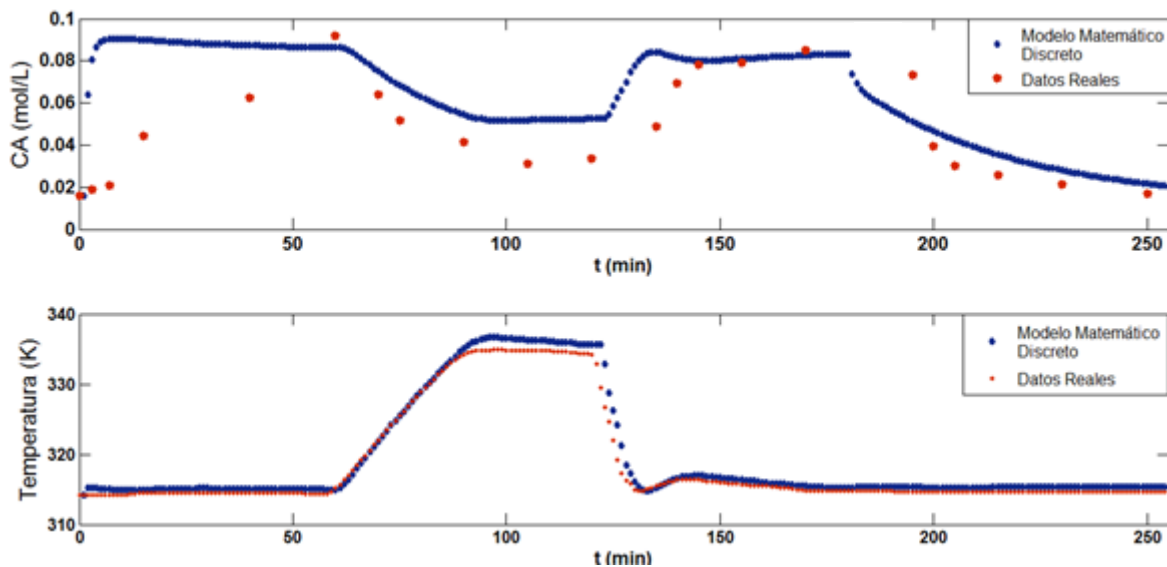
	Modelo matemático continuo (3.2.7.1)	Nombre de variables en modelo matemático discreto (3.2.7.2)	Valor	Unidad
Flujo trampas grasa	Fo	Fag	0.0029	L/min
Volumen del Reactor	v	V	0.620	L
Flujo de salida	Fs	Ft	0.0104	L/min
Constante de gases	R	R	8.314	J/mol K
Densidad trampas grasa	Do	roag	0.873	kg/L
Capacidad calorífica trampas grasa	Cpo	cpag	2170	J/kg K
Densidad mezcla metanol:sulfúrico	dm	romet	0.720	kg/L
Capacidad calorífica mezcla metanol:sulfúrico	cpm	cpmet	2700	J/kg K
Coefficiente global de transferencia de calor	UA	UA	392.700	J/min K
Densidad productos de reacción	ds	roprod	0.817	kg/L
Capacidad calorífica productos de reacción	Cps	cpprod	2530	J/kg K
Temperatura de entrada de trampas de grasa	To	Tag	334	K
Flujo de mezcla metanol:sulfúrico	Fm	Fm	0.0075	L/min
Temperatura de entrada de mezcla metanol:sulfúrico	Tm	Tag		
Energía de reacción	H	DH	31123.400	J/mol
Factor preexponencial	ko	k10	7.816	1/min
Energía de Activación	EA	ea1	7219.600	J/mol
Constante de equilibrio a temperatura de ref.	keqr	Keq1	6.610	Mol/L
Temperatura de referencia	Tref	T1	314	°C
<b>CONDICIONES INICIALES</b>				
Conc. inicial de ácidos grasos	Cai	ca (1)	0.0160	M
Conc. inicial de ésteres	Cci	cc (1)	0.780	M
Temperatura inicial del reactor	Ti	Tmod (1)	314	K

**Tabla 4.12** Parámetros utilizados en la simulación del modelo matemático.

En ambos casos (continuo y discreto) se obtuvo el coeficiente de determinación para temperatura del reactor de 0.998, sin embargo para la concentración de ácidos grasos libres se obtuvo un coeficiente de determinación cercano a cero.



**Imagen 4.10** Simulación del modelo matemático dinámico propuesto contra mediciones reales de la concentración de ácidos grasos libres ( $R^2 \cong 0$ ) y la temperatura del reactor ( $R^2 \cong 0.998$ ).



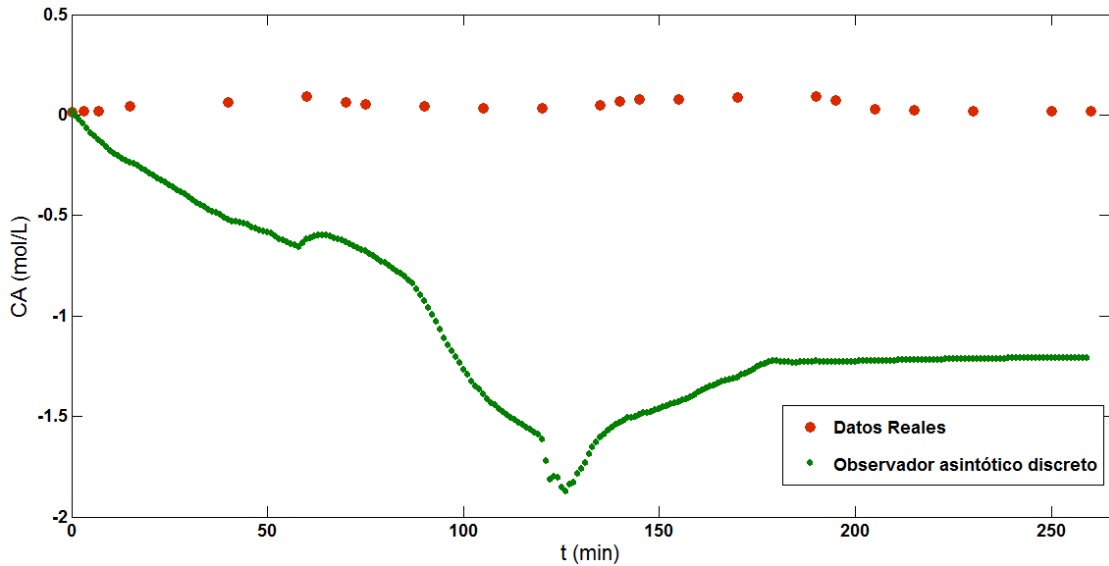
**Imagen 4.11** Simulación del modelo matemático discreto propuesto contra mediciones reales concentración de ácidos grasos libres ( $R^2 \cong 0$ ) y la temperatura del reactor ( $R^2 \cong 0.998$ ).

#### 4.6 Desempeño de algoritmos de estimación en el proceso de esterificación en continuo para los desechos de trampas de grasa

La simulación en Matlab del algoritmo del observador asintótico discreto descrito en el punto 3.2.8.2 utilizando los valores de la temperatura de la chaqueta y del medio de reacción obtenidos experimentalmente así como los parámetros y valores iniciales de la Tabla 4.13 se muestra en la Imagen 4.12

	Nombre de variables en modelo matemático y observadores discretos	Valor	Unidad
<b>Flujo trampas grasa</b>	Fag	0.0029	L/min
<b>Volumen del Reactor</b>	V	0.620	L
<b>Flujo de salida</b>	Ft	0.0104	L/min
<b>Constante de gases</b>	R	8.314	J/mol K
<b>Densidad trampas grasa</b>	roag	0.873	kg/L
<b>Capacidad calorífica trampas grasa</b>	cpag	2170	J/kg K
<b>Densidad mezcla metanol:sulfúrico</b>	romet	0.720	kg/L
<b>Capacidad calorífica mezcla metanol:sulfúrico</b>	cpmet	2700	J/kg K
<b>Coefficiente global de transferencia de calor</b>	UA	392.700	J/min K
<b>Densidad productos de reacción</b>	roprod	0.817	kg/L
<b>Capacidad calorífica productos de reacción</b>	cpprod	2530	J/kg K
<b>Temperatura de entrada de trampas de grasa</b>	Tag	334	K
<b>Flujo de mezcla metanol:sulfúrico</b>	Fm	0.0075	L/min
<b>Temperatura de entrada de mezcla metanol:sulfúrico</b>	Tag		
<b>Energía de reacción</b>	DH	31123.400	J/mol
<b>Factor preexponencial</b>	k10	7.816	1/min
<b>Energía de Activación</b>	ea1	7219.600	J/mol
<b>Constante de equilibrio a temperatura de ref.</b>	Keq1	6.610	Mol/L
<b>Temperatura de referencia</b>	T1	40	°C
<b>CONDICIONES INICIALES</b>			
<b>Conc. inicial de ácidos grasos</b>	ca (1)	0.160	M
<b>Conc. inicial de ésteres</b>	cc (1)	0.780	M
<b>Temperatura inicial del reactor</b>	Tmod (1)	314	K
<b>Conc. de ácidos grasos estimados</b>	caest (1)	0.016	M

Tabla 4.13 Parámetros utilizados en la simulación del observador asintótico.

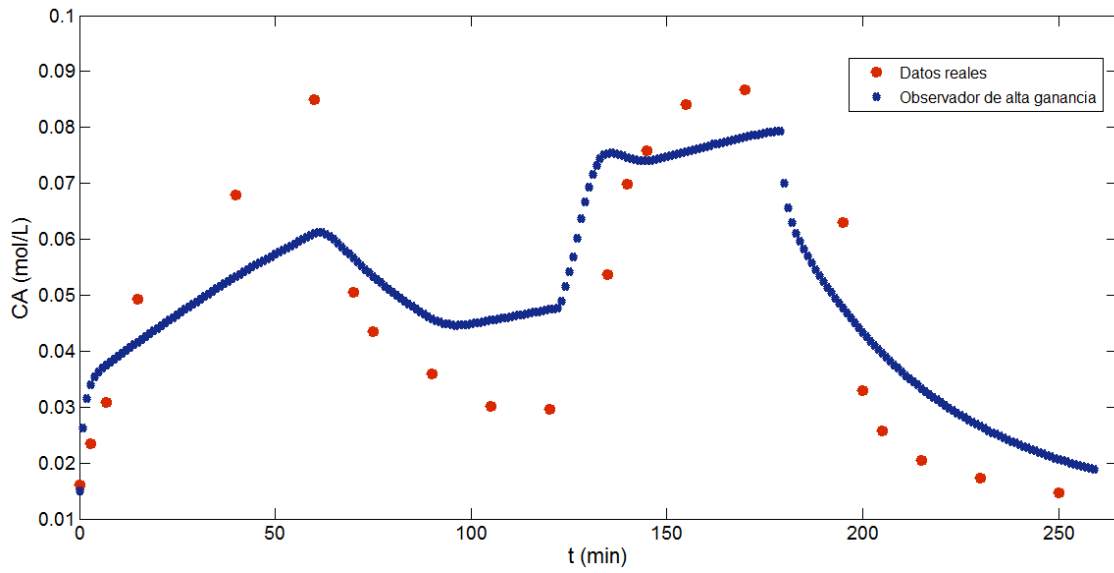


**Imagen 4.12** Simulación del Observador Asintótico alimentado por temperatura REAL ( $R^2 \cong 0$ ).

Como es fácil de observar en la Imagen 4.12, el observador asintótico discreto genera datos sin sentido físico, por lo que ante esta problemática se pensó en diseñar/validar un algoritmo de estimación alternativo y se seleccionó el observador de alta ganancia. Las Imágenes 4.13 y 4.14 muestran el desempeño de este observador el cual es capaz de describir el proceso real con un coeficiente de determinación de 0.735 para la concentración de ácidos grasos libres y de 0.988 para la temperatura respectivamente haciendo uso de los parámetros descritos en la Tabla 4.14

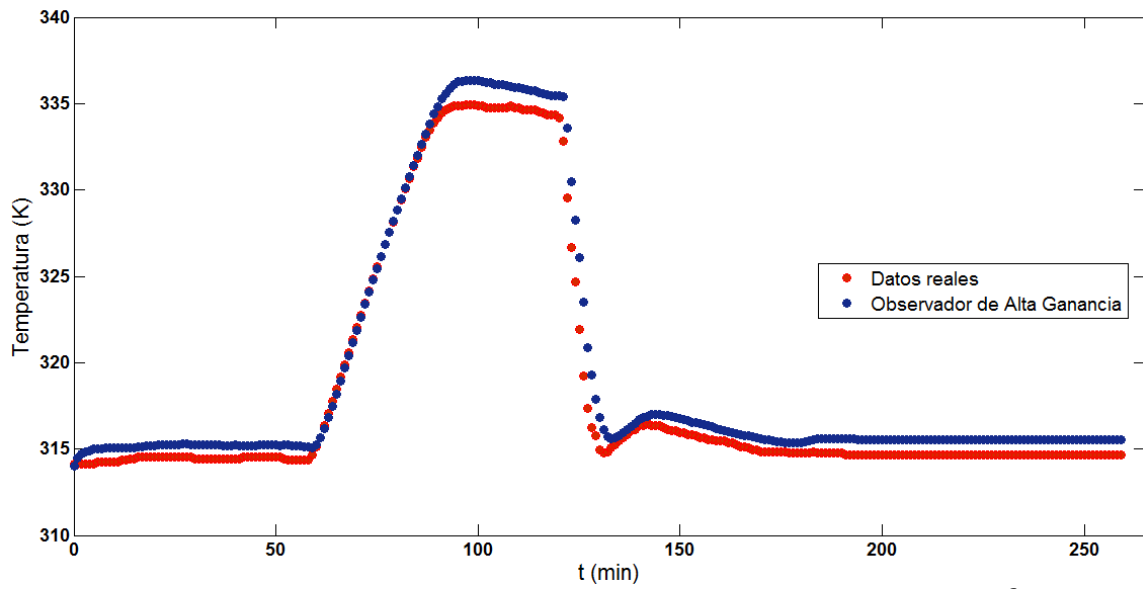
	Nombre de variables	Valor	Unidad
Flujo trampas grasa	Fag	0.0029	L/min
Volumen del Reactor	V	0.620	L
Flujo de salida	Ft	0.0104	L/min
Constante de gases	R	8.314	J/mol K
Densidad trampas grasa	roag	0.873	kg/L
Capacidad calorífica trampas grasa	cpag	2170	J/kg K
Densidad mezcla metanol:sulfúrico	romet	0.720	kg/L
Capacidad calorífica mezcla metanol:sulfúrico	cpmet	2700	J/kg K
Coefficiente global de transferencia de calor	UA	392.700	J/min K
Densidad productos de reacción	roprod	0.817	kg/L
Capacidad calorífica productos de reacción	cpprod	2530	J/kg K
Temperatura de entrada de trampas de grasa	Tag	334	K
Flujo de mezcla metanol:sulfúrico	Fm	0.0075	L/min
Temperatura de entrada de mezcla metanol:sulfurico	Tag		
Energía de reacción	DH	31123.400	J/mol
Factor preexponencial	k10	7.816	1/min
Energía de Activación	ea1	7219.600	J/mol
Constante de equilibrio a temperatura de ref.	Keq1	6.610	Mol/L
Temperatura de referencia	T1	40	<sup>0</sup> C
	eps1	0.100	--
	eps2	0.200	--
	lamda	0	--
CONDICIONES INICIALES			
Conc. inicial de ácidos grasos	ca (1)	0.160	M
Conc. inicial de ésteres	cc (1)	0.780	M
Temperatura inicial del reactor	Tmod (1)	314	K
Conc. de ácidos grasos estimados	caest (1)	0.016	M
	h1 (1)	eps1	--
	h2 (1)	eps2	--

**Tabla 4.14** Parámetros utilizados en la simulación del observador de alta ganancia.



**Imagen 4.13** Estimación de concentración de ácidos grasos con el observador de alta ganancia

$$(R^2 \cong 0.735)$$



**Imagen 4.14** Estimación de la temperatura del reactor con el observador de alta ganancia ( $R^2 \cong 0.988$ ).

# **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSIONES**

En esta tesis esterificaron desechos de trampas de grasa en continuo cuyo producto es biodiesel. Este proceso fue llevado a cabo al interior de un reactor de 1L sumergido en un baño María cuya temperatura fue regulada automáticamente con un controlador PID diseñado en el laboratorio. Durante el proceso la masa total se mantuvo en estado estacionario y éste fue sometido a tres perturbaciones. La primera consistió en un incremento de temperatura del baño, la segunda fue un descenso de temperatura del baño y finalmente se varió la concentración de entrada de ácidos grasos libres.

Para describir el proceso, se propuso un modelo matemático basado en balances de materia y energía así como dos diferentes algoritmos de estimación los cuales aportaban información sobre la concentración de ácidos grasos libres en el medio a partir de mediciones discretas de la temperatura del reactor. Para plantear el modelo matemático fue necesario deducir la cinética del proceso ante variaciones de temperatura lo cual se logró modificando exitosamente la técnica Ca 5a-40 de la AOCS. Además fue necesario determinar el coeficiente global de transferencia de calor.

Al comparar las simulaciones que generaba el modelo matemático y uno de los algoritmos de estimación denominado observador asintótico contra los datos experimentales se concluyó que ambos fueron capaces de predecir con certeza la evolución en el tiempo de la temperatura del reactor; sin embargo, también fueron incapaces de predecir la evolución de la concentración de ácidos grasos libres pues presentaban un coeficiente de determinación cercano a cero. En contraparte, el observador de alta ganancia fue capaz de ofrecer resultados de calidad en la estimación tanto la temperatura como la concentración de ácidos grasos libres ante las perturbaciones descritas lo que permitió cumplir con el objetivo general de esta tesis. El desempeño altamente satisfactorio del observador de alta ganancia se debe probablemente a que posee elementos que pueden ser ajustables por el usuario (p.e. ganancias y condiciones iniciales).

En un futuro cercano se pretende obtener un modelo matemático global para la producción en continuo de biodiesel a partir de desechos de trampas de grasa; es decir, se desean generar un modelo que abarque tanto la esterificación como la posterior transesterificación de la materia prima para lo cual los trabajos desarrollados en esta tesis podrán servir de referencia.

# REFERENCIAS

- [1.1] M. A. Espinosa Prot, «Mantenimiento correctivo a un motor de combustion interna.,» 2010. [En línea].
- Available: <http://cdigital.uv.mx/bitstream/12345678/390/1/MarioAlberEspinosaProt.pdf>.
- [1.2] J. L. Sullivan, R. E. Baker, B. A. Boyer, R. H. Hammerle, T. E. Kenney, L. Muniz y T. J. Wallington, «CO2 Emission Benefit of Diesel (versus Gasoline) Powered Vehicles,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, nº 12, p. 3217–3223, 2004.
- [1.3] T. W. F. 2013-14, « <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/index.html>,» Washington, DC: Central Intelligence Agency, 2013. [En línea].
- [1.4] M. Marzo, «Un análisis comparativo de diversas proyecciones contemporáneas sobre el suministro global de petróleo a largo plazo,» *Cuadernos de Energía*, vol. 27, 2010.
- [1.5] U. S. E. P. Agency, «A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions,» Octubre 2002. [En línea].
- Available: <http://www.epa.gov/otaq/models/analysis/biodsl/p02001.pdf>.
- [1.6] J. V. Gerpen, «Biodiesel processing and production,» *Fuel Processing Technology*, vol. 86, p. 1097 – 1107, 2005.
- [1.7] Y. Chisti, «Biodiesel from microalgae,» *Biotechnology Advances*, vol. 25, p. 294–306, 2007.
- [1.8] R. Kalscheuer, T. Stolting y A. Steinbuchel, «Microdiesel: Escherichia coli engineered for fuel production.,» *Microbiology*, nº 152, p. 2529– 2536, 2006.
- [1.9] J. Pereda Marín, F. Barriga Mateos y P. Álvarez Mateos, «Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel.,» *Grasas y Aceites*, vol. 54, nº 2, pp. 130-137, 2003.
- [1.10] Y. Wang, S. Ou, P. Lui y Z. Zhang, «Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process,» *Energy conversion management*, vol. 48, pp. 184-188., 2007.
- [1.11] Y. Zhang, M. Dubé, D. McLean y M. Kates, «Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.,» *Bioresource Technology*, vol. 89, nº 1, pp. 1-16, 2003.
- [1.12] S. Zhenga, M. Katesb y M. Dubéa, « Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying-oil.,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, nº 3, pp. 267-272, 2006.

- [1.13] P. Ji-Yeon, L. Jin-Suk, W. Zhong-Ming y K. Deog-Keun, « (2010) Production and characterization of biodiesel from trap grease.,» *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, nº 6, pp. 1791-1795, 2010.
- [1.14] D. Darnoko y M. Cheryan, «Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 77, nº 12, pp. 1263-1267, 2000.
- [1.15] R. Tesser, L. Casale, D. Verde, M. Di Serio y E. Santacesaria, « Kinetics of free fatty acids esterification: batch and loop reactor modeling.,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 154, nº 25-33, pp. 25-33, 2009.
- [1.16] J. Marchetti, M. Pedernera y N. Schbib, «Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study.,» *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 0, pp. 1-6, 2010.
- [1.17] AOCS Chemists., Free Fatty Acids. Official Method Ca 5a-40, USA, 2009.
- [1.18] «” <http://www.europapress.es/latam/mexico/noticia-mexico-jovenes-mexicanos-utilizan-droga-tolueno-derivado-petroleo-20101228205649.html>,» “Jóvenes mexicanos utilizan como droga el tolueno, un derivado del petróleo”. [En línea].
- [1.19] M. M. Pallitto y R. M. Murphy, «Mathematical Model of the Kinetics of  $\beta$ -Amyloid Fibril Growth from the Denatured State.,» *Biophysical Journal*, vol. 81, p. 1805–1822, September 2001.
- [1.20] P. A. DiMilla, K. Barbee y D. A. Lauffe, «Mathematical model for the effects of adhesion and mechanics on cell migration speed.,» *Biophysical Journal*, vol. 60, nº 1, p. 15–37, July 1991.
- [1.21] M. Rizzi, M. Baltes, U. Theobald y M. Reuss, «In Vivo Analysis of Metabolic Dynamics in *Saccharomyces cerevisiae*: II. Mathematical Model.,» *Biotechnology and Bioengineering.*, vol. 55, nº 4, p. 592–608, 20 August 1997.
- [1.22] Q. Gan, S. Allen y G. Taylor, «Process Biochemistry,» *Kinetic dynamics in heterogeneous enzymatic hydrolysis of cellulose: an overview, an experimental study and mathematical modeling*, vol. 38, nº 7, p. 1003–1018, 28 February 2003.
- [1.23] C. A. Aceves-Lara, A. V. Wouwer, A. Donoso-Bravo, C. Martin y J. Rodríguez, «Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review.,» *Water Research*, vol. 45, pp. 5347-5364, 2011.

- [1.24] E. Amillastre, C.-A. Aceves-Lara, J.-L. Uribelarrea, S. Alfenore y S. E. Guillouet, «Dynamic model of temperature impact on cell viability and major product formation during fed-batch and continuous ethanolic fermentation in *Saccharomyces cerevisiae*,» *Bioresource Technology*, vol. 117, pp. 242-250, 2012.
- [1.25] A. Datta y L. Philip, «Inhibitory Effects of Toluene on Methyl Iso-Butyl Ketone Biodegradation.,» *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, vol. 4, nº 1, February 2013.
- [1.26] M. Chapwanya, J. M. Stockie y W. Liu, «A model for reactive porous transport during re-wetting of hardened concrete,» *Journal of Engineering Mathematics*, vol. 65, nº 1, pp. 53-73, 2009.
- [1.27] A. Donoso-Bravo, J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer, « Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review,» *Water Research*, vol. 45, nº 17, pp. 5347-5364, 2011.
- [1.28] A. Gibb, J.-C. St-Jacques, G. Nourry y T. Johnso, «A Comparison of Deterministic vs Stochastic Simulation Models for Assessing,» Abril 2002. [En línea]. Available: [http://www.dodccrp.org/events/7th\\_ICCRTS/Tracks/pdf/076.PDF](http://www.dodccrp.org/events/7th_ICCRTS/Tracks/pdf/076.PDF).
- [1.29] H. Nouredini y D. Zhu, «Kinetics of transesterification of soybean oil,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, pp. 1457-1463., 1997.
- [1.30] B. Freedman, R. Butterfield y E. Pryde, «Transesterification kinetics of soybean oil.,» *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 63, nº 10, pp. 1375-1380., 1986.
- [1.31] G. Vicente, M. Martínez y J. Aracil, «Kinetics of Brassica carinata Oil Methanolysis.,» *Energy Fuels*, vol. 20, nº 4, pp. 1722-1726., 2006.
- [1.32] E. Bikou, A. Louloudi y N. Papayannakos, «The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol,» *Chemical Engineering & Technology*, vol. 22, nº 1, pp. 70-75, 1999.
- [1.33] K. Komers, F. Skopal, R. Stloukal y J. Machek, «Kinetics and mechanism of the KOH — catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production,» *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 104, nº 11, p. 728–737, 2002.
- [1.34] M. Berrios, J. Siles, M. Martín y A. Martín, «A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil.,» *Fuel*, vol. 86, pp. 2383-2388., 2007.

- [1.35] M. Pisarello, B. Dalla Costa, G. Mendow y C. Querini, «Esterification with etanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. Kinetic studies and analysis of secondary reactions,» *Fuel processing technology*, vol. 91, pp. 1005-1014., 2010.
- [1.36] M. Gan, D. Pan, L. Ma, E. Yue y J. Hong, «The kinetics of the esterification of free fatty acids in waste cooking oil using  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  catalyst.,» *Chinese Journal of Chemical Engineering.*, vol. 17, nº 1, pp. 83-87., 2009.
- [1.37] Z. H. Saeikh y V. Madhu, «Analysis of Sensitivity of Equilibrium Constant to Reaction,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 1206-1215, 2013.
- [1.38] R. Kalman, «Mathematical Description of Linear Dynamical Systems,» *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics Series A Control*, vol. 1, nº 2, p. 152–192., 1963.
- [1.39] F. Bagui, M. Abdelghani-Idrissib y H. Chafouk, «Heat exchanger Kalman filtering with process dynamic acknowledgement.,» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, p. 1465–1473, 2004.
- [1.40] P. Bogaerts, «A hybrid asymptotic-Kalman observer for bioprocesses.,» *Bioprocess Engineering*, vol. 20, pp. 249-255, 1999.
- [1.41] D. Luenberger, «Observers for multivariable systems.,» *IEEE Transactions on Automatic Control*, vol. 11, nº 2, pp. 190 - 197, 1966.
- [1.42] M. Zeitz, «The extended Luenberger observer for nonlinear systems.,» *Systems & Control Letters*, vol. 9, nº 2, p. 149–156, 1987.
- [1.43] F. Nejari y V. Puig, «Extended Luenberger Observer-Based Fault Detection for an Activated Sludge Process.,» de *Proceedings of the 17th World Congress. The International Federation of Automatic Control.*, Seoul, Korea, July 6-11, 2008.
- [1.44] X. Hulhoven, A. VandeWouwerb y P. Bogaerts, «Hybrid extended Luenberger-asymptotic observer for bioprocess state estimation.,» *Chemical Engineering Science* , vol. 61, p. 7151 – 7160, 2006.
- [1.45] D. Dochain., «State observers for tubular reactors with unknown kinetics,» *Journal of Process Control* , vol. 10, pp. 259-268, 2000.
- [1.46] M. Roman, «Modeling and On-line State Estimation of an Ethanol Production Bioprocess,» de *International Conference on Communication Engineering and Networks IPCSIT vol.19*, ACSIT Press, Singapore, 2011.

- [1.47] J. A. Romero Pérez y J. L. Navarro Herrero, « Non-linear observer for bioprocesses.,» de *15th Triennial World Congress*, Barcelona, Spain., 2002.
- [1.48] E. Aguilar-Garnica, J. García-Sandoval, C. Aceves-Lara y F. Escalante, «An asymptotic observer-based monitoring scheme for a class of plug flow reactors.,» *Water Sci Technol.* , vol. 65, nº 2, pp. 205-213, 2012.
- [1.49] I. Rocha, A. Veloso, S. Carneiro, E. Ferreira y R. Costa, «Implementation of a Specific Rate Controller in a Fed-Batch E. Coli Fermentation,» de *Proceedings of the 17th IFAC World Congress*, COEX, Korea, South, 2008.
- [1.50] J. Gouz'e, A. Rapaport y Z. Hadj-Sadok, « Interval observers for uncertain biological systems.,» *Ecological Modelling*, vol. 133, pp. 45-56, 2000.
- [1.51] V. Alcaraz-González, J. P. Steyer, J. Harmand, A. Rapaport, . V. González-Alvarez y C. Pelayo-Ortiz, «Application of a Robust Interval Observer to an Anaerobic Digestion Process.,» *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 13, nº 3-4, 2008.
- [1.52] M. M. Moisan, O. Bernard y J. Gouz'e, «Near optimal interval observers bundle for uncertain bioreactors,» *Automatica*, vol. 45, p. 291–295, 2009.
- [1.53] D. G. Ravindra, L. S. Sirish y R. G. Murray, «Adaptive multirate state and parameter estimation strategies with application to a bioreactor,» *General & Introductory Chemical Engineering*, vol. 41, nº 11, p. 2451–2464, 1995.
- [1.54] M. Farzaa, M. M'Saada, T. Maatouga y M. Kamounb, «Adaptive observers for nonlinearly parameterized class of nonlinear systems,» *Automatica*, vol. 45, nº 10, p. 2292–2299, 2009.
- [1.55] N. Kabbaj, M. Polit, B. Dahhou y G. Roux, «Adaptive observers based fault detection and isolation for an alcoholic fermentation process,» *Emerging Technologies and Factory Automation*, vol. 2, pp. 669 - 673 , 2001.
- [1.56] S. I. Biagiola y J. L. Figueroa, « A high gain nonlinear observer: application to the control of an unstable nonlinear process.,» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 28, p. 1881–1898, 2008.
- [1.57] R. Femat, J. Alvarez-Ramírez y M. Rosales-Torres, «Robust asymptotic linearization via uncertainty estimation: regulation of temperature in a fluidized bed reactor.,» *Computers and Chemical Engineering* , vol. 23, p. 697–708, 1999.

- [2.1] J. McMurry, «Biomoléculas: lípidos,» de *Química Orgánica*, México D.F., Thomson, 2005, pp. 1027-1029.
- [2.2] D. Frank, «Improving the analysis of fatty acid methyl esters using retention time locked methods and retention time databases.,» [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem). *Nota de aplicación* 59885871.
- [2.3] A. E. Bailey, *Aceites y grasas industriales*, Barcelona: Reverté, 1984.
- [2.4] NMX-F-101-1987, «ALIMENTOS. ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ.,» 1987. [En línea].
- [2.5] J. K. Satyarthi, . Srinivas y . Ratnasamy, «stimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by 1H NMR Spectroscopy.,» *Energy Fuels*, vol. 23, nº 4, p. 2273–2277, 2009.
- [2.6] R. R. Lowry y I. J. Tinsley, «Rapid colorimetric determination of free fatty acids,» *Journal of the American Oil Chemists Society.*, vol. 53, nº 7, pp. 470-472 , 1976.
- [2.7] A. Demirbas, «Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels,» *Fuel*, vol. 87, nº 8-9, p. 1743–1748, 2008.
- [2.8] N. E. ElSolh, «The Manufacture of Biodiesel from the used vegetable oil. Thesis for Master of Science,» 11 Febrero 2011. [En línea]. Available: [http://www.uni-kassel.de/eecs/fileadmin/groups/w\\_460600/thesis/batch1/Master\\_Thesis\\_-\\_Nada\\_El\\_Solh.pdf](http://www.uni-kassel.de/eecs/fileadmin/groups/w_460600/thesis/batch1/Master_Thesis_-_Nada_El_Solh.pdf).
- [2.9] J. V. Gerpen, «Biodiesel processing and production,» *Fuel Processing Technology*, vol. 86, p. 1097 – 1107, 2005.
- [2.10] A. Hossain y A. Al-saif, «Biodiesel fuel production from soybean oil waste as agricultural bio-resource,» *Australian Journal of Crop Science*, vol. 5, nº 7, pp. 538-532, 2010.
- [2.11] D. Darnoko y M. Cheryan, «Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 77, nº 12, pp. 1263-1267, 2000.
- [2.12] K. Komers, F. Skopal, R. Stloukal y J. Machek, «Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production.,» *European Journal of Lipid Science Technology*, vol. 104, pp. 728-737, 2002.
- [2.13] «Handbook on biofuels,» ARPEL, Octubre 2009. [En línea]. Available: [https://www.arpel.org/media/apps/library/142/files/BIOFUELS%20AFR6\\_1273499603976.pdf](https://www.arpel.org/media/apps/library/142/files/BIOFUELS%20AFR6_1273499603976.pdf).

- [2.14] Z. Wen, X. Yu, S. Tu, J. Yan y E. Dahlquist, «Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO<sub>2</sub>-MgO mixed oxides.,» *Bioresour Technol.*, vol. 101, nº 24, pp. 9570-9576, 2010.
- [2.15] M. Canakci y G. J.V., «Biodiesel production via acid catalysis.,» *Trans ASAE*, vol. 42, nº 5, pp. 1203-1210, 1999.
- [2.16] J. Marchetti y A. Errazu, «Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid.,» *Fuel*, vol. 87, p. 3477–3480, 2008.
- [2.17] M. Berrios, J. Siles, M. Martín y A. Martín, «A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil.,» *Fuel*, vol. 86, pp. 2383-2388., 2007.
- [2.18] Y. Liu, E. Lotero y J. J. G. Goodwin, «Effect of Water on Sulfuric Acid Catalyzed Esterification.,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, pp. 132-140, 2006.
- [2.19] J. Pereda Marín, F. Barriga Mateos y P. Álvarez Mateos, «Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel.,» *Grasas y Aceites*, vol. 54, nº 2, pp. 130-137, 2003.
- [2.20] M. Gan, D. Pan, L. Ma, E. Yue y J. Hong, «The kinetics of the esterification of free fatty acids in waste cooking oil using Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C catalyst.,» *Chinese Journal of Chemical Engineering.*, vol. 17, nº 1, pp. 83-87., 2009.
- [2.21] Y. Zhang, M. Dubé, D. McLean y M. Kates, «Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment.,» *Bioresource Technology*, vol. 89, nº 1, pp. 1-16, 2003.
- [2.22] P. Ji-Yeon, L. Jin-Suk, W. Zhong-Ming y K. Deog-Keun, «Production and characterization of biodiesel from trap grease.,» *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, nº 6, pp. 1791-1795, 2010.
- [2.23] SEMARNAT, «Directorio de Centros de Acopio de Materiales Provenientes de Residuos en México,» 2010. [En línea].
- Available:  
[http://www.semarnat.gob.mx/transparencia/transparenciafocalizada/residuos/Documents/directorio\\_residuos.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/transparencia/transparenciafocalizada/residuos/Documents/directorio_residuos.pdf).
- [2.24] W. Zhong-Ming, L. Jin-Suk, P. Ji-Yeon, W. Chuang-Zhi y Y. Zhen-Hong, «Optimization of biodiesel production from trap grease via acid catalysis,» *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, nº 4, pp. 670-674, 2008.

- [2.25] [www.BLACKGOLDBIOFUELS.com](http://www.BLACKGOLDBIOFUELS.com) y M. Hass, «Trap grease: A plentiful, inexpensive urban biodiesel feedstock,» 15 Abril 2009. [En línea]. Available: <http://sustainable-biodiesel.org/wp-content/uploads/2010/02/Haas-SBS-2010.pdf>.
- [2.26] «Biodiesel.org,» [En línea]. Available: <http://biodiesel.org/production/plants/plants-listing>.
- [2.27] «U.S. Energy Information Administration (EIA),»  
[En línea]. Available: <http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/>.
- [2.28] BroncoBiodiesel, «la Western Michigan University,»  
[En línea]. Available: <http://www.wmich.edu/biodiesel/biodiesel.htm>.
- [2.29] S. d. E. México, «Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México,» 2006. [En línea].  
Available:  
[http://www.energia.gob.mx/res/169/Biocombustibles\\_en\\_Mexico\\_Estudio\\_Completo.pdf](http://www.energia.gob.mx/res/169/Biocombustibles_en_Mexico_Estudio_Completo.pdf).
- [2.30] SENER, «Transición energética y el aprovechamiento sustentable de la energía 2011.,» 2011. [En línea]. Available: <http://www.energia.gob.mx/res/0/Estrategia.pdf>.
- [2.31] A. Gibb, J.-C. St-Jacques, G. Nourry y T. Johnso, «A Comparison of Deterministic vs Stochastic Simulation Models for Assessing,» Abril 2002. [En línea]. Available: [http://www.dodccrp.org/events/7th\\_ICCRTS/Tracks/pdf/076.PDF](http://www.dodccrp.org/events/7th_ICCRTS/Tracks/pdf/076.PDF).
- [2.32] J. Inham, I. Dunn, E. Heinzle, J. Pfenosil y J. Snape, *Chemical engineering dynamics: An introduction to modelling and computer simulation.*, Alemania: Wiley-VCH, 2007.
- [2.33] A. Donoso-Bravo, J. Mailier, C. Martin, J. Rodríguez, A. Aceves-Lara y A. V. Wouwer, « Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review,» *Water Research*, vol. 45, nº 17, pp. 5347-5364, 2011.
- [2.34] H. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas.*, Tercera ed., N.J.: Prentice Hall, 2001.
- [2.35] C. Izquierdo, I. Tejero y C. Fite, *Cinética de las reacciones químicas*, Barcelona: Ediciones de la Universidad de Barcelona, 2004.
- [2.36] J. Smith, H. Van Ness y M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, Séptima ed., México: Mc Graw Hill, 2007.

- [2.37] A. Constantinides y N. Mostoufi, Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications, Prentice Hall, 2000.
- [2.38] D. Dochain y P. Vanrolleghem, Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes., London, UK: IWA Publishing, 2001.
- [2.39] H. Gutierrez Pulido, Análisis Y Diseño De Experimentos, Mc Graw Hill Interamericana de Mexico, 2008.
- [2.40] D. Dochain, S. N. Agathos y P. Vanrolleghem, «Asymptotic observers as a tool for modelling process dynamics,» *Water Science and Technology*, vol. 36, nº 5, pp. 259-268, 1997.
- [2.41] H. K. Kim, N. Tan Tien y K. Sang Bong, «Nonlinear observer for applications of fermentation process in stirred tank bioreactor.,» *ICASE Korea*, vol. 4, nº 3, 2002.