



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Tecnológico Nacional de México

Centro Nacional de Investigación
y Desarrollo Tecnológico

Tesis de Doctorado

Control de un Reactor CSRT para la Producción de
Biodiésel

presentada por

MC. Juan Pablo Castillo González

como requisito para la obtención del grado de

**Doctor en Ciencias en Ingeniería
Electrónica**

Director de tesis

Dr. Manuel Adam Medina

Codirectora de tesis

Dra. Peggy Elizabeth Álvarez Gutiérrez

Cuernavaca, Morelos, México. Enero de 2021.

 Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico	ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEL DOCUMENTO DE TESIS DOCTORAL	Código: CENIDET-AC-006-D20
		Revisión: 0
	Referencia a la Norma ISO 9001:2008 7.1, 7.2.1, 7.5.1, 7.6, 8.1, 8.2.4	Página 1 de 1

Cuernavaca, Mor., a 07 de enero de 2021.

Dr. Carlos Manuel Astorga Zaragoza
Subdirector Académico
P r e s e n t e

At'n: Dr. Víctor Manuel Alvarado Martínez
Presidente del Claustro Doctoral
del Departamento De Ingeniería Electrónica

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del estudiante **Juan Pablo Castillo González**, manifiestan que después de haber revisado el documento de tesis titulado "**Control de un Reactor CSTR para la Producción de Biodiésel**", realizado bajo la dirección del **Dr. Manuel Adam Medina** y codirección de la **Dra. Peggy Elizabeth Álvarez Gutiérrez**, el trabajo se ACEPTA para proceder a su impresión.

A T E N T A M E N T E



Dr. Manuel Adam Medina
CENIDET



Dra. Peggy Elizabeth Álvarez Gutiérrez
CATEDRA CONACYT DEL I.T. DE TUXTLA
GUTIÉRREZ



Dr. Gerardo Vicente Guerrero Ramírez
CENIDET



Dr. Carlos Daniel García Beltrán
CENIDET



Dr. Guadalupe Madrigal Espinoza
CENIDET



Dr. Héctor Ricardo Hernández de León
I.T. DE TUXTLA GUTIÉRREZ

Reciba un cordial saludo.

c.c.p: M.E. Guadalupe Garrido Rivera / Jefa del Departamento de Servicios Escolares.
c.c.p: Dr. Hugo Estrada Esquivel / Jefe del Departamento de Ingeniería Electrónica.
c.c.p: Expediente.



Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico
Subdirección Académica

Cuernavaca, Mor.,

18/enero/2021

No. de Oficio:

SAC/13/2021

Asunto:

Autorización de
impresión de tesis

JUAN PABLO CASTILLO GONZÁLEZ
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA
P R E S E N T E

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial asignado a su trabajo de tesis titulado "Control de un Reactor CSTR para la Producción de Biodiésel", ha informado a esta Subdirección Académica, que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza a que proceda con la impresión definitiva de su trabajo de tesis.

Esperando que el logro del mismo sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Excelencia en Educación Tecnológica"
"Educación Tecnológica al Servicio de México"

DR. CARLOS MANUEL ASTORGA ZARAGOZA
SUBDIRECTOR ACADÉMICO



**CENTRO NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO
SUBDIRECCIÓN
ACADÉMICA**

C.c.p. M.E. Guadalupe Garrido Rivera. Jefa del Departamento de Servicios Escolares
Expediente

CMAZ/CHG

Resumen

La transesterificación del aceite representa la operación unitaria más importante del proceso de producción de biodiésel. Por lo tanto, los reactores de transesterificación representan el corazón de cualquier planta de producción. Sin embargo, la operación de los reactores de tipo continuo enfrenta una serie de problemáticas propias del proceso. En varios trabajos reportados en la literatura se han abordado estas problemáticas, pero ninguno ha considerado perturbaciones ocasionadas por cambios del tipo de aceite alimentado a pesar de que existen varias circunstancias realistas de operación que provocarían dichos cambios. Es por ello, que el objetivo del presente trabajo de investigación es diseñar e implementar en simulación un sistema de control predictivo para un reactor continuo de tanque agitado de transesterificación expuesto a perturbaciones ocasionadas por cambios del aceite de alimentación.

Para el diseño y las simulaciones de los sistemas de control se desarrolla un modelo matemático del proceso en el reactor con cambios de aceite. Por ello, se propone una metodología simple para modelar las dinámicas ocasionadas por los cambios de aceite. A partir del modelo se diseñan dos sistemas de control predictivo para las variables de concentración de éster y de temperatura. Se diseñó un sistema multivariable y un sistema de lazos simples. El desempeño de dichos sistemas de control se evalúa contra controladores convencionales considerando todas las condiciones de operación y perturbaciones a las que está expuesto el reactor, y no solamente las perturbaciones ocasionadas por cambios del aceite de alimentación.

Los resultados de la simulación del modelo muestran que una perturbación por cambio de aceite perturba considerablemente la operación de estado estacionario del reactor. Por su parte, los resultados de simulación de los sistemas de control muestran que tanto los sistemas predictivos como los convencionales son capaces llevar rápidamente a las variables controlables a su valor deseado después de un cambio en las condiciones de operación o una perturbación externa del proceso.

Abstract

Oil transesterification is the unit operation most important in the biodiesel production process. Therefore, transesterification reactors are the heart of any plant production. However, the operation of continuous transesterification reactors deal with various problems. Some works in the literature have studied this problems, but none of them consider feed oil change disturbances although there are several real circumstances which can cause such changes. For this reason, the objective of this investigation is to design and implement by simulation a predictive control system for a continuous stirred tank reactor of transesterification which is exposed to oil change disturbances.

For design and simulation of control systems, a mathematical model of the reactor was developed considering the oil change dynamics. Therefore, a simple methodology for modeling of oil change dynamics is proposed. Two predictive control systems are developed from the reactor model: a multivariable system and a system with two simple control loops. The performance of control systems is compared with conventional controllers considering not only oil change disturbances, but the different operating conditions and disturbances of the reactor.

Simulation results from the reactor model show that an oil change disturbs the nominal operating state significantly. Moreover, the results of control system simulations show that both, predictive and conventional controls, are able to return the control variables to its nominal values quickly after a disturbance or a change of setpoint.

Dedicatoria

A mis padres

A quienes les debo todo lo tengo y todo lo que soy en la vida.

A mi abuelita Luvia

Quien me han amado, cuidado y educado como a un hijo.

A mi madrina Bedi

Quien me aconseja y me consiente mejor que como lo haría con un hijo.

A mis hermanos

Quienes siempre han sido un apoyo incondicional en cada etapa de mi vida.

A Dulce

Quien ha sido un gran apoyo y motivación en este largo camino de formación personal.

Agradecimientos

A Dios por permitirme alcanzar este logro tan importante en mi vida, por nunca abandonarme y por hacerse presente en cada día de mi vida.

A mi madre por el amor, el respeto y la humildad que ha tenido conmigo todos los días de mi vida. Gracias por la educación, el apoyo, los consejos y el afecto que me han guiado por la vida hasta el día de hoy.

A mi padre por su educación, cariño y respeto que me han ayudado en cada etapa de mi vida

A mis abuelitos Luvia y Galdino por recibirme en su hogar como a un hijo, por brindarme su educación y su sabiduría en mi proceso de formación personal.

A mi madrina Bedi por ser uno de los más grandes apoyos en mi vida, gracias por ser siempre una amiga dispuesta a escuchar y a ayudar, por siempre preocuparse por mí y por todas las consideraciones que ha tenido conmigo durante toda mi vida.

A mis hermanos por ser un apoyo incondicional en los momentos más difíciles de mi existencia.

A Dulce por siempre regalarme tu alegría, tu cariño y tu apoyo en los momentos más difíciles y complicados, muchas gracias.

Al Dr. Manuel Adam Medina por su esfuerzo y dedicación, por sus conocimientos, sus orientaciones, su paciencia, y motivación, que han sido fundamentales para la culminación de este trabajo. Pero sobre todo gracias por su amistad.

A la Dra. Peggy Elizabeth Álvarez Gutiérrez por compartir sus conocimientos, por su paciencia, por sus consejos y por su apoyo, que resultaron fundamentales durante este trabajo, pero sobre todo por su amistad.

A los revisores, Dr. Carlos Daniel García Beltrán, Dr. Gerardo Vicente Guerrero Ramírez, Dr. Guadalupe Madrigal Espinosa y Dr. Héctor Ricardo Hernández De León por

sus valiosos comentarios, observaciones, disponibilidad y ayuda que contribuyeron al buen desarrollo de esta investigación.

***A todos mis amigos y compañeros de CENIDET** porque gracias a su presencia esta ha sido una de las mejores etapas de mi vida.*

***A Lorena** por el apoyo y la motivación durante todos estos años desde la maestría hasta el día de hoy, muchas gracias.*

***Al CENIDET** por permitirme crecer profesionalmente; y a todo el personal que labora en el centro, por todas las atenciones prestadas durante mi estancia.*

***A CONACYT** por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta tesis.*

Índice general

1. Introducción	25
1.1. Planteamiento del problema	26
1.2. Objetivos	28
1.3. Propuesta de solución	28
1.4. Hipótesis	29
1.5. Justificación	29
1.6. Metas	31
1.7. Estado del arte	31
1.7.1. Producción de biodiésel: transesterificación de aceites vegetales . . .	32
1.7.2. Factores que intervienen en la transesterificación de los aceites ve- getales	33
1.7.3. Tipos de reactores de transesterificación	38
1.7.4. Modelado del reactor continuo de tanque agitado de transesterificación	42
1.7.5. Control del reactor CSTR de transesterificación	44
1.8. Estructura de la tesis	46
2. Modelado del reactor CSTR	49
2.1. Descripción del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel	50
2.2. Suposiciones de modelado	51
2.3. Modelado de la transesterificación con cambios de aceite	52
2.3.1. Mecanismo de la transesterificación de aceites vegetales	52
2.3.2. Cambios del aceite de alimentación	57
2.3.3. Ecuaciones de velocidad del proceso de transesterificación con cam- bios de aceite.	60
2.4. Balances de masa y energía del reactor	64
2.4.1. Balance de masa	64
2.4.2. Balance de energía	68
2.5. Modelo del reactor con cambios de aceite	72
2.6. Clasificación de las variables de entrada, de estado, de salida y los paráme- tros del modelo	73
2.7. Representación en espacio de estado del modelo de reactor	76
2.8. Conclusiones del capítulo	77

3. Determinación de los parámetros, las variables de entrada y las condiciones iniciales del modelo	79
3.1. Parámetros del modelo	80
3.1.1. Caracterización de los acilglicéridos y ésteres	80
3.1.2. Densidad y calor específico de la mezcla de reacción	81
3.1.3. Entalpías de reacción	83
3.1.4. Parámetros cinéticos y de la ecuación de Arrhenius	84
3.1.5. Parámetros geométricos y coeficiente de transferencia de calor	86
3.1.6. Pesos moleculares de los compuestos en la mezcla de reacción	86
3.2. Variables de entrada	87
3.3. Condiciones iniciales.	88
3.4. Conclusiones del capítulo	88
4. Diseño de los sistemas de control predictivo	91
4.1. El control predictivo basado en modelo	92
4.1.1. Algoritmo de control predictivo	92
4.1.2. Componentes de un controlador predictivo	96
4.1.3. Definición del problema de control predictivo	105
4.2. Diseño de los sistemas de control predictivo para el reactor de biodiésel con cambios de alimentación	110
4.2.1. Estructura de los sistemas de control predictivo y convencional	110
4.2.2. Diseño de los controladores predictivos	110
4.2.3. Sintonización de los sistemas de control: predictivo y convencional	117
4.3. Conclusiones del capítulo	121
5. Simulación de la operación del reactor y de los sistemas de control	123
5.1. Simulación del modelo. Análisis del efecto de los cambios de aceite durante la operación continua del reactor	124
5.2. Implementación de los sistemas de control	128
5.2.1. Escenario I: Inicio del proceso	130
5.2.2. Escenario II: Cambios de aceite	131
5.2.3. Escenario III: Perturbaciones en composición de la corriente de alimentación	138
5.2.4. Escenario IV: Perturbación de la temperatura de entrada	140
5.2.5. Escenario V: Cambios del punto de ajuste	143
5.3. Conclusiones del capítulo	145
6. Conclusiones generales y trabajos futuros	147
Apéndices	152
A. Modelo de reactor con tres aceites de alimentación: Palma, mostaza y girasol.	155

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	19
B. Artículo en revista	163
C. Artículo en congreso	165

Índice de figuras

1.1. Esquema de control predictivo propuesto.	29
2.1. Esquema del reactor continuo de tanque agitado (Mjalli y Hussain, 2009). .	50
2.2. Estructura química de la glicerina y los triglicéridos. R_i representa una cadena carbonada (grupo alquilo) de un ácido graso.	54
2.3. Estructura molecular de una molécula de diésel (alcano con 16 átomos de carbono) y una molécula de biodiésel (metiléster con 17 átomos de carbono) (Ruhul <i>et al.</i> , 2015).	54
2.4. Estructura molecular de un diglicérido y un monoglicérido. R_i representa una cadena carbonada (grupo alquilo) de un ácido graso.	54
2.5. Diferentes regímenes de la transesterificación de aceite de soya a 150 rpm y 30°C: 1) régimen de transferencia de masa, 2) régimen de cinética, y 3) régimen de equilibrio (Noureddini y Zhu, 1997).	55
2.6. Efecto de la temperatura sobre el régimen inicial de transferencia de masa durante la transesterificación de aceite de soya a 300 rpm. (azul) 30 °C, (Rojo) 40 °C, (amarillo) 50 °C, (violeta) 60 °C, (verde) 70 °C (Noureddini y Zhu, 1997).	56
2.7. Efecto de la intensidad de mezclado sobre el régimen inicial de transferencia de masa durante la transesterificación de aceite de soya a 50°C. (azul) 150 rpm, (rojo) 300 rpm, (verde) 600 rpm, (negro) 900 rpm (Noureddini y Zhu, 1997).	56
2.8. Interacciones entre glicéridos y ésteres de diferentes aceites.	58
2.9. Esquema del proceso de modelado del reactor mediante balances de masa y energía	71
3.1. Esquema del proceso de determinación de los parámetros, las variables de entrada y las condiciones iniciales desarrollado durante el trabajo de inves- tigación actual.	88
4.1. Idea básica del control predictivo basado en modelo (Maciejowski, 2002) . .	93
4.2. Algoritmo de control predictivo.	97
4.3. Sistemas de control.	111
4.4. Esquema de los controladores predictivos.	113

5.1.	Simulaciones del sistema en lazo abierto y lazo cerrado.	124
5.2.	Concentración molar los compuestos en la fase éster después de los cambios de aceite: a) palma-mostaza; b) mostaza-girasol; y, c) girasol-palma.	126
5.3.	Efectos de los cambios de aceite en la fracción másica de ésteres. a) palma-mostaza, b) mostaza-girasol y c) girasol-palma	127
5.4.	Efectos de los cambios de aceite en la temperatura de la mezcla de reacción: a) palma-mostaza, b) mostaza-girasol y c) girasol-palma	129
5.5.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto para alcanzar el estado estacionario inicial (aceite de palma).	132
5.6.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de palma por mostaza.	134
5.7.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de mostaza por girasol.	136
5.8.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de girasol por palma.	137
5.9.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto ante perturbaciones en la composición de la corriente de entrada durante la operación de reactor alimentado con aceite de palma.	139
5.10.	Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto ante perturbaciones en la temperatura de la corriente de entrada.	141
5.11.	Respuesta de los sistemas de control ante cambios de referencia en la señal de referencia para la concentración de ésteres.	144

Índice de tablas

1.1. Características de varios tipos de reactores utilizados en la producción de biodiésel (Tabatabaei <i>et al.</i> , 2019).	41
2.1. Perfil de ácidos grasos del aceite de algodón (Ceriani y Meirelles, 2004). . .	57
2.2. Composición de triglicéridos del aceite de algodón (Ceriani y Meirelles, 2004).	57
2.3. Variables y parámetros del modelo	74
3.1. Métodos de caracterización y estimación para la densidad y el calor específico de los compuestos químicos del proceso.	82
3.2. Densidad y calor específico para cada uno de los compuestos que participan en el mecanismo de transesterificación de los aceites de palma, mostaza y girasol.	83
3.3. Entalpías de reacción ($kJmol^{-1}$) a 60 °C para la transesterificación de los aceites de palma, mostaza y girasol.	84
3.4. Estudios cinéticos para la transesterificación de diferentes tipos de aceites vegetales (no usados) con metanol, a presión atmosférica y utilizando catalizador homogéneo alcalino y agitación mecánica	85
3.5. Constantes de velocidad en $Lmol^{-1}min^{-1}$ para la transesterificación para los aceites de palma, mostaza y girasol a diferentes temperaturas (Vicente <i>et al.</i> , 2005; Issariyakul y Dalai, 2012).	86
3.6. Pesos moleculares ($gmol^{-1}$) de los acilglicéridos y ésteres derivados de los aceites de palma, mostaza y girasol.	87
3.7. Condiciones nominales de operación de las variables de entrada para la simulación del modelo.	87
4.1. Resultados de la sintonización de los controladores predictivos.	121
4.2. Resultados de la sintonización de los controladores convencionales.	121
5.1. Efecto de las perturbaciones ocasionadas por los cambios de aceite.	126
5.2. Condiciones de operación y perturbaciones del reactor.	130
5.3. Índices de desempeño de los sistemas de control durante el inicio del proceso.	132
5.4. Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de palma por mostaza.	134

5.5. Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de mostaza por girasol.	136
5.6. Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de girasol por palma.	137
5.7. Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de +10% en la composición de la corriente de alimentación.	139
5.8. Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de -10% en la composición de la corriente de alimentación.	140
5.9. Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de +4 °C en la temperatura de la corriente de alimentación.	142
5.10. Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de -1 °C en la temperatura de la corriente de alimentación.	142
5.11. Índices de desempeño de los sistemas de control para un cambio de +10% en la señal de punto de ajuste.	143
5.12. Índices de desempeño de los sistemas de control para un cambio de -10% en la señal de punto de ajuste.	144

Capítulo 1

Introducción

La sobre explotación del petróleo como fuente principal de energía a nivel mundial ha conducido a su gradual agotamiento. Proyecciones presentadas en «Statistical Review of World Energy 2020» consideran que las reservas globales de petróleo contabilizadas en 2019 alcanzarán para 50 años más al ritmo de producción actual (Looney, 2020). Además, el uso extensivo y desmedido de los combustibles derivados del petróleo es uno de los principales causantes del rápido incremento del efecto invernadero en las últimas décadas y, consecuentemente, del calentamiento global. La concentración global de gases de efecto invernadero registró en 2016 un incremento del 146 % con relación a la era preindustrial (Tang *et al.*, 2020).

Es por lo anterior que, recientemente los biocombustibles comenzaron a atraer la atención mundial debido a su potencial como fuentes alternativas de energía. Los biocombustibles tienen las ventajas de ser renovables, capaces de lograr la sostenibilidad energética, reducir de las emisiones de gases de efecto invernadero y garantizar la seguridad del suministro energético. Actualmente, el bioetanol y el biodiésel son los dos biocombustibles más empleados y se utilizan en el sector del transporte. Estos biocombustibles son combustibles líquidos que se producen principalmente a partir de productos agrícolas (Subramaniam *et al.*, 2020).

De manera particular, el biodiésel representa una alternativa viable para el diésel convencional con la principal ventaja de que se produce a partir de fuentes renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales, mediante de una reacción química llamada transesterificación. Actualmente, este biocombustible es ampliamente utilizado a nivel mundial. En 2017 la producción global de biodiésel fue de 36 mil millones de litros según datos de la Organización para el Desarrollo Económico y la Organización de las Naciones Unidas de la Alimentación y la Agricultura (OECD-FAO, 2018). El uso extensivo del biodiésel en las últimas décadas ha originado que se establezcan estándares de calidad para su comercialización, tales como la norma estadounidense ASTM D6751 y la europea EN 14214.

En la industria, una planta completa de producción de biodiésel involucra un número considerable de secciones que abarcan: el pretratamiento de las materias primas, la producción del biocombustible y el postratamiento de los productos. Por ejemplo, una línea

completa de producción a partir de aceites vegetales crudos equipada con tecnología de la Sociedad Americana de Ingenieros Agrícolas está compuesta por dos secciones para el pretratamiento del aceite (desgomado y refinado), una sección de transesterificación (obtención de biodiésel) y tres secciones de postratamiento de los productos (lavado del éster, separación del glicerol y recuperación del alcohol) (Tapasvi *et al.*, 2004).

De todas las secciones, la sección de transesterificación juega un papel central en el proceso de producción pues es en ella donde se obtiene el biocombustible a partir de las materias primas. Esta sección está constituida principalmente por reactores químicos en los cuales se lleva a cabo el fenómeno de transesterificación que da origen al biodiésel. Actualmente, los procesos por lotes (batch) representan la mayor parte de las plantas de producción de biodiésel a pequeña y mediana escala; sin embargo, la industria del biodiésel está cambiando hacia la implementación de procesos en modo continuo para evitar las desventajas inherentes a la operación intermitente del proceso batch (Tabatabaei *et al.*, 2019). De manera particular, los reactores continuos de tanque agitado, o CSTR por sus siglas en inglés, han sido ampliamente utilizados a nivel industrial debido a su simplicidad y sus bajos costos tanto de implementación como de operación (Tabatabaei *et al.*, 2019).

El control del reactor de transesterificación representa una parte vital del proceso de producción del biocombustible pues permite cumplir con los requerimientos de producción, mantener el proceso en correcto funcionamiento a pesar de las perturbaciones del proceso e incluso mejorar el desempeño del reactor en términos económicos. Es por ello que, en el presente trabajo se tiene como tema central el control de un reactor continuo de tanque agitado empleado en el proceso industrial de producción de biodiésel.

1.1. Planteamiento del problema

En los procesos de producción industriales es común enfrentar condiciones de operación imprevistas que afectan el funcionamiento nominal del proceso y la viabilidad del mismo. Para el caso del proceso continuo de producción de biodiésel, los cambios del tipo de aceite de alimentación representan perturbaciones significativas. Son varias las condiciones que pueden provocar un cambio de alimentación de este tipo en una planta industrial de biodiésel.

Por ejemplo, excesivos incrementos en la demanda de biodiésel pueden ocasionar una disponibilidad insuficiente de los aceites vegetales utilizados de manera nominal para la producción del biocombustible en algún país o región. En tal caso, sería necesario el uso de una materia prima alternativa. Actualmente, existe una creciente demanda del biodiésel a nivel global. Según datos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico y la Organización de las Naciones Unidas de la Alimentación y la Agricultura, se estima que la producción mundial de biodiésel pasará de 36 mil millones de litros a 39 mil millones de litros entre 2017 y 2027 (OECD-FAO, 2018). Naturalmente, este auge del biodiésel está provocando un rápido incremento en el consumo de las materias primas, tales como los aceites vegetales.

Otros factores cambiantes como el clima y las prácticas agrícolas en cada país, los

cuales afectan la disponibilidad de los aceites vegetales para la producción de biodiésel (Atabani *et al.*, 2012), podrían ocasionar también un cambio temporal del tipo de aceite de alimentación utilizado en las industrias locales.

Además, la aparición imprevista de plagas y enfermedades sobre los cultivos de semillas de las cuales se extrae el aceite podría orillar a tales cambios de alimentación, pues el rendimiento del cultivo es el factor clave que determina viabilidad de la materia prima empleada para la producción de biodiésel (Robles-Medina *et al.*, 2009; Yusuf *et al.*, 2011). Por ejemplo, el aceite de palma es la materia prima más utilizada en Asia y una de las más utilizadas a nivel mundial para la producción de biodiésel (Yusuf *et al.*, 2011; Popp *et al.*, 2016). Sin embargo, el rendimiento de la palma de aceite se ve afectado por al menos siete tipos plagas y seis tipos de enfermedades distintas, las cuales incluso si no matan a la planta reducen considerablemente el rendimiento del cultivo (Chung, 2012).

También, el incremento del costo del aceite puede hacer inviable el proceso de producción de biodiésel, pues el costo de las materias primas representa del 70 al 80 % del costo total de producción de biodiésel (Yusuf *et al.*, 2011; Skarlis *et al.*, 2012). Nuevamente, en tal caso es necesario el cambio del tipo de aceite de alimentación por otro más económico.

En situaciones donde es necesario un cambio del tipo de aceite de alimentación el reactor continuo de transesterificación, el cual opera en condiciones de estado estable, se ve considerablemente afectado. Ya que las condiciones de operación del reactor de transesterificación tienen un impacto significativo tanto en las variables más importantes del proceso, como en las especificaciones de calidad (Mjalli *et al.*, 2009), un cambio de aceite representa una perturbación importante del proceso completo de producción.

Además de las perturbaciones de cambio de aceite, el reactor continuo de biodiésel está expuesto a otras varias perturbaciones comunes que se presentan de manera frecuente. Una de estas problemáticas comunes es la variación en temperatura de la corriente de alimentación, la cual tiene un fuerte impacto sobre la velocidad de la reacción y la temperatura del reactor (Mjalli *et al.*, 2009). Así mismo, las fluctuaciones de la temperatura del sistema de enfriamiento también afectan a la temperatura del reactor (Tapasvi *et al.*, 2004). Además, variaciones en la composición del aceite de alimentación provocan cambios en la composición final de los productos (Mjalli *et al.*, 2009).

Así mismo, es común que durante los procesos productivos ocurran cambios en los requerimientos de producción. En tales circunstancias las condiciones de operación tienen que ser modificadas para cumplir con los nuevos requerimientos, perturbando el estado nominal de operación del sistema.

Debido a las diferentes perturbaciones y a las condiciones de operación cambiantes a las que está expuesto un reactor de transesterificación surge la necesidad de contar con sistemas de control capaces de mantener la correcta operación del reactor bajo tales circunstancias.

1.2. Objetivos

Es por todo lo anterior que para el presente trabajo de investigación se tiene como objetivo general:

Diseñar un sistema de control para las variables de concentración de éster y de temperatura en un reactor continuo de tanque agitado expuesto a perturbaciones ocasionadas por cambios en el tipo de aceite de alimentación.

Para alcanzar el fin definido en el objetivo general, fueron establecidos cuatro objetivos específicos, los cuales se presentan a continuación.

- I. Obtener el modelo matemático del reactor continuo de tanque agitado que describa la dinámica del cambio de aceite.
- II. Diseñar un sistema de control predictivo para las variables de concentración de metiléster y temperatura, el cual sea capaz de controlar el proceso ante perturbaciones por cambios de aceite.
- III. Simular el sistema de control.
- IV. Evaluar el desempeño del sistema de control predictivo contra controladores convencionales de tipo Proporcional-Integral-Derivativo.

1.3. Propuesta de solución

La propuesta de solución para enfrentar las diversas problemáticas de la operación del reactor continuo de transesterificación se basa en dos aspectos fundamentales: 1) el desarrollo de un modelo matemático que considere todas las dinámicas del proceso, incluyendo aquellas provocadas por los cambios de aceite, y 2) el diseño de sistemas de control predictivo capaces de mantener bajo control al reactor antes las diferentes problemáticas de su operación.

No existen trabajos previos que modelen la dinámica de los cambios de aceite para un reactor continuo de tanque agitado. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone una metodología simple basada en el mecanismo usual de la reacción de transesterificación para modelar dicha dinámica. Además, debido a que el reactor es un sistema de dos entradas y dos salidas y a que la formulación del control predictivo en espacio de estado permite diseñar tanto controladores simples como multivariables, entonces se diseñaron dos esquemas de control predictivos: un sistema basado en dos lazos de control de una entrada y una salida y un sistema con un único lazo multivariable.

El esquema general del sistema de control predictivo propuesto se muestra en la Figura 1.1. Ya que el reactor de transesterificación presenta una dinámica no lineal y además que el control predictivo requiere de un modelo de predicción lineal, entonces es necesario llevar a cabo una linealización del modelo del reactor sobre el punto de operación nominal con cada

aceite de alimentación. Así, los sistemas de control predictivos diseñados con tales modelos son capaces de controlar el reactor ante las perturbaciones más comunes y frecuentes, así como los cambios de requerimientos de producción. Sin embargo, los cambios del aceite de alimentación provocan que el sistema se mueva del punto de linealización lo suficiente como para que la linealización sea inadecuada y el control falle. Por lo tanto, en el esquema propuesto se utiliza un bloque de supervisión que adapta el modelo de predicción cuando ocurren los cambios de aceite (ver Figura 1.1). Esta adaptación se lleva a cabo a partir de una conmutación entre varios modelos obtenidos a partir de la linealización (fuera de línea) del modelo del reactor en los puntos nominales de operación con cada tipo de aceite de alimentación utilizado. En el Capítulo 4 se presenta de manera detallada el diseño y la operación de los sistemas de control predictivos desarrollados en el presente trabajo.

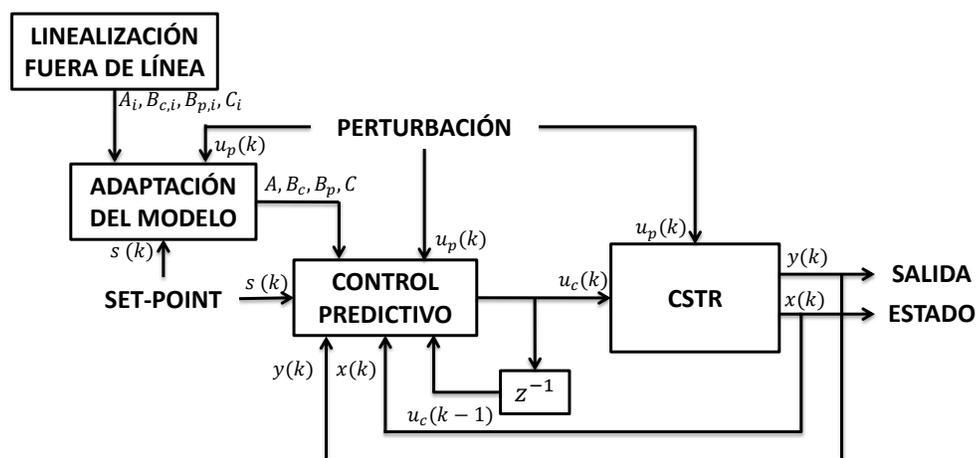


Figura 1.1: Esquema de control predictivo propuesto.

1.4. Hipótesis

Un sistema de control predictivo es capaz de resolver el problema de control de regulación de las variables de temperatura y concentración de metiléster en un reactor de transesterificación cuando ocurren perturbaciones por cambios del tipo de aceite de alimentación.

1.5. Justificación

El control automático se ha vuelto una parte indispensable de todos los sistemas de producción industrial. Ello se debe, principalmente, a que la implementación de sistemas de control permite la automatización del proceso, la reducción de tiempos y costos de

producción y el aseguramiento de la calidad de los productos. Este último aspecto es de vital importancia en procesos expuestos a perturbaciones que afectan las condiciones nominales de operación del sistema y, por ende, la homogeneidad de los productos. Tal es el caso del proceso de producción en el reactor de transesterificación.

De entre las técnicas de control avanzadas, el control predictivo ha tenido un alto impacto en la industria. Esto debido principalmente a su capacidad de manejar sistemas multivariados tomando en cuenta las restricciones impuestas sobre el sistema. Estas características le permitieron a la primer generación de controladores predictivos una rápida aceptación en las industrias petroleras y químicas, y hoy en día se encuentra presente en las salas de control de casi todas las refinerías y plantas petroquímicas (Lee, 2011). Por lo tanto, el control predictivo basado en modelo representa una opción ideal para el control del reactor de biodiésel el cual tiene múltiples variables de entrada y salida y, además, posee limitaciones del actuador.

A diferencia de los controladores convencionales en los cuales el modelo de la planta se utiliza para la sintonización o el diseño, en los sistemas predictivos el modelo forma parte de la solución del problema de control. Así pues, contar con un modelo matemático del reactor de transesterificación resulta indispensable. Además, es preferible contar con sistemas de control versátiles, capaces de operar adecuadamente en las diversas condiciones de operación a las que puede estar expuesto el reactor de transesterificación. Por lo tanto, el desarrollo de una metodología para el modelado del reactor con la inclusión de la dinámica de cambios del aceite de alimentación fue un aspecto necesario para el desarrollo del trabajo de investigación actual.

Además, un modelo matemático desarrollado con la metodología propuesta puede ser utilizado en otras aplicaciones prácticas diferentes al diseño de sistemas de control. Por ejemplo, el modelo del reactor de biodiésel puede ser utilizado para el desarrollo de estudios económicos del proceso de producción (Kern y Shastri, 2015; Likozar *et al.*, 2016). Así mismo, el modelo puede ser utilizado para la toma de decisiones pues a partir de estimaciones obtenidas de este es posible evaluar el costo de producción con cambios de alimentación, ya sea durante la operación continua, o mediante el paro del proceso. De esta manera, se puede determinar la forma más adecuada, en términos económicos, de llevar a cabo un cambio de este tipo. Por otra parte, un modelo matemático del reactor de transesterificación puede ser empleado para el desarrollo de observadores que permiten estimar las variables de concentración, las cuales son difíciles de medir en línea (López-Zapata *et al.*, 2017; Brásio *et al.*, 2016). Todos estos aspectos demuestran la importancia y utilidad de la metodología de modelado desarrollada aquí.

Finalmente, si bien el proceso de adaptación del modelo linealizado después de los cambios de alimentación podría ser evitado utilizando una estrategia de control basada en modelo no lineal, la implementación de este tipo de sistemas de control involucra una alta complejidad computacional para tratar de encontrar la solución de un problema de optimización no convexo (Lee, 2011). Además, en tales problemas de optimización se tiene muy poca idea de cuánto tiempo tomará completar cada paso de optimización, si esta terminará alguna vez o qué hacer si no se puede encontrar una solución factible (Maciejowski, 2002). En contraste, la estrategia de control basada en un modelo de predicción lineal define al

problema de control como un problema de optimización convexo, para el cual se garantiza la obtención de una solución confiable y de manera relativamente rápida. Es por ello que en el trabajo de investigación actual se eligieron los sistemas de control predictivo basado en modelo lineal para afrontar la problemática de la operación del reactor continuo de transesterificación.

1.6. Metas

Las metas del trabajo actual son las siguientes:

1. El desarrollo de un modelo matemático de reactor continuo de tanque agitado de transesterificación, el cual tome en cuenta cambios del tipo de aceite de alimentación.
2. El diseño de un sistema de control predictivo para el reactor de transesterificación que sea capaz de hacer frente a las diferentes perturbaciones y los cambios de condiciones de operación del reactor.
3. La implementación, en simulación, del sistema control predictivo en el reactor continuo de tanque agitado de biodiésel.
4. La evaluación del desempeño del sistema de control predictivo con relación a un sistema de control convencional.
5. La publicación de al menos un artículo en una revista perteneciente al Journal Citation Report.

1.7. Estado del arte

El biodiésel es un biocombustible, es decir, un combustible obtenido a partir de la materia orgánica que es capaz de ser utilizada como fuente de energía. Dicha materia orgánica es conocida como biomasa. Las principales fuentes de biomasa a partir de las cuales se obtiene el biodiésel son los aceites vegetales; sin embargo, también puede derivarse a partir de grasas animales.

El biodiésel posee propiedades similares a las del gasóleo, con varias ventajas inherentes, y puede ser utilizado en cualquier motor diésel. Por lo tanto, este biocombustible representa una alternativa viable para sustituir el uso del diésel convencional en el sector del transporte. Entre las principales ventajas del biodiésel en comparación con el diésel de petróleo se encuentran las siguientes: se obtiene de fuentes renovables, es biodegradable, reduce una gran cantidad de las emisiones contaminantes que provoca el diésel convencional, tiene una excelente lubricidad y posee un alto punto de inflamación, lo que representa una mayor seguridad para el transporte y almacenamiento del combustible (Knothe, 2006). Sin embargo, el biodiésel también presenta algunas desventajas importantes entre las cuales destacan: puntos altos de fluidez y de nube, mayor viscosidad, mayor generación de óxido

de nitrógeno, menor volatilidad, menor contenido energético y características pobres de pulverización (Demirbas, 2008).

1.7.1. Producción de biodiésel: transesterificación de aceites vegetales

El primer antecedente del biodiésel se remonta a los inicios mismos del motor diésel, cuando en 1900 Rudolph Diesel presentó su motor en la Exposición Mundial de París, el cual era alimentado con aceite de cacahuete. Rudolph Diesel quería que el uso de un combustible obtenido de la biomasa fuese el verdadero futuro de su motor, por lo que en 1913 escribió: «El uso de aceites vegetales como combustibles puede parecer insignificante hoy, pero con el tiempo pueden convertirse en combustibles tan importantes como el petróleo o el carbón lo son en nuestros días»(Haga, 2004).

Sin embargo, el aceite vegetal posee ciertas características que ocasionan problemas en el motor cuando se usa como combustible: su alta viscosidad, su bajo número de cetano, su bajo punto de inflamabilidad, su composición ácida, su contenido de ácidos grasos libres y su contenido de gomas naturales. Estas características del aceite provocan problemas tanto a corto como a largo plazo. A corto plazo existen problemas con el arranque en climas fríos; se produce taponamiento de filtros, líneas e inyectores; y se producen golpeteos del motor. Mientras que a largo plazo ocurre: la coquización de las boquillas de los inyectores; la formación de depósitos de carbono en los pistones y la cabeza del motor; la dilución del aceite lubricante en la caja del cigüeñal; el desgaste excesivo de los anillos, pistones y cilindros; y el fallo del aceite lubricante del motor debido a oxidación y polimerización (Harwood, 1984).

Para afrontar los problemas del uso de aceites vegetales como combustibles se han propuesto varias soluciones prácticas. Una de las primeras fue el uso de mezclas de aceite vegetal con diésel convencional. Con tales mezclas es posible obtener una viscosidad bastante parecida a la del gasóleo. Por lo tanto, su uso permite evitar varios de los problemas relacionados con la alta viscosidad de los aceites puros. No obstante, el uso de mezclas de aceite y diésel aún presenta algunos problemas tales como la formación de depósitos de carbono y la contaminación del aceite lubricante. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que el uso de aceites vegetales como combustible en un motor diésel, incluso en mezclas con diésel convencional, resulta inapropiado e impráctico (Ma y Hanna, 1999).

Otra técnica propuesta para resolver los problemas relacionados con la alta viscosidad del aceite vegetal es la microemulsificación del aceite con algunos solventes tales como 1-butanol, 2-octanol, butanol, etanol, hexanol y metanol, la cual pueden contener o no diésel convencional. La formación de microemulsiones de este tipo permite obtener un combustible con una menor viscosidad, mejores características de líquido y menor emisión de óxido de nitrógeno. Sin embargo, el uso de microemulsiones como combustible provoca la formación de depósitos de carbono, una inadecuada combustión y la disminución de la viscosidad del aceite lubricante (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Por lo tanto, a partir de tratamientos físicos del aceite vegetal, tales como las mezclas con diésel y las microemulsificación con solventes, solamente es posible resolver de

manera parcial los problemas ocasionados por el uso del aceite como combustible. En consecuencia, fue necesario recurrir a métodos químicos para la transformación de la materia prima en un combustible propicio. Los métodos utilizados para tal fin son la pirólisis y la transesterificación.

La pirólisis es un proceso termoquímico durante el cual se aplica calor al aceite vegetal para obtener un combustible parecido al diésel convencional. Este proceso se puede llevar a cabo con o sin la presencia de un catalizador. Los productos obtenidos de la pirólisis del aceite son químicamente similares a la gasolina y al diésel de petróleo. Por lo tanto, dichos productos representan una alternativa para los combustibles convencionales. Sin embargo, los productos de la pirólisis son más parecidos a la gasolina que al diésel. Además, debido a la eliminación de oxígeno durante el procesamiento térmico, se eliminan los beneficios ambientales del uso de un combustible oxigenado (Ma y Hanna, 1999). Así mismo, la técnica de pirólisis requiere de altos costos de producción y inversión en infraestructura (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Debido a las desventajas del uso de la pirólisis para la obtención de un biocombustible a partir del aceite vegetal, es necesario recurrir a un método más conveniente, la transesterificación. La transesterificación es una reacción química de tres pasos simultáneos y reversibles a partir de la cual el aceite vegetal es convertido en un combustible que posee características muy similares a las del diésel de petróleo. Durante el proceso de transesterificación, las moléculas largas y ramificadas de los triglicéridos que conforma el aceite vegetal reaccionan con un alcohol y se transforman en moléculas de ésteres simples las cuales son lineales, no ramificadas, pequeñas y similares en tamaño a los componentes del combustible fósil (Abraham Casas y Pérez, 2013). Los ésteres producido mediante la transesterificación de un aceite vegetal (o una grasa animal) tienen un índice de cetano alto, una viscosidad baja y un poder calorífico mejorado en comparación con el aceite vegetal puro, lo que da como resultado un retardo de encendido más corto y una duración de combustión más larga y, por lo tanto, bajas emisiones de partículas (Balat y Balat, 2010). Actualmente, la mezcla de ésteres derivados del proceso de transesterificación es lo que se conoce como biodiésel. En este sentido, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM International por sus siglas en inglés), mediante la norma D6751, define al biodiésel como un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenidos de aceites vegetales o grasas animales (ASTM-D6751-09, 2009). Además de los ésteres, en la transesterificación se produce glicerol como otro producto principal y durante las etapas intermedias se forman monoglicéridos y diglicéridos como subproductos. Actualmente, el proceso de transesterificación es el método más utilizado para la obtención de un biocombustible a partir del aceite vegetal.

1.7.2. Factores que intervienen en la transesterificación de los aceites vegetales

El proceso de transesterificación es un fenómeno que depende de una considerable cantidad de parámetros. La determinación adecuada de cada uno de ellos es de suma importancia para garantizar un rendimiento óptimo del proceso industrial de producción de

biodiésel. Los principales factores que intervienen durante el proceso de transesterificación son: el tipo y la cantidad de alcohol, el tipo de aceite, la relación entre la cantidad de alcohol y aceite, el tipo y la concentración del catalizador, el fenómeno de transferencia de masa, el tiempo de reacción y el estado del aceite vegetal utilizado como materia prima.

1.7.2.1. Tipo y cantidad de alcohol

Diferentes tipos de alcoholes pueden ser utilizados en el proceso de transesterificación, tales como etanol, metanol, propanol, butanol entre otros. El éster resultante del proceso de transesterificación es nombrado en función del tipo de aceite utilizado para su producción. Por ejemplo, el éster obtenido a partir de metanol es conocido como metiléster; de etanol, etiléster; de propanol, propiléster; etc.

El metanol es el alcohol utilizado en la producción industrial de biodiésel debido a sus ventajas en términos tanto prácticos como económicos. Este tipo de alcohol es barato, más reactivo y los metilésteres son más volátiles (Robles-Medina *et al.*, 2009). Además, la transesterificación con metanol (metanólisis) es más rápida y requiere una menor cantidad de alcohol para obtener un rendimiento adecuado, lo cual facilita el posterior tratamiento de los productos (Sanli y Canakci, 2008). Así mismo, los ésteres de metanol producen una potencia y un par más altos (Bozbas, 2008). Es por lo anterior, que en el presente trabajo se considera el uso de metanol para el modelado y la simulación del fenómeno de transesterificación dentro del reactor.

1.7.2.2. Tipo de aceite

Existe una gran cantidad de aceites vegetales que pueden ser utilizados para la producción de biodiésel pues han sido identificados más de 350 semillas oleaginosas como fuentes potenciales de suministro para la producción de biodiésel (Atabani *et al.*, 2012). El rendimiento del aceite es el factor clave para decidir la idoneidad de la materia prima debido a que el costo de este representan del 70 al 80% del costo total de producción (Yusuf *et al.*, 2011). Por lo tanto, los cultivos oleaginosos con mayor rendimiento de aceite son los más indicados para la manufactura de biodiésel.

Los primeros aceites vegetales utilizados para la producción de biodiésel fueron aquellos que originalmente estaban destinados al consumo humano. El biodiésel producido a partir de este tipo de aceites es conocido como biocombustible de primera generación. Diferentes tipos de aceites comestibles han sido utilizados para la producción de biodiésel tales como los de colza (canola), soja, palma, maíz, mostaza, oliva, arroz, coco, entre otros. Sin embargo, el uso de aceites comestibles involucra algunos problemas importantes, tales como los altos costos de producción del aceite, la competencia con la industria alimentaria, la devastación de grandes extensiones de tierra para el cultivo de las semillas, entre otros.

Para evitar los problemas relacionados con el biodiésel de primera generación se empezaron a utilizar aceites vegetales no comestibles en la producción del biocombustible. Entre los aceites no comestibles utilizados se encuentran los de semilla de algodón, jatropha, jojoba, karanja, linaza, mahua, neem, caucho y tabaco. El biocombustible obtenido a partir

de aceites no comestibles es conocido como biodiésel de segunda generación. La principal desventaja del uso de aceites no comestibles es el bajo rendimiento de las plantas de las que se extrae la semilla (Singh *et al.*, 2019).

La tercera generación de biodiésel se desarrolló para evitar los problemas generados del uso de los biocombustibles de las dos generaciones previas. El biodiésel de tercera generación se obtiene a partir de aceites de desecho y de microalgas. Los principales beneficios de este tipo de biocombustible son: un mayor beneficio ecológico, una mayor tasa de crecimiento y productividad (microalgas), una menor lucha por la tierra de cultivo, una mayor cantidad de porcentaje de aceite y una menor influencia en el suministro de alimentos. Sin embargo, el biodiésel de tercera generación presenta algunas desventajas importantes tales como el requerimiento de una gran inversión, problemas con la producción a gran escala y dificultades con la extracción del aceite de las microalgas (Singh *et al.*, 2019).

Recientemente se ha comenzado con el desarrollo de la cuarta generación de biodiésel. La fotosíntesis artificial y la producción solar directa de biodiésel son las principales tecnologías que se utilizan para producir biodiésel de cuarta generación. Este tipo de biodiésel tiene la ventaja de generar una mayor absorción de CO₂ durante la formación de la materia prima, tener un mayor contenido energético, un mejor rendimiento y un rápido crecimiento de la biomasa (Singh *et al.*, 2019). Sin embargo, la investigación sobre este tipo de tecnologías aún está en etapa inicial y su implementación requeriría de un alto costo de inversión. En la actualidad solamente la primera y la segunda generación de biodiésel son producidas comercialmente (Abdullah *et al.*, 2019). Es por ello que en el presente trabajo se consideran tres aceites de primera generación para el proceso de producción de biodiésel en el reactor.

1.7.2.3. Relación molar alcohol:aceite

La estequiometría de la transesterificación define que la relación molar alcohol:aceite debe ser de 3:1. Sin embargo, el biodiésel producido a partir de dicha relación no cumple con las características necesarias para ser utilizado como combustible (Sanli y Canakci, 2008). Por lo tanto, en escenarios reales se requieren de proporciones de alcohol más altas. Además, el exceso de alcohol permite aumentar la miscibilidad de los reactivos y con ello la posibilidad de que reaccionen, aumentando así el rendimiento del proceso (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Se ha reportado que a partir de una relación de 6:1 es posible obtener biocombustible que cumple con la norma europea de calidad para el biodiésel y que con una mayor relación (9:1) se incrementa la calidad del biocombustible (Sanli y Canakci, 2008). Sin embargo, con concentraciones elevadas de alcohol se complica el proceso de separación de los productos mientras que la mejora de la producción es mínima. Por lo tanto, se ha definido a la relación molar de 6:1 como la condición óptima para el proceso de producción industrial de biodiésel. Es por lo anterior, que dicha relación es considerada en el presente trabajo.

1.7.2.4. Tipo y concentración del catalizador

La reacción de transesterificación se da a partir de la sola mezcla de los reactivos. Sin embargo, para aumentar la velocidad de reacción normalmente se emplea un catalizador. Existen tres tipos de catalizadores empleados en la producción de biodiésel: homogéneos, heterogéneos y enzimáticos (biocatalización). Tanto los catalizadores homogéneos como los heterogéneos pueden ser ácidos o alcalinos. Por su parte, en la catalización enzimática se utilizan lipasas inmovilizadas o solubles.

A escala industrial, la catalización básica homogénea es la más utilizada debido a que es más barata y a su alta efectividad. En este tipo de catalización se utilizan principalmente alcóxidos, tales como los metóxidos de sodio o potasio, o hidróxidos, tales como los de sodio y potasio. Los alcóxidos en concentraciones bajas (0.5 % mol) producen rendimientos del 98 %, sin embargo son más costosos. Los hidróxidos son más baratos, no obstante, se requiere de concentraciones más altas de catalizador (1-2 % mol) para obtener altos rendimientos (Tabatabaei *et al.*, 2019). Se ha reportado que el uso de hidróxido de potasio en concentración de 1 % es la condición óptima para la producción de biodiésel (Sanli y Canakci, 2008). Por lo tanto, tales condiciones son consideradas en el presente trabajo para el modelo del proceso de transesterificación en el reactor.

1.7.2.5. Transferencia de masa

La transesterificación alcalina a presión atmosférica, que es la forma usual de producción de biodiésel, es un proceso limitado de manera muy importante por el fenómeno de difusión (transferencia de masa). Esto se debe a que la inmiscibilidad entre el alcohol y el aceite provoca la aparición de dos fases, al inicio del proceso. Además, conforme se generan los productos también se forman dos fases: la fase éster, compuesta por los glicéridos que no reaccionaron y el éster, y la fase del glicerol, conformada por el alcohol sin reaccionar, el catalizador y la glicerina.

Debido a ello, el proceso de transesterificación presenta tres etapas o regímenes. El régimen inicial es lento debido a la separación del alcohol y el aceite en las dos fases iniciales. La duración de esta etapa depende del tiempo que la molécula de triglicérido tarda en moverse dentro de la fase del alcohol y colisionar con las moléculas de dicho compuesto (Issariyakul y Dalai, 2012). Posteriormente, se presenta una etapa rápida controlada por la cinética de la reacción de transesterificación. Finalmente, ocurre un tercer régimen lento conforme la reacción alcanza el equilibrio. Esta última etapa lenta es provocada por la extracción del catalizador por parte del glicerol (Tabatabaei *et al.*, 2019). Existen varias formas para mejorar la transferencia de masa durante el fenómeno de transesterificación tales como el exceso de alcohol (visto anteriormente), la agitación, la temperatura de reacción, el uso de solventes alternativos, el uso de cosolventes o el empleo de catalizadores de transferencia de fase.

La agitación es un parámetro de vital importancia en el proceso de producción de biodiésel pues favorece la mezcla entre el alcohol y el aceite, reduciendo así las limitaciones de transferencia de masa ocasionadas por la inmiscibilidad de los compuestos de la mezcla de reacción. Varios tipos de agitación han sido utilizadas para el proceso de producción de

biodiésel, tales como la agitación mecánica, por ultrasonido, mediante agitadores estáticos o a partir del uso de flujos oscilantes (Tabatabaei *et al.*, 2019). Tradicionalmente, se ha empleado la agitación mecánica como método para favorecer el proceso de transesterificación. Intensidades de agitación mecánica superiores a 600 revoluciones por minuto (rpm) mostraron eliminar, prácticamente, el retardo inicial ocasionado por la transferencia de masa en experimentos a escala laboratorio (Noureddini y Zhu, 1997; Issariyakul y Dalai, 2012; Vicente *et al.*, 2005).

La temperatura de reacción es otro factor importante para reducir las limitaciones de transferencia de masa. Altas temperaturas de reacción favorecen el proceso de transesterificación al aumentar la miscibilidad de los reactivos. Además, a mayor temperatura mayor es el estado energético de las moléculas favoreciendo así la reacción química (Noureddini y Zhu, 1997). La temperatura óptima de reacción para el proceso de transesterificación convencional (a presión atmosférica) es una cercana al punto de ebullición del alcohol. Sin embargo, no debe sobrepasarse la temperatura de ebullición del alcohol pues ello provocaría la pérdida de dicho reactivo por evaporación, disminuyendo el rendimiento del proceso. Los sistemas convencionales de calentamiento para el proceso de transesterificación incluyen baños batch, serpentines y chaquetas. Además, recientemente se están investigando otros sistemas tales como calentadores infrarrojos, irradiaciones de microondas y calentadores de radiofrecuencia (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Actualmente se están estudiando e implementado algunos otros métodos para ayudar con las limitaciones ocasionadas por la transferencia de masa y para facilitar los procesos posteriores de separación de los productos, tales como la adición de cosolventes (biodiésel, dióxido de carbono supercrítico, hexano, metil terc-butil éter, propano o tetrahidrofurano), el uso de solventes alternativos (metanol supercrítico, líquidos iónicos) y el empleo de catalizadores de transferencia de fase (sales de amonio cuaternario) (Zhang *et al.*, 2009; Tabatabaei *et al.*, 2019).

Sin embargo, la agitación mecánica y la aplicación de temperaturas elevadas de reacción mediante sistemas de calentamiento convencionales son los métodos más comúnmente utilizados para enfrentar las limitaciones de transferencia de masa debido a su simplicidad y bajo costo. Una de las suposiciones de modelado en el trabajo actual es una agitación mecánica lo suficientemente intensa para garantizar que el efecto de transferencia de masa inicial sea despreciable. Además, se considera un serpentín interno como sistema para la manipulación de la temperatura.

1.7.2.6. Tiempo de reacción/tiempo de residencia

Otro factor clave que afecta el fenómeno de transesterificación es el tiempo de reacción, el cual representa el tiempo durante el cual los reactivos reaccionan antes de que el proceso se complete o se detenga. En el caso de reactores continuos el tiempo que los reactivos permanecen dentro del reactor (tiempo de residencia) es precisamente el tiempo disponible para llevarse a cabo la reacción. El tiempo de residencia en el reactor de transesterificación depende de varios factores, tales como la intensidad de agitación, la temperatura de reacción, el tipo y la concentración del catalizador, el tipo de aceite, el tipo de reactor,

la distribución del tiempo de residencia, entre otros. En el presente trabajo el tiempo de residencia del reactor durante las simulaciones es definido por las condiciones de operación requeridas para cumplir con los requerimientos de producción establecidos.

1.7.2.7. Estado del aceite vegetal

En cuanto a las condiciones del aceite vegetal, los principales factores que influyen en el proceso de transesterificación son el contenido de ácidos grasos libres del aceite, su composición y su contenido de agua. Los ácidos grasos libres en el aceite disminuyen el rendimiento del proceso y aumentan los costos del producción (Kwiecien *et al.*, 2009; Bouaid *et al.*, 2016). Por su parte, la composición de ácidos grasos determina las propiedades y la calidad del biocombustible (Ramos *et al.*, 2009; Pinzi *et al.*, 2011; Hosseinpour *et al.*, 2016). Además, la presencia de altas cantidades de agua en el aceite provoca la formación de jabón durante la transesterificación alcalina. La presencia de jabón ocasiona un rendimiento más bajo y un aumento del costo operativo debido a la separación problemática del glicerol en presencia de jabón (Tabatabaei *et al.*, 2019). En el presente trabajo, se asume que los contenidos tanto de ácidos grasos libres, como de agua en el aceite son despreciables. Estas condiciones son factibles de alcanzar en la práctica y son ampliamente utilizadas.

1.7.3. Tipos de reactores de transesterificación

En la industria, el proceso de transesterificación se lleva a cabo en reactores químicos bajo condiciones de reacción controladas para obtener productos con los requerimientos necesarios. Dependiendo del modo en que opera el reactor de transesterificación, pueden distinguirse tres tipos de procesos industriales: el modo por lotes o batch, el modo semi-batch o semi-continuo y el modo continuo.

Los reactores de tipo batch son sistemas cerrados, es decir, no existen corriente de entrada ni de salida en el sistema. Al inicio del proceso el reactor se carga con una determinada cantidad de materias primas y al final del proceso el lote completo es enviado a las etapas posteriores. Por lo tanto, en cada lote se procesa una cantidad determinada de biodiésel. Las principales ventajas de este tipo de procesos son su versatilidad, su operación simple y su escalabilidad sencilla. Sin embargo, presenta varias desventajas tales como: mayores costos de operación, una operación menos eficiente debido a la carga y descarga en cada lote, el requerimiento de grandes tamaños de equipo, lo que aumenta el costo de inversión, y variabilidad en la calidad del producto entre cada lote.

El reactor semi-batch, se caracteriza porque mientras la reacción está en curso se permite la adición de reactivos y la eliminación de los productos del reactor, ya sea de manera intermitente o continua. De manera similar a un proceso batch, este tipo de procesos funciona de manera por lotes. Los procesos semi-continuos tiene la ventaja de poseer una mayor selectividad, un mejor control de la temperatura en reacciones exotérmicas, como la transesterificación, y un mejor manejo de la reversibilidad del proceso al poder eliminar los productos. Las desventajas de este tipo de proceso son que la velocidad de producción

es limitada, además, aunque es más eficiente que el reactor batch, su eficiencia es menor que un reactor continuo y sus costos de operación son relativamente altos.

Los reactores continuos son sistemas abiertos, en los cuales existen corrientes de alimentación que mantienen un suministro constante de materias primas y corrientes de salida que extraen del sistema los productos generados. Este tipo de proceso tiene la ventaja de requerir de un menor costo de inversión y operación, además, son más eficientes y producen una mayor uniformidad en la calidad del producto (Ma y Hanna, 1999; Darnoko y Cheryan, 2000a; He *et al.*, 2006). Sin embargo los procesos continuos son mucho menos versátiles y son difíciles de escalar.

Se ha reportado una gran variedad de reactores de transesterificación con diferentes modos de operación. A continuación se presenta una lista de los tipos de reactores reportados en la literatura y en la Tabla 1.1 se presentan las características más importantes de algunos de ellos.

- a) **Reactor batch de tanque agitado, BSTR** (Hanh *et al.*, 2009; de Lima da Silva *et al.*, 2009; Ginting *et al.*, 2012; Eze *et al.*, 2014);
- b) **Reactor continuo de tanque agitado, CSTR** (Noureddini *et al.*, 1998; Darnoko y Cheryan, 2000a; Leevijit *et al.*, 2008; Komers *et al.*, 2010);
- c) **Reactor agitado por flujo de chorro, JSR** (Reyes *et al.*, 2010; Ghasemi y Molaeei Dehkordi, 2014);
- d) **Reactor de flujo tubular o de pistón, PFR** (Silva *et al.*, 2007; Thompson y He, 2007; Santacesaria *et al.*, 2012; Sungwornpatansakul *et al.*, 2013; Farobie *et al.*, 2015; Somnuk *et al.*, 2017);
- e) **Reactor de lecho empacado, PBR** (Ramos *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2016; Qiao *et al.*, 2017; Gargari y Sadrameli, 2018);
- f) **Reactor de lecho fluidizado, FBR** (Boffito *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2017; Fidalgo *et al.*, 2016);
- g) **Reactor de lecho por goteo, TBR** (Son y Kusakabe, 2011; Meng *et al.*, 2013);
- h) **Reactor de flujo oscilatorio, OFR** (Phan *et al.*, 2012; Ramning Amol *et al.*, 2013; Soufi *et al.*, 2017; García-Martín *et al.*, 2018);
- i) **Reactor de microcanales** (Sun *et al.*, 2010b,a; Trentin *et al.*, 2011; Kalu *et al.*, 2011; Falahati y Tremblay, 2012; Yamsub *et al.*, 2014; Aghel *et al.*, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Santana *et al.*, 2017; López-Guajardo *et al.*, 2017; Chueluecha *et al.*, 2017);
- j) **Reactor de tubos rotativos, RTR**, (Lodha *et al.*, 2012);
- k) **Reactor de lecho rotatorio, RPBR** (Chen *et al.*, 2010, 2011);

- l) **Reactor giratorio de tubo en tubo, STT** (Qiu *et al.*, 2010);
- m) **Reactor de disco rotatorio, SDR** (Qiu *et al.*, 2012; Chen y Chen, 2014);
- n) **Reactor de membrana** (Guerreiro *et al.*, 2006; Dubé *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2008, 2009; Baroutian *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2014; Hou *et al.*, 2016; Luo *et al.*, 2017; Aca-Aca *et al.*, 2018);
- ñ) **Reactor de destilación reactiva** (He *et al.*, 2006; Noshadi *et al.*, 2012; Prasertsit *et al.*, 2013; Kiss, 2014; Petchsoongsakul *et al.*, 2017; Simasatitkul y Arpornwichanop, 2017);
- o) **Contactores centrífugos anulares ACC** (Kraai *et al.*, 2008; Birdwell Jr *et al.*, 2009; McFarlane *et al.*, 2010; Abduh *et al.*, 2013);
- p) **Reactor ultrasónico** (Kumar *et al.*, 2014; Manickam *et al.*, 2014; Sáez-Bastante *et al.*, 2014; Takase *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2014; Choudhury *et al.*, 2014b; Badday *et al.*, 2014; Choudhury *et al.*, 2014a; Noipin y Kumar, 2015; Maran y Priya, 2015; Sarve *et al.*, 2015a; Zhang *et al.*, 2015; Bhangu *et al.*, 2017; Korkut y Bayramoglu, 2018);
- q) **Reactor de cavitación hidrodinámica** (Pal *et al.*, 2010; Gole *et al.*, 2013; Madikeri *et al.*, 2014; Bokhari *et al.*, 2016; Javadikia *et al.*, 2017);
- r) **Reactor de potencia de ondas de choque**¹ (Qiu *et al.*, 2010);
- s) **Reactor de microondas** (Yuan *et al.*, 2009; Kanitkar *et al.*, 2011; Motasemi y Ani, 2012; Thirugnanasambandham y Sivakumar, 2015; Panadare y Rathod, 2016; Scares *et al.*, 2017; Thirugnanasambandham *et al.*, 2017; Milano *et al.*, 2018).

Los reactores, de lecho empacado (PBR y TBR) y los reactores de lecho fluidizado son utilizados para la transesterificación biocatalítica o catalítica heterogénea, los cuales son procesos no industriales de producción. Por su parte, los reactores de flujo de pistón se han utilizado para procesos de producción en condiciones supercríticas a escala piloto. Por su parte, los reactores convencionales de tanque agitado, el reactor batch y reactor continuo, son utilizados para el proceso de transesterificación convencional a escala industrial, es decir, bajo las condiciones de presión atmosférica, catalizador alcalino con concentración de 1%mol y una relación alcohol:aceite de 6:1. Así mismo, el reactor de chorro agitado también ha sido empleado en procesos convencionales de producción de biodiésel a escala piloto.

Recientemente se están desarrollando nuevos tipos de reactores basados en tecnologías novedosas que permiten mejorar la eficiencia de los reactores convencionales de tanque agitado. Entre este tipo de reactores se encuentran los reactores de microcanales, oscilatorios, cavitacionales (ultrasónico, hidrodinámico, onda de choque), de tubo giratorio, de microondas, de membrana, de destilación reactiva y de contactor centrífugo. Algunas de estas

¹<https://www.hydrodynamics.com/biodiesel-reactors/>

Tabla 1.1: Características de varios tipos de reactores utilizados en la producción de biodiésel (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Tipo de reactor	Tiempo de reacción	Transferencia de masa	Control de Temperatura	Estado Actual
Batch de tanque agitado	1-2 h	Media	Difícil	Industrial
Continuo de tanque agitado	≥ 60 min	Buena	Fácil	Industrial
Agitado de flujo de chorro	38 min	Buena	Difícil	Piloto
Flujo tubular/pistón	19 min	buena	Difícil	Piloto
Flujo oscilatorio	30 min	Excelente	Fácil	Pilot
Giratorio de tubo en tubo	<1 min	Excelente	Fácil	Industrial
Membrana	1-3 h	Baja	Fácil	Piloto
Destilación reactiva	Var. min.	Excelente	Fácil	Piloto
Contactador centrífugo anular	1 min	Excelente	Fácil	Industrial
Lecho empacado	2.8 h	Baja-Buena	Difícil	Piloto
Lecho fluidizado	-	Buena	Fácil	Piloto
Ultrasónico	10-40 min	Buena	Fácil	Industrial
Cavitación hidrodinámica	30 min	Buena	Fácil	Industrial
Potencia de ondas de choque	-	Excelente	Fácil	Industrial
PFR con mezclador estático	30 min	Buena	Fácil	laboratorio
Microcanales	28 s-var. min.	Excelente	Fácil	Laboratorio
Microondas	<10 min	Buena	Fácil	Laboratorio

tecnologías se emplean incluso a escala industrial (ver Tabla 1.1). Estas nuevas tecnologías permiten incrementar la eficiencia del proceso de producción de biodiésel mediante (Qiu *et al.*, 2010):

- i* El incremento de la velocidad de reacción a partir de un eficiente calentamiento (microondas y cavitación), la intensificación del fenómeno de transporte y mezcla entre el alcohol y el aceite (microcanales, oscilatorios, tubos giratorios, contactor) o la eliminación selectiva del glicerol (membrana).
- ii* La generación y separación de los productos de manera simultánea (membrana, destilación reactiva, contactor).
- iii* La disminución del tamaño del sistema de producción al ser reactores de poca dimensión (oscilatorio) o al evitar procesos posteriores de separación de productos (membrana, destilación reactiva, contactor).
- iv* La obtención de altos rendimientos en pocos minutos.
- v* El uso de una menor cantidad de alcohol (oscilatorio).
- vi* El uso de materias primas con un rango más amplio de concentración de ácidos grasos (cavitacional, giratorio de tubo en tubo).

- vii El logro de una mayor eficiencia energética (cavitacional, microondas).
- viii La obtención de un producto de mayor calidad (membrana, destilación reactiva, contactor).

Se ha informado que los reactores convencionales, es decir el reactor batch de tanque agitado y el reactor continuo de tanque agitado, son de baja eficiencia y difíciles de controlar, no obstante este tipo de sistemas se aplican ampliamente a escala industrial debido a su simplicidad y bajo costo (Tabatabaei *et al.*, 2019). Actualmente, el método más utilizado para la producción comercial de biodiésel es el proceso en modo batch a una temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol (Leevijit *et al.*, 2006). Sin embargo, la industria del biodiésel está optando por procesos continuos de producción debido a las desventajas de los procesos por lotes (Darnoko y Cheryan, 2000a; He *et al.*, 2006; Tabatabaei *et al.*, 2019). Es por lo anterior que en el presente trabajo se eligió al reactor continuo de tanque agitado como sistema de producción de biodiésel.

1.7.4. Modelado del reactor continuo de tanque agitado de transesterificación

El modelado del proceso de producción de biodiésel se ha utilizado ampliamente para el diseño de sistemas de producción (Zhang *et al.*, 2003; Tapasvi *et al.*, 2004; Chang y Liu, 2010) y para el desarrollo de estudios económicos del proceso (Zhang *et al.*, 2003; Haas *et al.*, 2006; Van Kasteren y Nisworo, 2007; Myint y El-Halwagi, 2009; Delrue *et al.*, 2012). De manera particular, el modelo matemático del reactor de transesterificación es fundamental para el diseño de sistemas de control para el reactor (Mjalli *et al.*, 2009; Montriwasuwat *et al.*, 2012; Brásio *et al.*, 2013; Kern y Shastri, 2015; Brásio *et al.*, 2016). Además, el modelo también ha sido utilizado para la evaluación económica del proceso de producción en el reactor de biodiésel (Kern y Shastri, 2015; Likozar *et al.*, 2016).

El modelado de diferentes tipos de reactores de transesterificación, tales como reactores batch de tanque agitado, semi-continuos, tubular y continuos de tanque agitado, se ha reportado en varios trabajos previos. Por ejemplo, Kern y Shastri (2015) presentaron el modelado de un reactor batch de tanque agitado el cual posee una chaqueta para manipular la temperatura dentro del reactor. El modelo dinámico del reactor batch se desarrolló considerando la cinética de la transesterificación de aceite de palma con metanol, utilizando hidróxido de sodio como catalizador. Para el modelado se aplicaron las técnicas usuales de balances de masa y energía. El modelo fue utilizado para el desarrollo y la implementación de una estrategia de control óptimo en el reactor y para un análisis económico del proceso de producción en el reactor.

De igual manera, Zapata *et al.* (2018) desarrollaron y validaron el modelado de un reactor batch de tanque agitado de transesterificación, alimentado con aceite de jatropha y metanol. El reactor modelado es calentado por una termoresistencia. El modelo fue desarrollado a partir de la aplicación de balances de materia y energía y fue utilizado para el diseño de otras representaciones del modelo del reactor, tales como un modelo difuso Takagi-Sugeno y un modelo lineal.

Por su parte, Brásio *et al.* (2013) presentaron un modelo de primeros principios para un reactor semi-batch de transesterificación. El modelo se desarrolló a partir de balances de masa y energía y la cinética de reacción para la transesterificación de aceite de jatropha usado con metanol. El modelo de primeros principios resultante es utilizado para el diseño de un sistema de control predictivo no lineal.

Por otra parte, Montriwasuwat *et al.* (2012) desarrollaron un modelo para la transesterificación de biodiésel en un reactor tubular alimentado solamente con aceite de soya. Nuevamente se utilizaron las técnicas usuales de balances de masa y energía para el desarrollo del modelado. El modelo en este trabajo es utilizado para el diseño de un sistema de control predictivo para el control de la temperatura el reactor tubular.

Así mismo, Likozar *et al.* (2016) desarrollaron un balance de materia para el equilibrio químico, la cinética de reacción y la transferencia de masa del proceso de transesterificación nuevamente en un reactor tubular de tipo lecho empacado utilizando catalizador heterogéneo. Como resultado del balance de masa se obtuvo un modelo que considera las cinéticas de diferentes combinaciones de ácidos gadoleicos, linolenicos, linoleicos, oleicos, palmíticos y esteáricos. El modelo es utilizado para una evaluación económica del proceso de producción en el reactor tubular.

Por su parte, Mjalli *et al.* (2009) presentaron un modelo matemático mecanicista ahora para un reactor continuo de tanque agitado de transesterificación, el cual es alimentado con aceite de palma y metanol. El modelado fue desarrollado a partir de la cinética de reacción y la aplicación de balances de masa y energía. El modelo obtenido es utilizado para el análisis del sistema y para el diseño de un sistema de control adaptable de dos lazos simples.

Además, Brásio *et al.* (2016) modelaron un unidad completa de transesterificación formada por dos reactores continuos de tanque agitado y dos decantadores. Este modelo considera la producción de biocombustible a partir de aceite de palma con metanol. El modelo desarrollado es utilizado para el diseño de un sistema de control predictivo basado en modelo no lineal.

Finalmente, Adokiye *et al.* (2020) modelaron la dinámica de la concentración en un reactor continuo de tanque agitado de transesterificación. Para ello utilizaron balances de masa aplicados a los diferentes componentes del proceso de transesterificación. Para la producción de biocombustible en el reactor CSTR se consideró aceite de palma usado y metanol. El modelo fue utilizado para la sintonización de un controlador de tipo Proporcional-Integral.

Así pues, el modelado del reactor de transesterificación, incluyendo el reactor CSTR, ha sido desarrollado en varios trabajos previos. Sin embargo, en todos los trabajos anteriores consideran la utilización de un solo tipo de aceite de alimentación durante la operación del reactor. Debido a que el trabajo actual se consideran los cambios de alimentación durante la operación continua del reactor, entonces fue necesario el desarrollo de una metodología para modelar dicho fenómeno.

1.7.5. Control del reactor CSTR de transesterificación

Los sistemas de control son necesarios en todos los procesos industriales y el proceso de producción de biodiésel no es la excepción. La implementación de sistemas de control en los reactores de transesterificación es de suma importancia pues permiten mantener un correcto funcionamiento del sistema a pesar de las perturbaciones (Mjalli *et al.*, 2009; Ho *et al.*, 2010; Kuen *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2013; Brásio *et al.*, 2016), cumplir con las especificaciones de calidad del biocombustible (Brásio *et al.*, 2013, 2016; Castillo *et al.*, 2017) y permite mejorar el desempeño económico del reactor (Kern y Shastri, 2015). De manera particular, el control del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel ha sido abordado en varios estudios previos.

Por ejemplo, Sanposh *et al.* (2008) combinaron una técnica de control de linealización entrada-salida y un controlador Proporcional-Derivativo (PD) para controlar la concentración de éster en el reactor. En este esquema, primero se linealiza parcialmente la dinámica del sistema y posteriormente la concentración de metiléster es controlada hasta el valor deseado mediante el controlador convencional. El desempeño del sistema de control fue comparado contra la respuesta de un controlador Proporcional-Integral, el cual mostró un desempeño pobre con un tiempo de asentamiento de 142 min y oscilaciones considerables durante dicho periodo (Leenanithikul *et al.*, 2007). En contraste, el sistema de control linealizante-PD obtuvo un tiempo de establecimiento de 21.77 minutos y no mostró oscilaciones.

Por su parte, Mjalli y Hussain (2009) desarrollaron dos estrategias de control lineal basadas en dos lazos simple. La primera de ellas consiste en un regulador autoajutable (STR) basado tanto en la técnica de ubicación de polos (PP), como en el algoritmo de varianza mínima (MVC). La segunda estrategia utiliza un algoritmo de control predictivo de modelo aproximado (APC). Ambos sistemas de control fueron diseñados para controlar simultáneamente la concentración molar de metiléster y la temperatura del reactor. Los sistemas de control fueron evaluados en términos del seguimiento de referencia y estabilización del sistema. El STR-MVC mostró oscilaciones considerables en la respuesta del sistema y en los movimientos del controlador ante el problema de seguimiento de trayectoria. Por su parte el STR-PP mostró un buen desempeño durante el seguimiento, sin embargo, generó movimientos excesivos del controlador. Por su parte, el APC fue capaz de llevar a las variables de concentración y temperatura al valor deseado de manera "suave". Además, mostró tiempos de levantamiento y asentamiento razonables.

Así mismo, Mjalli *et al.* (2009) presentaron también un sistema de control de lazos simples para el reactor CSTR de transesterificación. En esta investigación se diseñó un control adaptable basado en controladores de modelo interno para las variables de temperatura y concentración molar de metiléster. Esta vez, además de los cambios de referencia se estudiaron también los problemas ocasionados por perturbaciones externas del reactor. Ante cambios en la señal de referencia de tipo escalón, el controlador obtuvo tiempos de asentamiento y establecimiento rápidos. Además, ante las perturbaciones externas, el control pudo regresar la concentración a su estado nominal de operación en menos de 1000 s y con una oscilación menor a 0.03 kmolm^{-3} . En el caso de la temperatura, lo hizo en

menos de 1500 s y con una oscilación menor a 0.67 K.

Por su parte, Kuen *et al.* (2010) abordaron nuevamente el problema de control del reactor continuo de tanque agitado de transesterificación con la aplicación de un sistema adaptable. El controlador adaptable se basa en dos controladores de modelo interno y utiliza el algoritmo de mínimos cuadrados recursivos para la identificación paramétrica del modelo interno. El sistema controla simultáneamente la concentración de metiléster y la temperatura de la mezcla de reacción. Para el seguimiento de trayectoria y rechazo a perturbaciones, el sistema de control mostró un desempeño semejante al del sistema de lazos simples presentado previamente por Mjalli *et al.* (2009).

Además, Ho *et al.* (2010) propusieron el diseño de un control predictivo adaptable multivariable. El sistema tenía como variables a controlar nuevamente la concentración de metiléster y la temperatura del reactor. El control predictivo adaptable utiliza un modelo exógeno autoregresivo y los parámetros de dicho modelo son estimados en línea mediante el algoritmo de mínimos cuadrados recursivos. Este sistema de control mostró un buen desempeño ante el problema de seguimiento de trayectoria. Además, ante la aparición de perturbaciones consiguió devolver las variables de concentración del metiléster y temperatura a su estado nominal en aproximadamente 3000 s y 1000 s, respectivamente. Así mismo, las máximas oscilaciones de las variables fueron menores a 0.07 kmolm^{-3} y 0.5 K , respectivamente.

Posteriormente, Shi *et al.* (2013) implementaron un esquema de control predictivo de dos capas para controlar la concentración de ester y la temperatura de la mezcla en el reactor CSRT de biodiésel. En la capa superior se lleva a cabo una optimización en términos económicos del set-point que será requerido en el control predictivo de la capa inferior. Este sistema de control demostró un buen desempeño ante el problema de regulación presentando pocas oscilaciones. También tuvo un buen desempeño para el rechazo a perturbaciones pues mostró tiempos de estabilización menores a 1000 s.

Recientemente, Brásio *et al.* (2016) diseñaron e implementaron un sistema de control predictivo basado en modelo no lineal para la sección completa de transesterificación de una planta de producción de biodiésel. Esta sección está formada por dos reactores CSTR y dos decantadores en serie. El control fue diseñado en un esquema multivariable y centralizado. El objetivo principal fue controlar la fracción másica de metiléster para el cumplimiento de la norma EN 14214. Se establecieron cinco variables controladas: La fracción másica de metiléster, la temperatura del primer reactor, la relación molar alcohol:aceite a la entrada de ambos reactores y el nivel de la mezcla líquida en el segundo decantador. Los resultados de simulación demostraron que el sistema de control tiene un buen comportamiento ante el problema de regulación. Así mismo, demostró un buen desempeño para el rechazo a perturbaciones medibles.

Finalmente, Adokiye *et al.* (2020) sintonizaron un controlador de tipo Proporcional-Integral para el control de la concentración molar de biodiésel en un reactor continuo de tanque agitado. Los resultados de la simulación del sistema en lazo cerrado mostraron que el controlador fue capaz de garantizar la estabilidad del reactor y eliminar el error de estado estable después de una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada de los reactivos.

Todos los trabajos previos sobre control del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel mostraron un buen control de la concentración. Sin embargo, la mayoría de esos trabajos consideran a la concentración molar de ésteres como variable controlada, la cual no es un índice utilizado en la práctica para evaluar el desempeño del reactor de transesterificación. Solamente Brásio *et al.* (2016) utilizan la fracción másica de éster en la fase éster, la cual es un parámetro considerado por la norma europea para medir la calidad del biocombustible. En el presente trabajo también se utiliza la fracción másica de éster como variable a controlar.

Los resultados presentados por Brásio *et al.* (2016) muestran que el control predictivo no lineal es una estrategia adecuada para el control del proceso de producción de biodiésel. No obstante, ese tipo de sistemas de control presentan algunos problemas para la implementación en línea, pues se tiene muy poca idea de cuánto tiempo tomará completar cada paso de optimización, si esta terminará alguna vez o qué hacer si no se puede encontrar una solución factible, etc. (Maciejowski, 2002). La formulación basada en modelo lineal y utilizada en el presente trabajo define a la optimización como un problema convexo en el cual se garantiza la obtención de un mínimo en un lapso de tiempo finito y relativamente corto, lo cual es deseable para la implementación en línea.

1.8. Estructura de la tesis

Este documento está dividido en seis capítulos, los cuales siguen una secuencia lógica para un adecuado entendimiento de la investigación.

En este primer capítulo, se contextualizó y definió el problema que aborda la investigación: las dificultades prácticas de la operación de un reactor continuo de transesterificación, incluyendo cambios del tipo de aceite de alimentación. Además, se definieron los objetivos y metas que se buscan alcanzar con el desarrollo del trabajo. Así mismo, se presentó la propuesta de solución para la problemática previamente definida. Finalmente, se presentó la revisión del estado del arte la cual está centrada en los aspectos más importantes del tema de investigación.

Por su parte, el Capítulo 2 presenta la metodología utilizada para el desarrollo del modelado del reactor con cambios de aceite. Al inicio del capítulo se describe y modela el fenómeno de transesterificación de un aceite vegetal a partir del cual se produce el biodiésel. A continuación, se propone una metodología para el modelado de las dinámicas que ocasionan los cambios de alimentación en el reactor. Posteriormente, se presenta el desarrollo de balances de masa y energía del reactor los cuales conducen a la obtención de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Además, se definen las dos funciones de salida que representan a las variables que deben ser controladas durante la operación del reactor. Al final de capítulo, se muestra la transformación de modelo del reactor en su representación de espacio de estado, la cual resulta más útil para la formulación de los sistemas de control predictivo.

Posteriormente, el Capítulo 3 muestra los métodos utilizados para determinar los parámetros del modelo, las condiciones nominales de operación de las variables de en-

trada y las condiciones iniciales del sistema. Todas estas determinaciones se llevan a cabo asumiendo condiciones lo más cercanas posibles a la operación real de un reactor de transesterificación.

A continuación, en el Capítulo 4 se presenta el diseño de los sistemas de control desarrollados en este trabajo. Primero, se presenta el marco teórico necesario para comprender el desarrollo de los sistemas de control predictivos. Posteriormente, se muestra el diseño de dichos sistemas el cual se basa en la teoría presentada al inicio del capítulo. Finalmente, se presenta la sintonización de los sistemas de control, la cual se realizó a partir de un algoritmo de optimización por enjambre de partículas.

En seguida, en el Capítulo 5 se exponen los resultados de simulación más importantes. Primero se muestran los resultados de la simulación del reactor en lazo abierto y a partir de dichos resultados se hace un análisis de los efectos que tienen los cambios de aceite sobre la operación del reactor. Posteriormente, se presentan los resultados de la implementación de los esquemas de control predictivo propuestos. Se evalúa la respuesta de dichos sistemas frente a un sistema de control convencional, considerando los diferentes tipos de perturbaciones a las que está expuesto el reactor (problema de regulación) y cambios de set-point (seguimiento de trayectoria).

Finalmente, el Capítulo 6 presenta las conclusiones generales de la investigación y los trabajos futuros derivados del tema.

Capítulo 2

Modelado del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel

En este segundo capítulo se presenta una metodología para modelar la operación de un reactor continuo de tanque agitado utilizado en una línea de producción de biodiésel. La metodología propuesta considera la dinámica de cambios en el tipo de aceite de alimentación durante la operación continua del reactor. El modelo matemático obtenido a partir de la metodología describe la evolución de la masa (moles) de los compuestos químicos que participan en el proceso, así como de la temperatura tanto de la mezcla de reacción y del sistema de enfriamiento. Además, define también el comportamiento de la fracción másica de éster en la fase éster, la cual es un parámetro que se utiliza para medir la calidad del biocombustible. La metodología de modelado se basa en la aplicación de balances de masa y energía; por tanto, a partir de ella se obtiene un modelo de primeros principios. Con base en la metodología, en el presente capítulo se desarrolla un modelo para el reactor de biodiésel considerando dos aceites de alimentación cualesquiera. A partir de dicho modelo, se obtiene la representación en forma de espacio de estado, la cual es más adecuada para el diseño de los sistemas de control predictivo.

El capítulo está dividido en ocho secciones. En la Sección 2.1 se presenta la descripción del reactor continuo de tanque agitado. Posteriormente, en la Sección 2.2 se presentan las suposiciones utilizadas para la simplificación de la metodología de modelado. En la Sección 2.3 se presenta la metodología empleada para modelar los fenómenos de transesterificación que ocurren dentro del reactor y que dan origen al biocombustible. Luego, en la Sección 2.4 se muestra el desarrollo de las técnicas de balance de masa y energía aplicadas al reactor de biodiésel a partir de las cuales se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales. Por su parte, en la Sección 2.5 se presenta el modelo del reactor de transesterificación el cual está constituido por el sistema de ecuaciones diferenciales obtenido de los balances de masa y energía, así como dos funciones de salida las cuales definen el comportamiento de las variables de especial interés (variables de control). La Sección 2.6 presenta una clasificación de las distintas variables y parámetros del modelo. Posteriormente, en la Sección 2.7 se desarrolla la representación del modelo en forma de espacio estado. Finalmente, en la Sección 2.8 se presentan las conclusiones más importantes del capítulo.

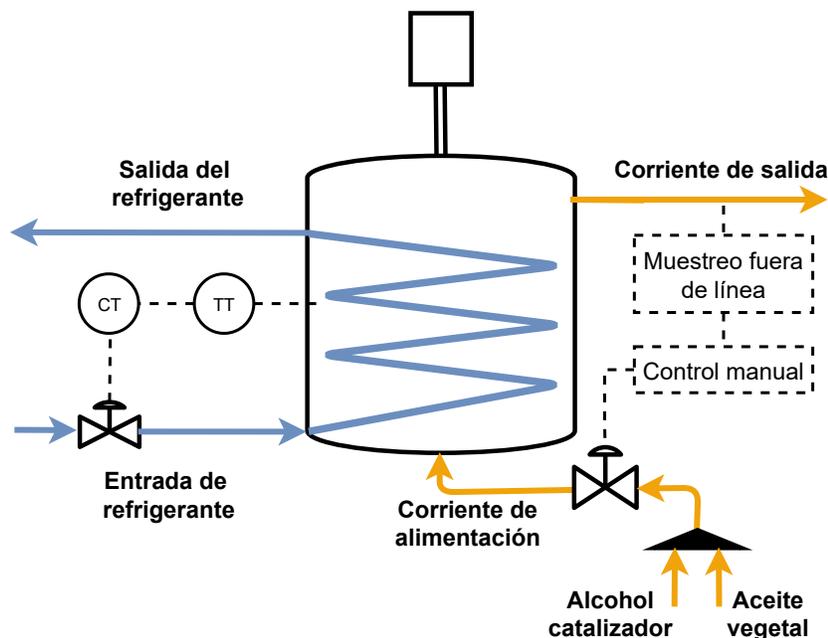


Figura 2.1: Esquema del reactor continuo de tanque agitado (Mjalli y Hussain, 2009).

2.1. Descripción del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel

El reactor continuo de tanque agitado que se utilizó en el presente trabajo se presenta en la Figura 2.1 (Mjalli *et al.*, 2009). El reactor está formado por un tanque de reacción dentro del cual se lleva a cabo el proceso químico de transesterificación que da origen al biocombustible. Los reactivos y el catalizador del proceso de transesterificación ingresan continuamente al tanque a través de una sola corriente de alimentación. Una válvula de control instalada a la entrada del tanque es utilizada para manipular la velocidad de flujo de dicha corriente. Así mismo, del tanque de reacción sale una única corriente de salida con los productos de la transesterificación. Se asume que la velocidad de la corriente de salida también puede ser manipulada a voluntad, mediante otra válvula de control. La agitación de la mezcla de reacción dentro del tanque se lleva a cabo mediante un agitador mecánico de paletas el cual tiene la capacidad de generar una mezcla homogénea en todos los puntos del tanque (mezcla perfecta). Además, se asume que las paredes del tanque de reacción están térmicamente aisladas del medio ambiente.

Así mismo, el reactor posee un serpentín interno por el que circula agua a temperatura ambiente, la cual extrae el exceso de calor generado por el proceso exotérmico de transesterificación. El serpentín posee una sola corriente de alimentación y de salida. Debido a la geometría del serpentín, la velocidad de flujo a la entrada y a la salida son siempre iguales. El flujo a través del serpentín es manipulado por una única válvula de control a la entrada del sistema.

2.2. Suposiciones de modelado

Para simplificar el modelado se asumieron una serie de suposiciones, las cuales representan condiciones semejantes a circunstancias reales de operación para un reactor continuo de tanque agitado de biodiésel. Dichas suposiciones, buscan garantizar un adecuado compromiso entre la precisión de las predicciones del modelo y la sencillez del mismo. Las suposiciones de modelado utilizadas en el trabajo actual fueron las siguientes:

- S1** El régimen de transferencia de masa al inicio del proceso de transesterificación es despreciable. Varios estudios han demostrado que una intensidad de mezclado por encima de 600 rpm y temperaturas de reacción superiores a 50 °C vuelven despreciable dicho régimen de transferencia de masa (Noureddini y Zhu, 1997; Issariyakul y Dalai, 2012; Vicente *et al.*, 2005).
- S2** El proceso de transesterificación de un aceite vegetal se modela únicamente mediante tres reacciones reversibles, es decir, seis reacciones elementales. Considerando este hecho, una gran cantidad de estudios en la literatura han mostrado estimaciones de la transesterificación para distintos tipos de aceites vegetales con precisiones mayores al 93 % (Darnoko y Cheryan, 2000b; Vicente *et al.*, 2005, 2006; Yunus y Syam, 2010).
- S3** Los triglicéridos y diglicéridos que se forman a partir de la reacción de diglicéridos y monoglicéridos de un aceite con ésteres de otro, se descomponen en los glicéridos originales al reaccionar nuevamente con el alcohol.
- S4** La transferencia de calor entre las paredes del tanque de reacción y el medio ambiente es despreciable. En la práctica es posible aproximar bastante esta condición mediante un adecuado aislamiento de las paredes del sistema.
- S5** Se tiene una mezcla ideal dentro del tanque de reacción y el serpentín y, por lo tanto, las propiedades de la composición, temperatura, densidad y calor específico son homogéneas en todas las partes de la mezcla de reacción y el fluido refrigerante. Es posible alcanzar esta condición dentro del tanque de reacción con una agitación adecuada y con una temperatura elevada de reacción.
- S6** Las propiedades de densidad y calor específico tanto en la mezcla de reacción como en el serpentín permanecen constantes durante todo el proceso. Es factible asumir esto debido a que las variaciones de dichas propiedades en el rango de operación del sistema tienen un efecto despreciable en la dinámica del reactor.
- S7** El volumen del reactor es constante. Esta condición de operación resulta fácil de alcanzar mediante un lazo simple de control proporcional que manipule la velocidad de flujo en la corriente de salida (Luyben, 1989). Dicho lazo de control no es tomado en cuenta en el presente trabajo.
- S8** El trabajo hecho sobre el sistema por la agitación es despreciable (Mjalli *et al.*, 2009).

- S9** La energía cinética y potencial del sistema es despreciable. Esto es cierto para procesos químicos con efectos térmicos debido a que generalmente su contribución es al menos dos órdenes de magnitud menor que la energía interna (Bequette, 1998).
- S10** El cambio de presión es despreciable. Esto es cierto para sistemas líquidos (Luyben, 1989; Bequette, 1998).
- S11** La mezcla de los volúmenes de aceite y alcohol no es aditiva y el volumen resultante es igual al volumen de aceite.

Con base en las suposiciones aquí presentadas, en las secciones posteriores se presenta la metodología utilizada para el desarrollo del modelo matemático del reactor de la Figura (2.1). Además, como se verá en la siguiente sección, una novedad del trabajo es que la metodología de modelado propuesta considera la dinámica ocasionada por cambios del tipo de aceite alimentado en la corriente de alimentación.

2.3. Modelado de la transesterificación con cambios de aceite

Para el desarrollo del modelo del reactor de biodiésel, es necesario modelar el proceso de transesterificación con cambios de aceite. Para ello, primero en la Subsección 2.3.1, se define el mecanismo usual de transesterificación mediante el cual un aceite vegetal es convertido en biodiésel. Por su parte, en la Subsección 2.3.2 se presenta la metodología propuesta para definir los cambios del tipo de aceite de alimentación. Así, con base en el mecanismo de la reacción de transesterificación y la forma en que ocurren los cambios de aceite, en la Subsección 2.3.3 se modela el proceso transesterificación con cambios de aceite a partir de ecuaciones de velocidad de reacción. Estas ecuaciones son necesarias en el desarrollo de los balances de masa y energía del reactor ya que de ellas depende en gran medida la dinámica temporal tanto de la masa como de la energía dentro del sistema.

2.3.1. Mecanismo de la transesterificación de aceites vegetales

La transesterificación es el proceso químico que convierte los acilglicéridos (triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos) de una grasa animal o un aceite vegetal en biodiésel. No obstante, la materia prima más utilizada en la industria del biocombustible son los aceites vegetales. Dichos aceites están constituidos principalmente por moléculas de triglicéridos, aunque también contienen pequeñas cantidades de diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres, agua y otras sustancias. Los triglicéridos, que representan del 95-98 % (*m/m*) del aceite, son triésteres, es decir moléculas de glicerol triesterificadas por ácidos grasos (ver Figura 2.2) (Hernández *et al.*, 2009).

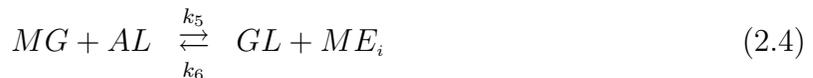
Durante el proceso de transesterificación del aceite vegetal, las moléculas largas y ramificadas de triglicéridos (de 8 a 24 átomos de carbono) se transforman en moléculas de ésteres simples de ácidos grasos, las cuales son lineales, no ramificadas, pequeñas y similares

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE 53

en tamaño a los componentes del combustible fósil (ver Figura 2.3) (Abraham Casas y Pérez, 2013). La mezcla de estos ésteres es precisamente lo que actualmente se conoce como biodiésel. De manera general, en el proceso de transesterificación cada molécula de triglicérido (TG) reacciona con tres moléculas de un alcohol de cadena corta (AL) para formar tres moléculas de ésteres de ácidos grasos (ME) y una molécula de glicerol (GL). Además debido a la naturaleza reversible del proceso, durante la transesterificación, parte de los productos formados reaccionan en sentido inverso para formar a los reactivos originales. La Ecuación química (2.1) representa el proceso global de transesterificación de un aceite vegetal.



Si bien la ecuación anterior define el proceso general de transesterificación, dicho fenómeno no ocurre de manera directa. En realidad, el proceso de transesterificación se lleva a cabo mediante un mecanismo de tres pasos reversibles. Durante los pasos intermedios se forman como subproductos diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG). Estructuralmente, los monoglicéridos y los diglicéridos, son moléculas de glicerol esterificadas por uno y dos ácidos grasos, respectivamente (ver Figura 2.4). En las Ecuaciones químicas (2.2)-(2.4) se definen el mecanismo de tres pasos correspondiente al proceso de transesterificación de aceites vegetales (Noureddini y Zhu, 1997). Durante el primer paso del mecanismo (Ecuación 2.2), una molécula de triglicérido se descompone en un diglicérido al intercambiar su grupo alquilo con el de una molécula de alcohol. En el segundo paso de reacción el diglicérido interactúa con el alcohol para descomponerse en un monoglicérido (Ecuación 2.3). En la última etapa, la molécula de monoglicérido intercambia su grupo alquilo con el de una nueva molécula de alcohol para formar como producto final una molécula de glicerina (Ecuación 2.4). Como resultado del intercambio de los grupos acilos, en cada uno de los pasos del mecanismo se forma una molécula de éster monoalquílico de ácido graso (o biodiésel).



Durante el proceso de transesterificación, el aceite y el alcohol forman dos fases separadas debido a su inmiscibilidad. Consecuentemente, la dinámica del fenómeno de transesterificación presenta un régimen inicial lento, durante el cual la velocidad de reacción es controlada por la transferencia de masa entre ambas fases (ver Figura 2.5). La duración de esta etapa depende del tiempo que la molécula de triglicérido tarda en moverse dentro de la fase del alcohol y colisionar con las moléculas de dicho compuesto (Issariyakul y

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE55

Dalai, 2012). Posterior al régimen de transferencia de masa, se sigue un segundo régimen rápido definido por la cinética de las reacciones elementales del fenómeno de transesterificación. Finalmente, ocurre un tercer régimen lento a medida que la reacciones reversibles se acercan al equilibrio (Noureddini y Zhu, 1997). Un modelo detallado de la transesterificación debe considerar los tres fenómenos presentes en el proceso, es decir, la transferencia de masa, la cinética de reacción y el equilibrio químico (Likozar y Levec, 2014). Sin embargo, una adecuada intensidad de mezclado y altas temperaturas de reacción minimizan el efecto del régimen inicial controlado por la transferencia de masa. Por ejemplo, varios estudios han demostrado que con una intensidad de agitación por encima de 600 rpm y con temperaturas de reacción mayores a 50°C el régimen inicial se vuelve despreciable (Noureddini y Zhu, 1997; Issariyakul y Dalai, 2012; Vicente *et al.*, 2005). Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran el efecto que tienen tanto la temperatura como la intensidad de agitación en la reducción de la región de transferencia de masa durante la transesterificación de aceite de soya. De esta manera, asegurando condiciones apropiadas de agitación y temperatura el fenómeno de transesterificación puede ser representado a partir de un modelo que describa solamente los regímenes de la cinética y el equilibrio químico.

Como se mencionó antes, los triglicéridos del aceite están unidos a tres radicales de ácidos grasos, los cuales no necesariamente son iguales. Esto provoca que el aceite contenga una gran diversidad de triglicéridos. Por ejemplo, el aceite de algodón que contiene trece tipos distintos de ácidos grasos, está constituido por veinticuatro triglicéridos diferentes (ver Tablas 2.1 y 2.2), mientras que el aceite de cacahuete con catorce tipos de ácidos grasos distintos, contiene treinta y cinco triglicéridos diferentes (Ceriani y Meirelles, 2004).

Como consecuencia de la gran cantidad de triglicéridos distintos en el aceite, durante el proceso de transesterificación se originan una gran variedad de diglicéridos, monoglicéridos y ésteres simples. Cada uno de estos compuestos reacciona con una dinámica particular durante cada uno de los pasos de la reacción de transesterificación (Ecuaciones 2.2-2.4). Por lo tanto, dentro del reactor se llevan a cabo una gran cantidad de reacciones con

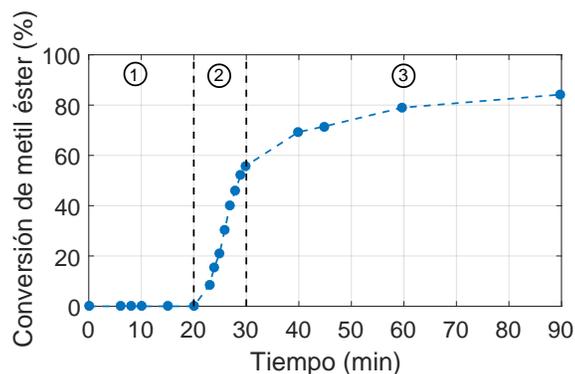


Figura 2.5: Diferentes regímenes de la transesterificación de aceite de soya a 150 rpm y 30°C: 1) régimen de transferencia de masa, 2) régimen de cinética, y 3) régimen de equilibrio (Noureddini y Zhu, 1997).

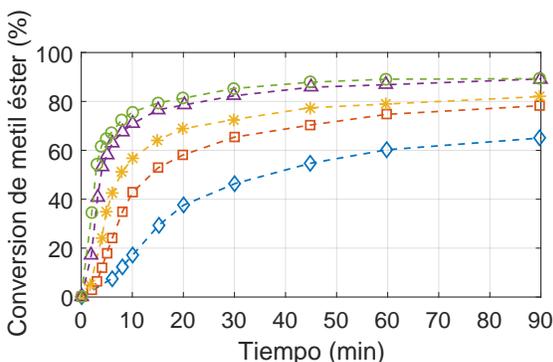


Figura 2.6: Efecto de la temperatura sobre el régimen inicial de transferencia de masa durante la transesterificación de aceite de soja a 300 rpm. (azul) 30 °C, (Rojo) 40 °C, (amarillo) 50 °C, (violeta) 60 °C, (verde) 70 °C (Noureddini y Zhu, 1997).

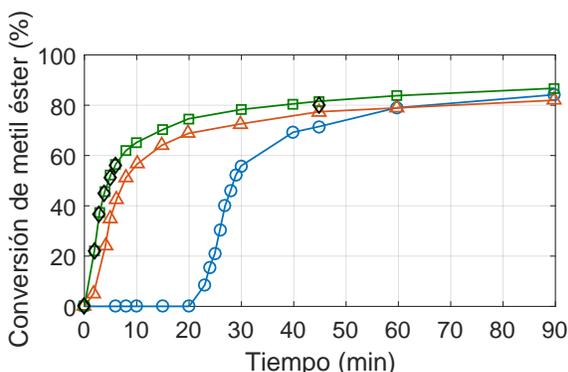


Figura 2.7: Efecto de la intensidad de mezclado sobre el régimen inicial de transferencia de masa durante la transesterificación de aceite de soja a 50 °C. (azul) 150 rpm, (rojo) 300 rpm, (verde) 600 rpm, (negro) 900 rpm (Noureddini y Zhu, 1997).

cinéticas distintas. Un modelo riguroso del proceso de transesterificación debe considerar la cinética de cada reacción. No obstante, ello requiere la determinación de un gran número de parámetros cinéticos.

Para simplificar el modelado del proceso de transesterificación, la gran mayoría de los estudios caracterizan a la reacción de todos los distintos glicéridos y ésteres con una única constante de velocidad. En otras palabras, se considera a todos los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres como moléculas idénticas que reaccionan de manera semejante. Así por ejemplo, se tiene un único triglicérido representativo de todos los triglicéridos en la mezcla, el cual reacciona con una cinética particular en cada paso del mecanismo. Lo mismo ocurre con los diglicéridos, monoglicéridos y ésteres. Esto implica que, para modelar el mecanismo de transesterificación, únicamente se tengan tres reacciones reversibles, y por ende, seis reacciones elementales. Por lo tanto, solamente es necesario determinar seis constantes de velocidad. Utilizando estas simplificaciones, estudios cinéticos de la transesterificación de diversos tipos de aceites vegetales muestran estimaciones precisas con coeficientes de correlación superiores a 0.93 (Darnoko y Cheryan, 2000b; Vicente *et al.*, 2006, 2005; Yunus y Syam, 2010).

Ya que el desarrollo de un estudio cinético detallado del proceso de transesterificación queda fuera de los alcances del presente trabajo, entonces los parámetros cinéticos de la transesterificación fueron retomados de estudios previamente reportados. Dichos estudios se basaron en las simplificaciones antes mencionadas para las cinéticas de los compuestos de la reacción, por lo tanto, tales simplificaciones serán asumidas para el desarrollo del modelo del reactor.

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE 57

Tabla 2.1: Perfil de ácidos grasos del aceite de algodón (Ceriani y Meirelles, 2004).

Ácido graso	Nombre común	%m/m	%mol
C12:0	Láurico (L)	0.20	0.27
C14:0	Mirístico (M)	1.00	1.20
C16:0	Palmítico (P)	26.4	28.13
C16:1	Palmitoléico (Po)	1.20	1.29
C18:0	Estéarico (S)	2.10	2.02
C18:1	Oléico (O)	18.00	18.00
C18:2	Linoléico (Li)	50.00	48.71
C20:0	Araquídico (A)	0.20	0.17
C20:1	Gadoléico (G)	0.05	0.04
C20:2	Gadolénico (Gn)	0.10	0.09
C22:1	Erúcico (E)	0.25	0.20
C22:2	Docosanóico (D)	0.10	0.08

Tabla 2.2: Composición de triglicéridos del aceite de algodón (Ceriani y Meirelles, 2004).

TG	%m/m	%mol	TG	%m/m	%mol	TG	%m/m	%mol
LOP	0.09	0.11	PLiS	3.91	3.90	MLiLi	1.11	1.15
PPoP	0.62	0.66	PLiA	0.39	0.37	PLiLi	26.58	26.62
POP	3.67	3.77	LOLi	0.19	0.20	SLiLi	4.75	4.60
POS	0.54	0.54	PPoLi	1.93	1.99	LiLiA	0.17	0.16
POA	0.07	0.06	POLi	14.30	14.29	PoLiLi	1.30	1.31
LLiP	0.26	0.29	SOLi	1.31	1.27	OLiLi	10.43	10.14
MLiP	1.16	1.23	OLiA	0.09	0.09	LiLiLi	12.88	12.56
PLiP	13.74	14.16	LLiLi	0.23	0.25	LiLiLn	0.28	0.28

2.3.2. Cambios del aceite de alimentación

Durante la operación del reactor con un aceite nominal tipo i , los acilglicéridos de dicho aceite son alimentados en la corriente de entrada. Así mismo, dentro del tanque de reacción se forman los compuestos característicos de la transesterificación de dicho aceite. Sin embargo, después de un cambio de alimentación, por un aceite de tipo j , ahora ingresan al sistema diferentes glicéridos y dentro del tanque comienzan a aparecer aquellos compuestos derivados de la transesterificación del segundo aceite.

Debido al tiempo de residencia del sistema, los acilglicéridos y ésteres derivados del aceite i permanecen un tiempo determinado dentro del reactor después del cambio de alimentación. En consecuencia, en el tanque se encuentran presentes compuestos provenientes de ambos tipos de aceite. Por lo tanto, los diglicéridos y monoglicéridos que participan en los pasos inversos 2 y 4 del mecanismo de transesterificación (Ecuaciones 2.2 y 2.3), podrían reaccionar con ésteres derivados de cualquiera de los dos tipos de aceite. Si reaccionan con ésteres derivados del mismo tipo de aceite, se sigue la transesterificación usual.

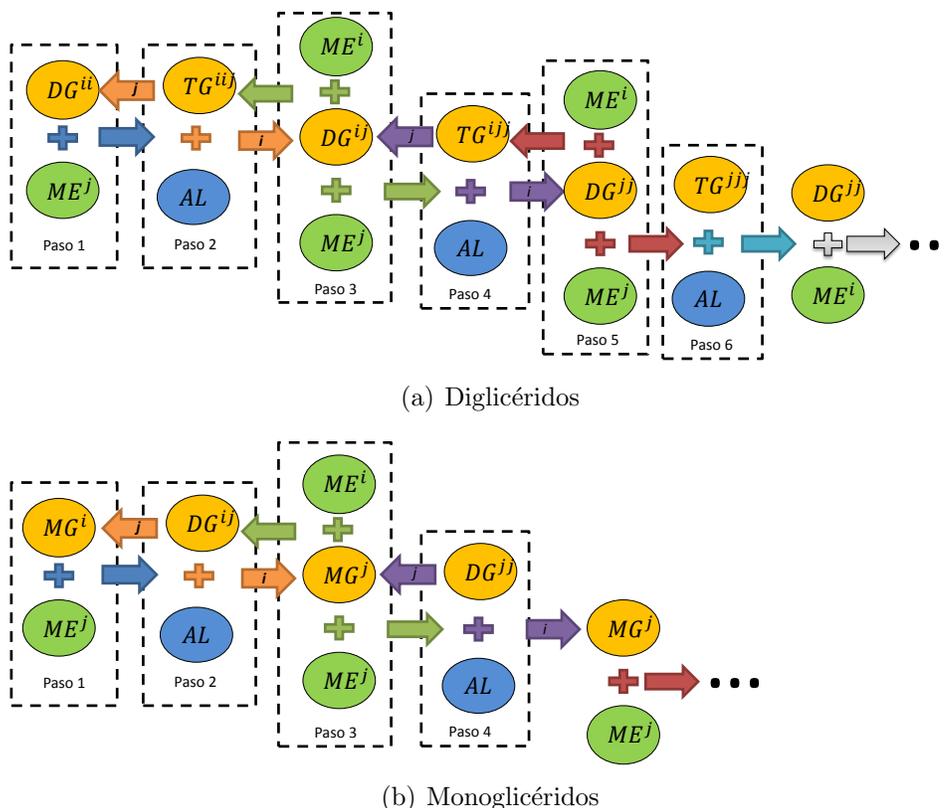


Figura 2.8: Interacciones entre glicéridos y ésteres de diferentes aceites.

De lo contrario, suceden interacciones entre los acilglicéridos y ésteres de los aceites i y j . En la Figura 2.8 se muestra el esquema de la metodología propuesta para definir la dinámica de las interacciones entre compuestos de diferentes aceites después del cambio de alimentación. El paso 1 en la Figura 2.8(a) muestra que, cuando ocurre la reacción entre diglicéridos y ésteres de diferentes aceites, se forma un triglicérido con ácidos grasos de ambos tipos de aceite (TG^{ij}). Es de suponerse que este nuevo triglicérido posee características cinéticas distintas a aquellos derivados de los aceites puros (TG^{iii} y TG^{jjj}). Posteriormente, como se muestra en el paso 2, dependiendo del ácido graso cedido en la reacción del nuevo triglicérido con una molécula de alcohol, pueden formarse ya sea un diglicérido igual al original (DG^{ii}) u otro distinto (DG^{ij}). En caso de obtener un diglicérido diferente, este a su vez puede reaccionar con un éster proveniente de cualquiera de los dos aceites (ver paso 3 en la Figura 2.8a). Si lo hace con uno del aceite i se tendrá el mismo glicérido del paso anterior (TG^{ij}). En caso contrario, se forma nuevamente un triglicérido diferente (TG^{jj}). El proceso continúa así sucesivamente tal como se muestra en la Figura 2.8(a). Algo similar ocurre en el caso de la reacción entre monoglicéridos y ésteres derivados de distintos aceites (ver Figura 2.8b).

Para simplificar el complejo fenómeno involucrado en la reacción entre compuestos de diferentes aceites, en el presente trabajo se asume que después de formarse nuevos glicéridos con características de ambos aceites, dichos compuestos solo pueden descomponerse

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE 59

en los glicéridos y ésteres originales a partir de los cuales se formaron (ver pasos 1 y 2 de la Figura 2.8).

Así, las interacciones entre ésteres y glicéridos de diferente naturaleza, que ocurren después de un cambio de aceite durante el tiempo de residencia del sistema, pueden representarse mediante dos reacciones reversibles: una para la reacción entre los diglicéridos y los ésteres, y otra para la interacción entre los monoglicéridos y los ésteres.

Por lo tanto, los fenómenos que ocurren dentro del tanque de reacción de un reactor continuo expuesto a cambios del aceite de alimentación son los siguientes:

- el proceso de transesterificación del aceite i ;
- el proceso de transesterificación del aceite j ;
- las reacciones entre parte de los acilglicéridos del aceite i y parte de los ésteres del aceite j ;
- las reacciones entre parte de los acilglicéridos del aceite j y parte de los ésteres del aceite i .

Las Ecuaciones químicas (2.5)-(2.14) presentan todos los procesos químicos que ocurren en el tanque de reacción expuesto a cambios de alimentación. En tales ecuaciones los subíndices i y j se utilizan para hacer referencia a compuestos provenientes de dos aceites distintos. Además, el subíndice ij se utiliza para hacer referencia a un glicérido formado a partir de un glicérido más simple proveniente del aceite i y un éster del aceite j . Así mismo, el subíndice ji se utiliza de manera análoga.

Transesterificación del aceite tipo i :



Transesterificación del aceite tipo j :



Reacciones entre acilglicéridos del aceite de tipo i y ésteres del aceite tipo j :



Reacciones entre acilglicéridos del aceite de tipo j y ésteres del aceite tipo i :



A continuación, en la Subsección 2.3.3 se establecerán las ecuaciones de velocidad que modelan cada una de las reacciones elementales de los fenómenos químicos presentados en las Ecuaciones (2.5)-(2.14).

2.3.3. Ecuaciones de velocidad del proceso de transesterificación con cambios de aceite.

Las condiciones comunes de producción utilizadas en la industria de biodiésel son presión atmosférica, relación 6:1 (alcohol:aceite), catalizador alcalino-homogéneo, agitación intensa y temperaturas de reacción mayores a 50 °C. Bajo estas condiciones las reacciones elementales del mecanismo de transesterificación y las reacciones entre glicéridos y ésteres de aceites distintos presentan una cinética de segundo orden general y de primer orden con respecto a cada reactivo (Noureddini y Zhu, 1997; Issariyakul y Dalai, 2012; Vicente *et al.*, 2005). Por lo tanto, dichas reacciones pueden ser modeladas mediante ecuaciones de velocidad de la forma:

$$r_{n,k} = k_{n,k} [C_1][C_2] \quad (2.15)$$

donde $r_{n,k}$ representa la velocidad de la n -ésima reacción elemental en k -ésimo proceso químico dentro del reactor, es decir, $k = i$ o $k = j$ para el proceso de transesterificación de un aceite puro, o bien $k = ij$ o $k = ji$ para las reacciones entre compuestos de distintos aceites. Además, $[C_x]$ representa la concentración molar de los componentes que participan en cada reacción elemental. Así mismo, el término $k_{n,k}$ denota la constante de velocidad de reacción la cual está definida por la ecuación de Arrhenius:

$$k_{n,k} = \alpha_{n,k} \exp\left(\frac{-Ea_{n,k}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

donde $\alpha_{n,k}$ es la frecuencia de colisiones entre las moléculas de los reactivos, $Ea_{n,k}$ es la energía de activación de la reacción elemental, R es la constante universal de los gases, y T es la temperatura de la mezcla de reacción.

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE 61

De esta manera, el conjunto de ecuaciones de velocidad que describen la dinámica del proceso de transesterificación de los aceites puros se presenta en las Ecuaciones (2.17)-(2.28). Por su parte, las Ecuaciones de velocidad (2.29)-(2.36) definen la dinámica de las reacciones entre los glicéridos y los ésteres provenientes de distintos aceites.

Transesterificación del aceite tipo i :

$$r_{1,i} = k_{1,i}[TG_i][AL]_i \quad (2.17)$$

$$r_{2,i} = k_{2,i}[DG_i]_i[ME_i]_i \quad (2.18)$$

$$r_{3,i} = k_{3,i}[DG_i]_i[AL]_i \quad (2.19)$$

$$r_{4,j} = k_{4,i}[MG_i]_i[ME_i]_i \quad (2.20)$$

$$r_{5,i} = k_{5,i}[MG_i]_i[AL]_i \quad (2.21)$$

$$r_{6,i} = k_{6,i}[GL_i]_i[ME_i]_i \quad (2.22)$$

Transesterificación del aceite tipo j :

$$r_{1,j} = k_{1,j}[TG_j][AL]_j \quad (2.23)$$

$$r_{2,j} = k_{2,j}[DG_j]_j[ME_j]_j \quad (2.24)$$

$$r_{3,j} = k_{3,j}[DG_j]_j[AL]_j \quad (2.25)$$

$$r_{4,j} = k_{4,j}[MG_j]_j[ME_j]_j \quad (2.26)$$

$$r_{5,j} = k_{5,j}[MG_j]_j[AL]_j \quad (2.27)$$

$$r_{6,j} = k_{6,j}[GL_i]_i[ME_j]_j \quad (2.28)$$

Reacciones entre acilglicéridos del aceite de tipo i y ésteres del aceite tipo j :

$$r_{1,ij} = k_{1,ij}[DG_i]_{ij}[ME_j]_{ij} \quad (2.29)$$

$$r_{2,ij} = k_{2,ij}[TG_{ij}][AL]_{ij} \quad (2.30)$$

$$r_{3,ij} = k_{3,ij}[MG_i]_{ij}[ME_j]_{ij} \quad (2.31)$$

$$r_{4,ij} = k_{4,ij}[DG_{ij}][AL]_{ij} \quad (2.32)$$

Reacciones entre acilglicéridos del aceite de tipo j y ésteres del aceite tipo i :

$$r_{1,ji} = k_{1,ji}[DG_j]_{ji}[ME_i]_{ji} \quad (2.33)$$

$$r_{2,ji} = k_{2,ji}[TG_{ji}][AL]_{ji} \quad (2.34)$$

$$r_{3,ji} = k_{3,ji}[MG_j]_{ji}[ME_i]_{ji} \quad (2.35)$$

$$r_{4,ji} = k_{4,ji}[DG_{ji}][AL]_{ji} \quad (2.36)$$

Las Ecuaciones químicas (2.5)-(2.14) muestran que tanto los diglicéridos, los monoglicéridos, los ésteres, el alcohol y el glicerol toman parte en más de un fenómeno dentro del tanque de reacción. Por lo tanto, es necesario distinguir la cantidad de cada uno de estos compuestos que interviene en los diferentes fenómenos. Para tal fin, en las Ecuaciones de velocidad (2.17)-(2.36) se utilizaron los subíndices i , j , ij y ji fuera de los corchetes cuadrados. Así, por ejemplo, el término $[DG_i]_{ij}$ designa la cantidad de triglicéridos derivados

del aceite tipo i (subíndice i dentro del corchete) que participa en la reacción con ésteres del aceite de tipo j .

Además, las cantidades parciales de dichos compuestos, que participan en los diferentes procesos, se determinan tal como se presenta a continuación.

Para el caso de los diglicéridos, monoglicéridos y el glicerol:

$$[DG_i]_i = XM_{ME,i}[DG_i] \quad (2.37)$$

$$[DG_i]_{ij} = XM_{ME,j}[DG_i] \quad (2.38)$$

$$[DG_j]_j = XM_{ME,j}[DG_j] \quad (2.39)$$

$$[DG_j]_{ji} = XM_{ME,i}[DG_j] \quad (2.40)$$

$$[MG_i]_i = XM_{ME,i}[MG_i] \quad (2.41)$$

$$[MG_i]_{ij} = XM_{ME,j}[MG_i] \quad (2.42)$$

$$[MG_j]_j = XM_{ME,j}[MG_j] \quad (2.43)$$

$$[MG_j]_{ji} = XM_{ME,i}[MG_j] \quad (2.44)$$

$$[GL]_i = XM_{ME,i,i}[GL] \quad (2.45)$$

$$[GL]_j = XM_{ME,j,j}[GL] \quad (2.46)$$

con

$$XM_{ME,i} = \frac{[ME_i]}{[ME_i] + [ME_j]} \quad (2.47)$$

$$XM_{ME,j} = \frac{[ME_j]}{[ME_i] + [ME_j]} \quad (2.48)$$

Para el caso del éster:

$$[ME_i]_i = XM_{ME,i,i}[ME_i] \quad (2.49)$$

$$[ME_i]_{ji} = XM_{ME,i,ji}[ME_i] \quad (2.50)$$

$$[ME_j]_j = XM_{ME,j,j}[ME_j] \quad (2.51)$$

$$[ME_j]_{ji} = XM_{ME,j,ji}[ME_j] \quad (2.52)$$

con

$$XM_{ME,i,i} = \frac{[DG_i]_i + [MG_i]_i + [GL]_i}{[DG_i] + [MG_i] + [DG_j] + [MG_j] + [GL]} \quad (2.53)$$

$$XM_{ME,i,ji} = \frac{[DG_i]_{ji} + [MG_i]_{ji}}{[DG_i] + [MG_i] + [DG_j] + [MG_j] + [GL]} \quad (2.54)$$

$$XM_{ME,j,j} = \frac{[DG_j]_j + [MG_j]_j + [GL]_j}{[DG_i] + [MG_i] + [DG_j] + [MG_j] + [GL]} \quad (2.55)$$

$$XM_{ME,j,ji} = \frac{[DG_j]_{ij} + [MG_j]_{ij}}{[DG_i] + [MG_i] + [DG_j] + [MG_j] + [GL]} \quad (2.56)$$

2.3. MODELADO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON CAMBIOS DE ACEITE⁶³

Para el caso del alcohol:

$$[AL]_i = XM_{AL,i,i}[AL] \quad (2.57)$$

$$[AL]_{ij} = XM_{AL,ij}[AL] \quad (2.58)$$

$$[AL]_j = XM_{AL,j}[AL] \quad (2.59)$$

$$[AL]_{ji} = XM_{AL,ji}[AL] \quad (2.60)$$

con

$$XM_{AL,i} = \frac{[TG_i] + [DG_i] + [MG_i]_i}{[TG_i] + [DG_i] + [MG_i] + [TG_j] + [DG_j] + [MG_j] + [TG_{ij}] + [DG_{ij}] + [TG_{ji}] + [DG_{ji}]} \quad (2.61)$$

$$XM_{AL,ij} = \frac{[TG_{ij}] + [DG_{ij}]}{[TG_i] + [DG_i] + [MG_i] + [TG_j] + [DG_j] + [MG_j] + [TG_{ij}] + [DG_{ij}] + [TG_{ji}] + [DG_{ji}]} \quad (2.62)$$

$$XM_{AL,j} = \frac{[TG_j] + [DG_j] + [MG_j]_j}{[TG_i] + [DG_i] + [MG_i] + [TG_j] + [DG_j] + [MG_j] + [TG_{ij}] + [DG_{ij}] + [TG_{ji}] + [DG_{ji}]} \quad (2.63)$$

$$XM_{AL,ji} = \frac{[TG_{ji}] + [DG_{ji}]}{[TG_i] + [DG_i] + [MG_i] + [TG_j] + [DG_j] + [MG_j] + [TG_{ij}] + [DG_{ij}] + [TG_{ji}] + [DG_{ji}]} \quad (2.64)$$

Finalmente, a partir de las Ecuaciones de velocidad (2.17)-(2.36), es posible definir la velocidad de reacción “neta” para cada uno de los compuestos que participan en los diferentes fenómenos que ocurren dentro del reactor con cambios de alimentación. Las velocidades netas de reacción se presentan en las Ecuaciones (2.65)-(2.78) y serán utilizadas durante el desarrollo de los balances de masa.

$$r_{TG,i} = -r_{1,i} + r_{2,i} \quad (2.65)$$

$$r_{TG,j} = -r_{1,j} + r_{2,j} \quad (2.66)$$

$$r_{TG,ij} = r_{1,ij} - r_{2,ij} \quad (2.67)$$

$$r_{TG,ji} = r_{1,ji} - r_{2,ji} \quad (2.68)$$

$$r_{DG,i} = r_{1,i} - r_{2,i} - r_{3,i} + r_{4,i} - r_{1,ij} + r_{2,ij} \quad (2.69)$$

$$r_{DG,j} = r_{1,j} - r_{2,j} - r_{3,j} + r_{4,j} - r_{1,ji} + r_{2,ji} \quad (2.70)$$

$$r_{DG,ij} = r_{3,ij} - r_{4,ij} \quad (2.71)$$

$$r_{DG,ji} = r_{3,ji} - r_{4,ji} \quad (2.72)$$

$$r_{MG,i} = r_{3,i} - r_{4,i} - r_{5,i} + r_{6,i} - r_{3,ij} + r_{4,ij} \quad (2.73)$$

$$r_{MG,j} = r_{3,j} - r_{4,j} - r_{5,j} + r_{6,j} - r_{3,ji} + r_{4,ji} \quad (2.74)$$

$$r_{ME,i} = r_{1,i} - r_{2,i} + r_{3,i} - r_{4,i} + r_{5,i} - r_{6,i} - r_{1,ij} + r_{2,ij} - r_{3,ji} + r_{4,ji} \quad (2.75)$$

$$r_{ME,j} = r_{1,j} - r_{2,j} + r_{3,j} - r_{4,j} + r_{5,j} - r_{6,j} - r_{1,ji} + r_{2,ji} - r_{3,ij} + r_{4,ij} \quad (2.76)$$

$$r_{GL} = r_{5,i} - r_{6,i} + r_{5,j} - r_{6,j} \quad (2.77)$$

$$r_{AL} = -r_{1,i} + r_{2,i} - r_{3,i} + r_{4,i} - r_{5,i} + r_{6,i} - r_{1,j} + r_{2,j} - r_{3,j} + r_{4,j} - r_{5,j} \\ + r_{6,j} + r_{1,ij} - r_{2,ij} + r_{3,ij} - r_{4,ij} + r_{1,ji} - r_{2,ji} + r_{3,ji} - r_{4,ji} \quad (2.78)$$

2.4. Balances de masa y energía del reactor

Para el desarrollo del modelo del reactor se emplearon las técnicas usuales de modelado de primeros principios, los balances de masa y energía (Luyben, 1989; Bequette, 1998). Estas técnicas han sido ampliamente utilizadas en la literatura para modelar reactores de transesterificación (Sanposh *et al.*, 2008; Halim *et al.*, 2009; Mjalli *et al.*, 2009; Montriwasuwat *et al.*, 2012; Diwekar y Benavides, 2012; Brásio *et al.*, 2013; Kern y Shastri, 2015; Brásio *et al.*, 2016; Castillo *et al.*, 2017).

Los balances de masa y energía establecen la cantidad de esas propiedades en un sistema o proceso bajo estudio. La determinación se lleva a cabo teniendo en cuenta los principios fundamentales de conservación de la materia y la energía, los cuales establecen que «la materia y la energía no se crean ni se destruyen, solo se transforman».

Cuando en el sistema bajo estudio ocurren reacciones químicas, el balance de masa puede aplicarse de dos formas: ya sea para la masa total de la mezcla de reacción o para la masa de cada componente individual de la misma. En este trabajo se desarrollaron ambos balances de masa.

Por otra parte, el balance de energía se aplica a cada una de las partes del sistema en las que existe intercambio de energía. Por lo tanto, en el caso del reactor considerado en este estudio, primero se aplica un balance de energía a la mezcla de reacción y después al líquido refrigerante en el serpentín.

A continuación se presenta el desarrollo de los balances de masa y energía aplicados sobre el reactor de transesterificación con cambios de aceite de alimentación.

2.4.1. Balance de masa

2.4.1.1. Balance global

Al aplicar el principio de conservación de la materia a la masa total en un sistema abierto, se puede establecer la siguiente afirmación (Luyben, 1989):

$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de variación de la} \\ \text{masa dentro del sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de masa} \\ \text{entrando al sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de masa} \\ \text{saliendo del sistema} \end{array} \right] \quad (2.79)$$

La expresión en la Ecuación (2.79) puede ser reescrita en términos de la masa del tanque de reacción tal y como se presenta en la Ecuación (2.80), donde m representa la masa total de la mezcla de reacción y \dot{m} representa un caudal másico; además, los subíndices e y s hacen referencia, respectivamente, a las corrientes de entrada y salida del tanque.

$$\frac{d}{dt}m = \dot{m}_e - \dot{m}_s \quad (2.80)$$

Ya que la masa puede ser expresada como el producto de la densidad (ρ) por el volumen (V) y, además, el flujo másico como el producto del flujo volumétrico (F) por la densidad, entonces la Ecuación (2.80) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = F_e \rho_e - F_s \rho_s \quad (2.81)$$

Debido a que la mezcla es ideal, la densidad es igual en todas las partes del tanque de reacción y por tanto $\rho = \rho_s$. Además, suponiendo que el cambio de densidad durante todo el proceso es despreciable entonces $\rho = \rho_s = \rho_e$ y la Ecuación (2.81) finalmente se simplifica tal que:

$$\frac{d}{dt}V = F_e - F_s \quad (2.82)$$

De esta manera, a partir del balance de masa global, se obtuvo una ecuación diferencial ordinaria que describe la variación en función del tiempo del volumen total dentro del tanque de reacción. Debido a la suposición de volumen constante entonces se tiene que $dV/dt = 0$ y, por lo tanto, $F_e = F_s$. Así, es posible representar a los caudales volumétricos en las corrientes de entrada y salida del tanque de reacción mediante un solo término, es decir, $F = F_e = F_s$.

En este trabajo únicamente interesa estudiar el comportamiento de la materia en el tanque de reacción, por lo tanto no se considerará un balance de masa para el serpentín.

2.4.1.2. Balance por componentes

Cuando se tienen sistemas en los cuales ocurren reacciones químicas, es necesario conocer la dinámica de los distintos compuestos que participan en las reacciones. Por ello, es conveniente desarrollar un balance de masa para cada especie química en la mezcla de reacción del sistema.

A diferencia de la masa total del tanque, el cambio en la masa de un compuesto químico en la mezcla de reacción no solamente depende de la entrada y salida de material. La masa de dicho componente depende, además, de la velocidad neta con la que el compuesto reacciona, ya sea para consumirse o formarse en cada reacción del proceso. El principio de conservación de la masa aplicado a la n -ésima especie química de un sistema abierto con reacción química establece que (Luyben, 1989):

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{variación de} \\ \text{moles del } n\text{-ésimo} \\ \text{componente dentro} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de moles} \\ \text{del } n\text{-ésimo} \\ \text{componente que} \\ \text{entra al sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de moles} \\ \text{del } n\text{-ésimo} \\ \text{componente que} \\ \text{sale del sistema} \end{array} \right] + \\ &+ \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de formación} \\ \text{o consumo de moles} \\ \text{del } n\text{-ésimo componente} \\ \text{durante la reacción química} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (2.83)$$

Al reescribir la expresión anterior en función de los triglicéridos dentro del tanque de reacción provenientes del primer aceite de alimentación de tipo i , se tiene que:

$$\frac{d}{dt}TG_i = TG_{i,e} - TG_{i,s} + TG_{i,react} \quad (2.84)$$

donde TG_i representa los moles totales de triglicéridos del aceite tipo i dentro del sistema, $TG_{i,e/s}$ es el flujo de moles de triglicéridos en la corriente de entrada/salida y $TG_{i,react}$ es la velocidad de formación o consumo de moles de triglicéridos debido a las reacciones.

La Ecuación (2.84) puede reescribirse en función de la concentración molar de los triglicéridos dentro del sistema, denotada por $[TG_i]$, de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt}(V[TG_i]) = F_e[TG_i]_e - F_s[TG_i]_s + Vr_{TG,i} \quad (2.85)$$

donde $r_{TG,i}$ es la velocidad de reacción neta de los triglicéridos del aceite i que fue definida en la Ecuación (2.65) y $[TG_i]_{e/s}$ es la concentración molar de triglicéridos en la corriente de entrada/salida del tanque.

La expresión en el lado derecho del igual en la Ecuación (2.85) puede desarrollarse tal que:

$$\frac{d}{dt}(V[TG_i]) = V \frac{d}{dt}[TG_i] + [TG_i] \frac{d}{dt}V \quad (2.86)$$

Ya que el sistema opera a volumen constante, entonces $dV/dt = 0$ y por tanto la ecuación anterior se simplifica tal que:

$$\frac{d}{dt}(V[TG_i]) = V \frac{d}{dt}[TG_i] \quad (2.87)$$

Al sustituir el resultado anterior en la Ecuación de balance de masa (2.85) y recordando que $F_e = F_s = F$, entonces se tiene que:

$$V \frac{d}{dt}[TG_i] = F[TG_i]_e - F[TG_i]_s + Vr_{TG,i} \quad (2.88)$$

Ahora bien, debido a la mezcla ideal, la composición de triglicéridos en todo el tanque de reacción es homogénea, incluyendo a la salida del tanque. Por lo tanto, se tiene que $[TG_i] = [TG_i]_s$ y en consecuencia la ecuación de balance de masa ahora es:

$$V \frac{d}{dt}[TG_i] = F[TG_i]_e - F[TG_i] + Vr_{TG,i} \quad (2.89)$$

Finalmente, después de algo de álgebra, es posible definir la ecuación de balance de masa para los triglicéridos del aceite tipo i dentro del sistema como:

$$\frac{d}{dt}[TG_i] = \frac{F}{V} ([TG_i]_e - [TG_i]) + r_{TG,i} \quad (2.90)$$

Así, a partir de un balance de masa sobre los triglicéridos del aceite i se obtuvo la ecuación diferencial ordinaria presentada en (2.90), la cual define la dinámica de la concentración molar de los triglicéridos del aceite durante la operación continua del reactor con cambios de alimentación.

Siguiendo un procedimiento semejante es posible definir una ecuación diferencial para describir la dinámica temporal de la concentración de cada especie química dentro

del reactor. En las Ecuaciones (2.91)-(2.103) se presentan precisamente tales ecuaciones diferenciales.

$$\frac{d}{dt}[TG_j] = \frac{F}{V} ([TG_j]_e - [TG_j]) + r_{TG,j} \quad (2.91)$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{ij}] = -\frac{F}{V}[TG_{ij}] + r_{TG,ij} \quad (2.92)$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{ji}] = -\frac{F}{V}[TG_{ji}] + r_{TG,ji} \quad (2.93)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_i] = \frac{F}{V} ([DG_i]_e - [DG_i]) + r_{DG,i} \quad (2.94)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_j] = \frac{F}{V} ([DG_j]_e - [DG_j]) + r_{DG,j} \quad (2.95)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{ij}] = -\frac{F}{V}[DG_{ij}] + r_{DG,ij} \quad (2.96)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{ji}] = -\frac{F}{V}[DG_{ji}] + r_{DG,ji} \quad (2.97)$$

$$\frac{d}{dt}[MG_i] = \frac{F}{V} ([MG_i]_e - [MG_i]) + r_{MG,i} \quad (2.98)$$

$$\frac{d}{dt}[MG_j] = \frac{F}{V} ([MG_j]_e - [MG_j]) + r_{MG,j} \quad (2.99)$$

$$\frac{d}{dt}[ME_i] = \frac{F}{V}[ME_i] + r_{ME,i} \quad (2.100)$$

$$\frac{d}{dt}[ME_j] = \frac{F}{V}[ME_j] + r_{ME,j} \quad (2.101)$$

$$\frac{d}{dt}[GL] = -\frac{F}{V}[GL] + r_{GL} \quad (2.102)$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = \frac{F}{V} ([AL]_e - [AL]) + r_{AL} \quad (2.103)$$

Para el desarrollo de los balances de masa por componentes se consideró el caso más general asumiendo que los aceites de alimentación están constituidos no solo por triglicéridos sino también por diglicéridos y monoglicéridos. Es por ello que en las Ecuaciones (2.94), (2.95), (2.98) y (2.99) aparecen términos de concentración molar en la corriente entrada tanto para diglicéridos como para monoglicéridos ($[DG_{i/j}]_e$ y $[MG_{i/j}]_e$). Para los casos particulares en los que algún aceite de alimentación no contenga diglicéridos y/o monoglicéridos, es necesario hacer cero los correspondientes términos de concentración molar en la corriente de entrada, es decir, $[DG_{i/j}]_e = 0$ y/o $[MG_{i/j}]_e = 0$.

2.4.2. Balance de energía

El desarrollo de un balance de energía se basa en el principio de conservación de esa propiedad. Dicho principio aplicado a un sistema abierto establece que:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{cambio en la} \\ \text{energía total} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de energía} \\ \text{ingresando al} \\ \text{sistema por} \\ \text{convección o difusión} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de energía} \\ \text{saliendo del} \\ \text{sistema por} \\ \text{convección o difusión} \end{array} \right] + \\ &+ \left[\begin{array}{c} \text{Calor añadido o} \\ \text{cedido por conducción,} \\ \text{radiación y reacción} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Trabajo hecho por} \\ \text{o sobre el sistema} \\ \text{(de flecha o de PV)} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (2.104)$$

Dentro del reactor se pueden distinguir dos fases separadas que intercambian energía y a las cuales se les puede aplicar un balance de energía: la mezcla de reacción dentro del tanque de reacción y el fluido refrigerante en el serpentín.

Primero, al aplicar el principio de conservación de la energía definido en la Ecuación (2.104) a la mezcla de reacción contenida dentro del tanque se tiene que:

$$\frac{d}{dt}E_T = \dot{E}_{T,e} - \dot{E}_{T,s} + Q_T + W_T \quad (2.105)$$

donde E_T representa la energía total en la mezcla de reacción; $\dot{E}_{T,e/s}$ es el flujo de energía total en la corriente de entrada/salida; Q_T es el calor total añadido y/o cedido al sistema; y W_T representa el trabajo total realizado por y/o sobre el sistema. Ya que la energía total se puede expresar como la suma de las energías interna (E_{in}), cinética (E_{cn}) y potencial (E_{pn}), es decir, $E_T = E_{in} + E_{cn} + E_{pn}$, entonces la Ecuación (2.105) puede definirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(E_{in} + E_{cn} + E_{pn}) &= F_e \rho_e (\bar{E}_{in,e} + \bar{E}_{cn,e} + \bar{E}_{pn,e}) - F_s \rho_s (\bar{E}_{in} + \bar{E}_{cn} + \bar{E}_{pn}) \\ &+ Q_T + W_T \end{aligned} \quad (2.106)$$

donde la notación \bar{E} se utiliza para denotar que el valor de una propiedad, en este caso la energía, está expresado por unidad de masa.

En la mayoría de los procesos químicos donde existen efectos térmicos, es posible despreciar los términos de energía cinética y energía potencial debido a que generalmente su contribución es al menos dos ordenes de magnitud menor que la energía interna del sistema (Bequette, 1998). Tomando en cuenta este hecho, la Ecuación (2.106) puede reescribirse tal que:

$$\frac{d}{dt}E_{in} = F_e \rho_e \bar{E}_{in,e} - F_s \rho_s \bar{E}_{in} + Q_T + W_T \quad (2.107)$$

El término de trabajo total, W_T , está dado por el trabajo de flecha (W_f), más el trabajo realizado sobre el sistema debido al ingreso de la masa de reactivos ($F_e P_e$), menos

el trabajo hecho por el sistema para forzar la masa de reacción fuera de él ($F_s P_s$). Esto es, $W_T = W_f + F_e P_e - F_s P_s$ donde $P_{e/s}$ representa la presión hidrostática en la corriente de entrada/salida. Sin embargo, ya que el trabajo de flecha es igual a la energía añadida al sistema debido a la agitación mecánica, la cual es despreciable, entonces $W_f = 0$. Por lo tanto, la ecuación de balance de energía en la mezcla de reacción presentada en la Ecuación (2.107), puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} E_{in} = F_e \rho_e \bar{E}_{in,e} - F_s \rho_s \bar{E}_{in,s} + F_e P_e - F_s P_s + Q_T \quad (2.108)$$

o equivalentemente

$$\frac{d}{dt} E_{in} = F_e \rho_e \left(\bar{E}_{in,e} + \frac{P_e}{\rho_e} \right) - F_s \rho_s \left(\bar{E}_{in,s} + \frac{P_s}{\rho_s} \right) + Q_T \quad (2.109)$$

La energía interna de un sistema es algo complicado de medir o calcular en la práctica. Por ello se utiliza en su lugar la variable termodinámica de entalpía (H), la cual está definida por $H = E_{in} + PV$ o expresada por unidad de masa como $\bar{H} = \bar{E}_{in} + P\bar{V} = \bar{E}_{in} + P/\rho$. Utilizando la entalpía en lugar de la energía interna, la Ecuación (2.109) puede reescribirse tal que:

$$\frac{d}{dt} (H - PV) = F_e \rho_e \bar{H}_e - F_s \rho_s \bar{H}_s + Q_T \quad (2.110)$$

Desarrollando la derivada del lado izquierdo del igual en la Ecuación (2.110) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} (H - PV) = \frac{d}{dt} H - \frac{d}{dt} (PV) \quad (2.111)$$

$$= \frac{d}{dt} H - V \frac{d}{dt} (P) - P \frac{d}{dt} (V) \quad (2.112)$$

Sin embargo, una buena suposición para sistemas líquidos es que el cambio en la presión media es despreciable y por tanto $dP/dt = 0$ (Bequette, 1998; Luyben, 1989). Además, ya que el volumen del sistema permanece constante, es decir $dV/dt = 0$, entonces la Ecuación (2.112) se simplifica tal que:

$$\frac{d}{dt} (H - PV) = \frac{d}{dt} H \quad (2.113)$$

Sustituyendo el resultado anterior en el balance de energía de la Ecuación (2.110) se tiene lo siguiente:

$$\frac{d}{dt} H = F_e \rho_e \bar{H}_e - F_s \rho_s \bar{H}_s + Q_T \quad (2.114)$$

La entalpía absoluta puede expresarse en función de la entalpía por unidad de masa como

$$H = \rho V \bar{H} \quad (2.115)$$

Además, ya que no existe cambio de fase en el proceso, es posible definir también a la entalpía por unidad de masa en función de la temperatura de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\bar{H}(T) &= \int_{T_{ref}}^T c_p dT \\ &= c_p(T - T_{ref})\end{aligned}\quad (2.116)$$

donde c_p es el calor específico el cual se asume constante y T_{ref} es una temperatura de referencia cualquiera. Ahora, utilizando los resultados de las Ecuaciones (2.115) y (2.116) es posible reescribir la ecuación de balance de energía en (2.114) tal que:

$$\frac{d}{dt} [\rho c_p V (T - T_{ref})] = F_e \rho_e c_{p,e} (T_e - T_{ref}) - F_s \rho_s c_{p,s} (T_s - T_{ref}) + Q_T \quad (2.117)$$

Debido a la mezcla ideal entonces las propiedades de densidad, calor específico y temperatura son iguales en todas partes del sistema, esto es, $\rho = \rho_s$, $c_p = c_{p,s}$ y $T = T_s$ y por tanto el balance de energía de la mezcla de reacción puede reescribirse tal que:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [\rho c_p V (T - T_{ref})] &= F \rho c_p (T_e - T_{ref}) - F \rho c_p (T - T_{ref}) + Q_T \\ &= F \rho c_p [(T_e - T_{ref}) - (T - T_{ref})] + Q_T\end{aligned}\quad (2.118)$$

Además, ya que la temperatura de referencia, la densidad, el calor específico y el volumen permanecen constantes durante todo el proceso, entonces la ecuación anterior puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\rho c_p V \frac{d}{dt} T = F \rho c_p [(T_e - T_{ref}) - (T - T_{ref})] + Q_T \quad (2.119)$$

o bien

$$\frac{d}{dt} T = \frac{F}{V} (T_e - T) + \frac{Q_T}{\rho c_p V} \quad (2.120)$$

Por otra parte, el término de calor total Q_T está dado el calor transferido hacia el serpentín y el calor generado durante el proceso exotérmico de transesterificación, esto es:

$$Q_T = \underbrace{-U_t A_t (T - T_{sp})}_{\text{Transferencia}} - \underbrace{\sum V r_{n,k} \Delta H_{n,i}}_{\text{Reacción}} \quad (2.121)$$

donde U_t y A_t representan, respectivamente, el coeficiente y el área de transferencia de calor entre la mezcla de reacción y el fluido refrigerante; T_{sp} es la temperatura en el líquido del serpentín; $\Delta H_{n,k}$ y $r_{n,k}$ son, respectivamente, el calor de reacción y la velocidad de reacción de la n -ésima reacción elemental en el k -ésimo fenómeno dentro del reactor. Las velocidades de reacción fueron previamente definidas en las Ecuaciones (2.17)-(2.36).

Sustituyendo la Ecuación (2.121) en la ecuación de balance de energía dada en (2.120), finalmente se tiene:

$$\frac{d}{dt}T = \frac{F}{V}(T_e - T) - \frac{U_t A_t}{\rho c_p V}(T - T_{sp}) - \frac{1}{\rho c_p} \sum r_{n,k} \Delta H_{n,k} \quad (2.122)$$

La Ecuación (2.122) modela la dinámica temporal de la temperatura en la mezcla de reacción durante la operación continua del reactor con cambios de alimentación.

Así mismo, es posible obtener una ecuación diferencial ordinaria para la dinámica de la temperatura del fluido refrigerante del serpentín, siguiendo un procedimiento semejante. Sin embargo, debido a que en el fluido del serpentín no existe reacción química como en la mezcla en el tanque, en el balance de masa no aparece un término asociado al calor de reacción. En la Ecuación (2.123) se presenta la ecuación diferencial obtenida a partir del balance de energía en el fluido del serpentín.

$$\frac{d}{dt}T_{sp} = \frac{F_{sp}}{V_{sp}}(T_{sp,e} - T_{sp}) - \frac{U_t A_t}{\rho_{sp} c_{p,sp} V_{sp}}(T - T_{sp}) \quad (2.123)$$

Para el desarrollo del balance de energía en el serpentín se tomaron las siguientes suposiciones: el volumen es constante ya que el serpentín no acumula materia; la temperatura, la densidad y el calor específico son homogéneos en todas las partes del serpentín; y, la densidad y el calor específico del agua dentro serpentín son constantes en el rango de variación de la temperatura del serpentín.

En la Figura 2.9 se presenta un esquema general de la labor de modelado desarrollada en el trabajo actual.

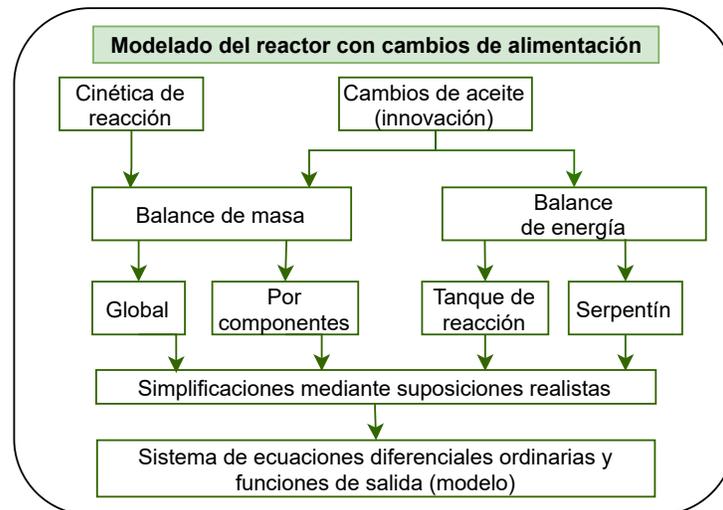


Figura 2.9: Esquema del proceso de modelado del reactor mediante balances de masa y energía

2.5. Modelo del reactor con cambios de aceite

Así, finalmente se tiene que el modelo del reactor continuo de tanque agitado con cambios entre dos aceite de alimentación está formado, en parte, por el sistema de ecuaciones diferenciales dado en las Ecuaciones (2.124) -(2.139). Para dicho sistema, los términos r_{TG_i}, \dots, r_{AL} , que representan a la velocidad de reacción neta de cada compuesto de la mezcla de reacción, fueron definidos en las Ecuaciones (2.65)-(2.78). Por su parte, los términos $r_{n,k}$, que representan la velocidad de la n -ésima reacción elemental en el k -ésimo fenómeno química, están definidos en las Ecuaciones (2.17)-(2.36).

$$\frac{d}{dt}[TG_i] = \frac{F}{V} ([TG_i]_e - [TG_i]) + r_{TG,i} \quad (2.124)$$

$$\frac{d}{dt}[TG_j] = \frac{F}{V} ([TG_j]_e - [TG_j]) + r_{TG,j} \quad (2.125)$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{ij}] = -\frac{F}{V}[TG_{ij}] + r_{TG,ij} \quad (2.126)$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{ji}] = -\frac{F}{V}[TG_{ji}] + r_{TG,ji} \quad (2.127)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_i] = \frac{F}{V} ([DG_i]_e - [DG_i]) + r_{DG,i} \quad (2.128)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_j] = \frac{F}{V} ([DG_j]_e - [DG_j]) + r_{DG,j} \quad (2.129)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{ij}] = -\frac{F}{V}[DG_{ij}] + r_{DG,ij} \quad (2.130)$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{ji}] = -\frac{F}{V}[DG_{ji}] + r_{DG,ji} \quad (2.131)$$

$$\frac{d}{dt}[MG_i] = \frac{F}{V} ([MG_i]_e - [MG_i]) + r_{MG,i} \quad (2.132)$$

$$\frac{d}{dt}[MG_j] = \frac{F}{V} ([MG_j]_e - [MG_j]) + r_{MG,j} \quad (2.133)$$

$$\frac{d}{dt}[ME_i] = \frac{F}{V}[ME_i] + r_{ME,i} \quad (2.134)$$

$$\frac{d}{dt}[ME_j] = \frac{F}{V}[ME_j] + r_{ME,j} \quad (2.135)$$

$$\frac{d}{dt}[GL] = -\frac{F}{V}[GL] + r_{GL} \quad (2.136)$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = \frac{F}{V} ([AL]_e - [AL]) + r_{AL} \quad (2.137)$$

$$\frac{d}{dt}T = \frac{F}{V}(T_e - T) - \frac{U_t A_t}{\rho c_p V}(T - T_{sp}) - \frac{1}{\rho c_p} \sum r_{n,k} \Delta H_{n,k} \quad (2.138)$$

$$\frac{d}{dt}T_{sp} = \frac{F_{sp}}{V_{sp}}(T_{sp,e} - T_{sp}) - \frac{U_t A_t}{\rho_{sp} c_{p,sp} V_{sp}}(T - T_{sp}) \quad (2.139)$$

Durante la operación del reactor de biodiésel existen dos variables de especial interés: la concentración de éster en la fase éster (X_{ME}) y la temperatura de reacción (T). La

concentración de éster en la fase éster, es decir, la fase resultante al separar el glicerol y el alcohol de la mezcla de reacción, define la calidad del biocombustible para su comercialización. Además, la temperatura de reacción ayuda a acelerar el proceso y a obtener mayores concentraciones de ésteres, sin embargo, no debe superar el punto de ebullición del alcohol para evitar su evaporación.

La fracción másica se determina tal y como se muestra en la Ecuación (2.140) donde X_{ME} representa la fracción másica de ésteres en la fase éster, m_{C_x} representa la masa del componente C_x y MW_{C_x} es su peso molecular.

$$X_{ME} = \frac{m_{ME_i} + m_{ME_j}}{m_{TG_i} + \dots + m_{ME_j}} = \frac{MW_{ME,i}[ME_i] + MW_{ME,j}[ME_j]}{MW_{TG,i}[TG_i] + \dots + MW_{ME,j}[ME_j]} \quad (2.140)$$

Por su parte, la temperatura de la reacción (T) está dada por:

$$T = \int \left(\frac{F}{V}(T_e - T) - \frac{U_t A_t}{\rho C_p V}(T - T_{sp}) - \frac{1}{\rho C_p} \sum r_{n,k} \Delta H_{n,k} \right) dt \quad (2.141)$$

Por lo tanto, finalmente se tiene que el modelo del reactor con cambios de aceite de alimentación está conformado por las Ecuaciones (2.124) -(2.141).

2.6. Clasificación de las variables de entrada, de estado, de salida y los parámetros del modelo

En el modelo del reactor con cambios entre dos tipos de aceite de alimentación, las variables de entrada manipulables son las velocidades de flujo volumétrico tanto en la corrientes de alimentación del reactor como en la corriente del serpentín. Así, el conjunto de entradas manipulables o de control, denotado por U_{cont} , está definido por:

$$U_{cont} = \{F, F_{sp}\} \quad (2.142)$$

Además, las variables de entrada no manipulables o de perturbación son las concentraciones de los reactivos en la corriente de alimentación y las temperaturas tanto en la corrientes de alimentación como en la corriente del serpentín. Entonces, si describimos al conjunto de variables de entrada de perturbación como U_{pert} , se tiene que:

$$U_{pert} = \{[AL]_e, [TG_i]_e, [TG_j]_e, [DG_i]_e, [DG_j]_e, [MG_i]_e, [MG_j]_e, T_e, T_{sp,e}\} \quad (2.143)$$

Por otra parte, las variables del estado del sistema son las concentraciones de cada uno de los compuestos químicos dentro del tanque de reacción, así como la temperatura tanto en la mezcla de reacción como en el fluido refrigerante. Por lo tanto, si denotamos al conjunto de variables de estado como X entonces se tiene que:

$$X = \{[TG_i], [TG_j], [TG_{ij}], [TG_{ji}], [DG_i], [DG_j], [DG_{ij}], [DG_{ji}], [MG_i] \dots \\ \dots, [MG_j], [ME_i], [ME_j], [GL], [AL], T, T_{sp}\} \quad (2.144)$$

Los parámetros del modelo son los volúmenes del tanque de reacción y del serpentín, las densidades y los calores específicos tanto de la mezcla de reacción como del fluido refrigerante; las energías de activación y los factores pre-exponenciales para cada reacción elemental en el proceso; el coeficiente y el área de transferencia de calor entre la mezcla y el líquido refrigerante; las entalpías o calores de reacción para cada reacción elemental en los diferentes fenómenos del proceso; y los pesos moleculares de cada especie química. Representando el conjunto de parámetros del modelo como P , entonces se tiene que:

$$P = \{V, V_{sp}, \rho, \rho_{sp}, c_p, c_{p,sp}, Ea_{n,i}, \alpha_{n,i}, U_t, A_t, \Delta H_{n,k}, MW_{TG_i}, MW_{TG_j}, MW_{TG_{ij}}, \dots \\ \dots, MW_{TG_{ji}}, MW_{DG_i}, MW_{DG_j}, MW_{DG_{ij}}, MW_{DG_{ji}}, MW_{MG_i}, MW_{MG_j}, \dots \\ \dots, MW_{ME_i}, MW_{ME_j}, MW_{GL}, MW_{AL}\} \quad (2.145)$$

Finalmente, las variables de salida del sistema que deben ser controlada son la fracción másica de éster y la temperatura de la mezcla de reacción dentro del tanque. Por lo que si se denota al conjunto de variables de salida a controlar como Y , entonces se tiene que:

$$Y = \{X_{ME}, T\} \quad (2.146)$$

La tabla 2.3 presenta de manera resumida la clasificación de los distintos tipos de variables y los parámetros del modelo del reactor.

Tabla 2.3: Variables y parámetros del modelo

Entrada		Estado	Salida	Parámetros
Control	Perturbación			
F	$[TG_{i/j}]_e$	$[TG_{i/j}]$	X_{ME}	V
F_{sp}	$[DG_{i/j}]_e$	$[TG_{ij/ji}]$	T	V_{sp}
	$[MG_{i/j}]_e$	$[DG_{i/j}]$		ρ
	T_e	$[DG_{ij/ji}]$		ρ_{sp}
	$T_{sp,e}$	$[MG_{i/j}]$		c_p
		$[ME_{i/j}]$		$c_{p,sp}$
		$[GL]$		$Ea_{n,i}$
		$[AL]$		$\alpha_{n,i}$
		T_{sp}		$\Delta H_{n,k}$
		T		U_t
				A_t
				MW_n

De la Tabla 2.3 puede observarse claramente la naturaleza multivariable del modelo del reactor continuo obtenido con la metodología propuesta, considerando dos aceites de alimentación. Sin embargo, la metodología de modelado propuesta en este capítulo no está restringida al uso de solamente dos aceites y puede emplearse para cualquier cantidad.

Debido a que el conjunto de variables de estado está formado en parte por las concentraciones de los compuestos en la mezcla, el número de variables de estado dependerá de

la cantidad de aceites considerados. Un mayor número de aceites implica que una mayor cantidad de acilglicéridos tomaran parte en el proceso después de los cambios de alimentación. La Ecuación (2.147) define el número de variables de estado en función de la cantidad de aceites considerados, y por tanto define también el número de ecuaciones diferenciales en el modelo.

$$n = 4na + 2({}_{na}P_2) + 4 \quad (2.147)$$

En la Ecuación (2.147), n representa el número de variables de estado, na es el número de aceites considerados en los cambios y ${}_{na}P_2$ representa una permutación. El término $4na$ en la Ecuación (2.147) define el número de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres característicos de cada aceite. Por su parte, el término $2{}_{na}P_2$ determina el número de triglicéridos y diglicéridos formados de la reacciones entre compuestos derivados de dos aceites distintos. Finalmente, el número cuatro hace referencia a las concentraciones de glicerol y alcohol y a las temperaturas tanto de la mezcla de reacción como del fluido en el serpentín.

Para el caso de los dos aceites cualesquiera considerados en el presente capítulo, se obtuvo un sistema con $n = 4(2) + 2({}_2P_2) + 4 = (4)(2) + (2)(2) + 4 = 16$ variables de estado (ver Ecuación 2.144). Así mismo, siguiendo la metodología propuesta se desarrolló un modelo considerando tres tipos de aceites distintos (palma, mostaza y girasol) el cual se presenta en el Apéndice A. El modelo para tres aceites consta de $n = 4(3) + 2({}_3P_2) + 4 = (4)(3) + (2)(6) + 4 = 28$ variables de estado y por tanto el mismo número de ecuaciones diferenciales.

De manera semejante, el número de variables de entrada depende del de los aceites considerados. Esto se debe a que las concentraciones de los acilglicéridos del aceite en la corriente de alimentación representan, precisamente, variables de entrada. Suponiendo el caso más general, en el que los aceites de alimentación están constituidas por triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, el número máximo de variables de entrada (l) está dado por¹:

$$l = 3na + 5 \quad (2.148)$$

En la ecuación (2.148), el término $3na$ establece que existe una variable de entrada que corresponde a la concentración en la corriente de alimentación de cada uno de los tres acilglicéridos del aceite. Así mismo, el término constante cinco de la Ecuación (2.148) hace referencia a la concentración de alcohol; la temperatura y la velocidad de flujo volumétrico en la corriente de alimentación del tanque de reacción; y la temperatura y la velocidad de flujo volumétrico en la corriente del serpentín. Entonces, para el caso ilustrado en el presente capítulo existen $l = (3)(2) + 5 = 11$ variables de entrada en el modelo (ver Ecuaciones 2.142 y 2.143).

¹El número mínimo de variables de entrada, en el caso de que los aceites de alimentación estén formados solo por triglicéridos, sería $l = na + 5$

2.7. Representación en espacio de estado del modelo de reactor

El conjunto de ecuaciones diferenciales del modelo (Ecuaciones 2.124-2.139) representa un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales con n variables de estado, l_c variables manipulables o de control y l_p variables no manipulables o de perturbación, el cual es de la forma:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, \dots, x_n, u_{c,1}, \dots, u_{c,l_c}, \dots, u_{p,1}, \dots, u_{p,l_p}) \quad (2.149)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = f_2(x_1, \dots, x_n, u_{c,1}, \dots, u_{c,l_c}, \dots, u_{p,1}, \dots, u_{p,l_p}) \quad (2.150)$$

⋮

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(x_1, \dots, x_n, u_{c,1}, \dots, u_{c,l_c}, \dots, u_{p,1}, \dots, u_{p,l_p}) \quad (2.151)$$

donde $x_1 = [TG_i]$, $x_2 = [TG_j]$, $x_3 = [TG_{ij}]$, $x_4 = [TG_{ji}]$, $x_5 = [DG_i]$, $x_6 = [DG_j]$, $x_7 = [DG_{ij}]$, $x_8 = [DG_{ji}]$, $x_9 = [MG_i]$, $x_{10} = [MG_j]$, $x_{11} = [ME_i]$, $x_{12} = [ME_j]$, $x_{13} = [GL]$, $x_{14} = [AL]$, $x_{15} = T$, $x_{16} = x_n = T_{sp}$ son las variables del estado del sistema; $u_{c,1} = F$, $u_{c,2} = u_{c,l_c} = F_{sp}$ son las variables de control y $u_{p,1} = [AL]$, $u_{p,2} = [TG_i]_e$, $u_{p,3} = [TG_j]_e$, $u_{p,4} = [DG_i]_e$, $u_{p,5} = [DG_j]_e$, $u_{p,6} = [MG_i]_e$, $u_{p,7} = [MG_j]_e$, $u_{p,8} = T_e$, $u_{p,9} = u_{p,l_p} = T_{sp,e}$ son las variables de perturbación.

Ahora bien, definiendo los vectores

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (2.152)$$

$$u_c = \begin{bmatrix} u_{c,1} \\ u_{c,l_c} \end{bmatrix} \quad (2.153)$$

$$u_p = \begin{bmatrix} u_{p,1} \\ u_{p,2} \\ \vdots \\ u_{p,l_p} \end{bmatrix} \quad (2.154)$$

$$f(x, u) = \begin{bmatrix} f_1(x, u) \\ f_2(x, u) \\ \vdots \\ f_n(x, u) \end{bmatrix} \quad (2.155)$$

es posible reescribir el sistema de ecuaciones diferenciales que conforman el modelo en forma compacta de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u_c, u_p) \quad (2.156)$$

La Ecuación (2.156) representa la ecuación vectorial de estado del sistema. El vector $x \in \mathbb{R}^n$ es conocido como el estado del sistema porque contiene a las variables del estado. De manera análoga se nombran a los vectores de control $u_c \in \mathbb{R}^{l_c}$ y de perturbación $u_p \in \mathbb{R}^{l_p}$.

Por otra parte, las variables de interés o de salida, definidas en las Ecuaciones (2.140)-(2.141), son funciones de la forma:

$$y_1 = g_1(x) \quad (2.157)$$

$$y_2 = g_2(x) \quad (2.158)$$

donde $y_1 = X_{ME}$ y $y_2 = T$. Definiendo ahora los vectores

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} \quad (2.159) \quad g(x) = \begin{bmatrix} g_1(x) \\ g_2(x) \end{bmatrix} \quad (2.160)$$

es posible escribir también una ecuación vectorial de salida en forma compacta tal y como se muestra a continuación:

$$y = g(x) \quad (2.161)$$

El vector $y \in \mathbb{R}^m$ que contiene a las $m = 2$ variables de interés se conoce como la salida del sistema.

Así, finalmente se tiene que las ecuaciones vectoriales que forman el modelo de espacio de estado del sistema son:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u_c, u_p) \quad (2.162)$$

$$y = g(x) \quad (2.163)$$

Debido a que en la ecuación de estado (2.162), el término $f(x, u_c, u_p)$ no depende explícitamente del tiempo, entonces se tiene que el reactor de transesterificación con cambios de aceite es un sistema autónomo o invariante en el tiempo.

2.8. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó una metodología para modelar la dinámica de un reactor continuo de tanque agitado de biodiésel con serpentín interno, considerando cambios del tipo de aceite de alimentación durante la operación continua del reactor.

Cuando se presentan cambios de este tipo, ocurren reacciones entre compuestos provenientes de diferentes aceites. Para modelar la dinámica de estas interacciones se propuso un proceso simplificado que consta de una sola reacción reversible para la interacción.

Así, con base en el mecanismo usual de transesterificación y las reacciones entre compuestos de diferentes aceites se estableció un conjunto de ecuaciones de velocidad que definen la dinámica de todas las reacciones que ocurren en el sistema. Dichas ecuaciones son utilizadas en un balance de materia para generar un conjunto de ecuaciones diferenciales que definen la evolución temporal de las concentraciones molares de cada especie química en el sistema.

Por otra parte, a partir del desarrollo de balances de energía, tanto en la mezcla de reacción como en el fluido refrigerante, se obtienen dos ecuaciones diferenciales que definen la dinámica de la temperatura tanto en tanque de reacción como en el serpentín.

Las variables de salida del modelo son la fracción másica de ésteres en la fase éster y la temperatura de la mezcla de reacción. El control de ambas variables es de suma importancia para mantener el correcto funcionamiento del sistema y cumplir los objetivos de producción.

De esta manera, se tiene que el modelo del reactor continuo de biodiésel está constituido por un conjunto de ecuaciones diferenciales que definen la dinámica de las concentraciones molares de los compuestos químicos dentro del tanque de reacción, así como de las

temperaturas en la mezcla de reacción y en el serpentín, y por dos funciones de salida que definen a la fracción másica de éster en la fase éster y a la temperatura de la mezcla de reacción. El número de ecuaciones diferenciales del modelo depende de la cantidad de aceites de alimentación considerados.

Para ilustrar la metodología de modelado propuesta, en el presente capítulo se muestra el desarrollo de un modelo considerando dos aceites de alimentación cualesquiera. Sin embargo, la metodología de modelado no está limitada a dicha cantidad de aceites. En el apéndice A se presenta un modelo que considera cambios entre tres tipos de aceites distintos. Dicho modelo fue el que se utilizó en el diseño, desarrollo y simulación de los sistemas de control durante el presente trabajo.

Capítulo 3

Determinación de los parámetros, las variables de entrada y las condiciones iniciales del modelo

En el Capítulo 2 se presentó la metodología para el modelado del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel, en el cual ocurren cambios del tipo de aceite de alimentación. El modelo obtenido con la metodología propuesta contiene un número considerable de parámetros y variables de entrada los cuales deben ser determinados, junto con las condiciones iniciales, para poder llevar a cabo la simulación del reactor (solución numérica del modelo). Es en este capítulo que se describe el proceso seguido para llevar a cabo tales determinaciones.

El capítulo está dividido en cuatro secciones. Primero en la Sección 3.1 se presenta la forma en que se determinaron todos los parámetros del modelo, los cuales son las propiedades fisicoquímicas de densidad y calor específico de la mezcla de reacción; los parámetros geométricos de volumen (mezcla y refrigerante) y el área de transferencia de calor; los parámetros cinéticos de transesterificación, tales como las velocidades de reacción, los factores preexponenciales y las energías de activación; las entalpías de las reacciones dentro del sistema; el coeficiente de transferencia de calor y los pesos moleculares de los compuestos en la mezcla. Posteriormente, en la Sección 3.2, se definen las condiciones nominales de operación para las variables de entrada del sistema. Las variables de entrada están dadas por las velocidades de flujo de las corrientes de entrada; las concentraciones del alcohol y de los acilglicéridos del aceite en la corriente de entrada; y las temperaturas al interior de reactor y del serpentín. En la Sección 3.3 se establecen las condiciones iniciales para las variables del estado y a partir de las cuales se resuelve de manera numérica el sistema de ecuaciones diferenciales que forma parte del modelo del reactor. Finalmente, en la Sección 3.4 se presentan las conclusiones más importantes del capítulo.

3.1. Parámetros del modelo

3.1.1. Caracterización de los acilglicéridos y ésteres

Algunos parámetros del modelo dependen de las características de cada compuesto químico presente, ya sea en la mezcla de reacción completa o en las distintas reacciones elementales que ocurren durante el proceso. Por ejemplo, la densidad y el calor específico de la mezcla de reacción dependen de la densidad y el calor específico de cada elemento en la mezcla. Así mismo, las entalpías de las distintas reacciones elementales dependen de las propiedades termodinámicas de los compuestos que participan en cada reacción. Sin embargo, como se vio en el Capítulo 2, durante el proceso de producción de biodiésel dentro del reactor participan una gran cantidad de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres formados por ácidos grasos diferentes. Cada uno de estos compuestos posee propiedades particulares las cuales contribuyen en la determinación de los parámetros del modelo. Así, para determinar un parámetro de la mezcla o de alguna reacción elemental, la práctica usual es caracterizar a cada especie química con una propiedad global. De esta manera, un parámetro de la mezcla o de alguna reacción elemental es determinado en función de la caracterización de los acilglicéridos y ésteres.

Existen tres metodologías para caracterizar a los triglicéridos de un aceite vegetal: el método del triglicérido mixto (TG-mixto), el método del triglicérido simple (TG-simple) y el método del pseudo triglicérido (pseudo-TG) (Chang y Liu, 2009).

El método TG-mixto, consiste en considerar a cada triglicérido de la mezcla como una molécula mixta, es decir, que puede estar constituida por diferentes ácidos grasos. Entonces, para este método primero se determina la composición de triglicéridos en el aceite, ya sea mediante cromatografía o mediante un método probabilístico (Antoniosi Filho *et al.*, 1995). Después, se estiman las propiedades de cada triglicérido mixto aplicando un método de predicción adecuado, como por ejemplo un método de contribución de grupos. Finalmente, se determina la propiedad global de la mezcla de triglicéridos usando una regla de mezclado apropiada.

Por su parte, el método simple-TG representa a los triglicéridos en la mezcla como moléculas formadas por un solo tipo de ácido graso, es decir como un triglicérido simple. Cada triglicérido simple se establece con base en el perfil de ácidos grasos del aceite. Después, las propiedades de cada molécula de triglicérido simple se determinan mediante un método apropiado. Por último, se determina la propiedad global de la mezcla de triglicéridos a partir de las propiedades para cada triglicéridos simples, usando la regla de mezcla adecuada.

Por otra parte, en el método pseudo-TG cada triglicérido es representado como una molécula simple con el mismo número promedio ponderado de grupos CH_2 y el mismo número promedio ponderado de grupos $\text{CH}=\text{CH}$. Estos números se determinan con base en la cantidad de grupos CH_2 y $\text{CH}=\text{CH}$ en los ácidos grasos del aceite, basándose en el perfil de ácidos grasos. Con base en estas características, se determina la propiedad de la pseudo molécula de triglicérido a partir de un método adecuado. Dicha propiedad representa así a la mezcla global de todos los triglicéridos.

Los tres métodos de caracterización han demostrado ser eficientes y proporcionar estimaciones igualmente precisas (Su *et al.*, 2011). Sin embargo, los métodos TG-simple y pseudo-TG tienen la ventaja de que se basan directamente en el perfil de ácidos grasos, el cual es el análisis más utilizado en la literatura y la práctica para caracterizar a los aceites (Chang y Liu, 2009). Por esta razón, tales métodos son los más apropiados, y los que se utilizaron aquí, para caracterizar a los triglicéridos de los aceites de alimentación. En la investigación actual se consideraron aceites de palma, mostaza y girasol para los cambios de aceite. Como se verá más adelante, estos tipos de aceite fueron seleccionados a partir de una exhaustiva revisión de la literatura sobre los estudios cinéticos de la transesterificación de distintos tipos de aceites vegetales. Se eligieron aquellos aceites cuyos estudios cinéticos se llevaron a cabo bajo condiciones semejantes de experimentación.

En la transesterificación alcalina de aceites vegetales, como lo es la transesterificación considerada en este trabajo, la composición de ácidos grasos de los ésteres es semejante a la composición del aceite del que se derivan dichos ésteres (Canakci y Van Gerpen, 1998). Por lo tanto, para la caracterización de los ésteres, es posible utilizar los métodos de TG-simple y pseudo-TG a partir del perfil de ácidos grasos del aceite de alimentación. Así mismo, es posible asumir que al igual que con los ésteres, los diglicéridos y monoglicéridos conservan la composición de ácidos grasos del aceite de alimentación y así es posible aplicar los mismos métodos de caracterización con ellos.

3.1.2. Densidad y calor específico de la mezcla de reacción

La Tabla 3.1 presenta los métodos utilizados en el presente trabajo para la estimación de las propiedades termofísicas, de densidad y calor específico, para cada una de las especies químicas presentes en la transesterificación de los aceites vegetales. La elección adecuada de estos métodos es de suma importancia para obtener predicciones precisas. Por lo tanto, en el presente trabajo se emplearon los métodos más apropiados para la estimación de las propiedades esenciales de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres en los procesos de manufactura del biodiésel (Su *et al.*, 2011). En el caso del glicerol, para estimar su densidad se utilizó un método de contribución de grupos de propósito general (Ihmels y Gmehling, 2003) y para determinar su calor específico se empleó una ecuación algebraica ajustada a partir de datos experimentales a diferentes temperaturas (Righetti *et al.*, 1998). Por su parte, la densidad de líquido del metanol se calculó usando la ecuación de Rackett modificada (Poling *et al.*, 2001), mientras que el calor específico se estimó a partir de una ecuación algebraica definida para tal propósito (Perry Robert *et al.*, 1997). Todas las propiedades de densidad y el calor específico para cada uno de los compuestos se determinaron a 60 °C (temperatura nominal de operación).

La Tabla 3.2 presenta los valores estimados de densidad y calor específico para cada uno de los compuestos químicos presentes en la transesterificación de cada aceite de alimentación. Los resultados de la tabla muestran que las densidades de los acilglicéridos y del éster derivados del aceite de mostaza fueron considerablemente menores que las densidades de los compuestos derivados de los otros aceites. Esto se debe a que el aceite de mostaza contiene una gran cantidad de ácidos grasos erúcicos (C22:1) y gadoleicos

(C20:1), los cuales están formados por cadenas largas de carbonos. Por su parte los aceites de palma y girasol están constituidos por ácidos de cadena más corta. El aceite de palma está principalmente formado por ácido oléico (C18:1) y palmítico (C16:0), mientras que el aceite de girasol por ácido linoléico (C18:2) y oléico (C18:1). Además, los resultados de la Tabla 3.2 muestran que el calor específico de los acilglicéridos y ésteres de todos los aceites presentaron valores muy parecidos.

A partir de las propiedades de cada especie química y haciendo uso de la regla de mezcla ideal se determinó la densidad y el calor específico de la mezcla de reacción tal como se muestra en las Ecuaciones (3.1) y (3.2), donde X_{C_x} es la fracción másica del componente C_x y además, ρ_{C_x} y c_{p,C_x} son, respectivamente, su densidad y calor específico.

$$\rho = \sum X_{C_x} \rho_{C_x} \quad (3.1)$$

$$c_p = \sum X_{C_x} c_{p,C_x} \quad (3.2)$$

En las ecuaciones anteriores, las propiedades de densidad y calor específico dependen de la masa de cada compuesto, la cual varía en función del tiempo. Ya que dichas propiedades se asumieron constantes, entonces los parámetros de densidad y calor específico se definieron como su valor promedio determinado a partir de la simulación de la transesterificación de cada aceite a temperatura constante de 60 °C.

De esta manera, los parámetros del modelo correspondientes a la densidad y el calor específico de la mezcla de reacción son $\rho = 863 \text{ gL}^{-1}$ y $c_p = 2.3567 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Por otra parte, ya que se asume que el fluido refrigerante en el serpentín es agua, entonces la densidad y calor específico del fluido en el serpentín se fijaron igual a las propiedades del agua a 60 °C, esto es $\rho_{sp} = 983 \text{ gL}^{-1}$ y $c_{p,sp} = 4.185 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Tabla 3.1: Métodos de caracterización y estimación para la densidad y el calor específico de los compuestos químicos del proceso.

Propiedad	Compuesto	Caracterización	Método de estimación	Referencia
$\rho_{n,i}$	TG	TG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2009)
	DG	DG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2010)
	MG	MG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2010)
	ME	ME-simple	Contribución de grupos	(Ihmels y Gmehling, 2003)
	GL	-	Contribución de grupos	(Ihmels y Gmehling, 2003)
	AL	-	Ec de Rackett	(Poling <i>et al.</i> , 2001)
$c_{p,n,i}$	TG	TG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2009)
	DG	DG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2010)
	MG	MG-simple	Basado en fragmentos	(Zong <i>et al.</i> , 2010)
	ME	ME-simple	Contribución de grupos	(Ceriani <i>et al.</i> , 2009)
	GL	-	Ec. algebraica	(Righetti <i>et al.</i> , 1998)
	AL	-	Ec. algebraica	(Perry Robert <i>et al.</i> , 1997)

Tabla 3.2: Densidad y calor específico para cada uno de los compuestos que participan en el mecanismo de transesterificación de los aceites de palma, mostaza y girasol.

Propiedad	Compuesto	Palma	Mostaza	Girasol
Densidad, ρ (kgm^{-3})	TG	891	852	905
	DG	900	861	913
	MG	936	896	948
	ME	846	849	853
	GL		1340	
	AL		754	
Calor específico, c_p ($Jmol^{-1}K^{-1}$)	TG	2.1034	2.1229	2.0971
	DG	2.3132	2.3109	2.3019
	MG	2.8308	2.7834	2.8095
	ME	2.1482	2.1508	2.1302
	GL		2.5561	
	AL		2.7846	

3.1.3. Entalpías de reacción

Las entalpías o calores de reacción para cada paso del mecanismo de transesterificación ($\Delta H_{n,i}$) se determinaron a partir de la ley de Hess utilizando las entalpías estándar de formación ($\Delta H_{n,i}^0$) a $T_0 = 298.15 K$, tal como se presenta en la Ecuación (3.3) (Brásio *et al.*, 2016):

$$\Delta H_{n,i} = \Delta H_{n,i}^0 + \int_{T_0}^T \left(\sum_{N_p} c_p^{\text{productos}} - \sum_{N_r} c_p^{\text{reactivos}} \right) dT \quad (3.3)$$

En la ecuación anterior N_p es el número de productos y N_r es el número de reactivos. Las entalpías estándar de formación en la Ecuación (3.3) fueron determinadas mediante el método de contribución de grupos presentado por Domalski y Hearing (1993). Además, los reactivos y productos de cada paso elemental fueron caracterizados mediante la aproximación de pseudo molécula, antes de aplicar el método de contribución de grupos. Las entalpías de reacción, se determinaron a 60 °C y se asumen constantes en todo el rango de variación de la temperatura.

La Tabla 3.3 presenta los valores para las entalpías para cada reacción elemental del mecanismo de transesterificación de cada uno de los aceites considerados. Los resultados de la tabla muestran que las entalpías de la transesterificación de los tres aceites son muy parecidas. Además, la magnitud negativa de la entalpía tres muestra la naturaleza exotérmica del proceso de transesterificación.

Finalmente, las entalpías para las reacciones entre acilglicéridos y ésteres de diferentes aceites se consideraron iguales a las de la reacción del éster con un glicérido del mismo tipo.

Tabla 3.3: Entalpías de reacción ($kJmol^{-1}$) a 60 °C para la transesterificación de los aceites de palma, mostaza y girasol.

Entalpía	Palma	Mostaza	Girasol
ΔH_1	3.2830	2.9838	2.9108
ΔH_2	3.2829	2.9836	2.9106
ΔH_3	-11.1673	-11.4665	-11.5395

3.1.4. Parámetros cinéticos y de la ecuación de Arrhenius

Existen una gran variedad de estudios cinéticos sobre la transesterificación de diversos tipos de aceites vegetales (ver Tabla 3.4). Sin embargo, la mayoría de ellos fueron desarrollados bajo condiciones experimentales diferentes. Para poder tener una evaluación adecuada del efecto que tiene un cambio de aceite durante la operación continua del reactor de biodiésel, es importante elegir modelos cinéticos consistentes, es decir, desarrollados en condiciones experimentales semejantes.

Por esta razón, para la elección de las constantes cinéticas, en el presente trabajo se llevó a cabo una revisión de los diferentes estudios cinéticos disponibles en la literatura. Las condiciones experimentales de los estudios cinéticos se presentan en la Tabla 3.4. Los estudios presentados por Issariyakul y Dalai (2012) para aceites de palma y mostaza, y la investigación realizada por Vicente *et al.* (2005) para aceite de girasol, fueron desarrollados en las mismas condiciones experimentales. Por lo tanto, sus resultados fueron utilizados para el desarrollo del modelo del reactor con cambios de aceite.

La Tabla 3.5 muestra las constantes cinéticas para el proceso de transesterificación de cada aceite de alimentación determinadas a diferentes temperaturas. Los resultados de la tabla muestran que la reacción determinante para el caso de los aceites de palma y mostaza fue TG→DG, mientras que para el caso de girasol dicha reacción fue MG→GL. Además, la reacción determinante en la transesterificación del aceite de girasol ($0.61 Lmol^{-1}min^{-1}$) resultó ser mucho más rápida que las de los aceites de palma y mostaza (0.12 y $0.14 Lmol^{-1}min^{-1}$, respectivamente).

De esta manera, los factores pre-exponenciales ($\alpha_{n,i}$) y las energías de activación ($E_{a,n,i}$) de la ecuación de Arrhenius, dada en la Ecuación (2.16), se calcularon a partir de las constantes cinéticas reportadas en dichos estudios (ver Tabla 3.5). Para la determinación de estos parámetros se utilizó la linealización de la ecuación de Arrhenius mediante el logaritmo natural presentada en la Ecuación (3.4). Al graficar el inverso de la temperatura (T) a la cual se obtuvieron las constantes de velocidad vs el logaritmo natural de dichas constantes ($\ln k_{n,i}$) se obtiene una línea recta que coincide con la Ecuación (3.4). Por lo tanto, se tiene que la pendiente de la recta es $m = \frac{-E_{a,n,i}}{R}$. Así, de dicha pendiente se puede determinar la energía de activación. Así mismo, la de la gráfica es igual a $\ln \alpha_{n,i}$ con lo cual se puede determinar el valor para el factor de frecuencia de las colisiones.

$$\ln k_{n,i} = \frac{-E_{a,n,i}}{RT} + \ln \alpha_{n,i} \quad (3.4)$$

Tabla 3.4: Estudios cinéticos para la transesterificación de diferentes tipos de aceites vegetales (no usados) con metanol, a presión atmosférica y utilizando catalizador homogéneo alcalino y agitación mecánica

Aceite	Vel. agit. (rpm)	Cat.	C_{cat} (wt %)	Relación (wt %/wt %)	Pasos de mec.	T (°C)	Referencia
Canola/Colza	225	NaOH	1.5	6:1	Simple	65	Bala y Chidambaram (2016)
	500	KOH	1	6:1	Tres	40, 50	Klofitar <i>et al.</i> (2010)
	2000	TMAH	0.5, 1, 1.5	6:1	Tres	40, 50, 60	Pedha <i>et al.</i> (2016)
Cafe	225	NaOH	1.5	6:1	Simple	65	Bala y Chidambaram (2016)
	140	NaOH	0.1	6:1	Tres	55, 60, 65	Esonye <i>et al.</i> (2019)
Dyacrodos edulis	400	NaOH	0.25-1	6:1	Tres	60	Bambase <i>et al.</i> (2007)
	500	KOH	1	6:1	Tres	40, 50	Klofitar <i>et al.</i> (2010)
Girasol	600	KOH	0.5, 1, 1.5	6:1	Tres	25, 35, 45, 55, 65	Vicente <i>et al.</i> (2005)
	400	NaOH	1	3:7	Simple	50	Jain y Sharma (2010)
Jatropha	Omitido	KOH	1	6:1	Simple	28, 45	Kumar <i>et al.</i> (2011)
	600	NaOH	0.2, 0.4, 0.6, 1	3:1, 4.5:1, 6:1, 9:1, 12:1	Tres	40, 50, 60	Nortega <i>et al.</i> (2014)
Omitido	Omitido	KOH	1	6:1	Dos	50, 55, 60, 65	Yunus y Syam (2010)
	Omitido	KOH	1	6:1	Tres	60	Syam <i>et al.</i> (2013)
300	KOH	0.8	9:1	Simple	45	Tapanes <i>et al.</i> (2008)	
	NaOH	0.5	6:1	Simple	30, 40, 50, 60	Tiwari y Garg (2016)	
300, 750	CH ₃ ONa	0.55, 0.7, 0.85, 1, 1.15	4:1, 6:1, 8:1, 10:1, 12:1	Simple	45, 50, 55, 60, 65	Sarve <i>et al.</i> (2015b)	
Kínum	Omitido	NaOH	0.5, 1	6:1, 9:1	Simple	40, 50, 60	Kumar <i>et al.</i> (2013)
	Mahua	KOH	1	6:1	Simple	28, 45	Kumar <i>et al.</i> (2011)
Maíz	225	NaOH	1.5	6:1	Simple	65	Bala y Chidambaram (2016)
	600	KOH	1	6:1	Tres	40, 50, 60	Issariyakul y Dalai (2012)
Mostaza	600	KOH	0.5, 1, 1.5	6:1	Tres	25, 35, 45, 55, 65	Vicente <i>et al.</i> (2006)
	Omitido	KOH	1	6:1	Tres	50, 55, 60, 65	Darnoko y Cheryan (2000b)
Palma	600	KOH	1	6:1	Tres	40, 50, 60	Issariyakul y Dalai (2012)
	2000 (N_{Re})	NaOH	1	6:1	Tres	60	Leevijit <i>et al.</i> (2004)
400	NaOH	0.20	6:1	Tres	50	Narváez <i>et al.</i> (2007)	
	NaOH	0.2	6:1	Tres	50	Bashiri y Pourbeiram (2016)	
Omitido	NaOH	0.5	6:1	Tres	20, 30, 40, 50, 60	Freedman <i>et al.</i> (1986)	
	NaOH	0.2	6:1	Tres	50	Noureddini y Zhu (1997)	
300	NaOH	0.2	6:1	Tres	50	Noureddini y Zhu (1997)	
	400	NaOCH ₃ , KOCH ₃ , NaOH, KOH	0.0157 (mol)	6:1	Simple	30, 40, 50, 60	Tubino <i>et al.</i> (2016)
500, 600, 700, 800	NaOH	0, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9	4.5:1, 6:1, 7.5:1, 9:1	Simple	55, 60, 65	Wu <i>et al.</i> (2016)	

Tabla 3.5: Constantes de velocidad en $Lmol^{-1}min^{-1}$ para la transesterificación para los aceites de palma, mostaza y girasol a diferentes temperaturas (Vicente *et al.*, 2005; Issariyakul y Dalai, 2012).

	Const. Palma (50 °C)	Mostaza (50 °C)	Girasol (55 °C)	Palma (60 °C)	Mostaza (60 °C)	Girasol (65 °C)
k_1	0.12*	0.14*	1.55	0.14*	0.21*	3.06
k_2	0.17	0.11	8.5	0.06	0.02	29.9
k_3	0.61	0.63	20.5	0.60	1.04	32.5
k_4	1.52	0	22.5	1.24	0	57.5
k_5	2.56	0.26	0.61*	4.18	0.64	0.54*
k_6	0.01	0.04	0.0012	0.02	0.01	0.0009

*Paso determinante de la reacción.

3.1.5. Parámetros geométricos y coeficiente de transferencia de calor

Los parámetros geométricos para el modelo del reactor se establecieron semejantes a un reactor de transesterificación utilizado en una línea de producción de biodiésel (Mjalli *et al.*, 2009). Los parámetros quedaron definidos de la siguiente manera: el volumen del reactor, $V = 27080 L$, el volumen del serpentín $V_{sp} = 861.45 L$ y el área de transferencia de calor $A_t = 50.4812 m^2$.

Además, se utilizó la Ecuación (3.5), la cual fue propuesta por Mjalli *et al.* (2009), para definir el coeficiente de transferencia de calor (U_t) en función del flujo volumétrico del fluido en el serpentín (F_{sp}) y la velocidad de agitación (N). Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor se consideró $N = 9$.

$$U_t = 735.5 F_{sp}^{1.095} N^{0.405} \quad (3.5)$$

3.1.6. Pesos moleculares de los compuestos en la mezcla de reacción

Finalmente, el peso molecular (MW) de cada compuesto químico en la mezcla de reacción se determinó de la manera usual utilizando el peso atómico de cada elemento que conforman a los compuestos. Para la determinación de los pesos moleculares de los acilglicéridos y ésteres derivados de cada tipo de aceite se utilizaron los métodos de pseudomolécula y molécula simple. La Tabla 3.6 presenta los pesos moleculares de los acilglicéridos y ésteres de cada tipo de aceite. Los compuestos derivados del aceite de mostaza son considerablemente superiores a los pesos moleculares de los compuestos derivados de los otros aceites. Este hecho se debe, nuevamente, a que los acilglicéridos del aceite de mostaza está constituido por ácidos grasos de cadena más larga. Los pesos moleculares de la glicerina y el alcohol son, respectivamente, 92 y 32 $gmol^{-1}$. Además, los pesos moleculares para los triglicéridos y diglicéridos derivados de dos aceites distintos se

obtuvieron a partir de los pesos moleculares de dichos compuestos derivados de un aceite puro en una relación 4:1, tal que $MW_{TG,ij} = (4/5)MW_{TG/DG,i} + (1/5)MW_{TG/DG,j}$.

Tabla 3.6: Pesos moleculares ($gmol^{-1}$) de los acilglicéridos y ésteres derivados de los aceites de palma, mostaza y girasol.

Compuesto	Palma	Mostaza	Girasol
TG	856	955	879
DG	601	668	617
MG	347	380	355
ME	287	320	294

3.2. Variables de entrada

Para las simulaciones del reactor en lazo abierto, las velocidades de flujo volumétrico en las corrientes de entrada del tanque (F) y del serpentín (F_{sp}) se definieron (mediante simulación) de tal manera que tanto la concentración de éster y la temperatura fuesen 60% (m/m) y 60 °C, respectivamente. Estos valores corresponden a los puntos de ajuste para los sistemas de control.

Por su parte, la temperatura para la corriente de entrada en el reactor (T_e) se asume igual a la temperatura de punto de ajuste, es decir, a 60 °C. Por su parte, la temperatura en la corriente de entrada del serpentín ($T_{sp,e}$) se estableció en 30 °C.

Por otra parte, la concentración de acilglicéridos en la corriente de alimentación se definió igual a la concentración de dichos compuestos en el aceite de alimentación. Además, la concentración de alcohol se definió seis veces más grande que la cantidad molar de triglicéridos en la corriente. Esto para garantizar la relación molar óptima. Además, después de cada cambio del aceite de alimentación, la concentración de alcohol se modifica para mantener la relación de 6:1. La Tabla 3.7 resume las condiciones de operación de las variables de entrada utilizadas en las simulaciones.

Tabla 3.7: Condiciones nominales de operación de las variables de entrada para la simulación del modelo.

Variable	Valor	Unidad	Variable	Valor	Unidad
F	8056.5	L/min	$[AL]$ (girasol)	4.92	mol/L
F_s	197.5	L/min	$[TG_p]_e$	0.97	mol/L
T_e	60	°C	$[DG_p]_e$	0.15	mol/L
$T_{s,e}$	30	°C	$[TG_m]_e$	0.52	mol/L
$[AL]$ (palma)	5.82	mol/L	$[DG_m]_e$	0.01	mol/L
$[AL]$ (mostaza)	3.12	mol/L	$[TG_g]_e$	0.82	mol/L

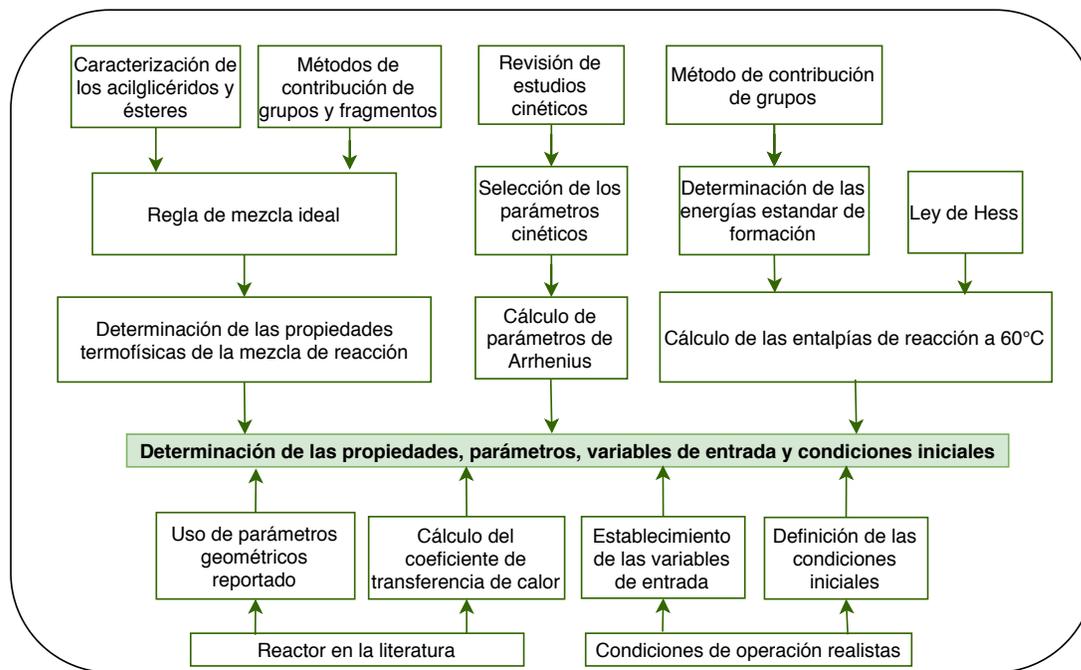


Figura 3.1: Esquema del proceso de determinación de los parámetros, las variables de entrada y las condiciones iniciales desarrollado durante el trabajo de investigación actual.

3.3. Condiciones iniciales.

Se asume que al inicio del proceso, el reactor está cargado con aceite de palma y metanol en una relación 6:1 ($TG_p:AL$). Se asume, además, que la mezcla de volúmenes no es aditiva y el volumen resultante es igual al volumen de aceite. Por tanto, la concentración molar de los acilglicéridos en la mezcla de reacción inicial es semejante a la concentración del aceite de palma. Así, las condiciones iniciales para la simulación de proceso son: $C_{TG,p} = 0.97, molL^{-1}$, $C_{DG,p} = 0.15 molL^{-1}$, $C_{AL} = 5.82 mol * L^{-1}$, $T = 60 \text{ } ^\circ C$, $T_s = 30 \text{ } ^\circ C$ y cero para todas las otras variables de estado del sistema.

En la Figura 3.1 se presenta un esquema que resume el proceso de determinación de los parámetros, las variables de entrada y las condiciones iniciales.

3.4. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó la metodología utilizada para la determinación de los parámetros, las condiciones nominales de operación de las variables de entrada y las condiciones iniciales del proceso. Todos estos aspectos son necesarios para la simulación del modelo del reactor en lazo abierto y de los sistemas de control. Además, se presentaron los resultados obtenidos a partir del desarrollo de dicha metodología.

Antes de determinar los parámetros del modelo fue necesario definir los aceites vegetales utilizados para la simulación de los cambios de alimentación en el reactor. El criterio para

la elección de los aceites se basó en las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron los modelos cinéticos de la transesterificación del aceite. El hecho de elegir condiciones similares es fundamental para llevar a cabo una correcta evaluación del efecto que realmente tiene un cambio de aceite sobre la operación continua del reactor. Así, la determinación de los aceites de alimentación se llevó a cabo a partir de una revisión de los estudios cinéticos presentados en la literatura sobre la transesterificación de diferentes aceites vegetales puros. A partir de dicha revisión, se encontraron los modelos cinéticos de tres aceites: palma, mostaza y girasol (Vicente *et al.*, 2005; Issariyakul y Dalai, 2012). Por lo tanto, esos fueron los aceites seleccionados para la simulación de los cambios de alimentación.

Para la determinación de los parámetros de densidad y calor específico en la mezcla de reacción, de las entalpías de reacción y de los pesos moleculares se caracterizaron a los acilglicéridos y ésteres de cada aceite con propiedades generales a partir de los métodos de molécula simple y de pseudomolécula. Estos métodos demostraron ser los más eficientes y precisos en una investigación reportada previamente. Los resultados de la determinación de los parámetros mostraron que las densidades de los acilglicéridos y del éster en el aceite de mostaza fueron considerablemente menores que las de los compuestos de los aceites de palma y girasol. Esto se debe a que el aceite de mostaza contiene una gran cantidad de ácidos grasos erúcicos (C22:1) y gadoleicos (C20:1), los cuales están formados por cadenas largas de carbonos. Por su parte, los aceites de palma y girasol están constituidos principalmente por ácidos de cadena más corta, oléico (C18:1) y palmítico (C16:0) en el caso de palma, y linoléico (C18:2) y oléico (C18:1) para el caso del girasol. Este hecho también contribuye a que los pesos moleculares de los compuestos en el aceite de mostaza sean más grandes en comparación con los compuestos de los otros dos aceites. Por otra parte, el calor específico de los acilglicéridos y ésteres de los tres aceites presentaron valores muy parecidos. Lo mismo sucedió con las entalpías de las reacciones elementales presentes en la transesterificación de cada aceite, las cuales fueron muy parecidas.

Las cinéticas de la reacción de transesterificación de los aceites de palma, mostaza y girasol se utilizaron para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Por otra parte, los parámetros geométricos y de transferencia de calor se establecieron de manera semejante al reactor de transesterificación presentado por Mjalli *et al.* (2009).

Además, las condiciones nominales de operación para las variables de flujo volumétrico en la corriente de alimentación se establecieron de tal manera que garanticen que la concentración y temperatura a la salida del reactor fuesen, respectivamente, 60% y 60 °C. Estos valores corresponden a los puntos de ajuste que serán requeridos en los sistemas de control. Por su parte, las concentraciones de los acilglicéridos en la corriente de alimentación se definieron iguales a las concentraciones de dichos compuestos en el aceite de alimentación. Además, la concentración de alcohol en dicha corriente se definió en una relación de 6:1 con los triglicéridos.

Finalmente, las condiciones iniciales del proceso se definieron asumiendo que el reactor empieza a operar cargado con una mezcla de alcohol:aceite de palma en una relación molar de 6:1 y con temperaturas de 30 °C y 60 °C para la mezcla en el reactor y para el agua que se utiliza como fluido refrigerante, respectivamente.

Capítulo 4

Diseño de los sistemas de control predictivo

En el trabajo de investigación actual se utiliza al control predictivo para afrontar la problemática que implica la operación del reactor continuo de tanque agitado de biodiésel con cambios del aceite de alimentación. Se eligió al control predictivo debido a dos de sus principales características: su capacidad para controlar procesos multivariables basándose en la formulación de espacio de estado y su capacidad de manejar de forma sistemática las restricciones impuestas sobre el proceso. Precisamente, en el Capítulo 2 se mostró que el reactor de biodiésel es un sistema de dos variables de entrada manipulables y dos de salida controlada. Además, debido a que los actuadores son válvulas que regulan los flujos volumétricos de las corrientes de entrada, entonces dichos flujos (variables manipulables) están limitados tanto a la máxima apertura de la válvula como a su cierre total. Por tanto, el control predictivo resulta sumamente conveniente para solucionar el problema de control del reactor.

Debido a la naturaleza multivariable del proceso y utilizando la formulación de espacio de estado del control predictivo es posible definir dos esquemas de control distintos: un sistema de control multivariable con un solo controlador y un sistema de lazos simples con dos controladores de una entrada y una salida. Ambos tipos de sistemas de control fueron desarrollados durante la investigación actual y es en este capítulo, precisamente, donde se presenta la metodología para el diseño de tales sistemas de control.

El capítulo está dividido en tres secciones. En la Sección 4.1 se presenta el marco teórico necesario para el desarrollo de los sistemas de control predictivo. La estructura de la sección está pensada para alcanzar un entendimiento gradual de la metodología de control. Primero, se presenta la idea general del algoritmo de control predictivo. Posteriormente y con la idea general en mente, se describen a detalle los elementos más importantes de un controlador. Así, finalmente se define el problema de control.

La Sección 4.2 presenta a detalle el diseño de los controladores predictivos utilizados en los sistema de control. Debido a que los controladores predictivos utilizan un modelo linealizado del sistema en el punto nominal de operación con algún aceite particular, y ya que los cambios de aceite provocan un perturbación considerable de dicho punto de

operación, los controladores predictivos diseñados en la investigación actual son capaces de adaptarse a las nuevas condiciones de operación después del cambio. Además, en la Sección 4.2 también se presenta la sintonización de los controladores predictivos y los controladores convencionales. Para obtener un funcionamiento adecuado de los sistemas de control en lazo cerrado, los controladores fueron sintonizados a partir de una optimización por enjambre de partículas.

Finalmente, en la Sección 4.3 se exponen las conclusiones más importantes del capítulo actual.

4.1. El control predictivo basado en modelo

4.1.1. Algoritmo de control predictivo

A continuación se ilustrará la idea general del algoritmo de control predictivo que se utilizó para el diseño de los controladores en los sistemas de control predictivo. La teoría desarrollada en esta sección a cerca del control predictivo fue tomada del libro «Predictive Control with Constraints» (Maciejowski, 2002). Por simplicidad, se utiliza el caso de un sistema de una entrada y una salida (SISO por sus siglas en inglés). Sin embargo, la idea general es prácticamente la misma que para la solución de un problema con múltiples entradas y múltiples salidas (MIMO por sus siglas en inglés). Para problemas multivariados se utiliza la formulación de espacio de estado, la cual se presenta en las posteriores subsecciones.

Asumamos que se tiene un sistema de una entrada y una salida, el cual está operando bajo las condiciones presentadas en la Figura 4.1. La salida de la planta está denotada por $y(t)$, la señal de punto de ajuste o set-point por $s(t)$ y la entrada por $u_c(t)$. Tanto el set-point como la salida son medidas en cada instante de tiempo. Además, para la formulación de espacio de estado también el vector de estado $x(t)$ debe ser conocido/estimado en cada instante.

En el instante actual k , la salida del sistema $y(k)$ presenta una desviación del punto de ajuste, la cual pudo ser causada por una perturbación o por un cambio de set-point (ver Figura 4.1). Para que la salida actual de la planta alcance al set-point se utiliza una trayectoria de referencia denotada por $r(k+i|k)$. La notación “ $k+i|k$ ” indica que una trayectoria dada se determina a partir de las condiciones en el instante k . La trayectoria de referencia define el camino ideal que la salida del sistema debe seguir para alcanzar al set-point. Las trayectorias del set-point y de referencia son distintas, sin embargo, es posible definir las iguales. La definición de la trayectoria de referencia es un aspecto de libre elección durante el diseño de los controladores predictivos. No obstante, frecuentemente se utiliza una función exponencial del error para definir dicha trayectoria. La forma de la trayectoria de referencia juega un papel importante en la respuesta de lazo cerrado de los sistemas de control predictivo.

La característica más importante de un controlador predictivo es la utilización de un modelo matemático para predecir el comportamiento del sistema hasta H_p instantes de

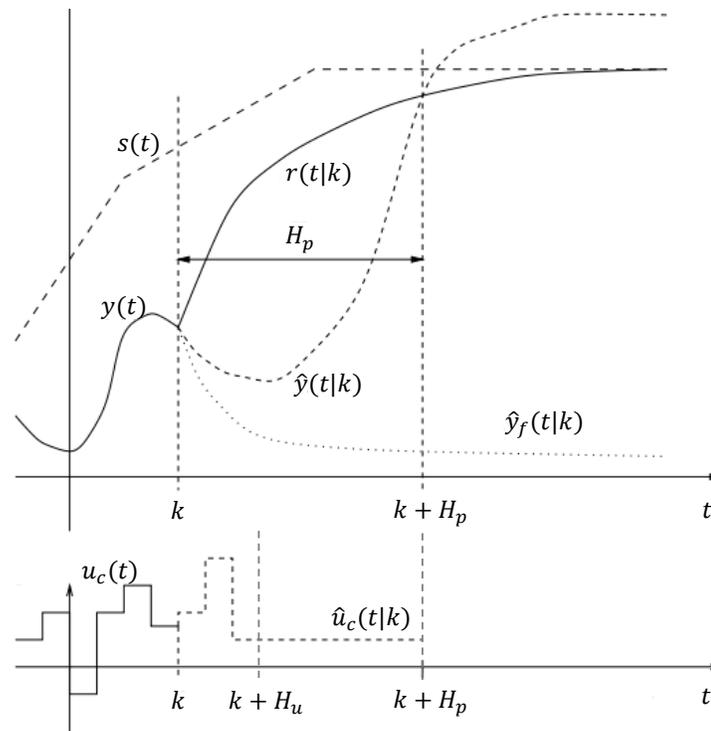


Figura 4.1: Idea básica del control predictivo basado en modelo (Maciejowski, 2002)

tiempo hacia el futuro. Tal modelo debe ser lineal, estar configurado en tiempo discreto y ser estrictamente propio. El periodo de tiempo sobre el cual se predice el comportamiento del sistema es conocido como horizonte de predicción. Es evidente que la respuesta del sistema durante dicho horizonte dependerá de la trayectoria de entrada aplicada al sistema durante ese lapso, es decir, dependerá de $\hat{u}_c(k+i|k)$ con $i = 0, 1, \dots, H_p - 1$. La notación $\hat{u}_c(k+i|k)$ en lugar de $u_c(k+i|k)$ indica que en el instante k únicamente se tiene una predicción de la trayectoria para los $k+i$ instantes futuros. Por lo tanto, la trayectoria de entrada real $u_c(k+i)$ podría diferir de las predicciones hechas en el tiempo k , esto es, $\hat{u}_c(k+i|k) \neq u_c(k+i)$.

Entonces, el problema de control consiste en determinar la trayectoria de entrada que logre que la salida siga a la referencia, ya sea solo en algunos o en todos los instantes del horizonte de predicción. En otras palabras, lo que se busca es que la salida del sistema iguale a la trayectoria de referencia en los instantes deseados. Los instantes de tiempo en los que ambas trayectorias deben ser iguales son conocidos como puntos de coincidencia. En el ejemplo de la Figura 4.1 se tiene un único punto de coincidencia al final del horizonte de predicción.

A partir del modelo del sistema, es posible definir una ecuación para cada uno de los puntos de coincidencia requeridos. Es decir, dados c puntos de coincidencia, P_1, P_2, \dots, P_c ,

se puede establecer un sistema de ecuaciones como el siguiente:

$$r(k + P_1|k) = \hat{y}(k + P_1|k) \quad (4.1)$$

$$r(k + P_2|k) = \hat{y}(k + P_2|k) \quad (4.2)$$

$$\vdots$$

$$r(k + P_c|k) = \hat{y}(k + P_c|k) \quad (4.3)$$

donde las estimaciones de la salida, denotadas por $\hat{y}(k + i|k)$, se determinan a partir del modelo del sistema. Ya que el modelo de predicción es estrictamente propio y de tiempo discreto, entonces la salida predicha en cada punto de coincidencia dependerá de la entrada aplicada hasta un instante de tiempo previo. Por lo tanto, el sistema dado en las Ecuaciones (4.1)-(4.3) tiene la forma de:

$$r(k + P_1|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_1 - 1|k)) \quad (4.4)$$

$$r(k + P_2|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_2 - 1|k)) \quad (4.5)$$

$$\vdots$$

$$r(k + P_c|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_c - 1|k)) \quad (4.6)$$

Además, debido a que el modelo de predicción es lineal en función de la entrada, entonces las Ecuaciones (4.4)-(4.6) también lo son. Resolviendo el sistema de ecuaciones lineales para las variables $\hat{u}_c(k|k), \hat{u}_c(k + 1|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_c - 1|k)$, se obtiene la trayectoria de entrada que, aplicada al sistema, iguala la salida con la trayectoria de referencia en los puntos de coincidencia. Eso precisamente es lo que representa el problema de control predictivo.

De lo anterior, resulta evidente que, para resolver el sistema de ecuaciones lineales implícito en el algoritmo de control predictivo, existen c variables o parámetros disponibles. Es decir, la trayectoria de entrada determinada por el controlador predictivo estará definida por los c parámetros: $\hat{u}_c(k|k), \hat{u}_c(k + 1|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_c - 1|k)$. Sin embargo, en la práctica, muchas veces resulta necesario y preferible parametrizar a la trayectoria de entrada con un reducido número de variables. Esto se hace permitiendo que la entrada varíe solamente durante los primeros H_u instantes de tiempo. Después de ese periodo, la entrada permanece constante por el resto del horizonte de predicción, esto es, $\hat{u}_c(k + i|k) = \hat{u}_c(k + H_u - 1|k) \forall i \geq H_u$. De esta manera, para resolver el sistema de ecuaciones lineales definido por los puntos de coincidencia ahora se tienen únicamente disponibles a las variables $\hat{u}_c(k|k), \hat{u}_c(k + 1|k), \dots, \hat{u}_c(k + H_u - 1|k)$. El periodo de tiempo sobre el que se permite que la trayectoria de entrada cambie es conocido como horizonte de control y se tiene que $H_u \leq H_p$. En el ejemplo de la Figura 4.1 se observa como la señal de control solamente varía durante los tres primeros instantes del horizonte de predicción, eso significa que $H_u = 3$.

Así, el problema de control predictivo consiste en resolver un sistema de c ecuaciones

lineales con H_u incógnitas, el cual es de la forma:

$$r(k + P_1|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + P_1 - 1|k)) \quad (4.7)$$

$$\vdots$$

$$r(k + H_u|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + H_u - 1|k)) \quad (4.8)$$

$$\vdots$$

$$r(k + P_c|k) = f(\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k + H_u - 1|k)) \quad (4.9)$$

Si el sistema tiene una solución única, entonces existe también una única trayectoria de referencia que satisface los puntos de coincidencia.

Sin embargo, en la práctica es mucho más común encontrar problemas en los que no existe solución alguna para el sistema de ecuaciones lineales y, por tanto, ninguna trayectoria de entrada es capaz de satisfacer las coincidencias. En tales caso es necesario obtener una solución aproximada y, además, es preferible que dicha solución sea “la mejor” solución posible siguiendo algún criterio determinado. Por lo tanto, el algoritmo de control predictivo determina la solución aproximada a partir de una optimización, en la cual se minimiza el error entre la salida del sistema y la trayectoria de referencia.

Además, puede darse el caso en el que existen infinitas soluciones para el sistema de ecuaciones lineales y, por ende, existen también infinitas trayectorias capaces satisfacer los puntos de coincidencia. En tal caso se requiere definir algún criterio conveniente para la elección de alguna de las solución del problema de control. Así, podría elegirse la trayectoria de entrada que requiera del mínimo consumo de energía. Para ello nuevamente el control predictivo utiliza una optimización, durante la cual se busca minimizar los cambios en la trayectoria de entrada.

Por todo lo anterior, es evidente que un controlador predictivo debe determinar la trayectoria de entrada a partir de un proceso de optimización. Durante dicho proceso se busca minimizar un función, llamada costo u objetivo, la cual depende tanto del error de las variables controladas como de los cambios en la señal de control.

Cuando no existen restricciones en las variables del sistema, entonces es posible definir el problema de minimización como un problema simple de mínimos cuadrados. Sin embargo, si existen tales restricciones entonces se necesita resolver un problema de optimización más complejo. No obstante, si las restricciones están expresadas en forma de inecuaciones lineales, el problema de control se convierte en un problema de programación cuadrática para el cual existen diferentes métodos confiables de solución y que pueden ser resueltos de manera relativamente rápida.

Ahora, si bien es cierto que a partir de la optimización es posible determinar una trayectoria de entrada para todo el horizonte de predicción, sin embargo, la aplicación de la trayectoria completa conduce a un sistema de control en lazo abierto. Esto se debe a que la trayectoria óptima se determinó solamente bajo las condiciones del instante k . Si después de dicho instante ocurriesen perturbaciones externas o cambios de referencia, entonces la trayectoria de control, que fue definida sin considerar tales condiciones, no sería capaz de satisfacer los puntos de coincidencia. Para evitar este inconveniente, se utiliza la

estrategia de horizonte deslizante, la cual es otra de las características más importantes y distintivas de los sistemas de control predictivos. Esta estrategia consiste en, una vez determinada la trayectoria de entrada, solamente el primer elemento de dicha trayectoria es aplicado al sistema, esto es $u_c(k) = \hat{u}_{c,opt}(k|k)$, y un instante de tiempo después, en $k + 1$, el ciclo completo se repite. Esto es:

1. La medición de la salida actual $y(k + 1)$ (y del estado actual $x(k + 1)$ para el caso de la formulación en espacio de estado).
2. El establecimiento de un sistema de ecuaciones lineales a partir de los puntos de coincidencia y de las predicciones del modelo.
3. La determinación de una nueva trayectoria de entrada $\hat{u}_{c,opt}(k + 1 + i|k + 1)$ $i = 0, 1, \dots, H_u - 1$, a partir de la solución del sistema de ecuaciones mediante un problema de optimización.
4. La aplicación de solamente el primer elemento de la trayectoria entrada, esto es $u_c(k + 1) = \hat{u}_c(k + 1|k + 1)$.

Esta forma de controlar un sistema utilizando la predicciones de su comportamiento sobre un horizonte que permanece constante pero se mueve un intervalo de muestreo a cada instante de tiempo se conoce precisamente como estrategia de horizonte deslizante. La Figura 4.2 muestra un esquema general del algoritmo del control predictivo.

A continuación en la siguiente subsección, se describen y detallan los elementos más importantes de un controlador predictivo.

4.1.2. Componentes de un controlador predictivo

En la subsección anterior se definió la idea general de algoritmo de control predictivo ejemplificando un sistema de control de una entrada y una salida. La idea general es prácticamente la misma tanto para sistemas simples como sistemas multivariados.

Ahora, en esta subsección y en la siguiente se describirá de manera detallada la formulación del control predictivo para sistemas multivariados, es decir, la formulación de espacio de estado. Primero en esta subsección se definen algunos conceptos importantes que forman parte de la formulación del problema de control. Estos conceptos son el modelo de predicción, la función costo a minimizar y las restricciones. Posteriormente, en la siguiente subsección se define el problema de control predictivo multivariable.

4.1.2.1. Modelo de predicción lineal y linealización

En la subsección anterior se definió que un controlador predictivo utiliza un modelo matemático para la determinación de la trayectoria de entrada del sistema. Además, se mencionó que para el caso de un sistema de una entrada y una salida, se requiere necesariamente de un modelo de predicción lineal, de tiempo discreto y estrictamente propio. Ahora para el caso multivariable, además de las condiciones anteriores se necesita que

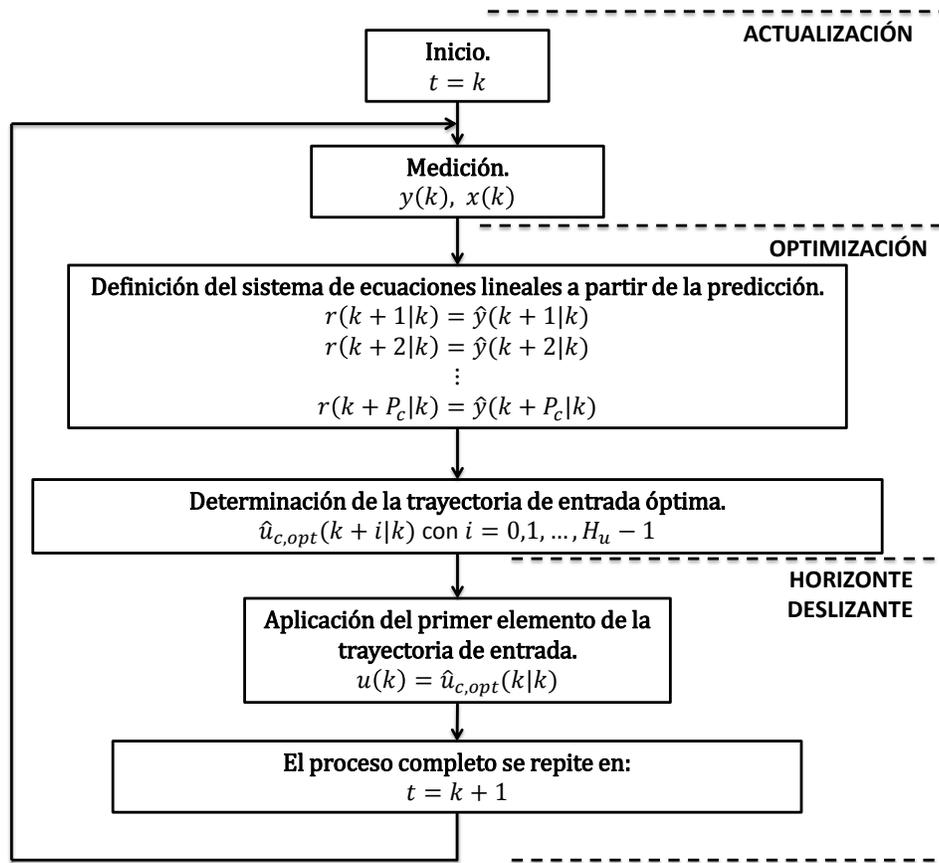


Figura 4.2: Algoritmo de control predictivo.

dicho modelo esté en su representación de espacio de estado, tal como se presenta en la Ecuaciones (4.10) y (4.11).

$$x(k+1) = Ax(k) + B_c u_c(k) + B_p u_p(k) \quad (4.10)$$

$$y(k) = Cx(k) \quad (4.11)$$

donde $x \in \mathbb{R}^n$ es el vector de variables de estado del sistema, $u_c \in \mathbb{R}^{l_c}$ es el vector de variables de entrada manipulables o de control, $u_p \in \mathbb{R}^{l_p}$ es el vector variables de entrada no manipulables o de perturbación, y $y \in \mathbb{R}^m$ es el vector de variables de salida controladas. Además, $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B_c \in \mathbb{R}^{n \times l_c}$, $B_p \in \mathbb{R}^{n \times l_p}$ y $C \in \mathbb{R}^{m \times n}$ son matrices constantes.

Sin embargo, las Ecuaciones (2.124)-(2.139), que definen el modelo del reactor, son ecuaciones diferenciales no lineales y por tanto no puede expresarse de la forma requerida. Por lo tanto, es necesario definir una aproximación lineal de la planta para poder diseñar los sistemas de control predictivo. Dicha aproximación lineal se obtiene a través de método de linealización basado en series de Taylor. Dicho método se desarrolla como se presenta a continuación.

El modelo del reactor en su representación de espacio de estado, definido originalmente

en la Ecuaciones (2.162) y (2.163), es:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u_c, u_p) \quad (4.12)$$

$$y = g(x) \quad (4.13)$$

Si la ecuación de estado en (4.12) es suficientemente diferenciable en el punto (x_0, u_0) , entonces es posible aproximar a la función $f(x, u_c, u_p)$ mediante su serie de Taylor. Esto es:

$$\begin{aligned} f(x, u_c, u_p) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k f}{\partial(x, u_c, u_p)^k} \right|_{(x_0, u_{c0}, u_{p0})} ((x, u_c, u_p) - (x_0, u_{c0}, u_{p0}))^k \\ &= f(x_0, u_{c0}, u_{p0}) + \left. \frac{\partial f}{\partial(x, u_c, u_p)} \right|_{(x_0, u_{c0}, u_{p0})} ((x, u_c, u_p) - (x_0, u_{c0}, u_{p0})) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial(x, u_c, u_p)^2} \right|_{(x_0, u_{c0}, u_{p0})} ((x, u_c, u_p) - (x_0, u_{c0}, u_{p0}))^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.14)$$

Sin embargo, lo que nos interesa es obtener una aproximación de f que sea lineal en función de x , u_c y u_p . Por lo tanto, se consideran solamente los dos primeros elementos de la serie y el resto se desprecia. Así se tiene que:

$$f(x, u_c, u_p) \approx f(x_0, u_{c0}, u_{p0}) + \left. \frac{\partial f}{\partial(x, u_c, u_p)} \right|_{(x_0, u_{c0}, u_{p0})} ((x, u_c, u_p) - (x_0, u_{c0}, u_{p0})) \quad (4.15)$$

Por lo tanto, se tiene que “cerca” del punto (x_0, u_{c0}, u_{p0}) la Ecuación de estado (4.12) puede ser aproxima por la Ecuación (4.15), es decir, se tiene que:

$$\frac{dx}{dt} = f(x_0, u_{c0}, u_{p0}) + \left. \frac{\partial f}{\partial(x, u_c, u_p)} \right|_{(x_0, u_{c0}, u_{p0})} ((x, u_c, u_p) - (x_0, u_{c0}, u_{p0})) \quad (4.16)$$

La Ecuación (4.16) puede reescribirse separando el vector de estado, de los vectores de entrada de control y de perturbación con lo que se tiene que:

$$\frac{dx}{dt} = f(x_0, u_{c0}, u_{p0}) + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_0} (x - x_0) + \left. \frac{\partial f}{\partial u_c} \right|_{u_{c0}} (u_c - u_{c0}) + \left. \frac{\partial f}{\partial u_p} \right|_{u_{p0}} (u_p - u_{p0}) \quad (4.17)$$

Ahora, si el punto (x_0, u_{c0}, u_{p0}) es un punto de equilibrio del sistema (*i.e.* $f(x_0, u_{c0}, u_{p0}) = 0$) y denotando a $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_0} = \bar{A}$, $\left. \frac{\partial f}{\partial u_c} \right|_{u_{c0}} = \bar{B}_c$ y $\left. \frac{\partial f}{\partial u_p} \right|_{u_{p0}} = \bar{B}_p$, entonces la ecuación de estado lineal y de tiempo continuo, definida en la Ecuación (4.17), puede reescribirse tal que:

$$\frac{dx}{dt} = \bar{A}(x - x_0) + \bar{B}_c(u_c - u_{c0}) + \bar{B}_p(u_p - u_{p0}) \quad (4.18)$$

Finalmente, si definimos nuevas variables de estado y de entrada tal que $\bar{x} = x - x_0$, $\bar{u}_c = u_c - u_{c0}$ y $\bar{u}_p = u_p - u_{p0}$ y ya que

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dx_0}{dt} \quad (4.19)$$

$$= \frac{dx}{dt} \quad (4.20)$$

entonces la ecuación de estado lineal puede reescribirse tal que:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{A}\bar{x} + \bar{B}_c\bar{u}_c + \bar{B}_p\bar{u}_p \quad (4.21)$$

Aplicando un procedimiento similar es posible obtener una aproximación lineal de la función g , de la Ecuación de salida (4.13), alrededor del punto x_0 tal que:

$$g(x) \approx g(x_0) + \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{x_0} (x - x_0) \quad (4.22)$$

Por lo tanto, la linealización de la Ecuación de salida (4.13) es:

$$y = g(x_0) + C(x - x_0) \quad (4.23)$$

donde $C = \partial g / \partial x|_{x_0}$. Definiendo ahora nuevas variables de salida tal que $\bar{y} = y - g(x_0) = y - y_0$ entonces la ecuación de salida lineal es:

$$\bar{y} = C\bar{x} \quad (4.24)$$

Así, las Ecuaciones (4.21) y (4.24) forman el modelo lineal en espacio de estado y de tiempo continuo del reactor con cambios de aceite. Es importante recalcar aquí que las variables en la linealización no son las mismas que en el modelo original. Ahora, las variables de estado y de entrada en el modelo lineal representan la desviación de las variables originales del punto de linealización, es decir, $\bar{x} = x - x_0$, $\bar{u}_c = u_c - u_{c0}$ y $\bar{u}_p = u_p - u_{p0}$. De manera semejante, las variables de salida del sistema linealizado representa la desviación de la salida de su valor en el punto de linealización, esto es, $\bar{y} = y - y_0$. Este hecho debe ser tomado en cuenta en el diseño de los controladores predictivos.

Ahora, ya que la estrategia de control predictivo también requiere que el modelo de predicción sea de tiempo discreto, entonces es necesario discretizar el modelo de espacio de estado en las Ecuaciones (4.21) y (4.24). El software Matlab posee varios algoritmos para realizar tal labor. En el presente trabajo se hizo uso de dicho software para la discretización del modelo linealizado del reactor a partir del método de retenedor de orden cero. Así, finalmente el modelo lineal, de espacio de estado y en tiempo discreto del reactor es de la forma:

$$\bar{x}(k+1) = A\bar{x}(k) + B_c\bar{u}_c(k) + B_p\bar{u}_p(k) \quad (4.25)$$

$$\bar{y}(k) = C\bar{x}(k) \quad (4.26)$$

donde A , B_c y B_p son las matrices del modelo obtenidas a partir de la discretización. Además, ya que la Ecuación de salida es una ecuación estática, entonces sus linealizaciones en tiempo continuo y discreto son iguales.

4.1.2.2. Función costo

Como se estableció en la Subsección 4.1.1, un algoritmo de control predictivo resuelve el problema de control a partir de la minimización de una función costo u objetivo, la cual depende del error entre la salida predicha y la trayectoria de referencia. Dicho error está definido como $\hat{y}(k+i|k) - r(k+i|k)$. De manera específica, en el caso multivariable lo que se busca minimizar es la sumatoria del cuadrado del error, determinado en los puntos de coincidencia del horizonte de predicción. Esto es:

$$\sum_{i=H_w}^{H_p} \sum_{j=1}^m q_j(i) [\hat{y}_j(k+i|k) - r_j(k+i|k)]^2 \quad (4.27)$$

La Ecuación (4.27) considera el error de las variables de salida desde el instante H_w hasta el final del horizonte de predicción, en H_p . Si $H_w = 1$, la Ecuación (4.27) toma en cuenta cada uno de los instantes del horizonte de predicción. Esto quiere decir que cada instante es considerado un punto de coincidencia. Sin embargo, pueden existir casos en los que solamente algunos instantes del horizonte deban ser considerados puntos de coincidencia durante la optimización. Para lograr esto, se utiliza el parámetro $q_j(i)$ de la Ecuación (4.27). Si para algún instante particular i se define $q_j(i) = 0 \forall j$, entonces se logra que dicho instante no sea considerado como punto de coincidencia durante la optimización. Además, el parámetro $q_j(i)$ también permite ponderar o penalizar de diferente manera el error de cada una de las salidas. Es por ello que, el parámetro $q_j(i)$ es conocido como el parámetro de ponderación del error.

Por su parte, el parámetro H_w en la Ecuación (4.27) es conocido como “ventana” y permite comenzar a penalizar el error a partir del instante H_w y no necesariamente desde el inicio de horizonte de predicción. Esto es principalmente útil cuando en el sistema existe un retardo entre la aplicación de la entrada y el efecto de esta sobre la salida. Si se desea comenzar a penalizar desde el comienzo del horizonte de predicción entonces $H_w = 1$.

Por otra parte, en la Subsección 4.1.1, se estableció también que el algoritmo de control predictivo busca optimizar, junto con el error, las variaciones en la trayectoria de entrada. Así, para el caso multivariable también se tiene que minimizar una expresión de la forma:

$$\sum_{i=0}^{H_u-1} \sum_{j=1}^{l_c} r_j(i) [\Delta \hat{u}_{c,j}(k+i|k)]^2 \quad (4.28)$$

En la Ecuación (4.28) nuevamente aparece un parámetro de ponderación, denotado por $r_j(i)$, el cual permite penalizar los cambios de las distintas variables de entrada. Además, haciendo $r_j(i) = 0$ para la j -ésima variable de entrada es posible evitar la penalización de los cambios de dicha variable durante la optimización. El parámetro $r_j(i)$ es conocido como factor de supresión pues mientras mayor sea la magnitud del parámetro mayor será la penalización de los cambios en la trayectoria de entrada.

A partir de las Ecuaciones (4.27) y (4.28) es posible definir la función costo (F_{cost}) que debe ser minimizada durante el proceso de optimización. En la Ecuación (4.29) se presenta

dicha función.

$$F_{cost}(k) = \sum_{i=H_w}^{H_p} \sum_{j=1}^m q(i)_j [\hat{y}_j(k+i|k) - r_j(k+i|k)]^2 + \sum_{i=0}^{H_u-1} \sum_{j=1}^{l_c} r(i)_j [\Delta \hat{u}_{c,j}(k+i|k)]^2 \quad (4.29)$$

Términos de la forma de $\sum_{j=1}^n c_j v_j^2$ son formas cuadráticas (diagonalizadas) y pueden expresarse tal que:

$$\sum_{j=1}^n c_j v_j^2 = c_1 v_1^2 + c_2 v_2^2 + \cdots + c_n v_n^2 \quad (4.30)$$

$$= v^T M v \quad (4.31)$$

con

$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

$$M = \begin{bmatrix} c_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & c_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & c_n \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

Con base en el resultado anterior, la función costo definida en la Ecuación (4.29) puede ser reescrita de la forma siguiente:

$$F_{cost}(k) = \sum_{i=H_w}^{H_p} [\hat{y}(k+i|k) - r(k+i|k)]^T Q(i) [\hat{y}(k+i|k) - r(k+i|k)] + \sum_{i=0}^{H_u-1} [\Delta \hat{u}_c(k+i|k)]^T R(i) [\Delta \hat{u}_c(k+i|k)] \quad (4.34)$$

con

$$Q(i) = \begin{bmatrix} q_1(i) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & q_2(i) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & q_m(i) \end{bmatrix} \quad (4.35)$$

$$R(i) = \begin{bmatrix} r_1(i) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & r_2(i) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & r_{l_c}(i) \end{bmatrix} \quad (4.36)$$

Las matrices de ponderación $Q(i)$ y $R(i)$ son matrices simétricas semidefinidas positivas, es decir, $Q(i) \geq 0$ y $R(i) \geq 0$.

Ahora bien, definiendo los siguientes vectores y matrices:

$$Y(k) = \begin{bmatrix} \hat{y}(k+1|k) \\ \vdots \\ \hat{y}(k+H_p|k) \end{bmatrix} \quad (4.37) \quad T(k) = \begin{bmatrix} r(k+1|k) \\ \vdots \\ r(k+H_p|k) \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

$$\Delta U_c(k) = \begin{bmatrix} \Delta \hat{u}_c(k|k) \\ \vdots \\ \Delta \hat{u}_c(k+H_u-1|k) \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

$$\mathcal{Q} = \begin{bmatrix} Q(H_w) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & Q(H_w+1) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & Q(H_p) \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

$$\mathcal{R} = \begin{bmatrix} R(0) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & R(1) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & R(H_u-1) \end{bmatrix} \quad (4.41)$$

donde el valor de la trayectoria de referencia en cada instante de tiempo sobre el horizonte de predicción está definida por:

$$r(k+i|k) = s(k+i) - \exp\left(-\frac{iT_s}{T_{ref}}\right) [s(k) - y(k)] \quad (4.42)$$

Entonces la función costo, en la Ecuación (4.34), puede ser reescrita de compacta tal como se presenta a continuación:

$$F_{cost}(k) = [Y(k) - T(k)]^T \mathcal{Q} [Y(k) - T(k)] + \Delta U_c(k)^T \mathcal{R} \Delta U_c(k) \quad (4.43)$$

Ya que el algoritmo de control predictivo busca determinar la trayectoria de entrada que debe ser aplicada al sistema durante el horizonte de predicción, por tanto, es natural pensar que la variable de decisión en la minimización de la función costo tendría que ser el vector:

$$U_c(k) = \begin{bmatrix} \hat{u}_c(k|k) \\ \vdots \\ \hat{u}_c(k+H_u-1|k) \end{bmatrix} \quad (4.44)$$

Sin embargo, como puede observarse en la Ecuación (4.43), la función costo también depende de los cambios en la trayectoria de entrada, es decir, de la variable ΔU_c (Ecuación

4.39). Entonces, para simplificar el proceso de optimización es necesario expresar a la función costo como función de una sola variable de decisión. Como se verá en la Subsección 4.1.3, resulta más conveniente expresar a la función costo como función de los cambios de la señal de entrada (ΔU_c) en lugar del valor mismo de la entrada (U_c). Por lo tanto, se tiene que el único parámetro a determinar durante la minimización de la Ecuación (4.43) es el vector $\Delta U_c(k)$.

4.1.2.3. Restricciones

Generalmente, las variables de los procesos de la vida real no pueden cambiar libremente sino que poseen limitaciones en su dominio de operación. Estas restricciones están definidas ya sea por las limitaciones físicas del sistema, por motivos de seguridad o por los requerimientos de producción. Una de las ventajas de los algoritmos de control predictivo es que tienen la capacidad de manejar de manera sistemática varios tipos de restricciones para las variables del sistema de control. Dichas restricciones se pueden establecer para:

- La velocidad de respuesta de los actuadores:

$$\Delta \hat{u}_{c,min} \leq \Delta \hat{u}_c(k+i|k) \leq \Delta \hat{u}_{c,max} \text{ con } i = 0, 1, \dots, H_u - 1 \quad (4.45)$$

- El rango de operación de los actuadores:

$$\hat{u}_{c,min} \leq \hat{u}_c(k+i|k) \leq \hat{u}_{c,max} \text{ con } i = 0, 1, \dots, H_u - 1, \quad (4.46)$$

- Las variables controladas:

$$\hat{y}_{min} \leq \hat{y}(k+i|k) \leq \hat{y}_{max} \text{ con } i = H_w, H_w + 1, \dots, H_p \quad (4.47)$$

Para poder ser considerada en el problema de optimización del control predictivo, las restricciones definidas en las Ecuaciones (4.45)-(4.47), las cuales están expresadas en forma de desigualdades lineales dobles, deben ser convertidas en desigualdades simples en función de las variables de decisión $\Delta \hat{u}_c(k+i)$ para $i = 0, 1, \dots, H_u - 1$.

Para ello, primero las desigualdades originales deben expresarse como sistemas de desigualdades simple, los cuales debe ser de la siguiente forma ¹:

$$E \begin{bmatrix} \Delta U_c(k) \\ 1 \end{bmatrix} \leq 0 \quad (4.48)$$

$$F \begin{bmatrix} U_c(k) \\ 1 \end{bmatrix} \leq 0 \quad (4.49)$$

$$G \begin{bmatrix} Y(k) \\ 1 \end{bmatrix} \leq 0 \quad (4.50)$$

¹Consultar Maciejowski (2002) para ver el procedimiento necesario

donde E , F y G son matrices que contienen los coeficientes del sistema de desigualdades lineales simples y $Y(k)$, $\Delta U_c(k)$ y $U_c(k)$ son los vectores definidos en las Ecuaciones (4.37), (4.39) y (4.44), respectivamente.

Posteriormente, ya que los sistemas de desigualdades de las Ecuaciones (4.49) y (4.50) están en función de las trayectorias de entrada y de salida, $Y(k)$ y $U_c(k)$ respectivamente, entonces dichas desigualdades deben ser transformadas en función del parámetro de decisión $\Delta U(k)$. Debido a que en la presente investigación solamente se consideran restricciones en el rango del actuador, entonces únicamente se presentará la metodología para transformar la Ecuación (4.49) en función de la variable de decisión $\Delta U(k)$. Para más información de como transformar las restricciones dadas por el sistema de desigualdades de la Ecuación (4.50) consultar Maciejowski (2002).

En el sistema de desigualdades lineales de la Ecuación (4.49), F tiene la forma de:

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_{H_u}, f] \quad (4.51)$$

donde cada F_i es de tamaño $nr \times m$ y f es de tamaño de $nr \times 1$, siendo nr el número de restricciones simples originales. Por lo tanto, el sistema de desigualdades de la Ecuación (4.49) se puede reescribir como

$$\sum_{i=1}^{H_u} F_i \hat{u}_c(k+i-1|k) + f \leq 0 \quad (4.52)$$

La entrada en un instante dado puede definirse a partir de la última entrada conocida y sus incrementos en cada instante de tiempo, tal que:

$$\hat{u}_c(k+i-1|k) = u_c(k-1) + \sum_{j=0}^{i-1} \Delta \hat{u}_c(k+j|k) \quad (4.53)$$

Entonces, con base en lo anterior, ahora el sistema de desigualdades lineales, definido en la Ecuación (4.52), puede reescribirse nuevamente tal que:

$$\sum_{j=1}^{H_u} F_j \Delta \hat{u}_c(k|k) + \sum_{j=2}^{H_u} F_j \Delta \hat{u}_c(k+1|k) + \dots + F_{H_u} \Delta \hat{u}_c(k+H_u-1|k) + \sum_{j=1}^{H_u} F u_c(k-1) + f \leq 0 \quad (4.54)$$

Ahora, definiendo $F = [F_1, \dots, F_{H_u}]$ con $F_i = \sum_{j=1}^{H_u} F_j$, entonces el sistema de desigualdades puede ser escrito como:

$$F \Delta U(k) \leq -F_1 u_c(k-1) - f \quad (4.55)$$

donde F es una matriz y $F_1 u_c(k-1) - f$ es un vector.

Así, finalmente las restricciones originalmente establecidas en la Ecuación (4.46) fueron convertidas en un sistema de desigualdad lineales simples en función de la variable de decisión del problema de optimización. Por lo tanto, dicho sistema ya puede ser considerado durante la optimización que involucra el problema de control predictivo.

4.1.3. Definición del problema de control predictivo

La función costo dada en la Ecuación (4.43) utiliza las predicciones de la salida del sistema, denotadas por $\hat{y}(k+i|k)$, para determinar el error entre la salida y la trayectoria de referencia durante el horizonte de predicción. Sin embargo, las predicciones de la salida están en función de la trayectoria del vector de estado, $\hat{x}(k+i|k)$, durante dicho horizonte. Por lo tanto, antes de definir el problema de control predictivo es necesario establecer una estrategia sistemática para obtener las predicciones de la trayectoria del vector estado y del vector de salida durante el horizonte de predicción.

La estrategia de predicción requiere que en el instante actual k se conozcan tanto el estado actual $x(k)$, como las últimas entradas aplicadas un instante de tiempo previo, $u_c(k-1)$ y $u_p(k-1)$. Además, la estrategia asume que la entrada de perturbación no cambia durante el horizonte de predicción, esto es, $\hat{u}_p(k+i|k) = u_p(k-1)$ para $i = 0, 1, \dots, H_p - 1$.

Bajo estas condiciones, las predicciones del estado del sistema durante el horizonte de predicción se llevan a cabo a partir de la iteración de la Ecuación (4.10), tal como se muestra a continuación:

$$\hat{x}(k+1|k) = Ax(k) + B_c \hat{u}_c(k|k) + B_p u_p(k|k) \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \hat{x}(k+2|k) &= A\hat{x}(k+1|k) + B_c \hat{u}_c(k+1|k) + B_p u_p(k+1|k) \\ &= A \underbrace{[Ax(k) + B_c \hat{u}_c(k|k) + B_p u_p(k|k)]}_{\hat{x}(k+1|k)} + B_c \hat{u}_c(k+1|k) + B_p u_p(k+1|k) \\ &= A^2 x(k) + AB_c \hat{u}_c(k|k) + AB_p u_p(k|k) + B_c \hat{u}_c(k+1|k) + B_p u_p(k+1|k) \end{aligned} \quad (4.57)$$

⋮

$$\begin{aligned} \hat{x}(k+H_p|k) &= A\hat{x}(k+H_p-1|k) + B_c \hat{u}_c(k+H_p-1|k) + B_p u_p(k+H_p-1) \\ &= A^{H_p} x(k) + A^{H_p-1} B_c \hat{u}_c(k|k) + A^{H_p-1} B_p \hat{u}_p(k|k) + \dots + \\ &\quad B_c \hat{u}_c(k+H_p-1|k) + B_p u_p(k+H_p-1) \end{aligned} \quad (4.58)$$

Las Ecuaciones de predicción (4.56)-(4.58) están en función de la trayectoria de entrada de control $\hat{u}_c(k|k), \dots, \hat{u}_c(k+H_p-1|k)$. Sin embargo, ya que dichas predicciones serán utilizadas en la función costo, entonces es más conveniente expresarlas en función de los incrementos de la entrada de control, pues tales incrementos representan las variables de decisión en el problema de optimización del control predictivo. Considerando que la entrada de control solo puede cambiar hasta el instante $k+H_u-1$ y utilizando la definición dada en la Ecuación (4.53), entonces es posible definir a la trayectoria de entrada de control en función de sus incrementos, tal como se muestra a continuación:

$$\hat{u}_c(k|k) = \Delta \hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1) \quad (4.59)$$

$$\hat{u}_c(k+1|k) = \Delta \hat{u}_c(k+1|k) + \Delta \hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1) \quad (4.60)$$

⋮

$$\hat{u}_c(k+H_u-1|k) = \Delta \hat{u}_c(k+H_u-1|k) + \dots + \Delta \hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1) \quad (4.61)$$

Sustituyendo los resultados anteriores en las Ecuaciones de predicción (4.56)-(4.58) y considerando que $\hat{u}_p(k+i) = u_p(k-1)$ con $i = 0, 1, \dots, H_p - 1$, entonces se tiene que:

$$\begin{aligned}\hat{x}(k+1|k) &= Ax(k) + B_c \underbrace{[\Delta\hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1)]}_{\hat{u}_c(k|k)} + B_p \underbrace{u_p(k-1)}_{\hat{u}_p(k|k)} \\ &= Ax(k) + B_c \Delta\hat{u}_c(k|k) + B_c u_c(k-1) + B_p u_p(k-1)\end{aligned}\quad (4.62)$$

$$\begin{aligned}\hat{x}(k+2|k) &= A^2x(k) + AB_c \underbrace{[\Delta\hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1)]}_{\hat{u}_c(k|k)} + AB_p \underbrace{\hat{u}_p(k-1)}_{\hat{u}_p(k|k)} \\ &\quad + B_c \underbrace{[\Delta\hat{u}_c(k+1|k) + \Delta\hat{u}_c(k|k) + u_c(k-1)]}_{\hat{u}_c(k+1|k)} + B_p \underbrace{u_p(k-1)}_{\hat{u}_p(k+1|k)} \\ &= A^2x(k) + (AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k|k) + B_c\Delta\hat{u}_c(k+1|k) \\ &\quad + (AB_c + B_c)u_c(k-1) + (AB_p + B_p)u_p(k-1)\end{aligned}\quad (4.63)$$

⋮

$$\begin{aligned}\hat{x}(k+H_u|k) &= A^{H_u}x(k) + (A^{H_u-1}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k|k) \\ &\quad + (A^{H_u-2}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k+1|k) + \dots + B_c\Delta\hat{u}_c(k+H_u-1|k) \\ &\quad + (A^{H_u-1}B_c + \dots + AB_c + B_c)u_c(k-1) + (A^{H_u-1}B_p + \dots + AB_p + B_p)u_p(k-1)\end{aligned}\quad (4.64)$$

$$\begin{aligned}\hat{x}(k+H_u+1|k) &= A^{H_u+1}x(k) + (A^{H_u}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k|k) \\ &\quad + (A^{H_p-1}B_c + \dots + AB_c + B_c)\hat{u}_c(k+1|k) + \dots + (AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k+H_u-1|k) \\ &\quad + (A^{H_u}B_c + \dots + AB_c + B_c)u_c(k-1) + (A^{H_u}B_p + \dots + AB_p + B_p)u_p(k-1)\end{aligned}\quad (4.65)$$

⋮

$$\begin{aligned}\hat{x}(k+H_p|k) &= A^{H_p}x(k) + (A^{H_p-1}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k|k) \\ &\quad + (A^{H_p-2}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k+1|k) + \dots \\ &\quad + (A^{H_p-H_u}B_c + \dots + AB_c + B_c)\Delta\hat{u}_c(k+H_u-1|k) + \\ &\quad + (A^{H_p-1}B_c + \dots + AB_c + B_c)u_c(k-1) + (A^{H_p-1}B_p + \dots + AB_p + B_p)u_p(k-1)\end{aligned}\quad (4.66)$$

De esta manera, las ecuaciones de predicción del vector de estado sobre el horizonte de predicción, dadas en las Ecuaciones (4.62)-(4.66), ya están expresadas en función de las variables de decisión del problema de optimización implicado en el algoritmo de control predictivo. Ahora, reescribiendo a las ecuaciones de predicción del estado en una sola ecuación vectorial-matricial se tiene que:

$$\begin{aligned}
\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{x}(k+1|k) \\ \vdots \\ \hat{x}(k+H_u|k) \\ \hat{x}(k+H_u+1|k) \\ \vdots \\ \hat{x}(k+H_p|k) \end{bmatrix}}_{X(k)} &= \underbrace{\begin{bmatrix} A \\ \vdots \\ A^{H_u} \\ A^{H_u+1} \\ \vdots \\ A^{H_p} \end{bmatrix}}_{\Psi} x(k) + \underbrace{\begin{bmatrix} B_c \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_u-1} A^i B_c \\ \sum_{i=0}^{H_u} A^i B_c \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_p-1} A^i B_c \end{bmatrix}}_{\Upsilon_c} u_c(k-1) \\
&+ \underbrace{\begin{bmatrix} B_p \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_u-1} A^i B_p \\ \sum_{i=0}^{H_u} A^i B_p \\ \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_p-1} A^i B_p \end{bmatrix}}_{\Upsilon_p} u_p(k-1) \\
&+ \underbrace{\begin{bmatrix} B_c & \cdots & 0 \\ AB_c + B_c & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_u-1} A^i B_c & \cdots & B_c \\ \sum_{i=0}^{H_u} A^i B_c & \cdots & AB_c + B_c \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_{i=0}^{H_p-1} A^i B_c & \cdots & \sum_{i=0}^{H_p-H_u} A^i B_c \end{bmatrix}}_{\Theta} \underbrace{\begin{bmatrix} \Delta \hat{u}_c(k|k) \\ \vdots \\ \Delta \hat{u}_c(k+H_u-1|k) \end{bmatrix}}_{\Delta U(k)}
\end{aligned} \tag{4.67}$$

O bien de manera compacta como:

$$X(k) = \underbrace{\Psi x(k) + \Upsilon_c u_c(k-1) + \Upsilon_p u_p(k-1)}_{\text{Respuesta libre}} + \underbrace{\Theta \Delta U(k)}_{\text{Control}} \tag{4.68}$$

Así, se tiene que Ecuación (4.68) define la estrategia de predicción para la trayectoria del vector de estado durante todo el horizonte de predicción.

Ahora, utilizando las predicciones del vector de estado y la Ecuación (4.11) es posible definir las predicciones de la salida del sistema sobre el horizonte de predicción simplemente como:

$$\hat{y}(k+1|k) = C\hat{x}(k+1|k) \tag{4.69}$$

$$\hat{y}(k+2|k) = C\hat{x}(k+2|k) \tag{4.70}$$

$$\vdots$$

$$\hat{y}(k+H_p|k) = C\hat{x}(k+H_p|k) \tag{4.71}$$

Reescribiendo las ecuaciones de predicción para la salida en una sola ecuación en forma de matriz-vector se tiene que:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{y}(k+1|k) \\ \vdots \\ \hat{y}(k+H_p|k) \end{bmatrix}}_{Y(k)} = \underbrace{\begin{bmatrix} C & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & C & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & C \end{bmatrix}}_{\mathcal{C}} \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{x}(k+1|k) \\ \vdots \\ \hat{x}(k+H_p|k) \end{bmatrix}}_{X(k)} \quad (4.72)$$

O bien de manera compacta como:

$$Y(k) = \mathcal{C}X(k) \quad (4.73)$$

Así, finalmente se tiene que la Ecuación (4.73) define la estrategia de predicción de la salida durante el horizonte de predicción.

Una vez definidas las ecuaciones de predicción tanto del estado como de la salida, dichas ecuaciones se utilizarán para formular el problema de optimización involucrado en el algoritmo de control predictivo.

Retomando la función costo presentada en la Ecuación (4.43) y sustituyendo en ella las Ecuaciones de predicción (4.68) y (4.73), entonces se tiene que:

$$\begin{aligned} F_{cost}(k) &= [\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)]^T \mathcal{Q}[\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= [[\mathcal{C}\Theta\Delta U(k)]^T - \mathcal{E}(k)^T] \mathcal{Q}[\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= [\Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T - \mathcal{E}(k)^T] \mathcal{Q}[\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= [\Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} - \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q}] [\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= \Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} [\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] - \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} [\mathcal{C}\Theta\Delta U(k) - \mathcal{E}(k)] \\ &\quad + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= [\Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta \Delta U(k) - \Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k)] - [\mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta \Delta U(k) - \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k)] \\ &\quad + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= \Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta \Delta U(k) - \Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k) - \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta \Delta U(k) + \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k) \\ &\quad + \Delta U(k)^T \mathcal{R}\Delta U(k) \\ &= \mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k) - 2\Delta U(k)^T \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k) + \Delta U(k)^T [\Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta + \mathcal{R}] \Delta U(k) \end{aligned} \quad (4.74)$$

donde $\mathcal{E}(k)$, que es conocido como el vector de error de la respuesta libre, está definido de la siguiente manera:

$$\mathcal{E}(k) = T(k) - \mathcal{C}\Psi x(k) - \mathcal{C}\Upsilon_c u_c(k-1) - \mathcal{C}\Upsilon_p u_p(k-1) \quad (4.75)$$

La función costo es dada en la Ecuación (4.74) tiene la forma

$$V(k) = \underbrace{\mathcal{E}(k)^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k)}_{\text{Constante}} - \Delta U(k)^T \mathcal{G} + \Delta U(k)^T \mathcal{H} \Delta U(k) \quad (4.76)$$

con

$$\mathcal{G} = 2\Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{E}(k) \quad (4.77)$$

$$\mathcal{H} = \Theta^T \mathcal{C}^T \mathcal{Q} \mathcal{C} \Theta + \mathcal{R} \quad (4.78)$$

Por lo que, el problema de control predictivo consiste en el siguiente problema de minimización con restricciones:

$$\text{minimizar } \Delta \mathcal{U}(k)^T \mathcal{H} \Delta \mathcal{U}(k) - \mathcal{G}^T \Delta \mathcal{U}(k) \quad (4.79)$$

sujeto a las restricciones definidas en la Ecuación (4.55):

$$F \Delta \mathcal{U}(k) \leq -F_1 u(k-1) - f \quad (4.80)$$

Sin embargo, el problema de minimización anterior tiene la forma de:

$$\min_{\theta} \frac{1}{2} \theta^T \Phi \theta + \phi^T \theta \quad (4.81)$$

sujeto a

$$\Omega \theta \leq \omega \quad (4.82)$$

el cual es un problema de optimización conocido como problema de programación cuadrática y existen algoritmos estándar para su solución. En la presente investigación, se utilizó el comando “quadprog” de Matlab[®] para resolver el problema de optimización durante las simulaciones de los sistemas de control predictivo.

Una vez resuelto el problema de optimización definido en las Ecuaciones (4.79) y (4.80) se obtiene el vector que contiene los cambios en la trayectoria de entrada para todo el horizonte de control, es decir:

$$\Delta U_{c,opt}(k) = \begin{bmatrix} \Delta \hat{u}_{c,opt}(k|k) \\ \vdots \\ \Delta \hat{u}_{c,opt}(k + H_u - 1|k) \end{bmatrix} \quad (4.83)$$

A partir de dichos cambios es posible determinar la trayectoria de entrada para todo el horizonte de predicción $u_c(k), \dots, u_c(k + H_p - 1)$. Sin embargo, debido a la estrategia de horizonte deslizante, de toda la trayectoria de entrada solamente se debe aplicar la parte correspondiente al primer instante de tiempo, $u_c(k)$. Por lo tanto, la entrada de control aplicada al sistema será:

$$u_c(k) = u_c(k-1) + \Delta \hat{u}_{c,opt}(k|k) \quad (4.84)$$

Una vez aplicada dicha entrada, el ciclo completo se repite en el instante $k + 1$ (ver Figura 4.2).

A continuación, en la Sección 4.2 se presenta el diseño de los sistemas de control predictivo con base en el marco teórico desarrollado en la presente sección.

4.2. Diseño de los sistemas de control predictivo para el reactor de biodiésel con cambios de alimentación

4.2.1. Estructura de los sistemas de control predictivo y convencional

Como se vio en el Capítulo 2, el reactor de transesterificación de biodiésel es un sistema con dos variables de entrada manipulable, las cuales son las velocidades de flujo en la corriente de alimentación ($F = u_{c,1}$) y del serpentín ($F_s = u_{c,2}$), y dos variables de salida controlada, que son la concentración de éster ($X_{ME} = y_1$) y la temperatura del reactor ($T = y_2$).

Por lo tanto, utilizando la formulación de espacio de estado del control predictivo desarrollada en la sección anterior es posible definir dos tipos de sistemas de control diferentes: un sistema multivariable basado en un único controlador y un sistema de lazos simples basado en dos controladores de una entrada y una salida. Durante el presente trabajo de investigación se diseñaron ambos tipos de sistemas de control predictivo. El emparejamiento entre las variables de entrada y salida para los lazos de control simples se definió de la siguiente manera: la concentración de éster se controla a partir de la manipulación del flujo en la corriente de alimentación ($u_{c,1} \rightarrow y_1$), mientras que la temperatura del reactor se controla a partir de la manipulación del flujo en el serpentín ($u_{c,2} \rightarrow y_2$). En las Figuras 4.3(a) y 4.3(b) se presentan los esquemas de ambos sistemas de control predictivo.

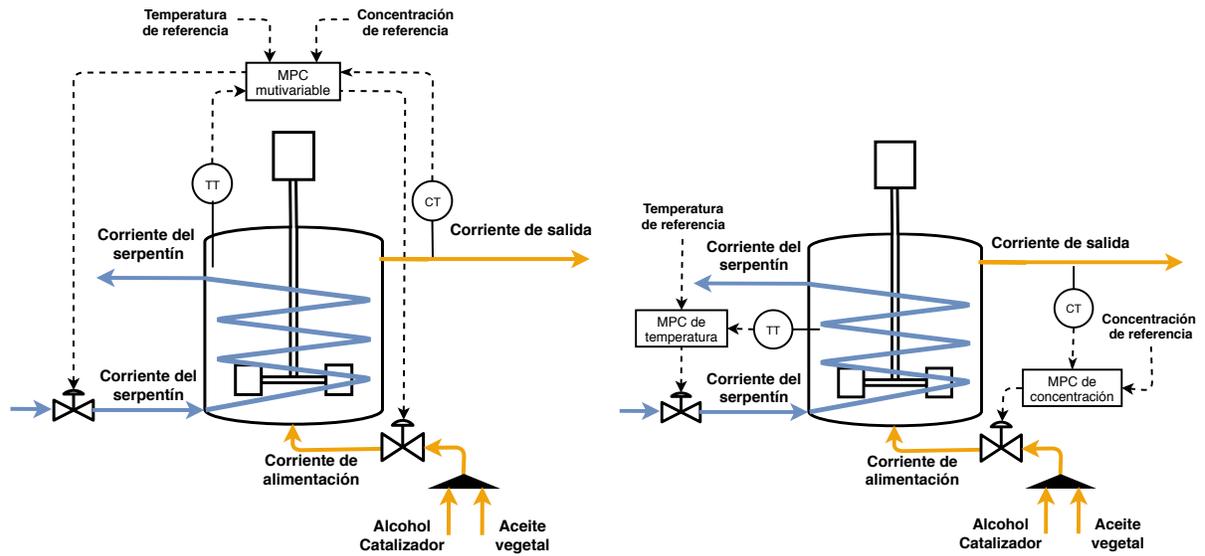
Además, para evaluar el desempeño de los sistemas de control predictivo, se desarrolló un tercer sistema de control basado en dos controladores convencionales. Para el lazo de concentración se utilizó un controlador tipo Proporcional-Derivativo (PD), mientras que para el lazo de temperatura se utilizó un controlador tipo Proporcional (P). Estos controladores fueron determinados a partir de una optimización. La Figura 4.3(c) muestra un esquema del sistema de control convencional.

En la siguiente sección se presenta el diseño de los controladores predictivos utilizados tanto en el sistema de control multivariable como en el sistema de control de lazos simples.

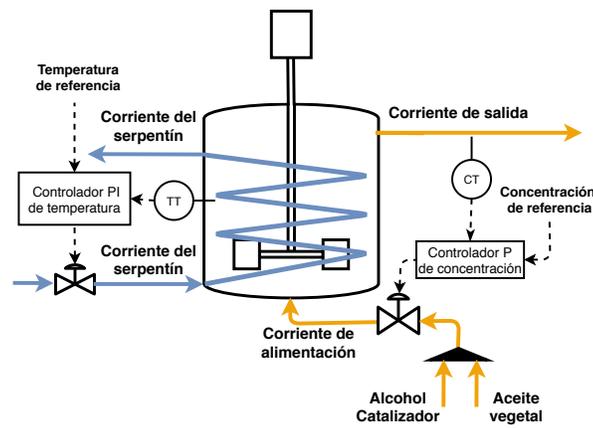
4.2.2. Diseño de los controladores predictivos

Si bien se eligió al control predictivo debido a las ventajas que ofrece con relación a otros tipos de control, no obstante también presenta un inconveniente cuando ocurren cambios drásticos del punto de operación del sistema, como aquellos provocados por los cambios de aceite.

En la Sección 4.1.2, se definió que la estrategia de control predictivo utilizada requiere de un modelo en forma de espacio de estado, discreto y lineal, tal como el que se presenta en las Ecuaciones (4.10) y (4.11). Sin embargo, el reactor está modelado por las Ecuaciones (2.124)-(2.139), las cuales son no lineales y, por tanto, no pueden ser expresadas en la forma requerida.



(a) Sistema de control predictivo multivariable. (b) Sistema de control predictivo de lazos simples.



(c) Sistema de control convencional.

Figura 4.3: Sistemas de control.

A partir de la linealización del modelo de espacio de estado del reactor (Ecuaciones 2.162 y 2.163), alrededor de un punto de operación dado, se obtiene un modelo lineal aproximado (Ecuaciones 4.25 y 4.26) en la forma requerida por el control predictivo. Así, es posible diseñar los sistemas de control predictivo a partir del modelo linealizado. En este caso, el punto de linealización será el punto de operación nominal del reactor con algún aceite particular, en el cual las variables controladas cumplan con el set-point (requerimientos de producción). Debido al tamaño de las matrices del modelo lineal en espacio de estado no fue posible agregarlas de manera explícita en este documento, sin embargo, dichas matrices pueden ser consultadas y descargadas en la siguiente dirección web: <https://drive.google.com/drive/folders/1qqmVMJSghjR-cxe7MDJ5bauM2a0qGy5I?usp=sharing>.

Sin embargo, los modelos linealizados son válidos solamente en una vecindad cercana del punto de linealización. Por lo tanto, los sistemas de control predictivo basados en dichos modelos funcionan adecuadamente mientras el punto de operación se mantenga lo suficientemente cercano al punto de linealización. Para la mayoría de las perturbaciones, e incluso para cambios considerables del set-point, dichos sistemas son capaces de controlar de manera eficiente al reactor. No obstante, como se verá en el Capítulo 5, un cambio de aceite provoca una perturbación considerable del punto de operación de estado estable del sistema. Entonces, después de una perturbación de este tipo, el modelo linealizado es inadecuado para predecir el comportamiento del sistema durante el desarrollo del algoritmo de control predictivo.

Para solucionar esta problemática, se diseñó un controlador predictivo capaz de adaptar el modelo de predicción después de cada cambio de alimentación. La adaptación se hace a partir de la conmutación del modelo de predicción entre tres linealizaciones distintas, una para cada punto de operación nominal con cada aceite de alimentación. En la Figura 4.4 se presenta un esquema detallado del controlador predictivo diseñado en el presente trabajo de investigación. El esquema está dividido en diferentes bloques y cada uno de ellos está relacionado con el marco teórico presentado en el capítulo actual y los resultados de los capítulos previos.

A continuación se describe el funcionamiento de los distintos bloques que conforman el esquema del controlador predictivo. Para hacer referencia a cada bloque durante la descripción, se utilizará el nombre del bloque correspondiente entre paréntesis y en mayúsculas.

El esquema de la Figura 4.4 muestra que el diseño del controlador predictivo parte de tres aspectos fundamentales: el desarrollo y la parametrización del modelo del reactor, presentados en los Capítulos 2 y 3 (MODELO NO LINEAL), la sintonización de los parámetros del controlador que será presentada en la Subsección 4.2.3 (SINTONIZACIÓN) y la definición de las restricciones del sistema, en este caso impuestas por los límites físicos del actuador las cuales son definidas en el Capítulo 5 (RESTRICCIONES).

Primero, a partir de simulaciones del modelo del reactor con cambios de aceite, el cual está definido por las Ecuaciones (2.124)-(2.139), se determina el estado nominal de operación del sistema con cada aceite de alimentación (PUNTOS DE OPERACIÓN).

Ahora, utilizando la representación de espacio de estado del modelo no lineal (Ecuaciones 2.162 y 2.163), junto con los puntos nominales de operación previamente determinados, se llevan a cabo las linealizaciones del modelo en dichos puntos (LINEALIZACIÓN). Para

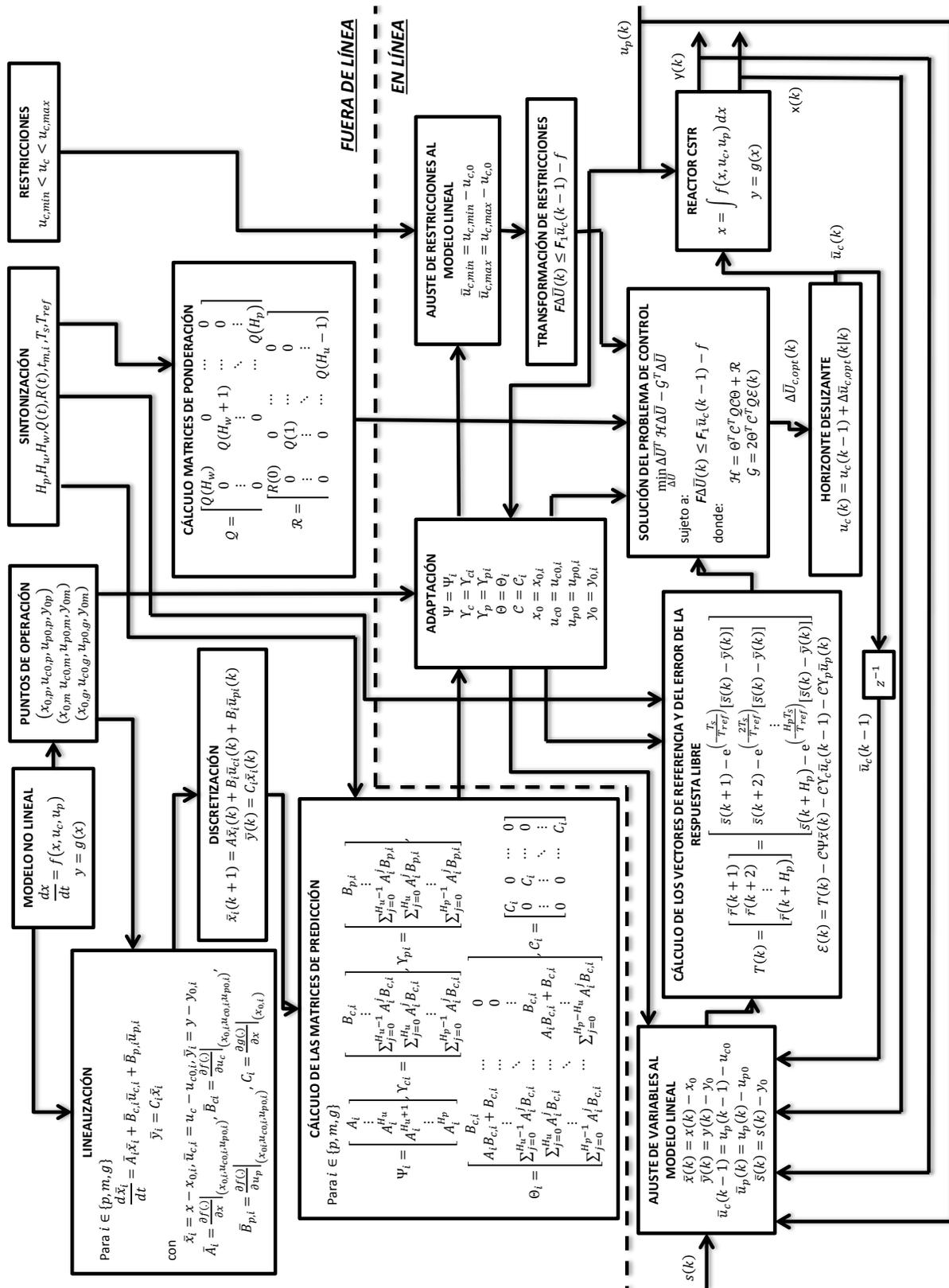


Figura 4.4: Esquema de los controladores predictivos.

ello se utiliza el método de serie de Taylor presentado en la Subsección 4.1.2.1. Ya que se consideraron tres aceites de alimentación distintos, entonces se tienen tres modelos lineales diferentes. Es por ello que en varios bloques, incluyendo el de LINEALIZACIÓN, aparece el subíndice i para hacer distinción entre los diferentes modelos.

Además, ya que el modelo de predicción también debe ser de tiempo discreto, entonces se realiza una discretización de las linealizaciones, empleando la técnica del retenedor de orden cero (DISCRETIZACIÓN).

Posteriormente, utilizando los modelos de predicción lineales y de tiempo discreto, junto con los parámetros del controlador H_p y H_p , obtenidos a partir de la sintonización, se determinan las matrices de predicción Ψ_i , $\Upsilon_{c,i}$, $\Upsilon_{p,i}$, Θ_i , \mathcal{C}_i (CÁLCULO DE LAS MATRICES DE PREDICCIÓN). La forma de calcular dichas matrices se presentó en las Ecuaciones (4.67) y (4.72). Debido a que se tienen tres modelos de predicción diferentes, se obtienen tres conjuntos de matrices de predicción distintas.

Junto con las matrices de predicción, para el problema minimización del algoritmo de control predictivo, se requiere del cálculo de las matrices de ponderación. Por ello, a partir de los parámetros del controlador H_p , H_u , H_w , $Q(t)$ y $R(t)$, todos ellos determinados durante la sintonización, se establecen las matrices de predicción, las cuales están denotadas por \mathcal{Q} y \mathcal{R} (CÁLCULO DE MATRICES DE PONDERACIÓN). Dichas matrices fueron definidas en las Ecuaciones (4.40) y (4.41).

Todos los procedimientos descritos hasta este punto se llevan a cabo una sola vez fuera de línea, tal como lo muestra el esquema de la Figura 4.4. Por su parte, los procedimientos que se describen a continuación se llevan a cabo en línea.

Previamente se definieron tres conjuntos de matrices de predicción, uno para cada modelo linealizado. Sin embargo, para establecer el problema de minimización que involucra el algoritmo de control predictivo solo se requiere de uno de esos conjuntos. Entonces, antes de definir el problema de control es necesario definir cuales matrices serán utilizadas durante la optimización. Esto se hace a través de un supervisor, el cual adapta las matrices de predicción después de que ocurre un cambio de alimentación (ADAPTACIÓN). La adaptación se lleva a cabo a partir de la conmutación de las matrices de predicción correspondientes al aceite alimentado, un tiempo determinado después del cambio (t_{ij}). La transición entre los estados nominales de operación del sistema antes y después de un cambio no es instantánea y por tanto, el modelo correspondiente al primer punto de linealización puede seguir siendo válido por un lapso de tiempo. Consecuentemente, el tiempo en el que se realiza el cambio de las matrices de predicción representa un parámetro del controlador predictivo pues influye en el desempeño de los sistemas de control.

Otra actividad importante que se realiza durante el supervisor es registrar y actualizar el punto de linealización correspondiente al modelo de predicción actual (ADAPTACIÓN). Dicho punto se utiliza para ajustar las variables del modelo no lineal a las variables del modelo linealizado (AJUSTE DE VARIABLES AL MODELO LINEAL). Es importante recordar que, después de la linealización, las variables de entrada, estado y salida del nuevo modelo no se corresponden con las variables del modelo original. Las variables del modelo linealizado representan la desviación, desde el punto de linealización, de las variables originales (ver Subsección 4.1.2.1).

Así mismo, es necesario ajustar las restricciones en función de las variables de entrada del modelo linealizado (AJUSTE DE RESTRICCIONES AL MODELO LINEAL).

Posteriormente, con base en las restricciones ajustadas que están en forma de desigualdades dobles, se define el sistema de desigualdades simple que deben ser satisfechas durante la minimización de la función costo (TRANSFORMACIÓN DE RESTRICCIONES). El procedimiento para formar el sistema de desigualdades simples se presentó en la Subsección 4.1.2.3.

En este punto, el controlador predictivo ya casi es capaz de definir y resolver el problema de minimización que involucra el algoritmo de control, pues ya se cuenta tanto con las matrices de predicción y ponderación, así como con el sistema de desigualdades lineales que contiene a las restricciones que deben ser satisfechas durante la optimización. Sin embargo, aún hace falta determinar el vector de referencia ($T(k)$) que contienen el valor de la trayectoria de referencia en cada instante sobre el horizonte de predicción (CÁLCULO DE LOS VECTORES DE REFERENCIA Y DEL ERROR DE LA RESPUESTA LIBRE). Este vector se utiliza para calcular el cuadrado del error que es uno de los aspectos que se busca minimizar durante el problema de optimización. La trayectoria de referencia en cada punto del horizonte de control se determina a partir de la Ecuación (4.42), mientras que el vector de referencia fue definido en la Ecuación (4.38). Ahora bien, a partir del vector de referencia también se define el vector de error de la respuesta libre $\mathcal{E}(k)$ utilizando la Ecuación 4.75 (CÁLCULO DE LOS VECTORES DE REFERENCIA Y DEL ERROR DE LA RESPUESTA LIBRE).

En este punto ya es posible definir el problema de optimización (minimización) implicado en el algoritmo de control predictivo. El problema se define a partir de las matrices de predicción y ponderación, del error de la respuesta libre, y del sistema de desigualdades lineales simples que posee las restricciones del proceso, tal como se definió en las ecuaciones (4.79)-(4.80) (SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE CONTROL). La solución del problema de optimización, el cual es un problema de programación cuadrática convexo, se obtiene utilizando el comando “quadprog” del software Matlab.

La solución del problema de control es el vector $\Delta\bar{U}_{c,opt}$ el cual contiene los incrementos de la trayectoria de entrada manipulable en cada instante del horizonte de control: $\Delta\bar{u}_{c,opt}(k|k), \Delta\bar{u}_{c,opt}(k+1|k), \dots, \Delta\bar{u}_{c,opt}(k+H_u-1|k)$. A partir de dichos incrementos es posible definir la trayectoria de entrada en cada punto del horizonte de predicción utilizando las Ecuaciones (4.59)-(4.61). Sin embargo, debido a la técnica de horizonte deslizante solamente se aplica al sistema la entrada correspondiente al primer instante de tiempo, la cual está dada por la Ecuación (4.59) (HORIZONTE DESLIZANTE). El incremento para las variables de entrada de control tanto en el modelo lineal como en el modelo original son iguales, esto es $\Delta\bar{u}_{c,opt} = \Delta u_{c,opt}$. Por lo tanto, la entrada de control que será aplicada al sistema se determina directamente con $\Delta\bar{u}(k|k)$ (ver bloque HORIZONTE DESLIZANTE). De esa manera, concluye la primer iteración del algoritmo del controlador predictivo. Ahora, la parte del proceso que se lleva a cabo en línea se repite un instante de tiempo después, esto es:

- El supervisor actualiza, si ocurre un cambio de aceite, tanto las matrices de predicción

como el punto de linealización (ADAPTACIÓN).

- Se ajustan las variables de entrada, estado, salida, y set-point al modelo lineal (AJUSTE DE VARIABLES AL MODELO LINEAL).
- Si es necesario, es decir si hubo un cambio de aceite, se ajustan las restricciones al modelo correspondiente al nuevo aceite y se define nuevamente el sistema de desigualdades simple que contiene las restricciones del proceso (AJUSTE DE RESTRICCIONES AL MODELO LINEAL y TRANSFORMACIÓN DE RESTRICCIONES).
- Se definen los vectores de referencia y del error de la respuesta libre (CÁLCULO DE LOS VECTORES DE REFERENCIA Y DEL ERROR DE LA RESPUESTA LIBRE).
- Se define y soluciona el problema de minimización implicado en el algoritmo de control predictivo (SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE CONTROL).
- Se aplica la técnica de horizonte deslizante y se repite nuevamente la parte del proceso en línea, un instante de tiempo después (HORIZONTE DESLIZANTE).

Finalmente, un último punto a tener en cuenta es que si bien el esquema de la Figura 4.4 aplica para los controladores en ambos sistemas de control predictivo, es decir tanto el multivariable como el de lazos simples, en el caso de los controladores de una entrada y una salida es necesario reformular los modelos de predicción que originalmente están en la forma dada por las Ecuaciones 4.25 y 4.26. Dichos modelos representan al reactor como un sistema de dos variables de entrada y dos de salida. Ahora, para cada lazo simple, se tiene que considerar un modelo de una única variable de salida la cual es controlada por una única variable manipulable. Entonces, la otra variable de salida no se considera en la reformulación del modelo y la otra variable manipulable ahora es considerada como una entrada de perturbación.

Así, para el controlador de concentración de éster se tiene lo siguiente, donde $B_c = [B_{c,1} \ B_{c,2}]^T$ y $C = [C_1 \ C_2]^T$:

$$\begin{aligned} \bar{x}'(k+1) &= A\bar{x}'(k) + B_{c,1}\bar{u}_{c,1}(k) + \begin{bmatrix} B_{c,2} \\ B_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{u}_{c,2}(k) \\ \bar{u}_p(k) \end{bmatrix} \\ &= A\hat{x}'(k) + B_{c,1}\bar{u}_{c,1}(k) + B_p'\bar{u}_p'(k) \end{aligned} \quad (4.85)$$

$$\bar{y}_1(k) = C_1\bar{x}'(k) \quad (4.86)$$

Así mismo, para el controlador de temperatura se tiene que:

$$\begin{aligned} \bar{x}''(k+1) &= A\bar{x}''(k) + B_{c,2}\bar{u}_{c,2}(k) + \begin{bmatrix} B_{c,1} \\ B_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{u}_{c,1}(k) \\ \bar{u}_p(k) \end{bmatrix} \\ &= A\hat{x}''(k) + B_{c,2}\bar{u}_{c,2}(k) + B_p''\bar{u}_p''(k) \end{aligned} \quad (4.87)$$

$$\bar{y}_2(k) = C_2\bar{x}''(k) \quad (4.88)$$

4.2.3. Sintonización de los sistemas de control: predictivo y convencional

Los controladores predictivos desarrollados en este trabajo de investigación (Figura 4.4) poseen una considerable cantidad de parámetros, los cuales deben ser determinados (sintonizados) de manera adecuada para obtener un correcto funcionamiento de los sistemas de control en lazo cerrado. Para el caso del controlador predictivo multivariable, los parámetros de sintonización son:

- Los horizontes de predicción y control, H_p y H_u ;
- Las constantes de tiempo, $T_{ref,1}$ y $T_{ref,2}$, de la función exponencial en la trayectoria de referencia para cada una de las variables controladas (ver Ecuación 4.42);
- Los parámetros de ponderación del error para cada una de las variables controladas q_1 y q_2 ;²
- Los parámetros de ponderación para cada una de las variables de entrada r_1 y r_2 .
- El instante de tiempo en el que se realiza la conmutación de las matrices de predicción después de los cambios del tipo de aceite de alimentación: palma-mostaza t_{pm} , mostaza-girasol t_{mg} y girasol-palma t_{gp} .

Por otra parte, para el caso del controlador predictivo simple se tienen los siguientes parámetros de sintonización:

- Los horizontes de predicción y control, H_p y H_u ;
- La constante de tiempo, T_{ref} de la función exponencial en la trayectoria de referencia para la única variable controlada;
- El parámetro de ponderación del error de la única variable de salida, q ;
- El parámetros de ponderación de la única variable de entrada r .
- El instante de tiempo en el que se realiza la conmutación de las matrices de predicción después de los cambios del tipo de aceite de alimentación: t_{pm} , t_{mg} , y t_{gp} .

Por su parte, el controlador convencional solamente posee tres parámetros de sintonización los cuales son las ganancias: proporcional (k_p), integral (k_i) y derivativa (k_d).

Los parámetros del controlador predictivo multivariable, a excepción de los tiempos de conmutación de las matrices de predicción, fueron determinados mediante una optimización por enjambre de partículas (PSO por sus siglas en inglés). Además, los resultados de

²En general, es posible ponderar de diferente manera tanto al error como a la variación de la entrada en diferentes instantes de tiempo y por tanto se tiene que $q_i(t)$ y $r_i(t)$. Sin embargo, para el control del reactor de biodiésel basta con considerar a dichos parámetros constante y en consecuencia se utiliza la notación q_i y r_i .

la sintonización del controlador predictivo multivariable obtenidos mediante PSO fueron utilizados también en los controladores predictivos de una entrada y una salida.

Así mismo, los controladores convencionales fueron sintonizados también mediante el algoritmo de optimización por enjambre de partículas utilizado para la sintonización del controlador predictivo.

El algoritmo de optimización por enjambre de partículas es una técnica de computación evolutiva que busca simular el comportamiento social de bandadas de aves para resolver problemas de optimización. En el algoritmo de PSO existe una población de individuos o partículas. Cada partícula es una solución del problema considerado. En este caso, cada partícula representa un punto en el espacio D-dimensional definido por los parámetros del controlador a sintonizar. Así por ejemplo, para la sintonización del controlador predictivo multivariable, la i -ésima partícula está representada como $X_i = (H_{p,i}, H_{u,i}, \dots, r_{2,i})$, mientras que para el controlador convencional la i -ésima partícula está dada por $X_i = (k_{p,i}, k_{i,i}, k_{d,i})$.

Las partículas se mueven en búsqueda de la solución óptima del problema. El movimiento está regido por la propia experiencia de cada individuo (su mejor posición histórica) y la experiencia del enjambre (la mejor posición global). La mejor posición previa de la i -ésima partícula está definida por P_i . Dicha posición es conocida como $PBest$ y corresponde a la posición de la partícula que ha provocado el mínimo valor de la función objetivo que se busca minimizar. Por otra parte, la mejor posición global está dada por P_g . Esta posición es conocida como $GBest$ y es aquella de entre todas las mejores posiciones individuales que minimiza la función objetivo. Además, la velocidad de la i -ésima partícula está representada como V_i .

En el algoritmo de PSO las partículas se moverán buscando una solución óptima hasta que cumplan con algún criterio de finalización. En este trabajo se considera el cumplimiento de un número máximo de iteraciones denotado por $iter$.

A continuación se presenta el funcionamiento del algoritmo de PSO que se utilizó en este trabajo para la sintonización del controlador predictivo multivariable y de los controladores convencionales.

1 **Inicio.** Crear un enjambre inicial de NP partículas aleatorias, X_1, X_2, \dots, X_{NP} .

2 **Evaluación.** Se evalúa cada partícula en la función objetivo $F_{ob}(X_i)$. Esto es:

Para $i = 1, \dots, NP$

Controlador multivariable:

$$F_{ob}(X_i) = \alpha \sum_{t=0}^{t_f} (y_{c,1}(X_i, t) - s_1(t))^2 + \beta \sum_{t=0}^{t_f} (y_{c,2}(X_i, t) - s_2(t))^2 \quad (4.89)$$

donde $y_{c,1}(X_i, t)$ y $y_{c,2}(X_i, t)$ son las respuestas en lazo cerrado de las variables controladas, las cuales dependen de los parámetros del controlador dados en X_i ; $s_1(t)$ y $s_2(t)$ son las trayectorias de set-point para cada variable; α y β son dos constantes positivas que ponderan el error de las variables controladas; y t_f es el tiempo final

de simulación considerado para la optimización.

Controlador simple:

$$F_{ob}(X_i) = \alpha \sum_{t=0}^{t_f} (y_c(X_i, t) - s(t))^2 \quad (4.90)$$

donde $y_c(X_i, t)$, $s(t)$, α y t_f se definen de manera análoga a los términos de la Ecuación (4.89).

3 Calcular *PBest* y *Gbest*.

Para $i = 1, \dots, NP$

3.1 Si $F_{ob}(X_i) < P_i$ entonces $P_i = X_i$.

3.2 Si $F_{ob}(P_i) < P_g$ entonces $P_g = P_i$.

4 Actualizar.

Las partículas son actualizadas de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Shi y Eberhart, 1998):

Para $i = 1, \dots, NP$

$$\begin{aligned} V_i(n+1) &= w \cdot V_i(n) + c_1 \cdot rand() \cdot (P_i - X_i(n)) - c_2 \cdot Rand() \cdot (P_g - X_i(n)) \\ X_i(n+1) &= X_i(n) + V_i(n+1) \end{aligned} \quad (4.92)$$

donde c_1 y c_2 son constantes positivas; $rand()$ y $Rand()$ son dos funciones aleatorias que varían entre 0 y 1; n representa la iteración actual; y w puede ser tanto una constante positiva como una función del tiempo positiva, lineal o no lineal.

5 Condición de finalización.

Si se alcanza el número máximo de iteraciones, esto es $n = iter$, entonces se finaliza la optimización y la solución es P_g . De lo contrario se regresa al paso 2.

Por lo tanto, desarrollando el algoritmo de PSO anterior a partir de simulaciones del sistema de control predictivo multivariable y del sistema de control convencional fue como se sintonizaron los controladores. En la optimización por PSO de los controladores se utilizaron los siguiente parámetros.

- MPC multivariable: $NP = 20$, $iter = 30$, $\alpha = 1 \times 10^5$, $\beta = 1$, $c_1 = 0.12$, $c_2 = 1.2$ y $w = 0.9$.
- PID de concentración: $NP = 50$, $iter = 50$, $\alpha = 1000$, $c_1 = 0.12$, $c_2 = 1.2$ y $w = 0.9$.
- PID de temperatura: $NP = 25$, $iter = 25$, $\alpha = 10$, $c_1 = 0.12$, $c_2 = 1.2$ y $w = 0.9$.

La sintonización de los controladores simples en el lazo de control convencional se hizo por separado. Primero se sintonizó el control de concentración, fijando desde el modelo un temperatura constante ($dT/dt = 0$). Posteriormente, se sintonizó el controlador de temperatura implementando el lazo de concentración previamente sintonizado.

Por otra parte, los tiempos de conmutación de las matrices de predicción (t_{pm} , t_{mg} y t_{gp}), que no fueron considerados en la optimización por PSO, se determinaron a partir de simulaciones del sistema de control predictivo multivariable. En dichas simulaciones se realizó la conmutación en diferentes momentos después de cada cambio de aceite y se eligieron aquellos tiempos con los que se obtuvieron los menores errores durante la simulación.

Durante las sintonizaciones del controlador predictivo multivariable y de los controladores convencionales se consideraron las perturbaciones y los cambios en las condiciones de operación más importantes del proceso. Tales perturbaciones y cambios de las condiciones de operación se presentan en el Capítulo 5.

Las Tablas 4.1 y 4.2 presentan los parámetros de los controladores predictivos y convencionales obtenidos a partir de las sintonizaciones mediante PSO. Los resultados muestran una sintonización agresiva de los controladores predictivos. El valor del horizonte de predicción ($H_p = 1$) indica que solamente se tiene un único punto de coincidencia entre la respuesta del sistema y la trayectoria de referencia, un instante de tiempo en el futuro. Por lo tanto, el horizonte de control que tiene que ser menor o igual al de predicción también es igual a 1 ($H_u = 1$). En consecuencia solo se permite un único cambio en la trayectoria de entrada para alcanzar dicho punto de coincidencia. Estos valores de sintonización pueden explicarse en el hecho de que tales condiciones generan una única ecuación a resolver durante el problema de control y, por tanto, la sumatoria del error al cuadrado, que fue el criterio a minimizar (Ecuación 4.89), considera un solo término de error, el del único punto de coincidencia. Además, Los parámetros $T_{ref,1} = T_{ref,2} = 1 \times 10^{-5}$ hacen que el término exponencial en la Ecuación (4.42), que define a la trayectoria de referencia, sea prácticamente igual a cero. Por lo tanto, la trayectoria de referencia es igual a la trayectoria de set-point en cada instante del horizonte de predicción, esto es, $r(k+i|k) = s(k+i)$ para $i = 1, \dots, H_p$. Así, después de una desviación de las variables controladas del punto de ajuste, el controlador buscará regresar al set-point de manera instantánea y no siguiendo una trayectoria suave (exponencial). Si la desviación del set-point es grande, la respuesta del controlador será agresiva para intentar igualar al set-point desde el primer instante de tiempo. Así mismo, los valores grandes de los parámetros q_1 y q_2 favorecen respuestas agresivas de los controladores pues dichos parámetros ponderan los errores de las variables controladas. Aun cuando existan errores pequeños dichos parámetros magnificarán el error durante el problema de optimización. Por su parte, los parámetros $r_1 = r_2 = 0$ indican que no existe ninguna penalización en los cambios de magnitud de la señal de control, favoreciendo también así la respuesta agresiva del controlador.

De manera semejante, los resultados de las sintonizaciones de los controladores convencionales muestran configuraciones agresivas. Las ganancias de ambos controladores son de órdenes de magnitud de 5 y 6. Además, los resultados muestran que un controlador de tipo Proporcional-Derivativo es el más adecuado para el lazo de concentración, mientras que para el caso del lazo de temperatura es un controlador de tipo Proporcional.

Finalmente, si bien tiempo de muestreo y discretización T_s también representa un parámetro del controlador predictivo de gran importancia, dicho parámetro no puede ser definido a voluntad y por lo tanto tampoco fue considerado en la optimización por PSO. El

parámetro T_s depende en gran medida de la velocidad de medición y de procesamiento de las señales provenientes del proceso, así como de los cálculos involucrados en el algoritmo de los controladores predictivos. Para el este trabajo de investigación se consideró, de manera arbitraria, un $T_s = 0.01$ min.

4.3. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó el diseño de los sistemas de control predictivo desarrollados en la presente investigación. Se diseñaron dos sistemas distintos para el control de las dos variables de salida: la concentración de biodiésel y de temperatura de la mezcla de reacción. Así, se diseñó un sistema de control multivariable basado en un único controlador y un sistema de control de lazos simples basado en dos controladores de una entrada y una salida.

La estrategia de control predictivo utilizada para el desarrollo de los controladores predictivos utilizados en los sistemas de control requiere de un modelo lineal de predicción. Sin embargo, el modelo del reactor está dado por un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales. Por lo tanto, fue necesario llevar a cabo la linealización del modelo dado por tales ecuaciones.

Los modelos linealizados solamente son precisos en una vecindad cercana al punto de linealización. En consecuencia, los controladores predictivos diseñados a partir de dichos modelos funcionan adecuadamente mientras el sistema opere lo suficientemente cerca de ese punto. Si embargo, una perturbación por cambio de aceite cambia considerablemente el punto de operación del reactor y provoca que un controlador predictivo basado en la

Tabla 4.1: Resultados de la sintonización de los controladores predictivos.

X_{ME}	T
$H_p = 1$	
$H_u = 1$	
$T_{ref,1} = 1 \times 10^{-5}$	$T_{ref,2} = 1 \times 10^{-5}$
$q_1 = 4 \times 10^5$	$q_2 = 6 \times 10^3$
$r_1 = 0$	$r_2 = 0$
$t_{pm} = 2.81$ min	
$t_{mg} = 2.12$ min	
$t_{gp} = 0.62$ min	

Tabla 4.2: Resultados de la sintonización de los controladores convencionales.

X_{ME}	T
$P=5.268026 \times 10^6$	$P= 1.24134 \times 10^5$
$I=0$	$I=0$
$D= 1.15629 \times 10^5$	$D=0$

linealización del modelo sea inadecuado.

Por lo tanto, se diseñaron controladores predictivos capaces de adaptarse a las nuevas condiciones de operación después de un cambio de aceite. La adaptación del controlador se lleva a cabo mediante la conmutación de las matrices de predicción determinadas a partir de la linealización del modelo en los puntos nominales de operación del reactor con cada aceite alimentación considerado. Además, después de un cambio de alimentación el controlador también debe ajustar las variables del proceso a las variables del modelo lineal.

Por otra parte, para evaluar el desempeño de los sistemas predictivos, se desarrolló un tercer sistema de control, el cual está basado en dos controladores convencionales.

Los controladores predictivos y convencionales fueron sintonizados utilizando la estrategia de optimización por enjambre de partículas. Durante dicha optimización se minimiza el error entre la respuesta de los sistemas de control y el set-point.

Finalmente, los resultados de las sintonizaciones mostraron una configuración bastante agresiva tanto para los controladores predictivos como para los controladores convencionales. Además, dichos resultados también determinaron que un controlador de tipo Proporcional-Derivativo es el más eficiente para el lazo de concentración, mientras que un controlador Proporcional lo es para el lazo de temperatura.

En el siguiente capítulo se presentarán los resultados de la simulación de la implementación de los distintos sistemas de control.

Capítulo 5

Simulación de la operación del reactor y de los sistemas de control

En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos a partir de las simulaciones, tanto de la operación del reactor en lazo abierto, como de la implementación de los sistemas de control. Para las simulaciones de lazo abierto se consideraron solamente los cambios de aceite, mientras que para las simulaciones de lazo cerrado se consideraron las diferentes perturbaciones y condiciones de operación a las que está expuesto el reactor. Se simularon tres cambios del tipo de aceite de alimentación, los cuales fueron cambios entre aceites de palma-mostaza, mostaza-girasol y girasol-palma. Todas las simulaciones fueron realizadas en la herramienta de software Matlab[®] versión 2016a, utilizando la familia de solucionadores ODE. Con base en los resultados obtenidos de las simulaciones en lazo abierto se realizó un análisis del efecto que los cambios tienen sobre el sistema en términos de la magnitud de la perturbación y el tiempo de asentamiento. Además, se llevó a cabo una evaluación de las respuestas de los sistemas de control en términos del error de estado estacionario y de estado estable, así como del tiempo de asentamiento. En la Figura 5.1 se presenta un esquema de la forma en que se llevaron a cabo todas las simulaciones.

El capítulo está dividido en tres secciones. En la sección 5.1 se presentan los resultados más importantes obtenidos de la simulación de la operación de reactor con cambios de aceite en lazo abierto. A partir de los resultados, se llevó a cabo el análisis del efecto que los cambios de aceite tienen sobre la operación continua del reactor. A continuación, en la sección 5.2 se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación de los sistemas de control. En estas simulaciones no solamente fueron consideradas las perturbaciones por cambios de aceite, sino que se consideraron todas las condiciones de operación y perturbaciones a las que está expuesto el reactor: el asentamiento inicial, los cambios de aceite, variaciones en la composición y temperatura de la corriente de alimentación y cambios del punto de ajuste. A partir de los resultados de simulación se presenta una evaluación y comparación del desempeño de todos los sistemas de control. Finalmente, en la sección 5.3 se presentan las conclusiones más importantes del capítulo.

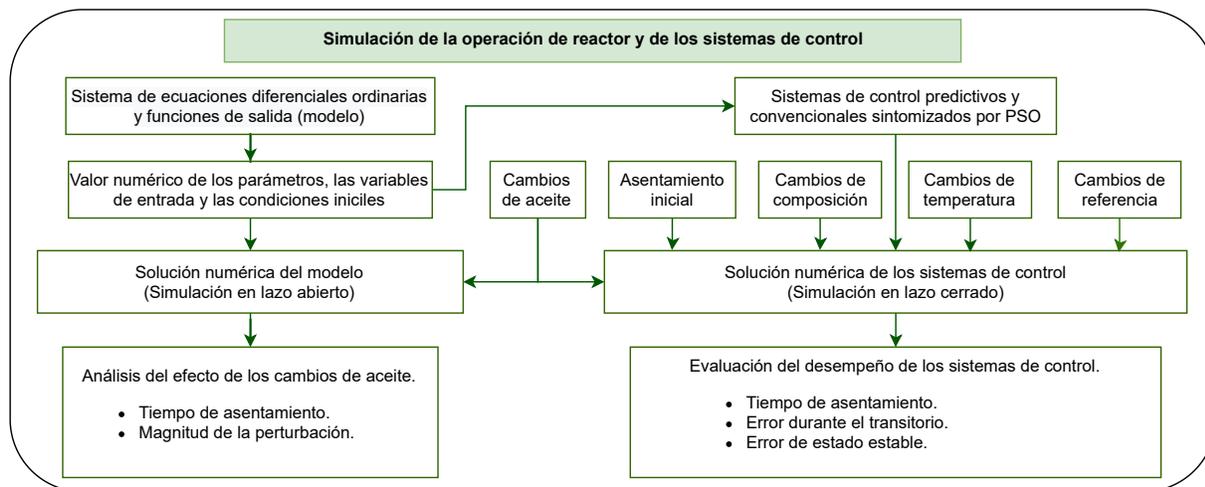


Figura 5.1: Simulaciones del sistema en lazo abierto y lazo cerrado.

5.1. Simulación del modelo. Análisis del efecto de los cambios de aceite durante la operación continua del reactor

Para analizar el efecto que tienen los cambios de aceite durante la operación continua del reactor de transesterificación se simuló tres cambios de este tipo durante la operación en estado estacionario. Todos los cambios se asumieron abruptos considerando el peor escenario posible. Las condiciones iniciales de todas las simulaciones, tanto en lazo abierto como en lazo cerrado, fueron las definidas en el Capítulo 3. Además, los cambios se simuló durante la operación del reactor en estado estacionario. Así, los cambios de aceite que se simuló fueron definidos de la siguiente manera:

- Palma-mostaza (P-M): primero, cuando el reactor opera en estado estacionario alimentado con aceite de palma, dicha materia prima es sustituida por aceite de mostaza.
- Mostaza-girasol (M-G): posteriormente, el aceite de mostaza es reemplazado por aceite de girasol nuevamente durante la operación en estado estacionario.
- Girasol-palma (G-P): finalmente, se considera el cambio del aceite de mostaza en la corriente de alimentación nuevamente por aceite de palma.

La Figura 5.2 muestra el comportamiento de la concentración molar de los acilglicéridos y ésteres durante la operación del reactor con cambios de aceite. Después de un cambio, los compuestos derivados del primer aceite comienzan a disminuir debido a que se interrumpe el suministro del aceite alimentado previamente. En contraste, aquellos ésteres y acilglicéridos provenientes de la nueva materia prima comienzan a formarse. Así mismo

aparecen pequeñas cantidades de triglicéridos y diglicéridos derivados de la reacción entre compuestos de ambos aceites ¹. Después de un periodo transitorio, la concentración de ésteres y acilglicéridos del primer aceite llegan a ser cero mientras que la del segundo alcanzan su estado estable de operación. La formación de ésteres está directamente relacionada con la cantidad de acilglicéridos en el aceite. Es decir, una mayor cantidad de acilglicéridos representa una mayor cantidad de reactivos en las reacciones directas del mecanismo de transesterificación, en las cuales se forman los ésteres (biodiésel). Por lo tanto, la mayor concentración de ésteres en estado estacionario, la cual fue 1.930 molL^{-1} , se obtuvo en la operación con aceite de palma, el cual contiene la mayor cantidad de triglicéridos y ésteres (ver Tabla 3.7 y Figura 5.2c). Por su parte, el aceite de mostaza, el cual contiene la menor cantidad de acilglicéridos, presentó la menor concentración de ésteres en estado estable con tan solo 0.839 molL^{-1} (ver Figura 5.2a). Por su parte, con aceite de girasol se obtuvo una concentración intermedia de 1.658 molL^{-1} (ver Figura 5.2b).

Por otra parte, durante el transitorio después de un cambio de aceite, los acilglicéridos, pero principalmente los diglicéridos y monoglicéridos, presentan considerables picos máximos de concentración. Este comportamiento de los diglicéridos y monoglicéridos es característico del proceso de transesterificación (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini y Zhu, 1997; Darnoko y Cheryan, 2000b; Leevijit *et al.*, 2004; Klofutar *et al.*, 2010; Issariyakul y Dalai, 2012; Berchmans *et al.*, 2013; Esonye *et al.*, 2019).

Como se mencionó en el Capítulo 2, la molaridad no es un indicador utilizado en la práctica para medir la evolución del fenómeno de transesterificación. Para este propósito se utiliza en su lugar la fracción másica de los ésteres en la fase éster. La Figura 5.3 presenta, precisamente, la evolución de esta variable durante la simulación de los cambios de alimentación. Para los tres cambios de aceite, la dinámica del reactor fue semejante: una caída inicial rápida de la fracción másica hasta alcanzar un mínimo de concentración, seguido de un ascenso rápido de la concentración que disminuye su velocidad conforme se alcanza un nuevo valor de estado estable. En el caso del cambio de aceite de palma por mostaza, antes de la caída de la fracción másica se tiene un pequeño incremento durante aproximadamente medio minuto. Dicho incremento se debe a la menor concentración de acilglicéridos en el aceite de mostaza en comparación con el de palma y la presencia de altas cantidades de ésteres del aceite de palma dentro del tanque (ver Figura 5.2). La caída inicial de la fracción másica después de los cambios se debe a que dicha variable es inversamente proporcional a la suma de los acilglicéridos y el éster (Ecuación 2.140) y, como se vio antes, después de un cambio de aceite se presenta un pico en la concentración de los diglicéridos y monoglicéridos (ver Figura 5.2). Los resultados de la Figura 5.3 muestran que las variaciones en la fracción másica entre estados estables antes y después de cada cambio es sumamente considerable. La mayor de las perturbaciones del proceso, la cual es de más del 26 %, se produce después del cambio de palma por mostaza. Incluso en el mejor de los casos, después del cambio de girasol por palma, la desviación del punto de operación fue del 10 % (ver Tabla 5.1).

Además, la Figura 5.3 muestra también que, a diferencia de lo que sucede con la

¹Los compuestos DG_{pm} y DG_{gm} no se forman ya que $k_{4,pm} = k_{4,gm} = 0$

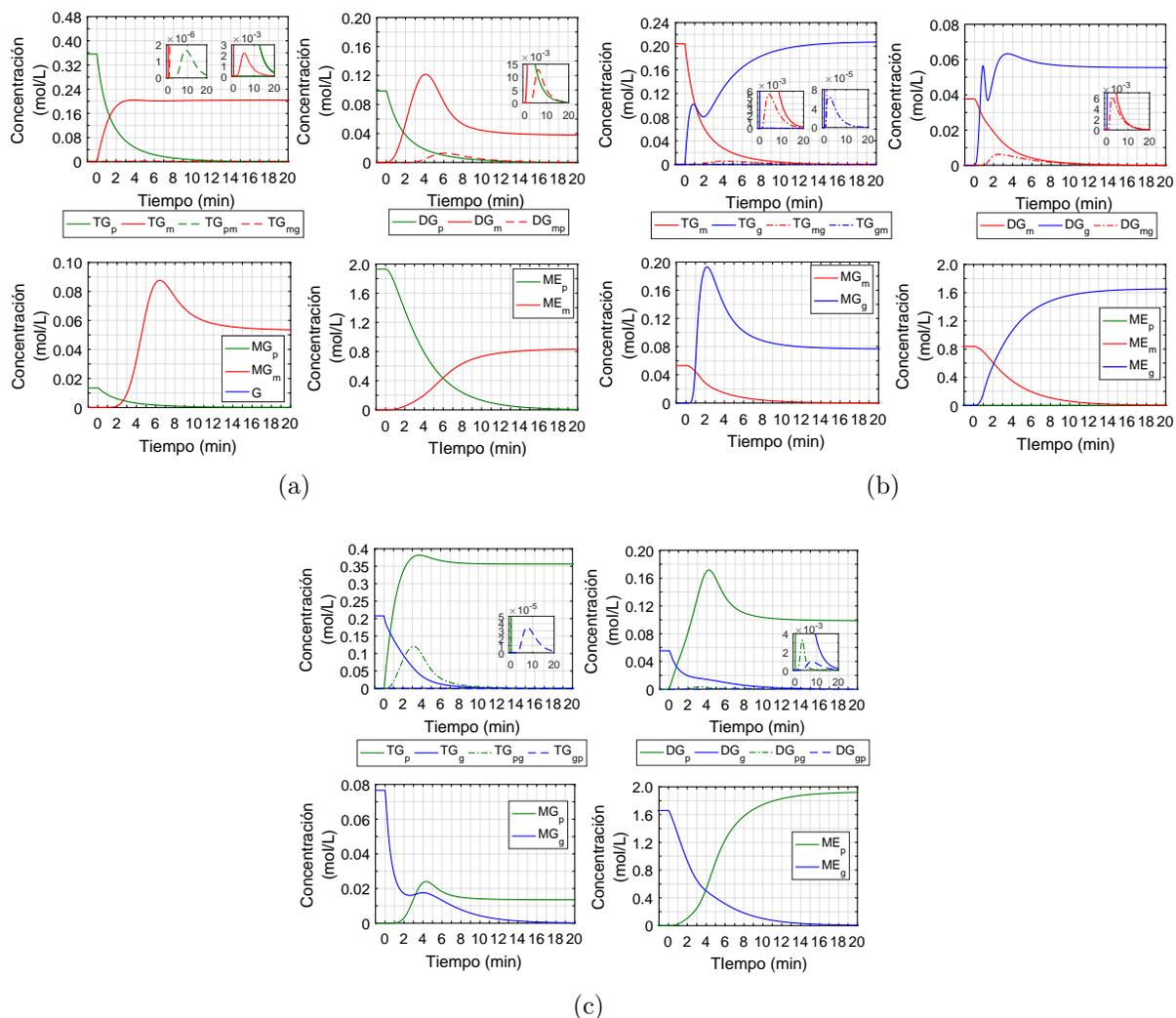
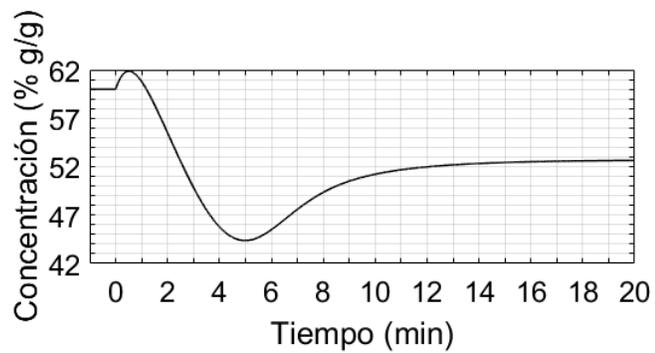


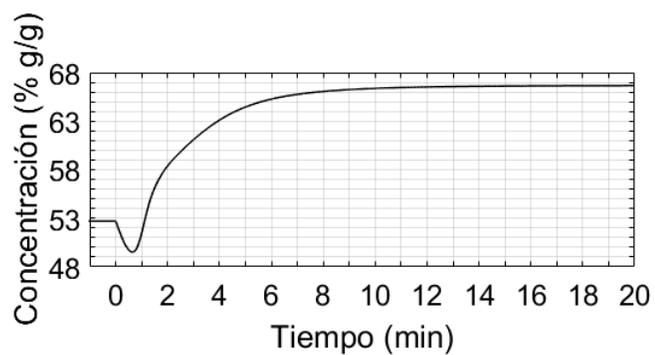
Figura 5.2: Concentración molar los compuestos en la fase éster después de los cambios de aceite: a) palma-mostaza; b) mostaza-girasol; y, c) girasol-palma.

Tabla 5.1: Efecto de las perturbaciones ocasionadas por los cambios de aceite.

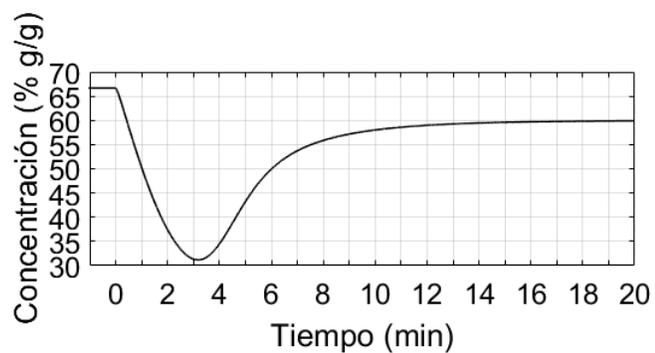
Variables	Cambios	Tiempo de asentamiento (min)	Estado estable (%m/m)/°C	Perturbación	
				Δ	%
X_E	P-M	16.90	52.70	-7.30	-12.17
	M-G	10.19	66.67	13.97	26.51
	G-P	18.54	60.00	-6.67	-10.00
T	P-M	5.03	59.13	-0.87	-1.45
	M-G	13.73	59.71	0.58	0.98
	G-P	18.7	60.00	0.29	0.49



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3: Efectos de los cambios de aceite en la fracción másica de ésteres. a) palma-mostaza, b) mostaza-girasol y c) girasol-palma

molaridad, la fracción másica en estado estable obtenida con aceite de girasol (67.67 % m/m) es mayor a la obtenida con el aceite de palma (60 % m/m). Esto se debe a las menores concentraciones molares de triglicéridos y diglicéridos en estado estable generadas durante la producción con aceite de girasol (ver Figura 5.2c). Por otro lado, al igual que con la molaridad, el aceite de mostaza presentó nuevamente la concentración de ésteres más baja con un valor de 52.70 % (m/m). Este bajo rendimiento es ocasionado precisamente por la baja formación de ésteres en estado estacionario durante la producción con dicho aceite (ver Figura 5.2b).

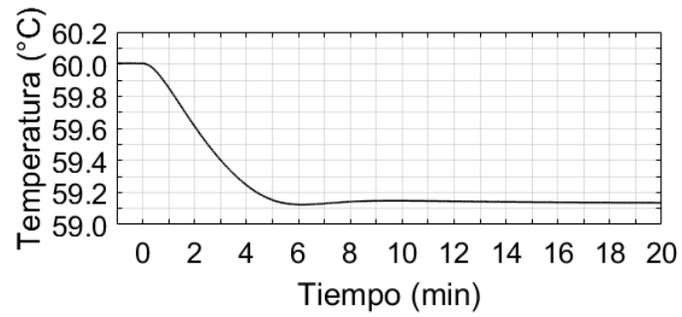
Por otra parte, la perturbación del estado nominal de operación de la temperatura es poco significativa tal como puede observarse en la Figura 5.4. Incluso la máxima diferencia de temperatura en estado estable antes y después de los cambios fue de tan solo 0.87 °C (ver Tabla 5.1). Estas diferencias de temperatura se deben a las diferentes cinéticas y entalpías de reacción para los distintos aceites. De manera semejante a lo que sucede con la concentración molar, la temperatura más alta en estado estable se obtiene con el aceite de palma y la menor con el aceite de mostaza.

5.2. Implementación de los sistemas de control

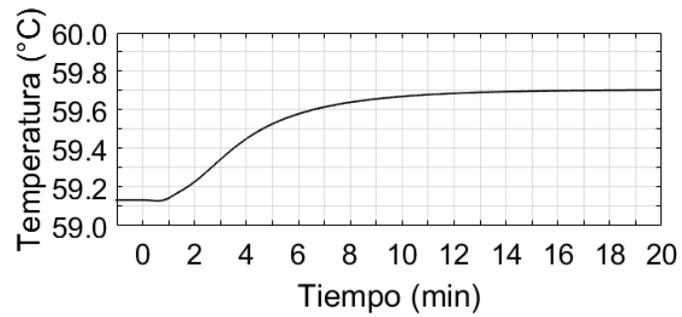
En la presente sección se analiza la respuesta del sistema en lazo abierto y de los tres sistemas de control desarrollados, para las diferentes condiciones operacionales y perturbaciones que pudiesen presentarse durante la operación continua del reactor.

Normalmente un reactor continuo de tanque agitado opera en estado estacionario con condiciones de operación fijas. No obstante, se presentan situaciones en que las condiciones cambian ya sea de manera deseada/conocida o porque se ven perturbadas por condiciones externas al proceso. Por ejemplo el cambio desde estado inicial hasta un estado estacionario de operación (asentamiento de sistema) o un cambio en los requerimientos de producción (cambio de referencia) son cambios en las condiciones de operación conocidos. Sin embargo, existen perturbaciones del sistema que no pueden ser anticipadas. Típicamente estas perturbaciones son fluctuaciones en la intensidad de mezclado o variaciones tanto en la composición como en la temperatura de las corrientes de entrada del sistema (Mjalli *et al.*, 2009). No obstante, la intensidad de mezclado y la temperatura de entrada en el serpentín tienen un efecto despreciable sobre las variables controladas del proceso cuando el sistema se encuentra en lazo cerrado (Mjalli *et al.*, 2009; Ho *et al.*, 2010; Kuen *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2013). Por lo tanto para la evaluación de los sistemas de control, en el presente trabajo solamente se toman en cuenta perturbaciones de la composición y temperatura de la corriente de alimentación del tanque, así como las perturbaciones ocasionadas por los cambios de aceites.

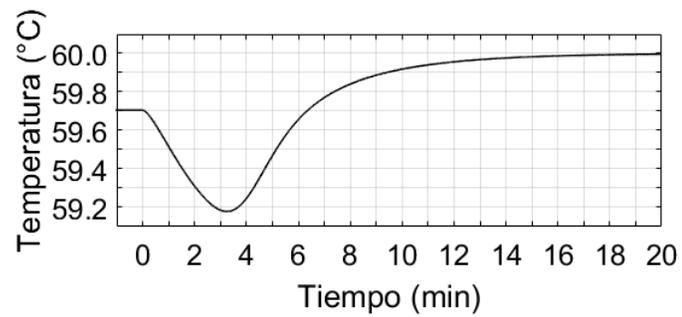
De esta manera se tienen cinco escenarios para la evaluación de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto. El primer escenario consiste en el inicio del proceso, donde el estado del sistema tiene que alcanzar el estado nominal de operación desde de las condiciones iniciales (asentamiento). En este primer escenario se considera que al comienzo el reactor fue llenado y es alimentado con alcohol y aceite de palma en una relación molar



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4: Efectos de los cambios de aceite en la temperatura de la mezcla de reacción: a) palma-mostaza, b) mostaza-girasol y c) girasol-palma

de 6:1. Posteriormente, en un segundo escenario de operación, se consideran los cambios abruptos de aceite. A continuación, un tercer escenario de simulación considera variaciones de $\pm 10\%$ en el valor nominal de concentración de acilglicéridos en el aceite de palma de alimentación durante la operación continua del reactor. Luego, en un cuarto escenario se simularon perturbaciones de $+4\text{ }^\circ\text{C}$ y $-1\text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura nominal de operación de la corriente de entrada del tanque de reacción. Finalmente, el último escenario consiste en cambios de la señal de referencia para la variable de concentración de $\pm 10\%$ con relación al valor nominal de $60\text{ }m/m$. La tabla 5.2 resume los diferentes escenarios de operación considerados para evaluar la respuestas del sistema en lazo abierto y lazo cerrado.

Tabla 5.2: Condiciones de operación y perturbaciones del reactor.

Escenarios	Descripción
I	Inicio del proceso: transición desde las condiciones iniciales hasta el punto de operación nominal con aceite de palma alcanzando una concentración de biodiésel de $60\text{ }m/m$ y manteniendo una temperatura de reacción de $60\text{ }^\circ\text{C}$.
II	Cambios de aceite: palma-mostaza, mostaza-girasol, girasol-palma.
III	Perturbación de la composición de la corriente de alimentación: cambios instantáneos de $\pm 10\%$ en la concentración de triglicéridos y diglicéridos en la corriente de alimentación durante la operación nominal con aceite de palma.
IV	Perturbación de temperatura de la corriente de alimentación: Cambios abruptos de $+4\text{ }^\circ\text{C}$ y $-1\text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura de la corriente de entrada.
V	Cambio de referencia: $\pm 10\%$ en la señal de referencia para la concentración de biodiésel.

A continuación en las subsecciones 5.2.1-5.2.5 se presentan los resultados de simulación y el análisis de las respuestas del sistema en lazo abierto y los sistemas de control en cada uno de los escenarios establecidos.

5.2.1. Escenario I: Inicio del proceso

La Figura 5.5 presenta las respuestas de los sistemas de control y del sistema en lazo abierto para el escenario I, en el que el reactor alcanza su estado estacionario de operación con aceite de palma partiendo desde las condiciones iniciales. Los resultados muestran que la implementación de los sistemas de control mejoran considerablemente la respuesta de las variables controladas del proceso con respecto al sistema en lazo abierto. Para el caso de la concentración de biodiésel, los sistemas de control reducen el tiempo que le toma al reactor alcanzar el valor de operación nominal (tiempo de asentamiento, criterio 2%) de 3.69 min a 1.57 min . Esto representa una optimización de un 59% en el tiempo de asentamiento. Dicha disminución repercute directamente en el error absoluto promedio

durante el periodo de asentamiento el cual se redujo también de manera significativa en un 34% (ver Tab. 5.3). Una evaluación directa entre los sistemas de control muestra que el controlador PD, a diferencia de los controladores predictivos, presenta un error en estado estacionario de 0.15% m/m . No obstante, en términos prácticos dicho error puede resultar poco significativo. La Tabla 5.3 resume los resultados del desempeño de los controladores para la variable de concentración de biodiésel durante el arranque del proceso de producción.

A diferencia de la concentración, la temperatura de reacción se encuentra en su valor nominal de 60 °C desde el comienzo del proceso. Por lo tanto, mientras la concentración alcanza el estado estable, la temperatura en lazo abierto presenta una pequeña variación del valor de referencia. No obstante, el máximo error de la temperatura en lazo abierto durante el periodo transitorio fue de apenas 0.6 °C lo que en términos prácticos resulta poco significativa pues dicha variable se encuentra lejos del punto de ebullición del metanol (límite de operación). Por otra parte, cuando el sistema se encuentra en lazo cerrado con cualquiera de los sistemas de control, la perturbación de la temperatura en el inicio del proceso es prácticamente nula. A diferencia de lo que ocurrió con el controlador Proporcional-Derivativo de concentración, el control Proporcional de temperatura prácticamente no presenta error en estado estable (ver Tab. 5.3).

Las señales de flujo volumétrico de la corriente de alimentación en la Figura 5.5 (señales de control) muestran una ventaja importante de implementar sistemas de control en los procesos de producción. Al inicio mientras la concentración es menor a la requerida (60% m/m), los sistemas de control mantienen en cero el flujo de reactivos y productos evitando así la generación de biodiésel que no cumple con los requerimientos de producción. Conforme los productos alcanzan el valor deseado (referencia) el flujo comienza a establecerse en su valor nominal de operación. En contraste, en un sistema de lazo abierto en el que las condiciones de flujo son fijadas desde el inicio, durante el periodo de estabilización se produce biodiésel sin los requerimientos necesarios. Consecuentemente, tales productos iniciales tienen que ser reprocesados, elevando así los costos de producción.

5.2.2. Escenario II: Cambios de aceite

Para esta simulación se consideran los mismos tres cambios utilizados en la sección 5.1. El primer cambio ocurre durante la operación en estado estacionario del sistema alimentado con aceite de palma, el cual es sustituido por aceite de mostaza. Posteriormente, durante la operación del reactor en estado estacionario ahora con aceite de mostaza, nuevamente la materia prima en la corriente de alimentación es reemplazado pero ahora por aceite de girasol. Finalmente se simuló un cambio del aceite de girasol por palma. A continuación se presentan los resultados de las simulaciones de la implementación de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto para los cambios de aceites.

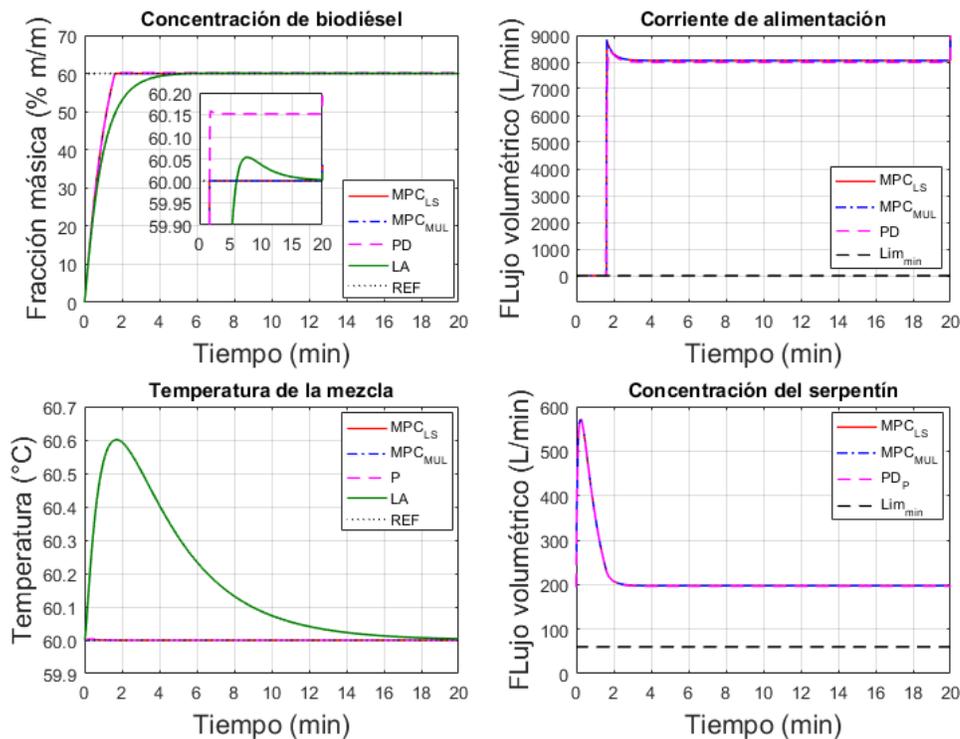


Figura 5.5: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto para alcanzar el estado estacionario inicial (aceite de palma).

Tabla 5.3: Índices de desempeño de los sistemas de control durante el inicio del proceso.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y $^{\circ}C$)	Error en estado estacionario (% m/m y $^{\circ}C$)
Concentración			
Lazo abierto	3.69	38	2.21×10^{-3}
MPC mul	1.57	25	1.44×10^{-7}
MPC LS	1.57	25	1.61×10^{-7}
PD	1.57	25	0.15
Temperatura			
Lazo abierto	15.29	0.18	4.23×10^{-3}
MPC mul	1.5	8.29×10^{-4}	1.71×10^{-7}
MPC LS	1.5	8.24×10^{-4}	1.74×10^{-7}
P	2.5	1.23×10^{-3}	1.07×10^{-4}

5.2.2.1. Palma-Mostaza

La Figura 5.6 presenta la simulación del primer cambio de aceite, es decir, palma-mostaza. Como se vio en la sección anterior un cambio de este tipo provoca una perturbación significativa de la fracción másica de metiléster en condiciones de lazo abierto. Después del cambio el sistema presenta un error de estado estable con relación al valor de referencia (60 % m/m) de 7.30 % m/m . Sin embargo, los controladores predictivos lograron llevar nuevamente la señal de concentración a su valor de referencia después de la perturbación en poco más de 18 minutos, promediaron un error absoluto de solamente 0.02 % m/m durante ese periodo transitorio y prácticamente sin presentar error en estado estacionario (ver Tab. 5.4). Por su parte, el controlador tipo Proporcional-Derivativo aún presenta un pequeño error estacionario de 0.11 % m/m y promedió un error absoluto de 0.09 % m/m durante ese mismo periodo transitorio. Tomando en cuenta que después del cambio de aceite la concentración en lazo abierto muestra un error del 12.17 %, queda de manifiesto la importancia de la automatización del reactor con cualquiera de los esquemas de control.

Para el caso de la temperatura, la Figura 5.6 muestra que los tres sistemas de control también son capaces de controlar dicha variable después de la perturbación por el cambio de aceite de palma por mostaza y, además, presentan dinámicas prácticamente iguales. En lazo abierto, la temperatura presenta un error de estado estable de 0.87 °C (1.45 %) después del cambio de aceite. Por su parte, los tres sistemas de control logran llevar nuevamente la temperatura de la mezcla de reacción a su valor de referencia en aproximadamente 20 minutos, generando un error relativo promedio durante el transitorio de solamente 0.15 °C y sin presentar error en estado estacionario. La tabla 5.4 muestra los resultados de la respuesta de la temperatura de la mezcla de reacción para la implementación de los sistemas de control.

En la sección 5.1 analizó el hecho de que después del cambio de aceite el sistema en lazo abierto presenta un pequeño aumento inicial en la fracción másica (ver Figura 5.6). Para hacer frente a este aumento inicial los controladores aumentan el flujo volumétrico de la corriente de alimentación pues a mayor velocidad de flujo menor el tiempo de residencia y por tanto menor reacción. Posteriormente la concentración tiende a disminuir rápidamente y en consecuencia los sistemas de control disminuyen la velocidad de flujo para garantizar una mayor conversión de ésteres. Finalmente, conforme la fracción másica se asienta, la velocidad de flujo volumétrico también alcanza un nuevo valor estacionario.

Por otra parte, ya que la perturbación provoca una caída de la temperatura entonces los sistemas de control disminuyen el flujo en el serpentín para evitar la extracción de calor del sistema y así controlar la caída de temperatura. Sin embargo, debido a que la disminución inicial de la velocidad de flujo en la corriente de alimentación contribuye también a la caída de la temperatura, entonces los sistemas de control se ven forzados a disminuir el flujo volumétrico del serpentín hasta su límite inferior (restricción). Cuando después de 20 minutos la corriente de alimentación aumenta hasta alcanza su nueva velocidad de flujo nominal agregando más energía al sistema, la velocidad de la corriente del serpentín, que operaba en su límite inferior, aumenta también para extraer el calor extra hasta alcanzar

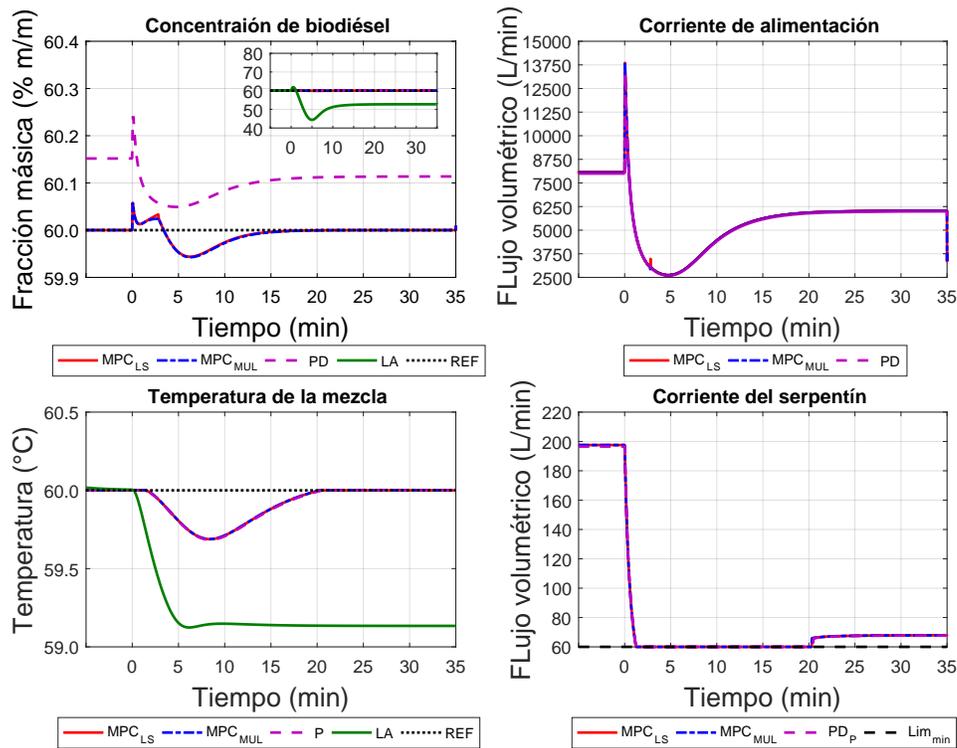


Figura 5.6: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de palma por mostaza.

Tabla 5.4: Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de palma por mostaza.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	10.94	5.00	7.30
MPC mul	18.30	0.02	7.22×10^{-7}
MPC LS	18.30	0.02	7.23×10^{-7}
PD	18.30	0.09	0.11
Temperatura			
Lazo abierto	8	0.27	0.87
MPC mul	20	0.15	1.11×10^{-8}
MPC LS	20	0.15	1.10×10^{-8}
P	20	0.15	9.30×10^{-4}

su nuevo punto de operación nominal, el cual está apenas por encima de la restricción inferior. Esto muestra que después de la perturbación una de las variables manipulables tiene que operar cerca de su límite físico para cumplir con el problema de regulación de la temperatura.

5.2.2.2. Mostaza-Girasol

En la Figura 5.7 se presenta los resultados de simulación del cambio de aceite de mostaza por girasol. Los resultados de la respuesta del sistema en lazo abierto muestra que después del cambio la concentración de ésteres presenta un error de estado estacionario de $6.67\% m/m$ (11.12%) y la temperatura exhibe un error de $0.29\text{ }^\circ\text{C}$ (0.48%). Por su parte, los sistemas de control predictivo fueron capaces de eliminar dichos errores en un lapso de tiempo de aproximadamente 5 min. Además, los errores relativos promediados durante ese lapso de tiempo alcanzados por los controladores predictivos fueron de $0.11\% m/m$ para la concentración y prácticamente cero para el caso de la temperatura. Por su parte, el controlador Proporcional-Derivativo de concentración sigue mostrando un error marginal en estado estable de $0.27 m/m$ (0.45%) y promedia un error de $0.20\% m/m$ durante el transitorio, el cual es ligeramente mayor al error de los controladores predictivos. Por su parte el control Proporcional de temperatura no presenta error en estado estable y el error promedio durante el transitorio fue prácticamente cero.

La Figura 5.7 muestra que para el caso del cambio de aceite de mostaza por girasol, las velocidades de flujos volumétrico en las corrientes de entrada (señales de control) no alcanzan las restricciones impuestas al sistema. Además, la gráfica de los flujo volumétricos de los sistemas de control predictivo muestra un pico máximo abrupto que corresponde con el tiempo de cambio de modelo de predicción en el minuto 2.12.

5.2.2.3. Girasol-Palma

Tal como se observa en la Figura 5.8, un resultado semejante a los cambios de aceite anteriores se presenta después del último cambio, cuando el sistema vuelve a ser alimentado con aceite de palma (M-P). Nuevamente, los sistemas predictivos de control logran llevar las variables controladas a su valor de referencia en un lapso de tiempo corto (ver Tab. 5.6). Como era de esperarse, el control Proporcional-Derivativo no logra eliminar el error en estado estacionario, ya que presenta la discrepancia de $0.15\% m/m$ alcanzada originalmente al inicio del proceso (ver Tab. 5.3). Además, el controlador Proporcional de temperatura sigue sin genera error en estado estable. La Tabla 5.6 presenta los índices de desempeño para los tres sistemas de control durante el cambio de aceite de girasol por palma.

Por otra parte, la gráfica de la temperatura en la Figura 5.8 muestra que dicha variable tiene una caída incluso mayor en lazo cerrado que con relación al sistema sin controlar. Esto se debe a que para controlar la concentración, la cual después del cambio presenta una disminución sumamente considerable de hasta $31.2\% m/m$ en lazo abierto, los sistemas de control disminuyen el flujo de alimentación hasta su valor mínimo. Esto implica una

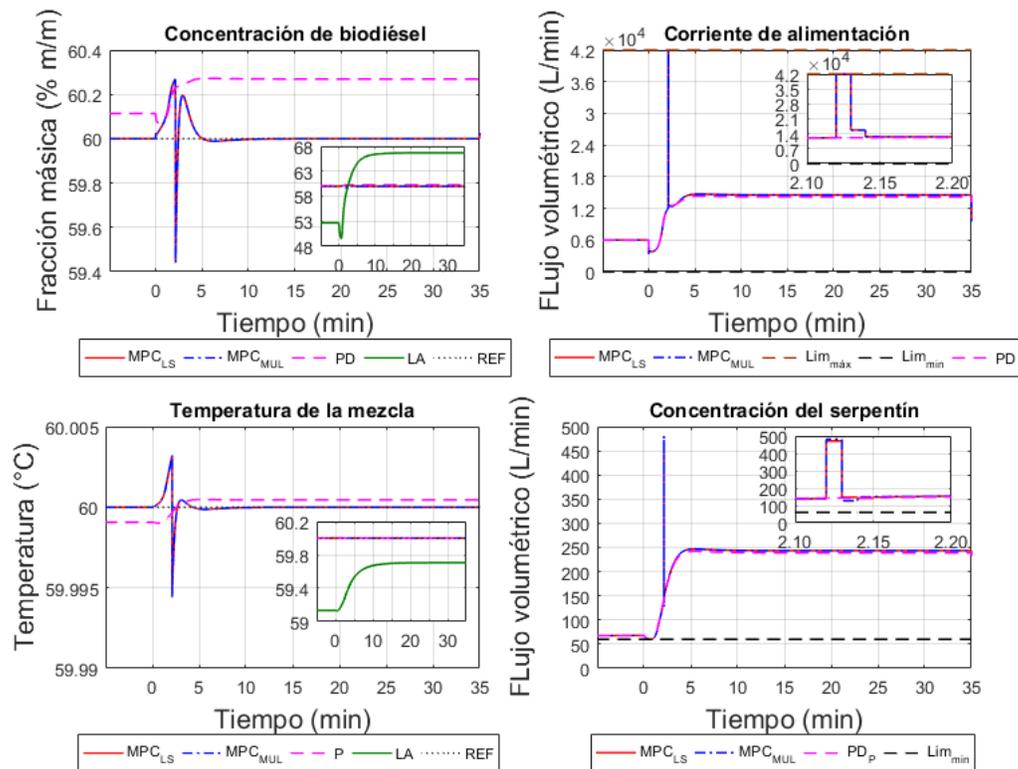


Figura 5.7: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de mostaza por girasol.

Tabla 5.5: Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de mostaza por girasol.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	10.28	5.11	6.67
MPC mul	5.00	0.11	3.06×10^{-7}
MPC LS	5.00	0.11	4.96×10^{-7}
PD	5.00	0.20	0.27
Temperatura			
Lazo abierto	13.78	0.55	0.29
MPC mul	5.00	7.05×10^{-4}	4.71×10^{-4}
MPC LS	5.00	7.05×10^{-4}	1.13×10^{-4}
P	5.00	5.35×10^{-4}	1.13×10^{-4}

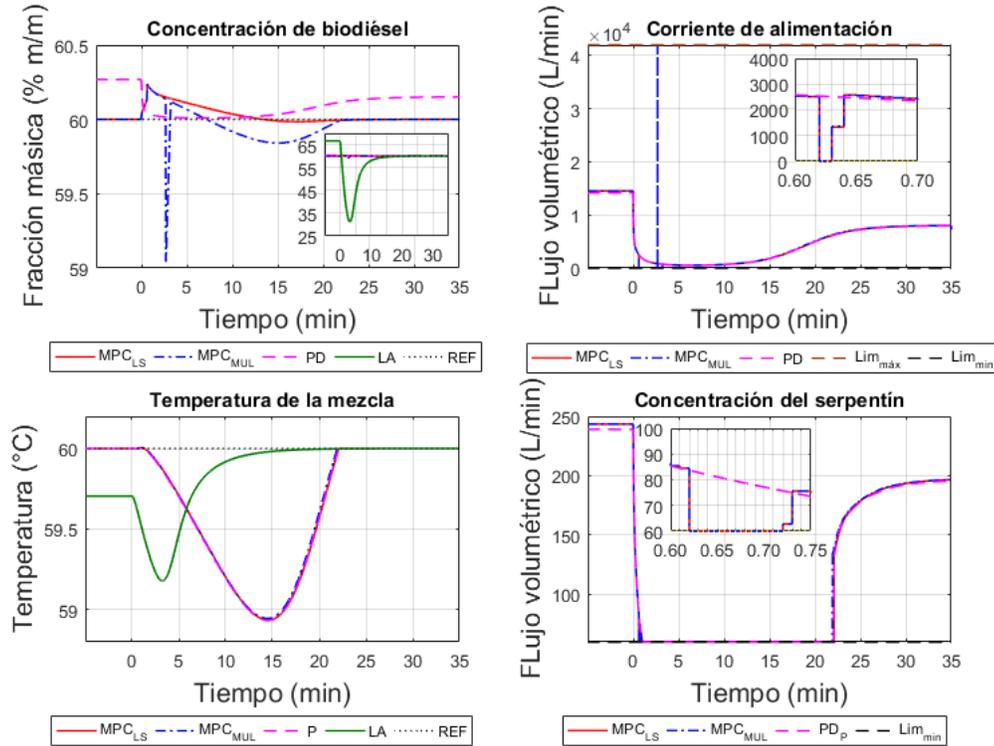


Figura 5.8: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto después del cambio de aceite de girasol por palma.

Tabla 5.6: Índices de desempeño de los sistemas de control para el cambio de alimentación de aceite de girasol por palma.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	13.00	9.36	9.06×10^{-4}
MPC mul	21.00	0.11	3.91×10^{-6}
MPC LS	21.00	0.06	4.21×10^{-6}
PD	27.00	0.05	0.15
Temperatura			
Lazo abierto	16.00	0.29	2.47×10^{-4}
MPC mul	22.00	0.57	3.01×10^{-7}
MPC LS	22.00	0.58	3.14×10^{-7}
P	22.00	0.58	9.99×10^{-5}

reducción significativa del calor añadido al sistema por la corriente de alimentación y por tanto una disminución muy marcada de la temperatura. Una vez que el flujo de la corriente de alimentación aumenta hasta su nuevo estado estacionario, también lo hace el flujo de la corriente del serpentín. Además, nuevamente se pueden observar en la gráficas las velocidades de flujo volumétrico variaciones abruptas (picos mínimos) en el instante en que ocurre el cambio de modelo de predicción a los 0.62 min después del cambio. Así mismo se presenta un pico máximo poco después de los 2 min en la señal de control del controlador predictivo multivariable, el cual no coincide con el momento del cambio de modelo y por tanto se asume que podría deberse a un error del algoritmo de solución del problema de control.

5.2.3. Escenario III: Perturbaciones en composición de la corriente de alimentación

En este escenario de simulación se consideran perturbación de la composición en corriente de alimentación cuando el sistema es alimentado con un solo tipo de aceite. Para las perturbaciones se consideraron cambios instantáneos de $\pm 10\%$ en la concentración nominal de triglicéridos y diglicéridos en la corriente de alimentación de reactor durante la operación nominal con aceite de palma.

Los resultados de la simulación del escenario III se presentan en la Figura 5.9 y se resumen en las Tablas 5.7 y 5.8. Estos resultados muestran que, en lazo abierto, las variaciones en composición de la corriente de alimentación causan una perturbación menor de la fracción másica de ésteres y una perturbación muy poco significativa de la temperatura. Después de los cambios, la concentración muestra un error absoluto en estado estable de aproximadamente 1.2% m/m y la temperatura un error de aproximadamente 0.11 °C. En el caso del sistema en lazo cerrado las perturbaciones son prácticamente imperceptibles, sobre todo en el caso de los sistemas predictivos. Esto era de esperarse pues los sistemas de control ya habían mostrado un desempeño muy satisfactorio para perturbaciones drásticas y significativas como lo fueron los cambios de aceites. Nuevamente, los sistemas de control predictivos mostraron una ventaja frente al control convencional de concentración al no presentar error en estado estable.

A diferencia de lo que ocurrió con los cambios de aceite, las señales de control en este escenario son mucho menos abruptas y no alcanzan nunca las restricciones establecidas (ver Figura 5.9). Esto es debido precisamente a que las perturbaciones de este tipo tienen un impacto mucho menos significativo en la operación continua del sistema.

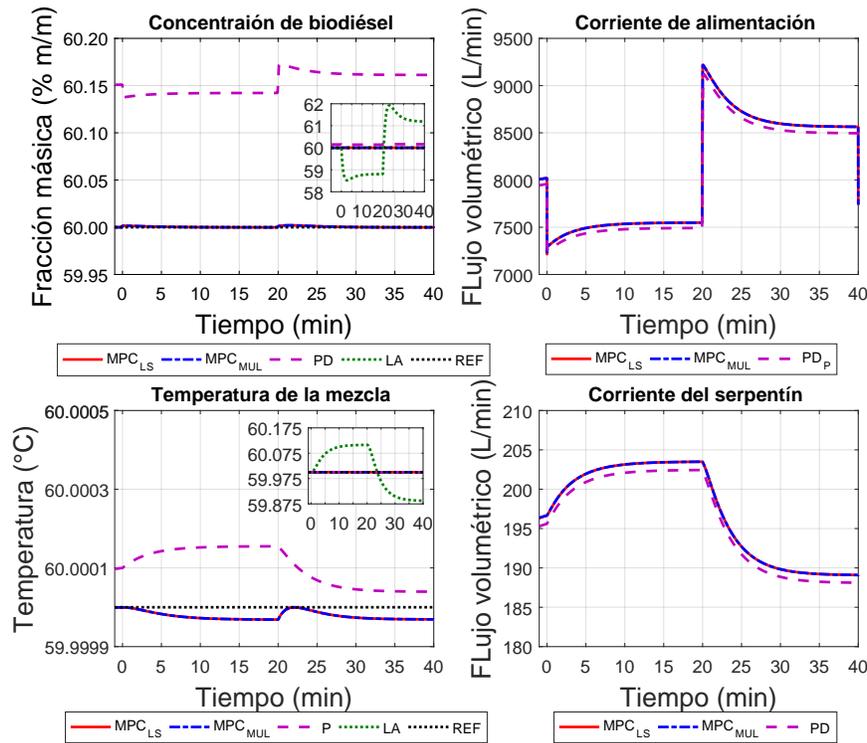


Figura 5.9: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto ante perturbaciones en la composición de la corriente de entrada durante la operación de reactor alimentado con aceite de palma.

Tabla 5.7: Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de +10% en la composición de la corriente de alimentación.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	10	1.04	1.20
MPC mul	5	1.1×10^{-3}	1.25×10^{-4}
MPC LS	5	1.1×10^{-3}	1.25×10^{-4}
PD	5	0.13	0.14
Temperatura			
Lazo abierto	10	0.05	0.11
MPC mul	5	7.64×10^{-6}	3.13×10^{-5}
MPC LS	5	7.62×10^{-6}	3.13×10^{-5}
P	5	1.37×10^{-4}	1.55×10^{-4}

Tabla 5.8: Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de -10% en la composición de la corriente de alimentación.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y $^{\circ}C$)	Error en estado estacionario (% m/m y $^{\circ}C$)
Concentración			
Lazo abierto	13	1.43	1.19
MPC mul	15	7.47×10^{-4}	1.38×10^{-4}
MPC LS	15	7.47×10^{-4}	1.38×10^{-4}
PD	8	0.17	0.16
Temperatura			
Lazo abierto	15	0.06	0.11
MPC mul	11	1.48×10^{-5}	3.07×10^{-5}
MPC LS	11	1.48×10^{-5}	3.07×10^{-5}
P	11	7.65×10^{-5}	3.95×10^{-5}

5.2.4. Escenario IV: Perturbación de la temperatura de entrada

Los dos escenarios previos representan perturbaciones en la variable de composición de la corriente de alimentación del reactor. Esta variable de entrada tiene un impacto principalmente sobre la concentración de ésteres dentro del sistema. Sin embargo, la composición de la corriente de alimentación tiene poco efecto sobre la otra variable controlada, la temperatura de la mezcla de reacción. Por lo tanto, en este escenario se simulan perturbaciones sobre la temperatura de la corriente de alimentación, la cual tiene un efecto directo y significativo sobre la temperatura de la mezcla de reacción. En este escenario (IV), se consideran cambios abruptos de $+4\%$ $^{\circ}C$ y -1% con relación a la temperatura nominal de operación de la corriente alimentación, mientras el sistema opera en estado estacionario alimentado con aceite de palma. Se eligió un cambio de $+4\%$ $^{\circ}C$ para que el sistema en lazo abierto alcance un valor de temperatura cercano a la restricción del sistema (64.7% $^{\circ}C$). Además se eligió una segunda perturbación de solamente -1% $^{\circ}C$ pues perturbaciones más significativas no pueden ser rechazadas debido a la limitación inferior del actuador (60% $Lmin^{-1}$).

La Figura 5.10 muestra las respuestas de los sistemas de control y del sistema en lazo abierto para las condiciones de operación del escenario IV. Además, las Tablas 5.9 y 5.9 presentan los índices de desempeño de la respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto. En lazo abierto, después de la perturbación de $+4\%$ $^{\circ}C$ la temperatura de la mezcla aumenta 3.85% $^{\circ}C$ en estado estacionario, mientras que después de perturbación de -1% $^{\circ}C$ la temperatura de la mezcla presenta un error de 0.96% $^{\circ}C$. En cuanto a la fracción másica, el error en lazo abierto después de la perturbación positiva es de solamente 1.31% m/m mientras que después de la perturbación negativa el error es incluso menor, 0.36% m/m . Como era de esperarse, las perturbaciones de temperatura en la corriente de alimentación

tienen un efecto muy significativo en la temperatura de la mezcla y un menor efecto en la concentración de biodiésel.

Los resultados muestra también que los sistemas de control son capaces de mantener bajo control a las variables de concentración y temperatura después de las perturbaciones. La perturbación de las variables controladas es prácticamente imperceptible cuando el sistema se encuentra el lazo cerrado con cualquiera de los sistemas de control. Además, las gráficas de las señales de control muestran que el control del sistema se logra prácticamente con la manipulación de la velocidad de flujo volumétrico en la corriente del serpentín. Por su parte la velocidad de flujo en la corriente de alimentación permanece casi constante.

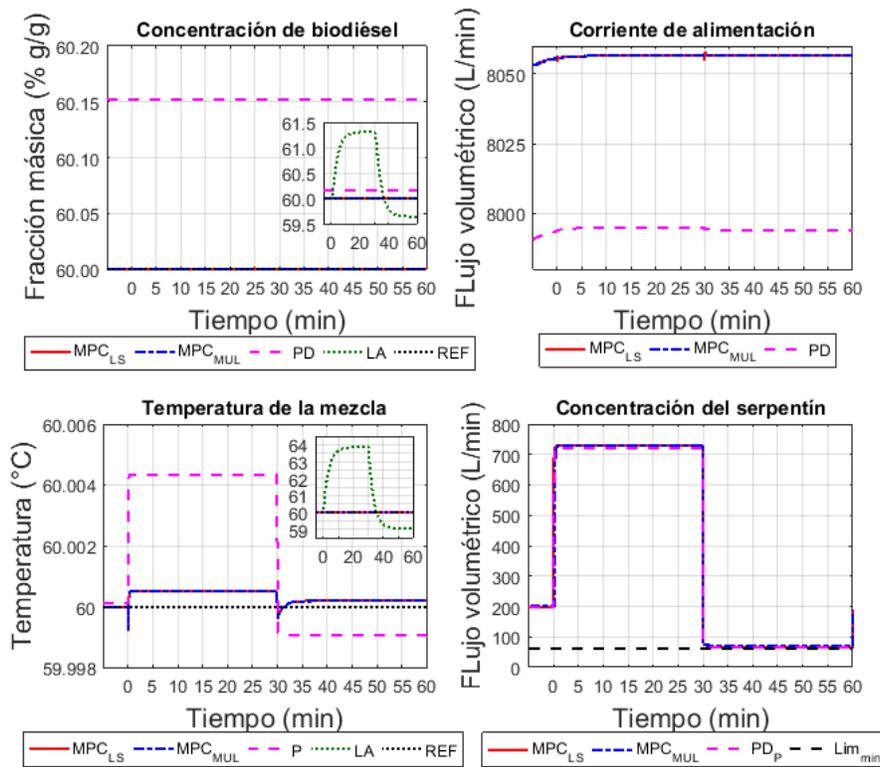


Figura 5.10: Respuesta de los sistemas de control y el sistema en lazo abierto ante perturbaciones en la temperatura de la corriente de entrada.

Tabla 5.9: Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de +4 °C en la temperatura de la corriente de alimentación.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	12.00	0.60	1.31
MPC mul	0.20	2.69×10^{-7}	5.45×10^{-4}
MPC LS	0.20	2.69×10^{-7}	5.45×10^{-4}
PD	7.00	0.15	0.15
Temperatura			
Lazo abierto	7	1.09	3.84
MPC mul	0.4	3.42×10^{-4}	4.92×10^{-4}
MPC LS	0.4	3.42×10^{-4}	4.92×10^{-4}
P	≈ 0	NA	4.10×10^{-2}

Tabla 5.10: Índices de desempeño de los sistemas de control para la perturbación de -1 °C en la temperatura de la corriente de alimentación.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y °C)	Error en estado estacionario (% m/m y °C)
Concentración			
Lazo abierto	12.00	0.40	0.36
MPC mul	2.50	2.69×10^{-7}	5.45×10^{-4}
MPC LS	2.50	2.69×10^{-7}	5.45×10^{-4}
PD	1.00	0.15	0.15
Temperatura			
Lazo abierto	10	0.94	0.96
MPC mul	4	1.28×10^{-4}	1.82×10^{-4}
MPC LS	4	1.28×10^{-4} 1.82	$\times 10^{-4}$
P	≈ 0	NA	9.11×10^{-4}

Tabla 5.11: Índices de desempeño de los sistemas de control para un cambio de +10% en la señal de punto de ajuste.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y $^{\circ}C$)	Error en estado estacionario (% m/m y $^{\circ}C$)
Concentración			
MPC mul	0.35	2.95	7.57×10^{-3}
MPC LS	0.35	2.95	7.57×10^{-3}
PD	0.35	2.89	0.11
Temperatura			
MPC mul	2.00	2.46×10^{-5}	2.34×10^{-5}
MPC LS	2.00	2.46×10^{-5}	2.34×10^{-5}
P	1.50	1.43×10^{-4}	2.00×10^{-4}

5.2.5. Escenario V: Cambios del punto de ajuste

En el último escenario de simulación se consideran cambios del punto de ajuste para analizar el desempeño de los sistemas de control ante el problema de seguimiento de trayectoria. Para este escenario se realizaron cambios abruptos de la señal de referencia de concentración con magnitud de $\pm 10\%$ con relación al valor nominal requerido ($60\% m/m$). No se consideraron cambios de referencia en la variable de temperatura pues en la práctica sería poco probable requerir cambios de ese tipo.

La Figura 5.11 y las Tablas 5.11 y 5.12 presentan los resultados de la simulación de los cambios de set-point. Los tres sistemas de control tienen una respuesta dinámica semejante. Después del primer cambio de referencia en el minuto 0 los sistemas de control son capaces de alcanzar la nueva señal de referencia de $66\% m/m$ en menos de medio minuto. Nuevamente, el controlador Proporcional exhibe un error de estado estacionario marginal de $0.11\% m/m$. Posteriormente, después del cambio negativo de referencia ($54\% m/m$), los tres sistemas de control logran alcanzar la señal de referencia aún más rápidamente, en menos de 0.2 minutos. Esta vez, el error de estado estable del controlador proporcional aumentó a $0.2\% m/m$, sin embargo, es un valor que sigue siendo poco significativo. Después de los cambios de referencia en la concentración de ésteres, la variable de temperatura no se ve perturbada gracias a la rápida respuesta de los sistemas de control para ajustar la velocidad de flujo en la corriente del serpentín.

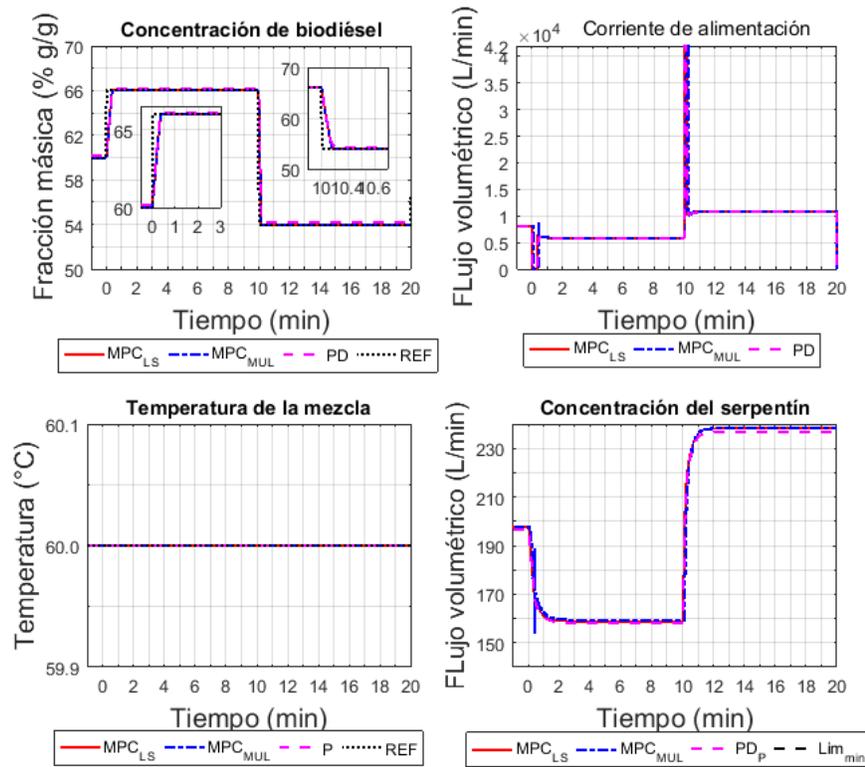


Figura 5.11: Respuesta de los sistemas de control ante cambios de referencia en la señal de referencia para la concentración de ésteres.

Tabla 5.12: Índices de desempeño de los sistemas de control para un cambio de -10% en la señal de punto de ajuste.

Sistema	Tiempo de asentamiento criterio 2% (min)	Error prom. transitorio (% m/m y $^{\circ}C$)	Error en estado estacionario (% m/m y $^{\circ}C$)
Concentración			
MPC mul	0.15	5.63	8.78×10^{-3}
MPC LS	0.15	5.63	8.78×10^{-3}
PD	0.15	6.13	0.20
Temperatura			
MPC mul	1.50	2.00×10^{-5}	3.23×10^{-5}
MPC LS	1.50	2.00×10^{-5}	3.23×10^{-5}
P	1.00	3.02×10^{-4}	4.32×10^{-4}

5.3. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentaron los resultados de la simulación de la operación del reactor con cambios de aceite en lazo abierto y de la simulación de los sistemas de control. A partir de la simulación del modelo en lazo abierto, se desarrolló un análisis del efecto que los cambios de aceite tienen sobre la operación continua del reactor de transesterificación. Los resultados mostraron que un cambio del tipo de alimentación provoca una perturbación considerable de punto de operación del reactor. Tomando en cuenta los estados estacionarios antes y después del cambio, se observaron desviaciones incluso mayores al 26 % del valor nominal de operación.

Posteriormente, para analizar la respuesta de los sistemas de control se consideraron cinco diferentes escenarios. El primero consiste en el comienzo del proceso donde el sistema tiene que partir de las condiciones iniciales y alcanzar su estado estacionario de operación. El segundo escenario consiste en la simulación de los cambios de aceite. El tercer escenario simula variaciones de la composición en la corriente de entrada cuando dicha corriente es alimentada con un solo tipo de aceite. El cuarto escenario consideró cambios de la temperatura de la corriente de alimentación, la cual tiene un impacto muy significativo en la temperatura de la mezcla de reacción. Finalmente, el último escenario considera cambios en el valor de concentración requerido a la salida del proceso (cambios de punto de ajuste). En general, los tres sistemas de control lograron mantener bajo control el sistema en todos los escenarios. Sus respuestas fueron rápidas y agresivas lo que les permitió en poco tiempo llevar de vuelta las variables controladas a su valor deseado, tanto después de las perturbaciones como después los cambios de referencia. Ninguno de los controladores predictivos, ni el lazo de control Proporcional de temperatura presentaron error en estado estable en ninguno de los escenarios de operación. Por su parte, el control convencional tipo Proporcional-Derivativo de concentración mostró un marginal error estacionario.

Capítulo 6

Conclusiones generales y trabajos futuros

En este trabajo de investigación se abordó la problemática involucrada en la operación de un reactor continuo de tanque agitado de biodiésel. Si bien, los problemas usuales de operación del reactor han sido abordados en algunos trabajos previos, la investigación actual estudia, además, un aspecto nuevo: la perturbación del proceso ocasionada por cambios del tipo de aceite de alimentación.

Para estudiar el efecto de las perturbaciones por cambios de aceite fue necesario el desarrollo de un modelo matemático del reactor de biodiésel que considere los cambios de alimentación. Debido a que no existe ningún trabajo que aborde el modelado de tales cambios, entonces fue necesario el desarrollo de una metodología propia para ello (aportación). La metodología propuesta consiste en el modelado, a partir de un proceso simplificado, de las reacciones que ocurren entre compuestos de los distintos aceites que se mezclan dentro del tanque de reacción después de un cambio de alimentación. A partir de la metodología propuesta y el mecanismo usual de transesterificación, se desarrollaron balances de masa y energía del reactor. Como resultado se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales, las cuales describen la variación en función del tiempo de la concentración molar de cada compuesto químico involucrado en el proceso, así como de las temperaturas tanto en la mezcla de reacción como el fluido refrigerante en el sistema de enfriamiento (variables de estado). Además, las variables de salida que deben ser controladas durante la operación de reactor son la fracción másica de éster en la fase éster y la temperatura de la mezcla de reacción. Para controlar a las variables de salida se tienen igualmente dos variables manipulables, las cuales son las velocidades de flujo tanto en la corriente de alimentación del tanque de reacción como en el serpentín. Así, el modelo del reactor está formado por el sistema de ecuaciones diferenciales y las dos funciones de salida.

Para simular las perturbaciones ocasionadas por los cambios del aceite de alimentación, se consideraron tres tipos de aceite distintos: palma, mostaza y girasol. Estos aceites fueron seleccionados a partir de una exhaustiva revisión de la literatura debido a que los modelos cinéticos de su transesterificación fueron obtenidos bajo las mismas condiciones

experimentales.

Por su parte, los parámetros termofísicos del modelo se determinaron a partir de métodos que demostraron eficiencia y precisión en investigaciones previas. Además, los parámetros geométricos y de transferencia de calor se establecieron de manera semejante un reactor de transesterificación utilizado en una línea industrial de biodiésel. Por otro lado, las condiciones nominales de operación para las variables de perturbación, así como las condiciones iniciales, se establecieron semejantes a condiciones reales de operación de un reactor de biodiésel.

Los resultados de la simulación del modelo del reactor mostraron que la formación de ésteres está mayormente influenciada por la concentración de acilglicéridos en el aceite. Es por ello que, el aceite de palma, el cual contiene la mayor cantidad de triglicéridos y diglicéridos, fue la materia prima que alcanzó la mayor concentración molar de ésteres en estado estable. En contraste, la menor concentración de ésteres en estado estable (menos de la mitad que el aceite de palma) fue mostrada por el aceite de mostaza, el cual posee la menor cantidad de acilglicéridos, casi la mitad de triglicéridos y quince veces menos diglicéridos con relación al aceite de palma. Estos resultados, permiten concluir que la formación de ésteres en un reactor continuo de tanque agitado se ve severamente perturbada por los cambios de alimentación, más aún cuando se utilizan aceites con composiciones de acilglicéridos diferentes.

Un parámetro más significativo para medir la calidad del biocombustible es la fracción másica de éster en la fase éster. Las perturbaciones de este indicador provocadas por los cambios de aceite también fueron considerables. Incluso en el caso más favorable (cambio girasol-palma), la perturbación de la concentración nominal de éster fue del 10%. Por su parte, en el peor de los casos (cambio mostaza-girasol) la perturbación fue mayor al 26%. Tomando en cuenta estos resultados, es posible concluir que los cambios de aceite ocasionan cambios suficientemente significativos en la calidad de los productos del proceso de producción de biodiésel en el reactor.

Además, si bien la fracción másica éster depende directamente de la concentración molar de ésteres, también es inversamente proporcional a las concentraciones molares de los acilglicéridos en la mezcla. Por lo tanto, la materia prima que alcanzó la mayor fracción másica de éster en estado estable fue el aceite de girasol, el cual si bien no obtuvo la mayor concentración molar de ésteres, sí la menor concentración de triglicéridos y diglicéridos en estado estable.

Para el caso de la temperatura, las perturbaciones por cambios de aceite son poco significativas. La máxima perturbación de la temperatura fue de tan solo 1.45% después del cambio palma-mostaza. Este cambio marginal se debe principalmente a que las entalpías de reacción de la transesterificación de los tres aceites fueron casi iguales.

Para afrontar la problemática de los cambios de aceite y los demás problemas involucrados en la operación del reactor de biodiésel, se eligió al control predictivo. El control predictivo en su formación de espacio de estado es sumamente adecuado para controlar de manera eficiente procesos multivariables con restricciones. Debido, precisamente, a la naturaleza multivariable del reactor y a las restricciones impuestas por las limitaciones de los actuadores (válvulas), el control predictivo resulta una opción ideal para hacer frente

a la problemática del reactor. Además, la formulación de espacio de estado permitió el desarrollo de dos sistemas distintos: un sistema de control basado en un único controlador multivariable y un sistema basado en dos controladores de una entrada y una salida (lazos simples).

Debido a que la técnica de control utilizada aquí requiere de un modelo lineal, entonces para el diseño de los controladores predictivos se empleó la linealización del modelo del reactor. Sin embargo, el modelo linealizado solo es válido en una vecindad del punto de linealización y, además, las perturbaciones por cambios de aceite cambian considerablemente el punto de operación de reactor. Por lo tanto, se diseñaron controladores predictivos capaces de adaptar su respuesta a las nuevas condiciones de operación después de los cambios. Esto se logra a partir de la conmutación de las matrices de predicción del controlador, las cuales fueron calculadas fuera de línea con base en las linealizaciones del punto de operación nominal con cada aceite. Además, para evaluar el desempeño de los sistemas de control predictivo se definió un tercer esquema de control basado en controladores convencional de tipo Proporcional-Integral-Derivativo.

Todos los sistemas de control fueron sintonizados utilizando un algoritmo de Optimización por Enjambre de Partículas. Para la sintonización y la evaluación de los sistemas de control se simularon cinco casos de operación: el asentamiento inicial, los cambios de aceite, perturbaciones en la composición y la temperatura de la corriente de entrada con un solo aceite, y cambios de set-point. Durante la minimización por enjambre de partículas se minimizó el cuadrado del error entre la salida del sistema y el set-point.

Como resultados de la sintonización de los controladores convencionales se obtuvo un controlador Proporcional-Derivativo para el lazo de concentración y un controlador Proporcional para el lazo de temperatura. Además, los resultados de sintonización de todos los sistemas de control mostraron configuraciones agresivas. Esto se debió a que el único criterio a minimizar fue el error y, por lo tanto, para obtener el menor error posible es necesario contar con controladores agresivos que sean capaces de regresar rápidamente las variables controladas al valor de punto de ajuste después de una desviación.

Los resultados de la simulación de los sistemas de control mostraron que todos los sistemas son capaces de mantener bajo control la operación del reactor en todos los escenarios estudiados. Las respuestas de los sistemas de control fueron rápidas y agresivas lo que les permitió que en poco tiempo las variables controladas regresaran al punto de ajuste, ya sea al inicio del proceso o después de una perturbación o un cambio de set-point. Los resultados también mostraron que el sistema de control convencional tuvo un desempeño menos favorable que los sistemas predictivos al mostrar un error de estado estable. No obstante, en términos prácticos dicha diferencia es poco significativa.

Así, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo es posible concluir que un control predictivo basado en modelo es capaz de mantener bajo control a las variables de concentración de éster y de temperatura de reacción en un reactor continuo de tanque agitado de biodiésel, expuesto a diferentes condiciones de operación y perturbaciones externas, incluidas las ocasionadas por cambios del tipo de aceite de alimentación. Además, también se puede afirmar que en simulación y bajo las condiciones establecidas, un sistema de control convencional es prácticamente igual de eficiente para controlar al reactor

continuo de biodiésel expuesto a cambios de alimentación.

Como resultado del trabajo presentado en este documento de tesis, se tienen dos aportaciones para la investigación sobre la producción de fuentes alternativas de energía tales como el biodiésel:

- Una metodología para modelar cambios de aceite durante la operación continua de un reactor continuo de tanque agitado de transesterificación.
- Dos sistemas de control predictivos capaces de adaptar el modelo de predicción lineal (definido a priori) cuando el punto de operación del sistema se ve seriamente perturbado.

Además, a partir de la investigación y sus resultados fue posible generar los siguientes productos de investigación:

- El otorgamiento de un proyecto TecNM para la construcción de un prototipo de reactor tubular de transesterificación de biodiésel.
- Un artículo publicado en la revista Applied Sciences (JCR) titulado: Effects on Biodiesel Production Caused by Feed Oil Changes in a Continuous Stirred-Tank Reactor (Castillo *et al.*, 2020).
- Un artículo en el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria-2018 titulado: Determinación de diferentes propiedades fisicoquímicas para la simulación de un reactor de producción de biodiesel.

Finalmente, si bien el trabajo actual abarcó una labor de investigación amplia, pues consideró el modelado del reactor de transesterificación, la parametrización del modelo, así como el diseño y la sintonización por optimización de los sistemas de control, aún quedaron pendientes, como trabajos futuros, tres aspectos importantes:

- Una validación experimental del modelo del reactor continuo de tanque agitado considerando los cambios de aceite de alimentación.
- El control predictivo necesita una medición del estado del sistema en cada instante de tiempo, pero en la práctica es difícil obtener mediciones en línea de las concentraciones molares (variables de estado). Por ello, lo usual es obtener estimaciones de dichas variables a partir de la implementación de observadores. En la literatura los filtros de Kalman han sido empleados para este propósito.
- Además, es necesario tener más conocimiento del proceso real para poder definir estrategias de control más robustas para las condiciones reales. No se sabe si existen algún otro tipo de restricciones tales como limitaciones en la velocidad de respuesta de los actuadores, retardos entre la aplicación de la entrada la aparición de efectos en la salida o cuál es la resolución de los sistemas de medición y adquisición de datos. Estos aspectos podrían afectar de manera significativa el desempeño del sistema

de control convencional debido a la sintonización agresiva. Por su parte, el control predictivo puede tomar en cuenta dichos aspectos desde su diseño y conservar un desempeño adecuado.

Finalmente, cabe mencionar que actualmente se está trabajando en segundo artículo con los resultados más importantes del diseño y la simulación de los sistemas de control, el cual se espera enviar a una revista JCR para su evaluación a inicios de este año.

Apéndices

Apéndice A

Modelo de reactor con tres aceites de alimentación: Palma, mostaza y girasol.

En este apéndice se presenta el modelo del reactor continuo de tanque agitado con cambios entre tres aceites de alimentación desarrollados a partir de la metodología propuesta en el Capítulo 2. Para el desarrollo de este modelo se consideraron aceites de palma, mostaza y girasol. El modelo se presenta a continuación:

$$\frac{d}{dt}[TG_p] = \frac{F}{V} ([TG_p]_e - [TG_p]) + r_{TG,p} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_m] = \frac{F}{V} ([TG_m]_e - [TG_m]) + r_{TG,m} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_g] = \frac{F}{V} ([TG_g]_e - [TG_g]) + r_{TG,g} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{pm}] = -\frac{F}{V}[TG_{pm}] + r_{TG,pm} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{pg}] = -\frac{F}{V}[TG_{pg}] + r_{TG,pg} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{mp}] = -\frac{F}{V}[TG_{mp}] + r_{TG,mp} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{mg}] = -\frac{F}{V}[TG_{mg}] + r_{TG,mg} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{gp}] = -\frac{F}{V}[TG_{gp}] + r_{TG,gp} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d}{dt}[TG_{gm}] = -\frac{F}{V}[TG_{gm}] + r_{TG,gm} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_p] = \frac{F}{V} ([DG_p]_e - [DG_p]) + r_{DG,p} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_m] = \frac{F}{V} ([DG_m]_e - [DG_m]) + r_{DG,m} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_g] = \frac{F}{V} ([DG_g]_e - [DG_g]) + r_{DG,g} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{pm}] = -\frac{F}{V}[DG_{pm}] + r_{DG,pm} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{pg}] = -\frac{F}{V}[DG_{pg}] + r_{DG,pg} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{mp}] = -\frac{F}{V}[DG_{mp}] + r_{DG,mp} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{mg}] = -\frac{F}{V}[DG_{mg}] + r_{DG,mg} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{gp}] = -\frac{F}{V}[DG_{gp}] + r_{DG,gp} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d}{dt}[DG_{gm}] = -\frac{F}{V}[DG_{gm}] + r_{DG,gm} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{d}{dt}[MG_p] = \frac{F}{V} ([MG_p]_e - [MG_p]) + r_{MG,p} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{d}{dt}[MG_m] = \frac{F}{V} ([MG_m]_e - [MG_m]) + r_{MG,m} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d}{dt}[MG_g] = \frac{F}{V} ([MG_g]_e - [MG_g]) + r_{MG,g} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{d}{dt}[ME_p] = \frac{F}{V}[ME_p] + r_{ME,p} \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{d}{dt}[ME_m] = \frac{F}{V}[ME_m] + r_{ME,m} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{d}{dt}[ME_g] = \frac{F}{V}[ME_g] + r_{ME,g} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{d}{dt}[GL] = -\frac{F}{V}[GL] + r_{GL} \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{d}{dt}[AL] = \frac{F}{V} ([AL]_e - [AL]) + r_{AL} \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{d}{dt}T = \frac{F}{V}(T_e - T) - \frac{U_t A_t}{\rho C_p V}(T - T_{sp}) - \frac{1}{\rho C_p} \sum r_{n,k} \Delta H_{n,k} \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{d}{dt}T_{sp} = \frac{F_{sp}}{V_{sp}}(T_{sp,e} - T_{sp}) - \frac{U_t A_t}{\rho_{sp} C_{p,sp} V_{sp}}(T - T_{sp}) \quad (\text{A.28})$$

Los términos de velocidad de reacción neta para cada uno de los compuestos químicos que participan en el proceso de transesterificación dentro del reactor, los cuales están denotados por r_{TG_p}, \dots, r_{AL} , están definidos de la siguiente manera:

$$r_{TG,p} = -r_{1,p} + r_{2,p} \quad (\text{A.29})$$

$$r_{TG,m} = -r_{1,m} + r_{2,m} \quad (\text{A.30})$$

$$r_{TG,g} = -r_{1,g} + r_{2,g} \quad (\text{A.31})$$

$$r_{TG,pm} = r_{1,pm} - r_{2,pm} \quad (\text{A.32})$$

$$r_{TG,pg} = r_{1,pg} - r_{2,pg} \quad (\text{A.33})$$

$$r_{TG,mp} = r_{1,mp} - r_{2,mp} \quad (\text{A.34})$$

$$r_{TG,mg} = r_{1,mg} - r_{2,mg} \quad (\text{A.35})$$

$$r_{TG,gp} = r_{1,gp} - r_{2,gp} \quad (\text{A.36})$$

$$r_{TG,gm} = r_{1,gm} - r_{2,gm} \quad (\text{A.37})$$

$$r_{DG,p} = r_{1,p} - r_{2,p} - r_{3,p} + r_{4,p} - r_{1,pm} + r_{2,pm} - r_{1,pg} + r_{2,pg} \quad (\text{A.38})$$

$$r_{DG,m} = r_{1,m} - r_{2,m} - r_{3,m} + r_{4,m} - r_{1,mp} + r_{2,mp} - r_{1,mg} + r_{2,mg} \quad (\text{A.39})$$

$$r_{DG,g} = r_{1,g} - r_{2,g} - r_{3,g} + r_{4,g} - r_{1,gp} + r_{2,gp} - r_{1,gm} + r_{2,gm} \quad (\text{A.40})$$

$$r_{DG,pm} = r_{3,pm} - r_{4,pm} \quad (\text{A.41})$$

$$r_{DG,pg} = r_{3,pg} - r_{4,pg} \quad (\text{A.42})$$

$$r_{DG,mp} = r_{3,mp} - r_{4,mp} \quad (\text{A.43})$$

$$r_{DG,mg} = r_{3,mg} - r_{4,mg} \quad (\text{A.44})$$

$$r_{DG,gp} = r_{3,gp} - r_{4,gp} \quad (\text{A.45})$$

$$r_{DG,gm} = r_{3,gm} - r_{4,gm} \quad (\text{A.46})$$

$$r_{MG,p} = r_{3,p} - r_{4,p} - r_{5,p} + r_{6,p} - r_{3,pm} + r_{4,pm} - r_{3,pg} + r_{4,pg} \quad (\text{A.47})$$

$$r_{MG,m} = r_{3,m} - r_{4,m} - r_{5,m} + r_{6,m} - r_{3,mp} + r_{4,mp} - r_{3,mg} + r_{4,mg} \quad (\text{A.48})$$

$$r_{MG,g} = r_{3,g} - r_{4,g} - r_{5,g} + r_{6,g} - r_{3,gp} + r_{4,gp} - r_{3,gm} + r_{4,gm} \quad (\text{A.49})$$

$$r_{ME,p} = r_{1,p} - r_{2,p} + r_{3,p} - r_{4,p} + r_{5,p} - r_{6,p} - r_{1,mp} + r_{2,mp} - r_{3,mp} + r_{4,mp} \\ - r_{1,gp} + r_{2,gp} - r_{3,gp} + r_{4,gp} \quad (\text{A.50})$$

$$r_{ME,m} = r_{1,m} - r_{2,m} + r_{3,m} - r_{4,m} + r_{5,m} - r_{6,m} - r_{1,pm} + r_{2,pm} - r_{3,pm} + r_{4,pm} \\ - r_{1,gm} + r_{2,gm} - r_{3,gm} + r_{4,gm} \quad (\text{A.51})$$

$$r_{ME,g} = r_{1,g} - r_{2,g} + r_{3,g} - r_{4,g} + r_{5,g} - r_{6,g} - r_{1,pg} + r_{2,pg} - r_{3,pg} + r_{4,pg} \\ - r_{1,mg} + r_{2,mg} - r_{3,mg} + r_{4,mg} \quad (\text{A.52})$$

$$r_{GL} = r_{5,p} - r_{6,p} + r_{5,m} - r_{6,m} + r_{5,g} - r_{6,g} \quad (\text{A.53})$$

$$r_{AL} = -r_{1,p} + r_{2,p} - r_{3,p} + r_{4,p} - r_{5,p} + r_{6,p} + r_{1,pm} - r_{2,pm} + r_{3,pm} - r_{4,pm} \\ + r_{1,pg} - r_{2,pg} + r_{3,pg} - r_{4,pg} - r_{1,m} + r_{2,m} - r_{3,m} + r_{4,m} - r_{5,m} + r_{6,m} \\ + r_{1,mp} - r_{2,mp} + r_{3,mp} - r_{4,mp} + r_{1,mg} - r_{2,mg} + r_{3,mg} - r_{4,mg} \\ - r_{1,g} + r_{2,g} - r_{3,g} + r_{4,g} - r_{5,g} + r_{6,g} + r_{1,gp} - r_{2,gp} + r_{3,gp} - r_{4,gp} \\ + r_{1,gm} - r_{2,gm} + r_{3,gm} - r_{4,gm} \quad (\text{A.54})$$

Por su parte, las velocidades de cada reacción elemental, que aparecen tanto en las ecuaciones del modelo como las ecuaciones anteriores y que están denotadas por los términos $r_{n,k} = r_{1,p}, \dots, r_{4,gm}$, están definidas de la siguiente manera:

Transesterificación del aceite de *palma*:

$$r_{1,p} = k_{1,p}[TG_p][AL]_p \quad (\text{A.55})$$

$$r_{2,p} = k_{2,p}[DG_p]_p[ME_p]_p \quad (\text{A.56})$$

$$r_{3,p} = k_{3,p}[DG_p]_p[AL]_p \quad (\text{A.57})$$

$$r_{4,p} = k_{4,p}[MG_p]_p[ME_p]_p \quad (\text{A.58})$$

$$r_{5,p} = k_{5,p}[MG_p]_p[AL]_p \quad (\text{A.59})$$

$$r_{6,p} = k_{6,p}[GL_p]_p[ME_p]_p \quad (\text{A.60})$$

Transesterificación del aceite de *mostaza*:

$$r_{1,m} = k_{1,m}[TG_m][AL]_m \quad (\text{A.61})$$

$$r_{2,m} = k_{2,m}[DG_m]_m[ME_m]_m \quad (\text{A.62})$$

$$r_{3,m} = k_{3,m}[DG_m]_m[AL]_m \quad (\text{A.63})$$

$$r_{4,m} = k_{4,m}[MG_m]_m[ME_m]_m \quad (\text{A.64})$$

$$r_{5,m} = k_{5,m}[MG_m]_m[AL]_m \quad (\text{A.65})$$

$$r_{6,m} = k_{6,m}[GL_m]_m[ME_m]_m \quad (\text{A.66})$$

Transesterificación del aceite de *girasol*:

$$r_{1,g} = k_{1,g}[TG_g][AL]_g \quad (\text{A.67})$$

$$r_{2,g} = k_{2,g}[DG_g]_g[ME_g]_g \quad (\text{A.68})$$

$$r_{3,g} = k_{3,g}[DG_g]_g[AL]_g \quad (\text{A.69})$$

$$r_{4,g} = k_{4,g}[MG_g]_g[ME_g]_g \quad (\text{A.70})$$

$$r_{5,g} = k_{5,g}[MG_g]_g[AL]_g \quad (\text{A.71})$$

$$r_{6,g} = k_{6,g}[GL_g]_g[ME_g]_g \quad (\text{A.72})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite de *palma* y ésteres del aceite de *mostaza*:

$$r_{1,pm} = k_{1,pm}[DG_p]_{pm}[ME_m]_{pm} \quad (\text{A.73})$$

$$r_{2,pm} = k_{2,pm}[TG_{pm}][AL]_{pm} \quad (\text{A.74})$$

$$r_{3,pm} = k_{3,pm}[MG_p]_{pm}[ME_m]_{pm} \quad (\text{A.75})$$

$$r_{4,pm} = k_{4,pm}[DG_{pm}][AL]_{pm} \quad (\text{A.76})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite de *palma* y ésteres del aceite de *girasol*:

$$r_{1,pg} = k_{1,pg}[DG_p]_{pg}[ME_g]_{pg} \quad (\text{A.77})$$

$$r_{2,pg} = k_{2,pg}[TG_{pg}][AL]_{pg} \quad (\text{A.78})$$

$$r_{3,pg} = k_{3,pg}[MG_p]_{pg}[ME_g]_{pg} \quad (\text{A.79})$$

$$r_{4,pg} = k_{4,ij}[DG_{pg}][AL]_{pg} \quad (\text{A.80})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite de *mostaza* y ésteres del aceite de *palma*:

$$r_{1,mp} = k_{1,mp}[DG_m]_{mp}[ME_p]_{mp} \quad (\text{A.81})$$

$$r_{2,mp} = k_{2,mp}[TG_{mp}][AL]_{mp} \quad (\text{A.82})$$

$$r_{3,mp} = k_{3,mp}[MG_m]_{mp}[ME_p]_{mp} \quad (\text{A.83})$$

$$r_{4,mp} = k_{4,mp}[DG_{mp}][AL]_{mp} \quad (\text{A.84})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite de *mostaza* y ésteres del aceite de *girasol*:

$$r_{1,mg} = k_{1,mg}[DG_m]_{mg}[ME_g]_{mg} \quad (\text{A.85})$$

$$r_{2,mg} = k_{2,mg}[TG_{mg}][AL]_{mg} \quad (\text{A.86})$$

$$r_{3,mg} = k_{3,mg}[MG_m]_{mg}[ME_g]_{mg} \quad (\text{A.87})$$

$$r_{4,mg} = k_{4,mg}[DG_{mg}][AL]_{mg} \quad (\text{A.88})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite *girasol* y ésteres del aceite de *palma*:

$$r_{1,gp} = k_{1,gp}[DG_g]_{gp}[ME_p]_{gp} \quad (\text{A.89})$$

$$r_{2,gp} = k_{2,gp}[TG_{gp}][AL]_{gp} \quad (\text{A.90})$$

$$r_{3,gp} = k_{3,gp}[MG_g]_{gp}[ME_p]_{gp} \quad (\text{A.91})$$

$$r_{4,gp} = k_{4,gp}[DG_{gp}][AL]_{gp} \quad (\text{A.92})$$

Reacciones entre glicéridos del aceite de *girasol* y ésteres del aceite tipo *mostaza*:

$$r_{1,gm} = k_{1,gm}[DG_g]_{gm}[ME_m]_{gm} \quad (\text{A.93})$$

$$r_{2,gm} = k_{2,gm}[TG_{gm}][AL]_{gm} \quad (\text{A.94})$$

$$r_{3,gm} = k_{3,gm}[MG_g]_{gm}[ME_m]_{gm} \quad (\text{A.95})$$

$$r_{4,gm} = k_{4,gm}[DG_{gm}][AL]_{gm} \quad (\text{A.96})$$

donde las cantidades parciales de los compuestos que participan en dos más de dos fenómenos diferentes se determinan tal como se presenta a continuación:

Para el caso de los diglicéridos, monoglicéridos y el glicerol:

$$[DG_p]_p = XM_{ME,p}[DG_p] \quad (\text{A.97})$$

$$[DG_g]_g = XM_{ME,g}[DG_g] \quad (\text{A.98})$$

$$[DG_m]_m = XM_{ME,m}[DG_m] \quad (\text{A.99})$$

$$[DG_p]_{pm} = XM_{ME,m}[DG_p] \quad (\text{A.100})$$

$$[DG_p]_{pg} = XM_{ME,g}[DG_p] \quad (\text{A.101})$$

$$[DG_m]_{mp} = XM_{ME,p}[DG_m] \quad (\text{A.102})$$

$$[DG_m]_{mg} = XM_{ME,g}[DG_m] \quad (\text{A.103})$$

$$[DG_g]_{gp} = XM_{ME,p}[DG_g] \quad (\text{A.104})$$

$$[DG_g]_{gm} = XM_{ME,m}[DG_g] \quad (\text{A.105})$$

$$[MG_p]_p = XM_{ME,p}[MG_p] \quad (\text{A.106})$$

$$[MG_m]_m = XM_{ME,m}[MG_m] \quad (\text{A.107})$$

$$[MG_g]_g = XM_{ME,g}[MG_g] \quad (\text{A.108})$$

$$[MG_p]_{pm} = XM_{ME,m}[MG_p] \quad (\text{A.109})$$

$$[MG_p]_{pg} = XM_{ME,g}[MG_p] \quad (\text{A.110})$$

$$[MG_m]_{mp} = XM_{ME,p}[MG_m] \quad (\text{A.111})$$

$$[MG_m]_{mg} = XM_{ME,g}[MG_m] \quad (\text{A.112})$$

$$[MG_g]_{gp} = XM_{ME,p}[MG_g] \quad (\text{A.113})$$

$$[MG_g]_{gm} = XM_{ME,m}[MG_g] \quad (\text{A.114})$$

$$[GL]_p = XM_{ME,p,p}[GL] \quad (\text{A.115})$$

$$[GL]_m = XM_{ME,m,m}[GL] \quad (\text{A.116})$$

$$[GL]_g = XM_{ME,g,g}[GL] \quad (\text{A.117})$$

con

$$XM_{ME,p} = \frac{[ME_p]}{[ME_p] + [ME_m] + [ME_g]} \quad (\text{A.118})$$

$$XM_{ME,m} = \frac{[ME_m]}{[ME_p] + [ME_m] + [ME_g]} \quad (\text{A.119})$$

$$XM_{ME,g} = \frac{[ME_g]}{[ME_p] + [ME_m] + [ME_g]} \quad (\text{A.120})$$

Para el caso del éster:

$$[ME_p]_p = XM_{ME,p,p}[ME_p] \quad (\text{A.121})$$

$$[ME_m]_m = XM_{ME,m,m}[ME_m] \quad (\text{A.122})$$

$$[ME_g]_g = XM_{ME,g,g}[ME_g] \quad (\text{A.123})$$

$$[ME_p]_{mp} = XM_{ME,p,mp}[ME_p] \quad (\text{A.124})$$

$$[ME_p]_{gp} = XM_{ME,p,gp}[ME_p] \quad (\text{A.125})$$

$$[ME_m]_{pm} = XM_{ME,m,pm}[ME_m] \quad (\text{A.126})$$

$$[ME_m]_{gm} = XM_{ME,m,gm}[ME_m] \quad (\text{A.127})$$

$$[ME_g]_{pg} = XM_{ME,g,pg}[ME_g] \quad (\text{A.128})$$

$$[ME_g]_{mg} = XM_{ME,g,mg}[ME_g] \quad (\text{A.129})$$

con

$$XM_{ME,p,p} = \frac{[DG_p]_p + [MG_p]_p + [GL]_p}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.130})$$

$$XM_{ME,m,m} = \frac{[DG_m]_m + [MG_m]_m + [GL]_m}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.131})$$

$$XM_{ME,g,g} = \frac{[DG_g]_g + [MG_g]_g + [GL]_g}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.132})$$

$$XM_{ME,p,mp} = \frac{[DG_p]_{mp} + [MG_p]_{mp}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.133})$$

$$XM_{ME,p,gp} = \frac{[DG_p]_{gp} + [MG_p]_{gp}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.134})$$

$$XM_{ME,m,pm} = \frac{[DG_m]_{pm} + [MG_m]_{pm}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.135})$$

$$XM_{ME,m,gm} = \frac{[DG_g]_{mg} + [MG_m]_{mg}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.136})$$

$$XM_{ME,g,pg} = \frac{[DG_g]_{pg} + [MG_g]_{pg}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.137})$$

$$XM_{ME,g,mg} = \frac{[DG_g]_{mg} + [MG_g]_{mg}}{[DG_p] + [MG_p] + [DG_m] + [MG_m] + [DG_g] + [MG_g] + [GL]} \quad (\text{A.138})$$

Para el caso del alcohol:

$$[AL]_p = XM_{AL,p,p}[AL] \quad (\text{A.139})$$

$$[AL]_m = XM_{AL,m,m}[AL] \quad (\text{A.140})$$

$$[AL]_g = XM_{AL,g}[AL] \quad (\text{A.141})$$

$$[AL]_{pm} = XM_{AL,pm}[AL] \quad (\text{A.142})$$

$$[AL]_{pg} = XM_{AL,pg}[AL] \quad (\text{A.143})$$

$$[AL]_{mp} = XM_{AL,mp}[AL] \quad (\text{A.144})$$

$$[AL]_{mg} = XM_{AL,mg}[AL] \quad (\text{A.145})$$

$$[AL]_{gp} = XM_{AL,gp}[AL] \quad (\text{A.146})$$

$$[AL]_{gm} = XM_{AL,gm}[AL] \quad (\text{A.147})$$

con

$$XM_{AL,p} = \frac{[TG_p] + [DG_p]_p + [MG_p]_p}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.148})$$

$$XM_{AL,m} = \frac{[TG_m] + [DG_m]_m + [MG_m]_m}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.149})$$

$$XM_{AL,g} = \frac{[TG_g] + [DG_g] + [MG_g]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.150})$$

$$XM_{AL,pm} = \frac{[TG_{pm}] + [DG_{pm}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.151})$$

$$XM_{AL,pg} = \frac{[TG_{pg}] + [DG_{pg}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.152})$$

$$XM_{AL,mp} = \frac{[TG_{mp}] + [DG_{mp}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.153})$$

$$XM_{AL,mg} = \frac{[TG_{mg}] + [DG_{mg}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.154})$$

$$XM_{AL,gp} = \frac{[TG_{gp}] + [DG_{gp}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.155})$$

$$XM_{AL,gm} = \frac{[TG_{gm}] + [DG_{gm}]}{GLS_p + GLS_m + GLS_g + GLS_{pm} + GLS_{pg} + GLS_{mp} + GLS_{mg} + GLS_{gp} + GLS_{gm}} \quad (\text{A.156})$$

donde

$$GLS_p = [TG_p] + [DG_p] + [MG_p] \quad (\text{A.158})$$

$$GLS_m = [TG_m] + [DG_m] + [MG_m] \quad (\text{A.159})$$

$$GLS_g = [TG_g] + [DG_g] + [MG_g] \quad (\text{A.160})$$

$$GLS_{pm} = [TG_{pm}] + [DG_{pm}] \quad (\text{A.161})$$

$$GLS_{pg} = [TG_{pg}] + [DG_{pg}] \quad (\text{A.162})$$

$$GLS_{mp} = [TG_{mp}] + [DG_{mp}] \quad (\text{A.163})$$

$$GLS_{mg} = [TG_{mg}] + [DG_{mg}] \quad (\text{A.164})$$

$$GLS_{gp} = [TG_{gp}] + [DG_{gp}] \quad (\text{A.165})$$

$$GLS_{gm} = [TG_{gm}] + [DG_{gm}] \quad (\text{A.166})$$

Apéndice B

Artículo en revista



Article

Effects on Biodiesel Production Caused by Feed Oil Changes in a Continuous Stirred-Tank Reactor

Juan P. Castillo González ^{1,†} , Peggy E. Álvarez Gutiérrez ^{2,*} , Manuel Adam Medina ¹ ,
Betty Y. López Zapata ³ , Gerardo V. Ramírez Guerrero ¹  and Luis G. Vela Valdés ¹

¹ Department of Electronical Engineering, Tecnológico Nacional de México/CENIDET, 62490 Cuernavaca, Morelos, Mexico; jcastillo@cenidet.edu.mx (J.P.C.G.); adam@cenidet.edu.mx (M.A.M.); gerardog@cenidet.edu.mx (G.V.R.G.); velaluis@cenidet.edu.mx (L.G.V.V.)

² CONACYT, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Carr. Panamericana Km. 1080 Col. Juan Crispín, 29050 Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico

³ Management Science School, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, 29018 Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico; betty.lopez@unicach.mx

* Correspondence: peggy.alvarez@hotmail.com; Tel.: +52-961-61-504-61 (ext. 325)

† Postgraduate (Ph.D.) in Science in Electronic Engineering.

Received: 12 December 2019; Accepted: 10 January 2020 ; Published: 3 February 2020



Featured Application: Mathematical models for continuous biodiesel reactors developed with the methodology presented in this study can be used for economic analysis of supply changes in continuous processes of biodiesel production. Furthermore, these models can be used in the development of strategies that will be able to improve or ensure the economic viability of the process. For example, these models can be used to develop control systems that are able to ensure the production specifications when disturbances caused by oil changes occur during the continuous operation of a continuous stirred-tank reactor of biodiesel. Moreover, the model can be used to develop observers for the online estimation of concentration variables which are not available for online measurements.

Abstract: Continuous production processes and an adequate supply of raw materials are necessary to satisfy the growing demand for biodiesel. The use of different feed oils could be necessary to ensure sufficient supply for biodiesel production in certain circumstances; however, changing feed oil during the operation of a continuous reactor causes process disturbances. The present study analyses the effect of feed oil changes on the continuous operation of a industrial continuous stirred-tank reactor (CSTR) using a model which takes the dynamics of oil changes into account. The models previously reported only consider the operation of reactor with only one vegetable oil. The model in this work was developed by mass and energy balances. A methodology to model oil changes is presented. Glycerides and esters were characterized using adequate approaches. Moreover, accurate methods for predicting essential properties in the biodiesel manufacturing were used for the estimation of their thermo-physical properties. The kinetic parameters of the transesterifications were calculated from consistent studies selected from an exhaustive literature revision. The results show that temperature is practically not affected after oil changes; however, the ester concentration varies considerably. The ester mass fraction varying by up to 22.07% after an disturbance.

Keywords: biodiesel production; continuous stirred-tank reactor; first principle model; mass and energy balances; process disturbances; different feedstock for biodiesel production; transesterification kinetics

Apéndice C

Artículo en congreso

Determinación de diferentes propiedades fisicoquímicas para la simulación de un reactor de producción de biodiésel

J. P. Castillo González^{1*}, P. E. Álvarez Gutiérrez², M. Adam Medina¹, A. J. Morales Erosa¹

¹Departamento de Ingeniería Electrónica, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Interior Internado Palmira S/N, Col. Palmira, C.P. 62490, Cuernavaca, Morelos, México.

²CONACYT-TecNM-Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Carretera Panamericana 1080, Col. Juan Crispín 29050, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México

*jcastillo@cenidet.edu.mx; castillo.gonzalez.jp@hotmail.com

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

El modelo de un proceso de producción de biodiesel requiere necesariamente del cálculo de las propiedades del proceso. Este trabajo presenta la determinación de propiedades termofísicas para los componentes que participan en la producción de biodiésel vía transesterificación de aceites vegetales en un reactor continuo de tanque agitado. La estimación de las propiedades se realizó a partir de la estructura molecular de cada componente. Se determinó el peso molecular, densidad y calor específico de los componentes de la reacción derivados de diferentes aceites. Además, se presentan estimaciones de las entalpías de reacción para las diferentes reacciones reversibles involucradas en la transesterificación. A partir de las estimaciones de las propiedades fue posible simular un modelo de reactor de biodiésel y analizar el efecto que tienen las variaciones de las propiedades de dos aceites diferentes sobre las variables más importantes del proceso.

Palabras clave: Propiedades fisicoquímicas, transesterificación, biodiésel, modelo.

Abstract

The model of the biodiesel production process requires the calculation of the process properties. This work presents the determination of thermophysical properties of the components that participate in the biodiesel production by transesterification from vegetable oils. The estimation of the properties was made from the molecular structure of each component. The molecular weight, density and specific heat of the reaction components that are obtained from various vegetable oils were determined. In addition, estimations of reaction enthalpies for the different reversible reactions are presented. From properties estimations was possible to simulate a biodiesel reactor model and to analyze the effect that properties variations of two different oils provoke on the most important process variables.

Key words: Thermophysical properties, transesterification, biodiesel, model.

Introducción

El proceso de transesterificación es la tecnología de producción de biodiésel más conocida la cual involucra la reacción de un alcohol con triglicéridos para producir ésteres metílicos de ácidos grasos mejor conocidos como biodiésel [Chang y Liu, 2010]. Particularmente, la transesterificación catalizada por álcalis es el método de manufactura más común debido a su rápida velocidad y que es menos corrosiva para los equipos industriales [Freedman y col., 1986]. Además, el metanol es el alcohol más utilizado debido a su bajo costo y propiedades adecuadas [Fukuda y col., 2001].

Los procesos industriales de producción de biodiésel involucran una serie de operaciones unitarias [Tapasvi y col., 2005]. De manera particular, la sección de transesterificación está conformada principalmente por

Bibliografía

- Abduh, M. Y., van Ulden, W., Kalpoe, V., van de Bovenkamp, H. H., Manurung, R., y Heeres, H. J. (2013). Biodiesel synthesis from jatropha curcas l. oil and ethanol in a continuous centrifugal contactor separator. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(1):123–131.
- Abdullah, B., Muhammad, S. A. F. S., Shokravi, Z., Ismail, S., Kassim, K. A., Mahmood, A. N., y Aziz, M. M. A. (2019). Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 107:37–50.
- Abraham Casas, M. J. R. y Pérez, A. (2013). *Acetate: Versatile Building Block of Biology and Chemistry*. Nova Publishers. Chapter 6.
- Aca-Aca, G., Loría-Bastarrachea, M. I., Ruiz-Treviño, F. A., y Aguilar-Vega, M. (2018). Transesterification of soybean oil by paac catalytic membrane: Sorption properties and reactive performance for biodiesel production. *Renewable Energy*, 116:250–257.
- Adokiye, T., Gunorubon, A. J., y Kenkugile, D. K. (2020). Modeling and control of a biodiesel transesterification reactor. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 10(3):210–224.
- Aghel, B., Rahimi, M., Sepahvand, A., Alitabar, M., y Ghasempour, H. R. (2014). Using a wire coil insert for biodiesel production enhancement in a microreactor. *Energy conversion and management*, 84:541–549.
- Antoniosi Filho, N., Mendes, O., y Lanças, F. (1995). Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by hrgc. *Chromatographia*, 40(9-10):557–562.
- ASTM-D6751-09 (2009). Standard specification for biodiesel fuel blend stock (b100) for middle distillate fuels. *ASTM International, West Conshohocken*.
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T., Masjuki, H., y Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(4):2070–2093.
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., y Lee, K.-T. (2014). Transesterification of crude jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. *Renewable Energy*, 62:10–17.

- Bala, D. D. y Chidambaram, D. (2016). Enhancing kinetics of biodiesel production using morpholine. *Catalysis Communications*, 83:48–52.
- Balat, M. y Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied energy*, 87(6):1815–1835.
- Bambase, M. E., Nakamura, N., Tanaka, J., y Matsumura, M. (2007). Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(3):273–280.
- Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A., y Sulaiman, N. M. (2011). A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. *Bioresource technology*, 102(2):1095–1102.
- Bashiri, H. y Pourbeiram, N. (2016). Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic monte carlo study. *Journal of Molecular Liquids*, 223:10–15.
- Bequette, B. W. (1998). Process dynamics: modeling, analysis, and simulation.
- Berchmans, H. J., Morishita, K., y Takarada, T. (2013). Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of jatropha curcas–waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel*, 104:46–52.
- Bhangu, S. K., Gupta, S., y Ashokkumar, M. (2017). Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34:305–309.
- Birdwell Jr, J., McFarlane, J., Schuh, D., Tsouris, C., Day, J., y Hullette, J. (2009). A combined reaction/product recovery process for the continuous production of biodiesel. Technical report, Oak Ridge National Lab.
- Boffito, D., Neagoe, C., Edake, M., Pastor-Ramirez, B., y Patience, G. (2014). Biofuel synthesis in a capillary fluidized bed. *Catalysis Today*, 237:13–17.
- Bokhari, A., Chuah, L. F., Yusup, S., Klemeš, J. J., Akbar, M. M., y Kamil, R. N. M. (2016). Cleaner production of rubber seed oil methyl ester using a hydrodynamic cavitation: optimisation and parametric study. *Journal of Cleaner Production*, 136:31–41.
- Bouaid, A., Vázquez, R., Martinez, M., y Aracil, J. (2016). Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. pilot plant studies. *Fuel*, 174:54–62.
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the european union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):542–552.
- Brásio, A. S., Romanenko, A., Fernandes, N. C., y Santos, L. O. (2016). First principle modeling and predictive control of a continuous biodiesel plant. *Journal of Process Control*, 47:11–21.

- Brásio, A. S., Romanenko, A., Leal, J., Santos, L. O., y Fernandes, N. C. (2013). Nonlinear model predictive control of biodiesel production via transesterification of used vegetable oils. *Journal of Process Control*, 23(10):1471–1479.
- Canakci, M. y Van Gerpen, J. (1998). A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. En *2001 ASAE Annual Meeting*, p. 1. American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Cao, P., Dubé, M. A., y Tremblay, A. Y. (2008). High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy*, 32(11):1028 – 1036.
- Cao, P., Tremblay, A. Y., y Dubé, M. A. (2009). Kinetics of canola oil transesterification in a membrane reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(5):2533–2541.
- Castillo, J. P., Adam, M., y Álvarez, P. E. (2017). Predictive control of biodiesel transesterification in a batch reactor. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(2):651–661.
- Castillo, J. P., Álvarez, P. E., Adam, M., López, B. Y., Ramírez, G. V., y Vela, L. G. (2020). Effects on biodiesel production caused by feed oil changes in a continuous stirred-tank reactor. *Applied Sciences*, 10(3):992.
- Ceriani, R., Gani, R., y Meirelles, A. J. (2009). Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, 283(1-2):49–55.
- Ceriani, R. y Meirelles, A. J. (2004). Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215(2):227–236.
- Chang, A.-F. y Liu, Y. (2009). Integrated process modeling and product design of biodiesel manufacturing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3):1197–1213.
- Chang, A.-F. y Liu, Y. (2010). Integrated process modeling and product design of biodiesel manufacturing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3):1197–1213.
- Chen, G., Liu, J., Yao, J., Qi, Y., y Yan, B. (2017). Biodiesel production from waste cooking oil in a magnetically fluidized bed reactor using whole-cell biocatalysts. *Energy Conversion and Management*, 138:556–564.
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., y Yan, B. (2014). Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived cao catalysts. *Biore-source technology*, 171:428–432.
- Chen, K.-J. y Chen, Y.-S. (2014). Intensified production of biodiesel using a spinning disk reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 78:67 – 72.
- Chen, Y.-H., Huang, Y.-H., Lin, R.-H., y Shang, N.-C. (2010). A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Biore-source technology*, 101(2):668–673.

- Chen, Y.-H., Huang, Y.-H., Lin, R.-H., Shang, N.-C., Chang, C.-Y., Chang, C.-C., Chiang, P.-C., y Hu, C.-Y. (2011). Biodiesel production in a rotating packed bed using $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(6):937–944.
- Choudhury, H. A., Chakma, S., y Moholkar, V. S. (2014a). Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(1):169–181.
- Choudhury, H. A., Goswami, P. P., Malani, R. S., y Moholkar, V. S. (2014b). Ultrasonic biodiesel synthesis from crude jatropha curcas oil with heterogeneous base catalyst: mechanistic insight and statistical optimization. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(3):1050–1064.
- Chueluecha, N., Kaewchada, A., y Jaree, A. (2017). Biodiesel synthesis using heterogeneous catalyst in a packed-microchannel. *Energy Conversion and Management*, 141:145–154.
- Chung, G. F. (2012). Effect of pests and diseases on oil palm yield. En *Palm Oil*, pp. 163–210. Elsevier.
- Darnoko, D. y Cheryan, M. (2000a). Continuous production of palm methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12):1269–1272.
- Darnoko, D. y Cheryan, M. (2000b). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12):1263–1267.
- de Lima da Silva, N., Benedito Batistella, C., Maciel Filho, R., y Maciel, M. R. W. (2009). Biodiesel production from castor oil: optimization of alkaline ethanolysis. *Energy & Fuels*, 23(11):5636–5642.
- Delrue, F., Setier, P.-A., Sahut, C., Cournac, L., Roubaud, A., Peltier, G., y Froment, A.-K. (2012). An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. *Bioresourcetechnology*, 111:191–200.
- Demirbas, A. (2008). New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. *Energy education science and technology*, 21(1-2):1–59.
- Diwekar, U. y Benavides, P. (2012). Optimal control of biodiesel production in a batch reactor part i: Deterministic control. *Fuel*, 94:211–217.
- Domalski, E. S. y Hearing, E. D. (1993). Estimation of the thermodynamic properties of c-h-n-o-s-halogen compounds at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22(4):805–1159.
- Dubé, M., Tremblay, A., y Liu, J. (2007). Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresourcetechnology*, 98(3):639–647.

- Esonye, C., Onukwuli, O. D., y Ofoefule, A. U. (2019). Chemical kinetics of a two-step transesterification of dyacrodes edulis seed oil using acid-alkali catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 145:245–257.
- Eze, V. C., Phan, A. N., y Harvey, A. P. (2014). A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance. *Bioresource technology*, 156:222–231.
- Falahati, H. y Tremblay, A. (2012). The effect of flux and residence time in the production of biodiesel from various feedstocks using a membrane reactor. *Fuel*, 91(1):126–133.
- Farobie, O., Sasanami, K., y Matsumura, Y. (2015). A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. *Applied energy*, 147:20–29.
- Fidalgo, W. R., Ceron, A., Freitas, L., Santos, J. C., y de Castro, H. F. (2016). A fluidized bed reactor as an approach to enzymatic biodiesel production in a process with simultaneous glycerol removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38:217–223.
- Freedman, B., Butterfield, R. O., y Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10):1375–1380.
- García-Martín, J. F., Barrios, C. C., Alés-Álvarez, F.-J., Dominguez-Sáez, A., y Alvarez-Mateos, P. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. performance as a fuel on a tdi diesel engine. *Renewable energy*, 125:546–556.
- Gargari, M. H. y Sadrameli, S. (2018). Investigating continuous biodiesel production from linseed oil in the presence of a co-solvent and a heterogeneous based catalyst in a packed bed reactor. *Energy*, 148:888–895.
- Ghasemi, M. y Molaei Dehkordi, A. (2014). Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using koh/ γ -al₂o₃ catalyst in a new two-impinging-jets reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(31):12238–12248.
- Ginting, M. S. A., Azizan, M. T., y Yusup, S. (2012). Alkaline in situ ethanolysis of jatropha curcas. *Fuel*, 93:82–85.
- Gole, V. L., Naveen, K., y Gogate, P. R. (2013). Hydrodynamic cavitation as an efficient approach for intensification of synthesis of methyl esters from sustainable feedstock. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71:70–76.
- Guerreiro, L., Castanheiro, J., Fonseca, I., Martin-Aranda, R., Ramos, A., y Vital, J. (2006). Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. *Catalysis Today*, 118(1-2):166–171.
- Haas, M. J., McAloon, A. J., Yee, W. C., y Foglia, T. A. (2006). A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource technology*, 97(4):671–678.

- Haga, N. (2004). Vegetable oils as fuels in diesel generating. En *10a Conferencia Internacional Ambiental*.
- Halim, S. F. A., Kamaruddin, A. H., y Fernando, W. (2009). Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: optimization using response surface methodology (rsm) and mass transfer studies. *Bioresource Technology*, 100(2):710–716.
- Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., y Maeda, Y. (2009). Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*, 34(3):766–768.
- Harwood, H. J. (1984). Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2):315–324.
- He, B., Singh, A., y Thompson, J. (2006). A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production. *Transactions of the ASABE*, 49(1):107–112.
- Hernández, P. N. B., Santamaría, J. R. A., y Rios, L. A. (2009). *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Universidad de Antioquia.
- Ho, Y., Mjalli, F., y Yeoh, H. (2010). Multivariable adaptive predictive model based control of a biodiesel transesterification reactor. *Journal of Applied Sciences*, 10(12):1019–1027.
- Hosseinpour, S., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., y Khalife, E. (2016). Exact estimation of biodiesel cetane number (cn) from its fatty acid methyl esters (fames) profile using partial least square (pls) adapted by artificial neural network (ann). *Energy Conversion and Management*, 124:389–398.
- Hou, R., Zhang, D., Duan, X., Wang, X., Wang, S., y Sun, Z. (2016). Fabrication of h 3 pw 12 o 40/agarose membrane for catalytic production of biodiesel through esterification and transesterification. *RSC Advances*, 6(85):81794–81801.
- Ihmels, E. C. y Gmehling, J. (2003). Extension and revision of the group contribution method gcvol for the prediction of pure compound liquid densities. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(2):408–412.
- Issariyakul, T. y Dalai, A. K. (2012). Comparative kinetics of transesterification for biodiesel production from palm oil and mustard oil. *The canadian journal of chemical engineering*, 90(2):342–350.
- Jain, S. y Sharma, M. (2010). Kinetics of acid base catalyzed transesterification of jatropha curcas oil. *Bioresource technology*, 101(20):7701–7706.
- Javadikia, H and Nosrati, Y and Mostafaei, M and Naderloo, L and Tabatabaei, M and others (2017). Optimization of hydrodynamic cavitations reactor efficiency for biodiesel production by response surface methods (case study: sunflower oil). *Journal of Agricultural Machinery*, 7(1).

- Kalu, E. E., Chen, K. S., y Gedris, T. (2011). Continuous-flow biodiesel production using slit-channel reactors. *Bioresource technology*, 102(6):4456–4461.
- Kanitkar, A., Balasubramanian, S., Lima, M., y Boldor, D. (2011). A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves. *Bioresource technology*, 102(17):7896–7902.
- Kern, R. y Shastri, Y. (2015). Advanced control with parameter estimation of batch transesterification reactor. *Journal of Process Control*, 33:127–139.
- Kiss, A. A. (2014). *Process intensification technologies for biodiesel production: reactive separation processes*. Springer Science & Business Media.
- Klofutar, B., Golob, J., Likozar, B., Klofutar, C., Žagar, E., y Poljanšek, I. (2010). The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. *Bioresource technology*, 101(10):3333–3344.
- Knothe, G. (2006). Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10):823–833.
- Komers, K., Skopal, F., y Čegan, A. (2010). Continuous biodiesel production in a cascade of flow ideally stirred reactors. *Bioresource technology*, 101(10):3772–3775.
- Korkut, I. y Bayramoglu, M. (2018). Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. *Renewable energy*, 116:543–551.
- Kraai, G. N., Van Zwol, F., Schuur, B., Heeres, H. J., y De Vries, J. G. (2008). Two-phase (bio) catalytic reactions in a table-top centrifugal contact separator. *Angewandte Chemie*, 120(21):3969–3972.
- Kuen, H. Y., Mjalli, F. S., y Koon, Y. H. (2010). Recursive least squares-based adaptive control of a biodiesel transesterification reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(22):11434–11442.
- Kumar, G., Kumar, D., y Johari, R. (2014). Time reducing process for biofuel production from non edible oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(5):1618–1623.
- Kumar, G. R., Ravi, R., y Chadha, A. (2011). Kinetic studies of base-catalyzed transesterification reactions of non-edible oils to prepare biodiesel: the effect of co-solvent and temperature. *Energy & Fuels*, 25(7):2826–2832.
- Kumar, R., Tiwari, P., y Garg, S. (2013). Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. *Fuel*, 104:553–560.

- Kwiecien, J., Hájek, M., y Skopal, F. (2009). The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. *Bioresource technology*, 100(23):5555–5559.
- Lee, J. H. (2011). Model predictive control: Review of the three decades of development. *International Journal of Control, Automation and Systems*, 9(3):415.
- Leenanithikul, W., Sanposh, P., Srinophakun, P., y Phujareonchanachai, S. (2007). Controller design for continuous stirred-tank reactor (cstr) in biodiesel production process. En *30th- Electrical Engineering Conference*, volumen II, pp. 1301–1304.
- Leevijit, T., Tongurai, C., Prateepchaikul, G., y Wisutmethangoon, W. (2008). Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. *Bioresource technology*, 99(1):214–221.
- Leevijit, T., Wisutmethangoon, W., Prateepchaikul, G., Tongurai, C., y Allen, M. (2004). A second order kinetics of palm oil transesterification. En *The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)”*.
- Leevijit, Theerayut and Wisutmethangoon, Worawut and Prateepchaikul, Gumpon and Tongurai, Chakrit and Allen, Michael and others (2006). Design and test of a continuous reactor for palm oil transesterification. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 28(4):791–802.
- Likozar, B. y Levec, J. (2014). Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, 122:30–41.
- Likozar, B., Pohar, A., y Levec, J. (2016). Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, 142:326–336.
- Lodha, H., Jachuck, R., y Suppiah Singaram, S. (2012). Intensified biodiesel production using a rotating tube reactor. *Energy & fuels*, 26(11):7037–7040.
- Looney, B. (2020). Statistical review of world energy. (69).
- López-Guajardo, E., Ortiz-Nadal, E., Montesinos-Castellanos, A., y Nigam, K. D. (2017). Process intensification of biodiesel production using a tubular micro-reactor (tmr): experimental and numerical assessment. *Chemical Engineering Communications*, 204(4):467–475.
- López-Zapata, B. Y., Adam-Medina, M., Álvarez-Gutiérrez, P. E., Castillo-González, J. P., León, H. R., y Vela-Valdés, L. G. (2017). Virtual sensors for biodiesel production in a batch reactor. *Sustainability*, 9(3):455.
- Luo, Q., He, B., Liang, M., Kong, A., y Li, J. (2017). Continuous transesterification to produce biodiesel under htcc/na₂sio₃/nwf composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor. *Fuel*, 197:51–57.

- Luyben, W. L. (1989). *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*. McGraw-Hill Higher Education.
- Ma, F. y Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1):1–15.
- Maciejowski, J. M. (2002). *Predictive control: with constraints*. Pearson education.
- Maddikeri, G. L., Gogate, P. R., y Pandit, A. B. (2014). Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. *Fuel*, 137:285–292.
- Manickam, S., Arigela, V. N. D., y Gogate, P. R. (2014). Intensification of synthesis of biodiesel from palm oil using multiple frequency ultrasonic flow cell. *Fuel Processing Technology*, 128:388–393.
- Maran, J. P. y Priya, B. (2015). Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards efficient ultrasound-assisted biodiesel production from muskmelon oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23:192–200.
- McFarlane, J., Tsouris, C., Birdwell Jr, J. F., Schuh, D. L., Jennings, H. L., Palmer Boitrago, A. M., y Terpstra, S. M. (2010). Production of biodiesel at the kinetic limit in a centrifugal reactor/separator. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(7):3160–3169.
- Meng, Y.-L., Tian, S.-J., Li, S.-F., Wang, B.-Y., y Zhang, M.-H. (2013). Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst. *Bioresource technology*, 136:730–734.
- Milano, J., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Silitonga, A. S., Chen, W.-H., Kusumo, F., Dharma, S., y Sebayang, A. H. (2018). Optimization of biodiesel production by microwave irradiation-assisted transesterification for waste cooking oil-calophyllum inophyllum oil via response surface methodology. *Energy conversion and management*, 158:400–415.
- Mjalli, F. S. y Hussain, M. A. (2009). Approximate predictive versus self-tuning adaptive control strategies of biodiesel reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(24):11034–11047.
- Mjalli, F. S., Kim San, L., Chai Yin, K., y Azlan Hussain, M. (2009). Dynamics and control of a biodiesel transesterification reactor. *Chemical Engineering & Technology*, 32(1):13–26.
- Montriwasuwat, N., Kittisupakorn, P., y Lersbamrungsuk, V. (2012). A partial differential equations model predictive control of heterogeneous transesterification process for biodiesel production in tubular reactor. En *MultiConference of Engineers and Computer Scientists*, volumen II, pp. 14–16.

- Motasemi, F. y Ani, F. (2012). A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7):4719–4733.
- Myint, L. L. y El-Halwagi, M. M. (2009). Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(3):263–276.
- Narváez, P. C., Rincón, S., y Sánchez, F. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10):971–977.
- Noipin, K. y Kumar, S. (2015). Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 22:548–558.
- Noriega, M., Narváez, P., y Heinz, C. (2014). Kinetics of jatropha oil methanolysis. *Fuel*, 134:244–249.
- Noshadi, I., Amin, N., y Parnas, R. S. (2012). Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: optimization using response surface methodology (rsm). *Fuel*, 94:156–164.
- Noureddini, H., Harkey, D., y Medikonduru, V. (1998). A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(12):1775–1783.
- Noureddini, H. y Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11):1457–1463.
- OECD-FAO (2018). *Oecd-fao agricultural outlook 2018-2027*. (I9166ES). Chapter 9.
- Pal, A., Verma, A., Kachhwaha, S., y Maji, S. (2010). Biodiesel production through hydrodynamic cavitation and performance testing. *Renewable Energy*, 35(3):619–624.
- Panadare, D. y Rathod, V. (2016). Microwave assisted enzymatic synthesis of biodiesel with waste cooking oil and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 133:S518–S524.
- Pecha, J., Šánek, L., Fürst, T., y Kolomazník, K. (2016). A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides. *Chemical Engineering Journal*, 288:680–688.
- Perry Robert, H., Green Don, W., y Maloney James, O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook*. *Mc Graw-Hills New York*, pp. 56–64.
- Petchsoongsakul, N., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Aiouache, F., y Assabumrungrat, S. (2017). Process design of biodiesel production: Hybridization of ester-and transesterification in a single reactive distillation. *Energy Conversion and Management*, 153:493–503.

- Phan, A. N., Harvey, A. P., y Eze, V. (2012). Rapid production of biodiesel in mesoscale oscillatory baffled reactors. *Chemical engineering & technology*, 35(7):1214–1220.
- Pinzi, S., Mata-Granados, J., Lopez-Gimenez, F., de Castro, M. L., y Dorado, M. (2011). Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. *Bioresource technology*, 102(2):1059–1065.
- Poling, Bruce E and Prausnitz, John M and O'connell, John P and others (2001). *The properties of gases and liquids*, volumen 5. Mcgraw-hill New York.
- Popp, J., Harangi-Rákos, M., Gabnai, Z., Balogh, P., Antal, G., y Bai, A. (2016). Biofuels and their co-products as livestock feed: global economic and environmental implications. *Molecules*, 21(3):285.
- Prasertsit, K., Mueanmas, C., y Tongurai, C. (2013). Transesterification of palm oil with methanol in a reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 70:21–26.
- Qiao, B.-Q., Zhou, D., Li, G., Yin, J.-Z., Xue, S., y Liu, J. (2017). Process enhancement of supercritical methanol biodiesel production by packing beds. *Bioresource technology*, 228:298–304.
- Qiu, Z., Petera, J., y Weatherley, L. (2012). Biodiesel synthesis in an intensified spinning disk reactor. *Chemical Engineering Journal*, 210:597 – 609.
- Qiu, Z., Zhao, L., y Weatherley, L. (2010). Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(4):323 – 330.
- Rahimi, M., Mohammadi, F., Basiri, M., Parsamoghadam, M. A., y Masahi, M. M. (2016). Transesterification of soybean oil in four-way micromixers for biodiesel production using a cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64:203–210.
- Ramning Amol, M., Dhote Priya, S., y Ganvir, V. (2013). Production of neem oil methyl ester (nome) from oscillatory baffled reactor. *Research Journal of Recent Sciences*, 2277:2502.
- Ramos, L., Martin, L. S., Santos, J. C., y de Castro, H. F. (2016). Combined use of a two-stage packed bed reactor with a glycerol extraction column for enzymatic biodiesel synthesis from macaw palm oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(1):1–7.
- Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., y Pérez, Á. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource technology*, 100(1):261–268.
- Reyes, J., Malverde, P., Melin, P., y De Bruijn, J. (2010). Biodiesel production in a jet flow stirred reactor. *Fuel*, 89(10):3093–3098.

- Righetti, M., Salvetti, G., y Tombari, E. (1998). Heat capacity of glycerol from 298 to 383 k. *Thermochimica acta*, 316(2):193–195.
- Robles-Medina, A., González-Moreno, P., Esteban-Cerdán, L., y Molina-Grima, E. (2009). Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology advances*, 27(4):398–408.
- Ruhul, A., Kalam, M., Masjuki, H., Fattah, I. R., Reham, S., y Rashed, M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, 5(122):101023–101044.
- Sáez-Bastante, J., Pinzi, S., Arzamendi, G., De Castro, M. L., Priego-Capote, F., y Dorado, M. (2014). Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Fuel*, 125:183–191.
- Sanli, H. y Canakci, M. (2008). Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuels*, 22(4):2713–2719.
- Sanposh, P., Leenanithikul, W., Phoojaruenchanachai, S., Srinophakun, P., Srinophakun, T., y Panjapornpon, C. (2008). Feedback linearization controller design for continuous stirred-tank reactor (cstr) in biodiesel production process. En *2008 5th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology*, volumen 2, pp. 613–616. IEEE.
- Santacesaria, E., Turco, R., Tortorelli, M., Russo, V., Di Serio, M., y Tesser, R. (2012). Biodiesel process intensification by using static mixers tubular reactors. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(26):8777–8787.
- Santana, H. S., Tortola, D. S., Silva Jr, J. L., y Taranto, O. P. (2017). Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. *Energy Conversion and Management*, 141:28–39.
- Sarve, A., Sonawane, S. S., y Varma, M. N. (2015a). Ultrasound assisted biodiesel production from sesame (*sesamum indicum* l.) oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst: comparative assessment of prediction abilities between response surface methodology (rsm) and artificial neural network (ann). *Ultrasonics sonochemistry*, 26:218–228.
- Sarve, A., Varma, M. N., y Sonawane, S. S. (2015b). Optimization and kinetic studies on biodiesel production from kusum (*schleichera triguga*) oil using response surface methodology. *Journal of oleo science*, 64(9):987–997.
- Scares, L., Franca, A., y Oliveira, L. (2017). Feasibility of biodiesel production in a continuous flow microwave reactor with static mixing. En *2017 8th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering (ICMAE)*, pp. 581–585. IEEE.
- Shi, H., Wang, D., Yuan, D., y Wang, T. (2013). Two-layer predictive control of a continuous biodiesel transesterification reactor. *Journal of Applied Mathematics*, 2013.

- Shi, Y. y Eberhart, R. (1998). A modified particle swarm optimizer. En *1998 IEEE international conference on evolutionary computation proceedings. IEEE world congress on computational intelligence (Cat. No. 98TH8360)*, pp. 69–73. IEEE.
- Silva, C., Weschenfelder, T., Rovani, S., Corazza, F., Corazza, M., Dariva, C., y Oliveira, J. V. (2007). Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(16):5304–5309.
- Silva, W. C. e., Freitas, L., Oliveira, P. C., y de Castro, H. F. (2016). Continuous enzymatic biodiesel production from coconut oil in two-stage packed-bed reactor incorporating an extracting column to remove glycerol formed as by-product. *Bioprocess and biosystems engineering*, 39(10):1611–1617.
- Simasatitkul, L. y Arpornwichanop, A. (2017). Economic evaluation of biodiesel production from palm fatty acid distillate using a reactive distillation. *Energy Procedia*, 105:237–243.
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Sharma, S., Sharma, P. K., y Jhalani, A. (2019). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 262:116553.
- Skarlis, S., Kondili, E., y Kaldellis, J. (2012). Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on crete island. *Journal of cleaner production*, 20(1):20–26.
- Somnuk, K., Prasit, T., y Prateepchaikul, G. (2017). Effects of mixing technologies on continuous methyl ester production: Comparison of using plug flow, static mixer, and ultrasound clamp. *Energy Conversion and Management*, 140:91–97.
- Son, S. M. y Kusakabe, K. (2011). Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a cao catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(7):650–654.
- Soufi, M. D., Ghobadian, B., Najafi, G., Mousavi, S. M., y Aubin, J. (2017). Optimization of methyl ester production from waste cooking oil in a batch tri-orifice oscillatory baffled reactor. *Fuel Processing Technology*, 167:641–647.
- Su, Y.-C., Liu, Y., Diaz Tovar, C. A., y Gani, R. (2011). Selection of prediction methods for thermophysical properties for process modeling and product design of biodiesel manufacturing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(11):6809–6836.
- Subramaniam, Y., Masron, T. A., y Azman, N. H. N. (2020). Biofuels, environmental sustainability, and food security: A review of 51 countries. *Energy Research & Social Science*, 68:101549.
- Sun, P., Sun, J., Yao, J., Zhang, L., y Xu, N. (2010a). Continuous production of biodiesel from high acid value oils in microstructured reactor by acid-catalyzed reactions. *Chemical engineering journal*, 162(1):364–370.

- Sun, P., Wang, B., Yao, J., Zhang, L., y Xu, N. (2010b). Fast synthesis of biodiesel at high throughput in microstructured reactors. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(3):1259–1264.
- Sungwornpatansakul, P., Hiroi, J., Nigahara, Y., Jayasinghe, T. K., y Yoshikawa, K. (2013). Enhancement of biodiesel production reaction employing the static mixing. *Fuel processing technology*, 116:1–8.
- Syam, A. M., Hamid, H. A., Yunus, R., y Rashid, U. (2013). Dynamic modeling of reversible methanolysis of jatropha curcas oil to biodiesel. *The Scientific World Journal*, 2013.
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., y Soufiyan, M. M. (2019). Reactor technologies for biodiesel production and processing: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74:239–303.
- Takase, M., Feng, W., Wang, W., Gu, X., Zhu, Y., Li, T., Yang, L., y Wu, X. (2014). Silybum marianum oil as a new potential non-edible feedstock for biodiesel: A comparison of its production using conventional and ultrasonic assisted method. *Fuel processing technology*, 123:19–26.
- Tang, D. Y. Y., Yew, G. Y., Koyande, A. K., Chew, K. W., Vo, D.-V. N., y Show, P. L. (2020). Green technology for the industrial production of biofuels and bioproducts from microalgae: a review. *Environmental Chemistry Letters*, pp. 1–19.
- Tapanes, N. C. O., Aranda, D. A. G., de Mesquita Carneiro, J. W., y Antunes, O. A. C. (2008). Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87(10-11):2286–2295.
- Tapasvi, D., Wiesenborn, D., y Gustafson, C. (2004). Process modeling approach for evaluating the economic feasibility of biodiesel production. volumen 48, pp. 2215–2221. American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- Thirugnanasambandham, K., Shine, K., Aziz, H., y Gimenes, M. (2017). Biodiesel synthesis from waste oil using novel microwave technique: Response surface modeling and optimization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(7):636–642.
- Thirugnanasambandham, K. y Sivakumar, V. (2015). Investigation on biodiesel production from cotton seed oil using microwave irradiated transesterification process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(4):1229–1235.
- Thompson, J. y He, B. (2007). Biodiesel production using static mixers. *Transactions of the ASABE*, 50(1):161–165.
- Tiwari, P. y Garg, S. (2016). Study of reversible kinetic models for alkali-catalyzed jatropha curcas transesterification. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(1):61–70.

- Trentin, C. M., Lima, A. P., Alkimim, I. P., da Silva, C., de Castilhos, F., Mazutti, M. A., y Oliveira, J. V. (2011). Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(3):283–291.
- Tubino, M., Junior, J. G. R., y Bauerfeldt, G. F. (2016). Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. *Catalysis Communications*, 75:6–12.
- Van Kasteren, J. y Nisworo, A. (2007). A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(4):442–458.
- Vicente, G., Martínez, M., y Aracil, J. (2006). Kinetics of brassica carinata oil methanolysis. *Energy & Fuels*, 20(4):1722–1726.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., y Esteban, A. (2005). Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15):5447–5454.
- Wu, L., Wei, T., Lin, Z., Zou, Y., Tong, Z., y Sun, J. (2016). Bentonite-enhanced biodiesel production by naoh-catalyzed transesterification: Process optimization and kinetics and thermodynamic analysis. *Fuel*, 182:920–927.
- Xu, W., Gao, L., Wang, S., y Xiao, G. (2014). Biodiesel production in a membrane reactor using mcm-41 supported solid acid catalyst. *Bioresource technology*, 159:286–291.
- Yamsub, A., Kaewchada, A., y Jaree, A. (2014). Pork lard conversion to biodiesel using a microchannel reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12):2170–2176.
- Yuan, H., Yang, B., y Zhu, G. (2009). Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts. *Energy & Fuels*, 23(1):548–552.
- Yunus, R. y Syam, A. M. (2010). Kinetics of transesterification of jatropha curcas-based triglycerides with an alcohol in the presence of alkaline catalyst. En *2010 1st International Nuclear & Renewable Energy Conference (INREC)*, pp. 1–4. IEEE.
- Yusuf, N., Kamarudin, S. K., y Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy conversion and management*, 52(7):2741–2751.
- Zapata, B. Y. L., Medina, M. A., Gutiérrez, P. Á., de León, H. H., Beltrán, C. G., y Gordillo, R. M. (2018). Different approaches for the dynamic model for the production of biodiesel. *Chemical Engineering Research and Design*, 132:536–550.
- Zhang, F., Fang, Z., y Wang, Y.-T. (2015). Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst and ultrasound. *Fuel*, 150:370–377.

Zhang, Y., Dube, M., McLean, D., y Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Bioresource technology*, 89(1):1–16.

Zhang, Y., Stanciulescu, M., e Ikura, M. (2009). Rapid transesterification of soybean oil with phase transfer catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 366(1):176–183.

Zong, L., Ramanathan, S., y Chen, C.-C. (2009). Fragment-based approach for estimating thermophysical properties of fats and vegetable oils for modeling biodiesel production processes. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(2):876–886.

Zong, L., Ramanathan, S., y Chen, C.-C. (2010). Predicting thermophysical properties of mono-and diglycerides with the chemical constituent fragment approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(11):5479–5484.