



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

**Simulación de la Obtención de Biodiesel por
Transesterificación a Partir de Aceite Usado de
Girasol en un Reactor Discontinuo**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

IRINA AMINE REMBIS BIOSCA

ASESOR

RICARDO PARAMONT HERNÁNDEZ GARCÍA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Simulación de la Obtención de biodiesel por Transesterificación a Partir de Aceite Usado de Girasol en un Reactor Discontinuo

Que presenta la pasante: Irina Amine Rembis Biosca
Con número de cuenta: 306592436 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Agosto de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Ricardo Paramanot Hernández García	
VOCAL	M. en C. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	M. en E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	
1er. SUPLENTE	I.Q. Ángel Raygoza Trejo	
2do. SUPLENTE	I.A. Dulce María Oliver Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HMI/iac

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mis Padres, a mis Ángeles, a Dios y todo el Universo, los amigos que he encontrado en el camino y a todos y cada uno de los maestros y profesores que he tenido hasta ahora pues ha sido por todos ustedes que he llegado hasta aquí.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mis Padres, que me han impulsado en todo el camino para reconocermme y ser conciente de todas mis habilidades. Gracias Mamá y Papá por aceptarme en sus vidas y cuidarme como lo han hecho, gracias por sus palabras, por sus consejos y por enseñarme a vivir en un mundo como este. Gracias por ser los mejores y por enseñarme las bases para volar, el momento se acerca pero ustedes serán parte de mi vida siempre.

Gracias hermana, por enseñarme otras vidas y otras puertas en mi propia vida, gracias por escucharme y alentarme a vivir. Gracias abuelitos, tíos y primos por enseñarme a valorar la vida y demostrarme que los sueños se hacen realidad. Gracias Erik por despertarme para vivirlos. Gracias a mi madrina Mónica y a mis padrinos Yimi y Ricardo por estar siempre que los necesito, por escucharme y por sus consejos. Gracias Alejandro Ramsés por quedarte en mi vida y ahora acompañarme para vivir los sueños.

Gracias profesor Dr. Ricardo Paramont por guiarme en este proyecto, sin usted no habría sido posible. Gracias por su increíble forma de ser, gracias por dejarme ser yo misma en un ambiente profesional, por motivar mi curiosidad en todo tipo de temas y encausar mi energía a este trabajo.

Gracias a todos los maestros y maestras que se han cruzado en mi vida y me han compartido partes de sus vidas que al final me han traído hasta aquí. Gracias maestras del kinder, maestras y maestros de la primaria, maestras y maestros de la secundaria. Gracias profesores de la preparatoria: Raúl, Lucerito, Ingle, Calvillo, Elizabeth, Luis, Pedro, Bárbara, Carlos, Celso y aquellos cuyos nombres no recuerdo pero me han dejado enseñanzas indelebles. Gracias profesores de la carrera de Ingeniería Química que me conocieron, sus enseñanzas estarán conmigo siempre. Gracias Dr. Gilberto Amaya, que no fue mi profesor académico pero su amistad al final de mi tiempo como estudiante, las pláticas y su única forma de ser me inspiran a ir más allá de mi propio mundo.

Gracias a todos los amigos y compañeros que me han acompañado hasta ahora y que me han enseñado a compartir y aprender más de lo que imaginaba. Gracias a mis mejores amigos: Enrique Soto (Kike Panque), Gerardo Guillén (Abaddon), Mamá Lupita, Marisol Sampayo, Mauricio Juárez (Mau), Karen Rojas (Nina), Leonardo Fiallega (Leo). Gracias a mis amigos de otras carreras por todas las pláticas y por enseñarme otros mundos: Genaro Pilotzi, Mariana García, Alba Rebeca (Rebe), Eric FC, Hermilo Isaac, Denisse, Tania Góngora. Gracias a todos mis compañeros de la Generación 36 de I.Q. que pude conocer y aquellos que aunque no conocí mucho siempre me brindaron una sonrisa. Gracias compañeros y amigos de la generación 37 (I.Q.) que me adoptaron en mis últimos semestres: Martha, Steff, Gonzalo, Citlalli, Manuel, Lalo, Carlos y aquellos que conozco poquito pero también me brindaron sus sonrisas. Gracias amigos de la generación 38 (I.Q.) por tantas risas y pláticas diferentes: Covelo, Alex, Elías, Karen e Ivonne. Gracias cuates de Papalote en mi servicio social y los que ahí conocí.

Gracias a mis amigos y maestros que me han acompañado en mi crecimiento y me han inspirado a superar mis miedos, la música de su ser estará en mí siempre: Alex Lozano, Aaron, Gustavo, Karime, Jorge, Lulú, Letty, Pablo David, Iheb, Darcy, Andrew, Suz, Herman, Matías de Stefano, Xavier Hernández, Elijah Ray, Nidia, Rumores (Mayén, Rulas, Héctor, Arturo, Esteban), Jorge Ingle, Julio César (Juls), Carlos (Dark Chochiman), Kevin Vega, Enrique (Quicasso), Karina (Kai), Pepe Chucho, Elisa Ortiz, Chío, Myrna, Jodi Chapman, René.

Son muchos los seres que he conocido y se me ha permitido conocer ¡Gracias!

“CUANDO COMPRENDEMOS LOS FENÓMENOS,
PODEMOS OPERAR SOBRE ELLOS
Y MODIFICAR ASÍ
LAS CAUSAS
Y LAS CONDICIONES
QUE LOS DETERMINAN.”

— DZONGSAR JAMYANG HHYENTSE

ÍNDICE

Introducción	10
Objetivos	11
Capítulo I. La Investigación	12
Capítulo II. El Modelo Matemático	17
Composición del aceite de girasol	17
Ecuaciones cinéticas	19
Constantes cinéticas de reacción	19
Balance de materia en el reactor	20
Balance de energía	21
Capítulo III. La Solución del Modelo Matemático	22
Un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden	22
Generalizando el método tipo Runge-Kutta de cuarto orden para resolver el modelo matemático	23
Capítulo IV. Los Resultados	28
Experimentación	28
Análisis de resultados	33
Errores absolutos y relativos	33
Cómo afecta el no tomar en cuenta el cambio de la densidad de la mezcla reaccionante	35
Cómo conviene operar para maximizar la obtención de biodiesel	38
Conclusiones	52
Apéndice A. Estimación de la densidad y de las concentraciones iniciales	54
Apéndice B. Constantes cinéticas de reacción	57
Apéndice C. El Programa	60
Apéndice D. La Rigidez	65
Bibliografía	67

Índice de Figuras, Tablas y Gráficas

Figura I.1 Representación estructural de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir metil ésteres y glicerina	14
Figura D.1 Ejemplo de rigidez en la solución de una EDO con el método de Euler, que es un método tipo Runge-Kutta de primer orden	65
Figura D.2 El fenómeno de la rigidez se puede solucionar disminuyendo el tamaño del incremento de la variable independiente	66
Tabla I.1 Comparación de combustibles alternativos	12
Tabla I.2 Datos reportados en algunos trabajos encontrados	15
Tabla II.1 Composición de los triglicéridos del aceite de girasol	17
Tabla II.2 Factores preexponenciales y energías de activación de las reacciones químicas	20
Tabla IV.1 Parámetros que permanecen constantes en todos los experimentos	28
Tabla IV.2 Valores de las variables para el experimento 1	29
Tabla IV.3 Corridas del experimento 1 a diferente número de intervalos	29
Tabla IV.4 Valores de las variables para el experimento 2	30
Tabla IV.5 Corridas del experimento 2 a diferente número de intervalos	30
Tabla IV.6 Valores de las variables para el experimento 3	31
Tabla IV.7 Corridas del experimento 3 a diferente número de intervalos	31
Tabla IV.8 Concentración de metil ésteres obtenida a diferentes temperaturas	32
Tabla IV.9 Concentración de metil ésteres obtenida entre 40 y 50°C	32
Tabla IV.10 Concentraciones obtenidas a 45 °C	33
Tabla IV.11 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo a 40°C	34

Tabla IV.12 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo a 50°C -----	34
Tabla IV.13 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo a 60°C -----	35
Tabla IV.14 Datos de la densidad (kg/m ³), tomados de Riba y Baquero (2010) -----	36
Tabla IV.15 Cambios porcentuales de las densidades con respecto a la temperatura de los aceites de la tabla IV.13 -----	36
Tabla IV.16 Errores absolutos y relativos para $\rho_{+3\%}$ -----	37
Tabla IV.17 Errores absolutos y relativos para $\rho_{-3\%}$ -----	38
Tabla IV.18 Aproximación de dC_{ME}/dt a 45°C -----	39
Tabla IV.19 Aproximación de dC_{ME}/dt a 60°C -----	40
Tabla IV.20 Comparación de lotes para la obtención de ME a 45°C vs 60°C -----	51
Tabla A.1 Datos para calcular las densidades de la mezcla reaccionante -----	54
Tabla A.2 Cálculo de las fracciones peso de la mezcla inicial -----	55
Tabla A.3 Cálculo de las fracciones peso de la mezcla si todo el aceite se consumiera	55
Tabla B.1 Valores de las constantes cinéticas a dos temperaturas distintas -----	57
Tabla B.2 Valores de las energías de activación de las reacciones químicas -----	57
Tabla B.3 Valores de los factores preexponenciales y de las energías de activación calculados, comparados con los reportados por Klofutar <i>et al.</i> -----	59
Gráfica IV.1 Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo a 40°C -----	41
Gráfica IV.1b Cambio de las concentraciones de los diglicéridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior a 40°C -----	42

Gráfica IV.2	Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo a 50°C -----	43
Gráfica IV.2b	Cambio de las concentraciones de los diglicéridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior a 50°C -----	44
Gráfica IV.3	Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo a 60°C -----	45
Gráfica IV.3b	Cambio de las concentraciones de los diglicéridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior a 60°C -----	46
Gráfica IV.4	Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo a 45°C -----	47
Gráfica IV.5	Aproximación de dC_{ME}/dt a 45°C -----	48
Gráfica IV.6	Aproximación de dC_{ME}/dt a 60°C -----	49
Gráfica IV.6b	Aproximación de dC_{ME}/dt a 60°C; cambio de escala de la gráfica anterior -----	50
Gráfica IV.7	Comparación de t vs. T para la obtención de ME -----	51

INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación es un problema que afecta a todo el planeta, los seres humanos contaminamos de una u otra forma, pero muchas veces podemos evitarlo. El aceite vegetal es muy utilizado para la fritura y cocción de alimentos, sin embargo, una vez que ya se utilizó, suele considerarse un deshecho y es tirado por el desagüe, con lo que se contaminan el agua y el suelo. Como lo menciona la empresa Reoil México, por cada litro de aceite usado, se pueden contaminar hasta 1000 litros de agua. Tirar el aceite al drenaje hace que se tape, ocasionando inundaciones, además de que resulta más difícil el tratamiento del agua. Por ello, se plantea la alternativa de reutilizar el aceite usado como combustible. No apoyo la idea de cultivar plantas cuyo aceite sólo se utilice para biodiesel, sino más bien, que el aceite ya utilizado para consumo humano, sea reciclado como combustible, pues no solo disminuye la contaminación del agua y del suelo, sino también la del aire.

Si no podemos cambiar el mundo de un día a otro, sí podemos proponer alternativas a los problemas que vivimos actualmente y buscar aplicación a los estudios que ya se han realizado sobre las fuentes de energía renovables. Nuestro trabajo es una contribución a la información que otros tomarán para al final lograr un impacto mucho mayor al que se logra en papel y experimentos de laboratorio.

En este trabajo se llevó a cabo la simulación de un pequeño sistema para la producción de biocombustible con base en una investigación documental sobre los combustibles vegetales que se han estudiado hasta ahora. Se obtuvo un modelo matemático para la transesterificación de aceite de girasol y se resolvió con la generalización de un método numérico que se programó en Visual Basic de Excel y se hicieron diferentes corridas para poder hacer un análisis de los resultados.

OBJETIVOS

Objetivo General

Simular la formación de biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol con hidróxido de potasio como catalizador en un reactor discontinuo.

Objetivos Particulares

Obtener por investigación bibliográfica, las ecuaciones de la cinética química y las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en la producción de biodiesel, por medio de la transesterificación entre un aceite vegetal y un alcohol, catalizadas con hidróxido de sodio o de potasio.

Generalizar un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden, para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que constituyen el modelo matemático del sistema reaccionante para un reactor discontinuo.

Desarrollar un programa de computadora, para simular el comportamiento de las reacciones, aplicando el método tipo Runge-Kutta de cuarto orden que se generalizó.

Analizar los diferentes resultados obtenidos con el programa, al modificar los valores de algunas de las variables independientes.

CAPÍTULO I. La Investigación

Cada vez son más evidentes las consecuencias de la explotación desmedida de los recursos naturales y el uso de combustibles que contaminan, incluso después de las modificaciones en su fórmula y en los sistemas que los utilizan. En la actualidad, somos más los seres humanos que necesitamos de algún tipo de energía para llevar a cabo nuestras actividades, principalmente requerimos de combustible para los medios de transporte y energía eléctrica para aparatos y máquinas.

Actualmente, existen diferentes combustibles alternativos, cada uno con su parte positiva y negativa como se muestra en la Tabla I.1 obtenida de Quenergía (2014), sin embargo, para éste trabajo se ha elegido trabajar con el biodiesel a partir de aceites vegetales.

Tabla I.1 Comparación de combustibles alternativos.

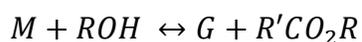
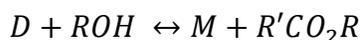
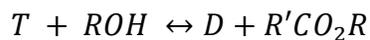
	LO POSITIVO	LO NEGATIVO
Etanol	Es renovable	Los subsidios al etanol tienen un impacto negativo en los precios de los alimentos y su disponibilidad.
Gas natural	Su combustión produce menos contaminación que la gasolina o el diésel.	La producción de gas natural crea metano, gas invernadero 21 veces más dañino que el CO ₂ .
Electricidad	Las celdas de combustible producen electricidad sin combustión ni contaminación.	Mucha electricidad se genera hoy de carbón o gas natural, dejando una gran huella de carbono.
Hidrógeno	No produce emisiones dañinas.	Es muy costoso.
Propano	Produce menos emisiones que la gasolina, este producto ya se transporta, almacena y distribuye.	Su producción genera metano, gas invernadero, muy inflamable.
Biodiesel	Es seguro, biodegradable, reduce los contaminantes del aire como micropartículas, monóxido de carbono e hidrocarburos.	Limitadas infraestructuras de producción y distribución.

La disponibilidad de aceites vegetales es grande debido a la variedad de fuentes disponibles, las cuales son renovables. También, estos combustibles son fácilmente biodegradables, el contenido de azufre es prácticamente nulo y su transporte y almacenamiento no da problemas.

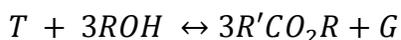
Por otra parte, los aceites vegetales absorben más dióxido de carbono de la atmósfera durante su cultivo del que añaden cuando son quemados. El principal inconveniente es que pueden llegar a ser más costosos que el precio del diesel derivado del petróleo, además es necesario tomar en cuenta que la viscosidad de un aceite vegetal es 10 veces más grande al aceite diesel, con lo que se puede provocar un serio deterioro del motor, por eso es absolutamente necesario someter los aceites vegetales a tratamientos que disminuyan su viscosidad. Hay cuatro posibles tratamientos: dilución, microemulsificación, pirólisis y transesterificación, de los cuales la transesterificación es la que se emplea comúnmente (Encinar *et. al.*, 2002).

Se puede pensar que para usar biodiesel se necesita de motores especiales, sin embargo, el español Cano (2012) demostró que se puede usar este tipo de combustibles en un automóvil actual sin necesidad de modificar el motor ni de mezclar con gasolina, lo único que se necesita es cambiar las mangueras de caucho por unas de vitón o teflón ya que el biodiesel disuelve al caucho natural.

El biodiesel consta de ésteres obtenidos por la transesterificación del aceite, es decir, acortar largas y ramificadas cadenas de triglicéridos (T) con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos o básicos (Darnoko y Cheryan, 2000). El mecanismo de reacción bajo el cual se producen los ésteres (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini y Zhu, 1997; Darnoko y Cheryan, 2000) consta de tres reacciones consecutivas reversibles, partiendo de triglicéridos (T) y alcohol (ROH), formando como productos intermedios diglicéridos (D) y monoglicéridos (M), y como producto final ésteres ($R'CO_2R$) y glicerina (G).



Reacción global:



Se han hecho estudios de transesterificación a diversos aceites como son aceite de soya (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini y Zhu, 1997), aceite de palma (Darnoko y Cheryan, 2000; Miranda y Sotomayor, 2002; Albis *et al.*, 2005; Ávila *et al.*, 2008; Mazo y Ríos, 2010; Ríos *et al.*, 2009), aceite de cardo (Encinar *et al.*, 2002), aceite de higuera (Loaiza, 2003), aceite usado (Aliseda, 2003; Hossain y Boyce, 2009; Klofutar *et al.*, 2010), aceite de ricino (Montoya, 2009), aceite de canola (Klofutar *et al.*, 2010), aceite de jatropha (García, 2011), aceite de algas marinas (Sánchez *et al.*, 2012) y aceite de girasol (Romain *et al.*, 2013). La investigación sobre el tema en todas las referencias encontradas, ha demostrado que el mecanismo de reacción es igual para cualquier tipo de aceite, sin embargo, el tipo de ésteres producidos dependerá del alcohol que se haya utilizado en dicha transesterificación. Se ha encontrado que los alcoholes más utilizados son de cadenas cortas como metanol y etanol, con los que se obtienen metil ésteres (como se muestra en la figura I.1) y etil ésteres respectivamente.

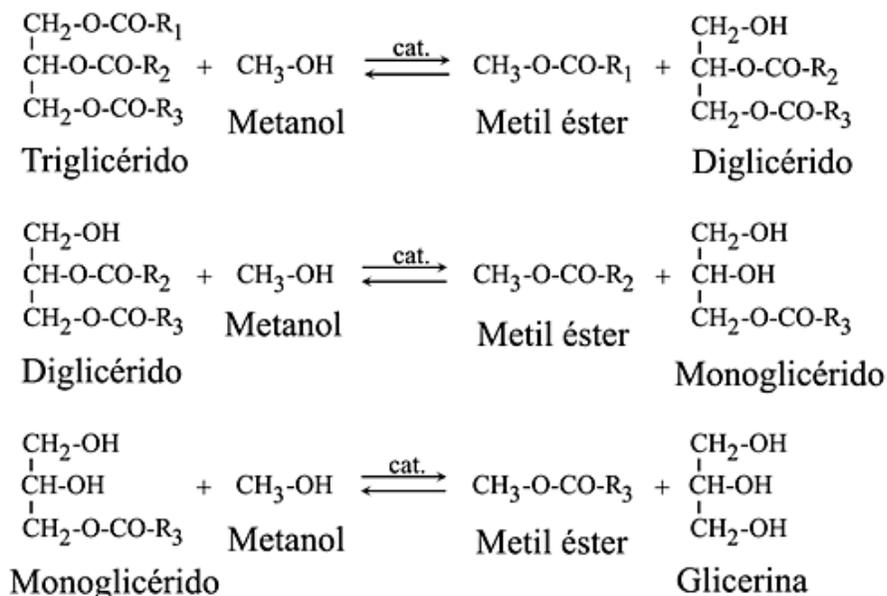


Figura I.1 Representación estructural de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir metil ésteres y glicerina.

El alcohol más utilizado es el metanol, debido a su bajo costo y las ventajas que presenta por sus propiedades físicas y químicas (es polar y su cadena es la más corta de todos los alcoholes). Puede reaccionar rápidamente con triglicéridos y disolver fácilmente NaOH y KOH. Para completar estequiométricamente una transesterificación, la relación molar de alcohol respecto al aceite debe ser 3:1, necesaria para lograr una producción máxima de ésteres (Fanguri y Hanna, 1999). Sin embargo, la mayoría de los trabajos encontrados sostienen que la relación ideal de alcohol/aceite es de 6:1 molar como se muestra en la Tabla I.2.

Tabla I.2 Datos reportados en algunos trabajos encontrados.

Aceite	Alcohol	Relación Molar*	Catalizador	Temperatura (°C)	Referencia
Soya	Metanol	6:1	NaOH	30-70	Nouredini y Zhu (1997)
Palma	Metanol	6:1	KOH	50-65	Darnoko y Cheryan (2000)
Cardo	Etanol	3:1 – 15:1	NaOH y KOH	25-75	Encinar <i>et. al.</i> (2002)
Palma	Etanol	8:1	KOH	40-70	Murillo (2003)
Ricino	Metanol	11.66:1	NaOH	20-35	Loaiza (2003)
Varios	Metanol	6:1	KOH	25	Aliseda <i>et. al.</i> (2003)
Palma	Metanol	5.6:1	Otros	63.3	Albis <i>et. al.</i> (2005)
Usados	Metanol	5.4:1	NaOH	65	Felizardo <i>et. al.</i> (2006)
Varios	Etanol	12:1	KOH	35-78	Encinar (2007)
Palma	Etanol	6:1	KOH	30-60	Ávila <i>et. al.</i> (2008)
Girasol usado	Metanol	6:1	KOH y NaOH	40	Hossain y Boyce (2009)
Girasol y Canola usados	Metanol	6:1	KOH	40 y 50	Klofutar <i>et. al.</i> (2009)
Jarthropa	Metanol	4.8:1	NaOH	20-50	García (2011)
Girasol	Etanol	Varios	NaOH	65	Romain <i>et. al.</i> (2013)

*Relación molar alcohol/aceite

Por otro lado, la reacción de transesterificación puede ser catalizada por bases, ácidos o enzimas. Los catalizadores básicos más comunes son NaOH y KOH, pero también se han usado carbonatos de sodio y potasio así como alcóxidos como metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio y butóxido de sodio. Como catalizadores ácidos se ha usado ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y ácido clorhídrico. De todos ellos, se ha encontrado que los mejores son los catalizadores básicos comunes, de los cuales solo se usa una cantidad equivalente al 1% en peso, del aceite que se hará reaccionar, ya que permiten llevar a cabo la transesterificación rápidamente y pueden ser usados a nivel industrial.

En cuanto a las temperaturas de reacción, para el caso de la transesterificación con metanol e hidróxido de potasio como catalizador, los autores llegan a utilizar temperaturas desde 25 hasta 70°C, pues a temperaturas mayores se favorecen las reacciones reversibles, por lo que la reacción de transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel no requiere de altas temperaturas.

Capítulo II. El Modelo Matemático

En este capítulo se hablará de la composición del aceite de girasol, se presentarán las reacciones químicas que representan lo que ocurre en el sistema reaccionante, las ecuaciones de la cinética química, de las constantes cinéticas de reacción en función de la temperatura y se hablará de los balances de materia y energía.

Composición del aceite de girasol

Según Hossain y Boyce (2009), las características del aceite de girasol sin usar y el aceite de girasol usado, no difieren en gran medida entre sí, por lo que muchas de las propiedades que se usarán en este trabajo, provienen de ambos tipos de aceite.

De acuerdo con Ștefănescu, *et. al* (2002), un aceite está compuesto en un 1% en peso de ácidos grasos y el 99% restante, de triglicéridos. Según la *British Pharmacopoeia*, los triglicéridos del aceite de girasol provienen de los siguientes ácidos grasos: palmítico, esteárico, oleico y linoleico. Sánchez *et al.* (2012) reportan la composición de un aceite de girasol que estudiaron. Los datos de las composiciones del aceite con el que trabajaron y los intervalos reportados por la *British Pharmacopoeia* se muestran en la tabla II.1. Podemos observar que las composiciones reportadas en el trabajo de Sánchez *et al.* (2012), coinciden con el intervalo de composiciones que da la *British Pharmacopoeia*.

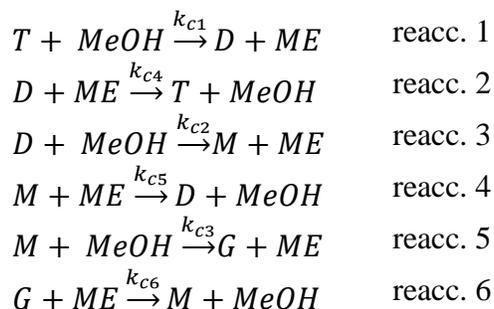
Tabla II.1 Composición de los triglicéridos del aceite de girasol.

Los porcentajes son en mol.

Ácido graso del que provienen los triglicéridos	Carbonos	Composición % <i>British Pharmacopoeia</i>	Composición % Sánchez, <i>et. al.</i> (2012)
Palmítico	16	4 – 9	8.7
Esteárico	18	1 – 7	4.8
Oléico	18	14 – 40	35.9
Linoléico	18	48 – 74	50.6

En este trabajo se usaron las composiciones reportadas por Sánchez *et al.* (2012) para el aceite de girasol. No se tomaron en cuenta los ácidos grasos libres. Los cálculos de las densidades de las mezclas reaccionantes y de las concentraciones al inicio se muestran en el apéndice A.

Las reacciones químicas del sistema reaccionante son:



Donde

<i>T</i>	triglicérido
<i>D</i>	diglicérido
<i>M</i>	monoglicérido
<i>MeOH</i>	metanol
<i>ME</i>	metil éster
<i>G</i>	glicerina

Todas estas sustancias se encuentran en fase líquida. Se parte de los triglicéridos, de metanol y se usa hidróxido de potasio como catalizador, en una cantidad equivalente al 1% del peso de los triglicéridos. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, aunque por la relación estequiométrica sólo hacen falta tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, se acostumbra usar el doble, es decir, seis moles de alcohol por cada mol de triglicérido. Esa relación molar alcohol-triglicérido de 6:1 es la que se usará en este trabajo. Se supuso que la densidad de la mezcla permanecía constante a lo largo de la reacción. La densidad estimada de la mezcla fue de 892.73 kg/m³. En el apéndice A se describen los cálculos.

Ecuaciones cinéticas

Para cada uno de estos compuestos son:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_{c1}C_T C_{MeOH} + k_{c4}C_D C_{ME} \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -(k_{c2}C_D C_{MeOH} + k_{c4}C_D C_{ME}) + (k_{c1}C_T C_{MeOH} + k_{c5}C_M C_{ME}) \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = -(k_{c3}C_M C_{MeOH} + k_{c5}C_M C_{ME}) + (k_{c2}C_D C_{MeOH} + k_{c6}C_G C_{ME}) \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = -(k_{c1}C_T C_{MeOH} + k_{c2}C_D C_{MeOH} + k_{c3}C_M C_{MeOH}) + (k_{c4}C_D C_{ME} + k_{c5}C_M C_{ME} + k_{c6}C_G C_{ME}) \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_{ME}}{dt} = -(k_{c4}C_D C_{ME} + k_{c5}C_M C_{ME} + k_{c6}C_G C_{ME}) + (k_{c1}C_T C_{MeOH} + k_{c2}C_D C_{MeOH} + k_{c3}C_M C_{MeOH}) \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_{c6}C_G C_{ME} + k_{c3}C_M C_{MeOH} \quad (2.6)$$

Constantes cinéticas de reacción

La dependencia de las constantes cinéticas de reacción con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k_{c,i} = k_{c0,i} e^{-\frac{E_{A,i}}{RT}} \quad (2.7)$$

Donde

$k_{c,i}$ es la constante cinética de la i -ésima reacción, $\left[\frac{m^3}{kgmol\ s}\right]$,

$k_{c0,i}$ es el factor preexponencial para de la ecuación de la i -ésima constante cinética, $\left[\frac{m^3}{kgmol\ s}\right]$,

$E_{A,i}$ es la energía de activación de la i -ésima reacción, $[kJ/kgmol]$,

T es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, $[K]$,

R constante del gas ideal, $\left[\frac{kJ}{kgmol\ K}\right]$.

Los factores preexponenciales y las energías de activación de estas reacciones están reportadas en Klofutar *et al.* (2010), y además muestran los valores de las constantes cinéticas a dos temperaturas distintas (40 y 50 °C). En este trabajo se usaron esos datos para recalcular los valores de esas constantes; los pasos se muestran en el apéndice B. Los valores calculados se muestran en la tabla II.1.

Tabla II.2 Factores preexponenciales y energías de activación de las reacciones químicas

Reacción	k_{c0} $\left(\frac{L}{mol\ min}\right)$	k_{c0} $\left(\frac{m^3}{kgmol\ s}\right)$	E_A $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	E_A $\left(\frac{kJ}{kgmol}\right)$
1	2.43247E+14	4.05412E+12	95.874424	95874.424
2	1.64066E+14	2.73444E+12	92.727443	92727.443
3	2477.589479	41.29315798	27.258084	27258.084
4	3.00533E+37	5.00889E+35	241.594899	241594.899
5	1113379.095	18556.31826	44.666963	44666.963
6	100903451.4	1681724.191	62.228328	62228.328

Balance de materia en el reactor

El balance de materia por componentes se expresa mediante la siguiente ecuación:

Para cada compuesto:

$$\left(\begin{matrix} \text{Velocidad} \\ \text{de cambio} \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} \text{flujo de} \\ \text{entrada} \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} \text{flujo de} \\ \text{salida} \end{matrix}\right) - \left(\begin{matrix} \text{velocidad} \\ \text{de consumo} \end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix} \text{velocidad de} \\ \text{producción} \end{matrix}\right) \quad (2.8)$$

Como el reactor que se simulará es un reactor discontinuo, los flujos de entrada y salida son iguales a cero, así que la ecuación queda:

Para cada compuesto:

$$\left(\begin{matrix} \text{Velocidad} \\ \text{de cambio} \end{matrix}\right) = - \left(\begin{matrix} \text{velocidad} \\ \text{de consumo} \end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix} \text{velocidad de} \\ \text{producción} \end{matrix}\right) \quad (2.9)$$

Precisamente estos son los términos que constituyen a las ecuaciones (2.1) a (2.6), por lo que éstas son las que describen los cambios de concentraciones en el reactor discontinuo.

Balance de energía

Montoya (2009) explica que la reacción es siempre isotérmica, pues a pesar de que la reacción de transesterificación es endotérmica, el calor absorbido es tan insignificante que ni siquiera disminuye 1°C la temperatura de la mezcla. En los trabajos y artículos encontrados, ninguno toma en cuenta los balances de energía lo que parece apoyar la aseveración de Montoya, por lo que en este trabajo se considerará que la entalpía de reacción es cero.

En resumen

El modelo que describe los cambios de las concentraciones de los compuestos en el tiempo, en un reactor discontinuo bien agitado, está constituido por seis ecuaciones diferenciales ordinarias, una por cada compuesto químico que participa en la reacción. Las entalpías de reacción son despreciables, por lo que se consideró que el reactor opera de manera isotérmica.

Capítulo III. La Solución del Modelo Matemático

En este capítulo se describirá la solución numérica empleada para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

El modelo matemático -ecuaciones (2.1) a (2.6)- que describe los cambios de las concentraciones en el tiempo, se resolvió con un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden, tomado de McCracken *et al.* (1964), que sirve para resolver una ecuación diferencial ordinaria el cual se generalizó para resolver el sistema de seis ecuaciones.

Un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden

Para resolver numéricamente una ecuación diferencial de la forma

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (3.1)$$

Con la condición inicial: x_0, y_0 , se puede aplicar un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden como el que se muestra a continuación (Carnahan *et al.* 1969, p. 363):

$$y_{i+1} = y_i + \frac{\Delta x}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (3.2)$$

Donde

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (3.2.1)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, y_i + \frac{\Delta x}{2} k_1\right) \quad (3.2.2)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, y_i + \frac{\Delta x}{2} k_2\right) \quad (3.2.3)$$

$$k_4 = f(x_i + \Delta x, y_i + \Delta x k_3) \quad (3.2.4)$$

El siguiente valor de la variable independiente se calcula así:

$$x_{i+1} = x_i + \Delta x \quad (3.3)$$

El algoritmo para aplicar estas ecuaciones es el siguiente:

Aplicación de un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden para resolver una ecuación diferencial

- 1 Fijar x_{fin} y $n_{intervs}$
- 2 Asignar $\Delta x = (x_{fin} - x_0)/n_{intervs}$
- 3 Asignar $i = 0$
- 4 Repetir los siguientes pasos mientras $i \leq n_{intervs}$
 - 4.1 Asignar $k_1 = f(x_i, y_i)$
Asignar $k_2 = f\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, y_i + \frac{\Delta x}{2}k_1\right)$
Asignar $k_3 = f\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, y_i + \frac{\Delta x}{2}k_2\right)$
Asignar $k_4 = f(x_i + \Delta x, y_i + \Delta x k_3)$
 - 4.2 Asignar $y_{i+1} = y_i + \frac{\Delta x}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$
 - 4.3 Asignar $x_{i+1} = x_i + \Delta x$
 - 4.4 Asignar $i = i + 1$
- 5 Asignar $y_{fin} = y_{i-1}$

Generalizando el método tipo Runge-Kutta de cuarto orden para resolver el modelo matemático

Escribiendo las ecuaciones (2.1) a (2.6) en notación funcional:

$$\frac{dC_T}{dt} = f_1(C_T, C_{MeOH}, C_D, C_{ME}) \quad (2.1b)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = f_2(C_D, C_{MeOH}, C_M, C_{ME}, C_T) \quad (2.2b)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = f_3(C_M, C_{MeOH}, C_G, C_{ME}, C_D) \quad (2.3b)$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = f_4(C_{MeOH}, C_T, C_D, C_M, C_{ME}, C_G) \quad (2.4b)$$

$$\frac{dC_{ME}}{dt} = f_5(C_{ME}, C_T, C_D, C_M, C_{MeOH}, C_G) \quad (2.5b)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = f_6(C_G, C_{ME}, C_M, C_{MeOH}) \quad (2.6b)$$

Se tiene las condiciones iniciales: $t_0, C_{T,0}, C_{D,0}, C_{M,0}, C_{MeOH,0}, C_{ME,0}, C_{G,0}$

El método visto en la sección anterior se puede generalizar para resolver este sistema de ecuaciones simultáneas como lo indica Carnahan *et al.* (1969), p. 365 y:

$$C_{T,i+1} = C_{T,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,1} + 2k_{2,1} + 2k_{3,1} + k_{4,1}) \quad (3.4)$$

$$C_{D,i+1} = C_{D,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,2} + 2k_{2,2} + 2k_{3,2} + k_{4,2}) \quad (3.5)$$

$$C_{M,i+1} = C_{M,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,3} + 2k_{2,3} + 2k_{3,3} + k_{4,3}) \quad (3.6)$$

$$C_{MeOH,i+1} = C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,4} + 2k_{2,4} + 2k_{3,4} + k_{4,4}) \quad (3.7)$$

$$C_{ME,i+1} = C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,5} + 2k_{2,5} + 2k_{3,5} + k_{4,5}) \quad (3.8)$$

$$C_{G,i+1} = C_{G,i} + \frac{\Delta t}{6} (k_{1,6} + 2k_{2,6} + 2k_{3,6} + k_{4,6}) \quad (3.9)$$

Donde la pendiente 1 para cada ecuación:

$$k_{1,1} = f_1(C_{T,i}, C_{MeOH,i}, C_{D,i}, C_{ME,i}) \quad (3.4.1)$$

$$k_{1,2} = f_2(C_{D,i}, C_{MeOH,i}, C_{M,i}, C_{ME,i}, C_{T,i}) \quad (3.5.1)$$

$$k_{1,3} = f_3(C_{M,i}, C_{MeOH,i}, C_{G,i}, C_{ME,i}, C_{D,i}) \quad (3.6.1)$$

$$k_{1,4} = f_4(C_{MeOH,i}, C_{T,i}, C_{D,i}, C_{M,i}, C_{ME,i}, C_{G,i}) \quad (3.7.1)$$

$$k_{1,5} = f_5(C_{ME,i}, C_{T,i}, C_{D,i}, C_{M,i}, C_{MeOH,i}, C_{G,i}) \quad (3.8.1)$$

$$k_{1,6} = f_6(C_{G,i}, C_{ME,i}, C_{M,i}, C_{MeOH,i}) \quad (3.9.1)$$

Pendiente 2 para cada ecuación:

$$k_{2,1} = f_1 \left(C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,1}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,2}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5} \right) \quad (3.4.2)$$

$$k_{2,2} = f_2 \left(C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,2}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,3}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,1} \right) \quad (3.5.2)$$

$$k_{2,3} = f_3 \left(C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,6}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,2} \right) \quad (3.6.2)$$

$$k_{2,4} = f_4 \left(C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,1}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,2}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,3}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,6} \right) \quad (3.7.2)$$

$$k_{2,5} = f_5 \left(C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,1}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,2}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,6} \right) \quad (3.8.2)$$

$$k_{2,6} = f_6 \left(C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,6}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,5}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{1,4} \right) \quad (3.9.2)$$

Pendiente 3 para cada ecuación:

$$k_{3,1} = f_1 \left(C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,1}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,2}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5} \right) \quad (3.4.3)$$

$$k_{3,2} = f_2 \left(C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,2}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,3}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,1} \right) \quad (3.5.3)$$

$$k_{3,3} = f_3 \left(C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,6}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,2} \right) \quad (3.6.3)$$

$$k_{3,4} = f_4 \left(C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,1}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,2}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,3}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,6} \right) \quad (3.7.3)$$

$$k_{3,5} = f_5 \left(C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5}, C_{T,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,1}, C_{D,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,2}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4}, C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,6} \right) \quad (3.8.3)$$

$$k_{3,6} = f_6 \left(C_{G,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,6}, C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,5}, C_{M,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,3}, C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{2} k_{2,4} \right) \quad (3.9.3)$$

Pendiente 4 para cada ecuación:

$$k_{4,1} = f_1(C_{T,i} + \Delta t k_{3,1}, C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}, C_{D,i} + \Delta t k_{3,2}, C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}) \quad (3.4.4)$$

$$k_{4,2} = f_2(C_{D,i} + \Delta t k_{3,2}, C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}, C_{M,i} + \Delta t k_{3,3}, C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}, C_{T,i} + \Delta t k_{3,1}) \quad (3.5.4)$$

$$k_{4,3} = f_3(C_{M,i} + \Delta t k_{3,3}, C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}, C_{G,i} + \Delta t k_{3,6}, C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}, C_{D,i} + \Delta t k_{3,2}) \quad (3.6.4)$$

$$k_{4,4} = f_4(C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}, C_{T,i} + \Delta t k_{3,1}, C_{D,i} + \Delta t k_{3,2}, C_{M,i} + \Delta t k_{3,3}, C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}, C_{G,i} + \Delta t k_{3,6}) \quad (3.7.4)$$

$$k_{4,5} = f_5(C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}, C_{T,i} + \Delta t k_{3,1}, C_{D,i} + \Delta t k_{3,2}, C_{M,i} + \Delta t k_{3,3}, C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}, C_{G,i} + \Delta t k_{3,6}) \quad (3.8.4)$$

$$k_{4,6} = f_6(C_{G,i} + \Delta t k_{3,6}, C_{ME,i} + \Delta t k_{3,5}, C_{M,i} + \Delta t k_{3,3}, C_{MeOH,i} + \Delta t k_{3,4}) \quad (3.9.4)$$

El algoritmo para aplicar estas ecuaciones es el siguiente

Aplicación del método tipo Runge-Kutta de cuarto orden generalizado para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo matemático

- 1 Fijar t_{fin} y $n_{intervs}$
- 2 Asignar $\Delta t = (t_{fin} - t_0)/n_{intervs}$
- 3 Asignar $i = 0$
- 4 Repetir los siguientes pasos mientras $i \leq n_{intervs}$
 - 4.1 Calcular $k_{1,1}, k_{1,2}, k_{1,3}, k_{1,4}, k_{1,5}, k_{1,6}$ con las ecs. (3.4.1) a (3.9.1)
Calcular $k_{2,1}, k_{2,2}, k_{2,3}, k_{2,4}, k_{2,5}, k_{2,6}$ con las ecs. (3.4.2) a (3.9.2)
Calcular $k_{3,1}, k_{3,2}, k_{3,3}, k_{3,4}, k_{3,5}, k_{3,6}$ con las ecs. (3.4.3) a (3.9.3)
Calcular $k_{4,1}, k_{4,2}, k_{4,3}, k_{4,4}, k_{4,5}, k_{4,6}$ con las ecs. (3.4.4) a (3.9.4)
 - 4.2 Asignar $C_{T,i+1} = C_{T,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,1} + 2k_{2,1} + 2k_{3,1} + k_{4,1})$
Asignar $C_{D,i+1} = C_{D,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,2} + 2k_{2,2} + 2k_{3,2} + k_{4,2})$
Asignar $C_{M,i+1} = C_{M,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,3} + 2k_{2,3} + 2k_{3,3} + k_{4,3})$
Asignar $C_{MeOH,i+1} = C_{MeOH,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,4} + 2k_{2,4} + 2k_{3,4} + k_{4,4})$
Asignar $C_{ME,i+1} = C_{ME,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,5} + 2k_{2,5} + 2k_{3,5} + k_{4,5})$
Asignar $C_{G,i+1} = C_{G,i} + \frac{\Delta t}{6}(k_{1,6} + 2k_{2,6} + 2k_{3,6} + k_{4,6})$
 - 4.3 Asignar $t_{i+1} = t_i + 1$
 - 4.4 Asignar $i = i + 1$
- 5 Asignar $C_{T,fin} = C_{T,i-1}$
Asignar $C_{D,fin} = C_{D,i-1}$
Asignar $C_{M,fin} = C_{M,i-1}$
Asignar $C_{MeOH,fin} = C_{MeOH,i-1}$
Asignar $C_{ME,fin} = C_{ME,i-1}$
Asignar $C_{G,fin} = C_{G,i-1}$

En resumen

Se tomó de la literatura (Carnhan *et al.*, 1969, p. 363), un método de cuarto orden para resolver una ecuación diferencial parcial, y se generalizó para resolver el sistema de seis ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas, que constituyen el modelo matemático del sistema.

Capítulo IV. Los Resultados

Se diseñó un programa en lenguaje Visual Basic para macros de Excel (Apéndice C), con el que se aplicó el algoritmo del método tipo Runge-Kutta de cuarto orden generalizado, para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que constituyen el modelo matemático. Se hicieron diferentes experimentos corriendo el programa, para analizar los resultados.

Experimentación

Hubo variables cuyos valores permanecieron constantes en todos los experimentos, éstas se muestran en la tabla IV.1 y se hicieron corridas con diferente número de intervalos¹.

Tabla IV.1 Parámetros que permanecen constantes en todos los experimentos

Variable independiente	Unidades	Valor fijado
$C_{T,0}$	kgmol/m^3	0.83557
$C_{MeOH,0}$	kgmol/m^3	5.01341
ρ_{mezcla}	kg/m^3	892.725

¹ Se hacen corridas con diferentes intervalos de tiempo para estimar el error, ya que es muy difícil hacerlo de manera teórica para métodos tipo Runge-Kutta de alto grado con sistemas de varias ecuaciones. Al respecto nos dice Carnahan *et al.* (1969), p. 366:

Error analyses comparable to those of Section 6.4 [se refieren Carnahan *et al.* a la estimación teórica del error para una sola ecuación diferencial usando series de Taylor] are virtually impossible to implement for the higher-order Runge-Kutta schemes for systems of differential equations. The step-size control mechanisms and stability considerations outlined in the preceding section carry over to the multiple-equation case without appreciable change. In practice, we often solve the equations using different step sizes and observe the behavior of the solutions with regard to apparent convergence and stability.

Traduciendo:

Análisis del error similares a aquéllos de la Sección 6.4 [se refieren Carnahan *et al.* a la estimación teórica del error para una sola ecuación diferencial usando series de Taylor] son virtualmente imposibles de implementar para métodos tipo Runge-Kutta de orden superior para sistemas de ecuaciones diferenciales. Hay que aplicar las consideraciones remarcadas en la sección anterior sobre mecanismos de control del tamaño del paso y de la estabilidad al caso de múltiples ecuaciones, sin cambios apreciables. *En la práctica, solemos resolver las ecuaciones usando diferentes tamaños de pasos y observando el comportamiento de las soluciones cuidando la convergencia aparente y la estabilidad.**

*Las cursivas son mías.

♣ Experimento 1

Los valores fijados para las variables independientes del sistema y del método numérico se muestran en la tabla IV.2.

Tabla IV.2 Valores de las variables para el experimento 1

Variable	Unidades	Valor
T	°C	40
t_{fin}	s	3600

Se hicieron corridas con diferentes números de intervalos, los resultados se muestran en la tabla IV.3.

Tabla IV.3 Corridas del experimento 1 a diferente número de intervalos

$n_{intervals.}$	10	50	100
Δt	360	72	36
$C_{T,final}$	0.009758962924603	0.009718038638549	0.009718007330730
$C_{D,final}$	0.035988814640718	0.036013410578530	0.036013405856409
$C_{M,final}$	0.046509335631554	0.046430141649194	0.046430138861018
$C_{MeOH,final}$	2.654473853686800	2.654321078721900	2.654320972566030
$C_{ME,final}$	2.358946146313200	2.359098921278100	2.359099027433970
$C_{G,final}$	0.743312886803125	0.743408409133728	0.743408447951844

$n_{intervals.}$	200	500	1000
Δt	18	7.2	3.6
$C_{T,final}$	0.009718005437776	0.009718005316845	0.009718005313895
$C_{D,final}$	0.036013405508919	0.036013405484666	0.036013405484045
$C_{M,final}$	0.046430138683775	0.046430138672067	0.046430138671775
$C_{MeOH,final}$	2.654320966014940	2.654320965591930	2.654320965581550
$C_{ME,final}$	2.359099033985060	2.359099034408070	2.359099034418450
$C_{G,final}$	0.743408450369529	0.743408450526422	0.743408450530285

$n_{intervals.}$	20000	3000	3600
Δt	1.8	1.2	1
$C_{T,final}$	0.009718005313711	0.009718005313701	0.009718005313700
$C_{D,final}$	0.036013405484006	0.036013405484003	0.036013405484003
$C_{M,final}$	0.046430138671757	0.046430138671756	0.046430138671756
$C_{MeOH,final}$	2.654320965580910	2.654320965580870	2.654320965580860
$C_{ME,final}$	2.359099034419110	2.359099034419130	2.359099034419130
$C_{G,final}$	0.743408450530525	0.743408450530538	0.743408450530541

♠ Experimento 2

Los valores fijados para las variables independientes del sistema y del método numérico se muestran en la tabla IV.4.

Tabla IV.4 Valores de las variables para el experimento 2

Variable	Unidades	Valor
T	°C	50
t_{fin}	s	3600

Se hicieron corridas con diferentes números de intervalos, los resultados se muestran en la tabla IV.5.

Tabla IV.5 Corridas del experimento 2 a diferente número de intervalos

$n_{intervals}$	10	50	100
Δt	360	72	36
$C_{T,final}$	Se presentó rigidez	0.006900047978187	0.006900046003498
$C_{D,final}$		0.022045637505871	0.022045635479097
$C_{M,final}$		0.061165589855600	0.061165587250826
$C_{MeOH,final}$		2.632667008801900	2.632666996219510
$C_{ME,final}$		2.380752991198100	2.380753003780490
$C_{G,final}$		0.745458724660342	0.745458731266580

$n_{intervals}$	200	500	1000
Δt	18	7.2	3.6
$C_{T,final}$	0.006900045844590	0.006900045833562	0.006900045833282
$C_{D,final}$	0.022045635315900	0.022045635304571	0.022045635304284
$C_{M,final}$	0.061165587041354	0.061165587026817	0.061165587026448
$C_{MeOH,final}$	2.632666995206920	2.632666995136640	2.632666995134850
$C_{ME,final}$	2.380753004793080	2.380753004863360	2.380753004865140
$C_{G,final}$	0.745458731798156	0.745458731835050	0.745458731835986

$n_{intervals}$	2000	3000	3600
Δt	1.8	1.2	1
$C_{T,final}$	0.006900045833264	0.006900045833263	0.006900045833263
$C_{D,final}$	0.022045635304266	0.022045635304265	0.022045635304264
$C_{M,final}$	0.061165587026425	0.061165587026423	0.061165587026423
$C_{MeOH,final}$	2.632666995134750	2.632666995134750	2.632666995134750
$C_{ME,final}$	2.380753004865250	2.380753004865260	2.380753004865260
$C_{G,final}$	0.745458731836046	0.745458731836050	0.745458731836054

♠ Experimento 3

Los valores fijados para las variables independientes del sistema y del método numérico se muestran en la tabla IV.6.

Tabla IV.6 Valores de las variables para el experimento 3

Variable	Unidades	Valor
T	°C	60
t_{fin}	s	3600

Se hicieron corridas con diferentes números de intervalos, los resultados se muestran en la tabla IV.7.

Tabla IV.7 Corridas del experimento 3 a diferente número de intervalos

$n_{intervs.}$	10	50	100
Δt	360	72	36
$C_{T,final}$	Se presentó rigidez	Se presentó rigidez	0.024788213582387
$C_{D,final}$			0.016412810112605
$C_{M,final}$			0.082032752372288
$C_{MeOH,final}$			2.695933013344650
$C_{ME,final}$			2.317486986655350
$C_{G,final}$			0.712336223932721

$n_{intervs.}$	200	500	1000
Δt	18	7.2	3.6
$C_{T,final}$	0.024788213667994	0.024788213669940	0.024788213669969
$C_{D,final}$	0.016412810152014	0.016412810152910	0.016412810152924
$C_{M,final}$	0.082032752477175	0.082032752479559	0.082032752479595
$C_{MeOH,final}$	2.695933013785180	2.695933013795190	2.695933013795340
$C_{ME,final}$	2.317486986214810	2.317486986204810	2.317486986204660
$C_{G,final}$	0.712336223702817	0.712336223697591	0.712336223697512

$n_{intervs.}$	2000	3000	3600
Δt	1.8	1.2	1
$C_{T,final}$	0.024788213669970	0.024788213669971	0.024788213669971
$C_{D,final}$	0.016412810152924	0.016412810152924	0.016412810152924
$C_{M,final}$	0.082032752479596	0.082032752479597	0.082032752479597
$C_{MeOH,final}$	2.695933013795350	2.695933013795350	2.695933013795350
$C_{ME,final}$	2.317486986204650	2.317486986204650	2.317486986204650
$C_{G,final}$	0.712336223697507	0.712336223697507	0.712336223697510

♠ Experimento 4

El objetivo de este experimento es ver a que temperatura se produce la mayor cantidad de biodiesel. De los experimentos anteriores se puede observar que usando 200 intervalos la precisión obtenida al aplicar el método es muy buena, por lo que se usará ese número de intervalos en este experimento.

Tabla IV.8 Concentración de metil ésteres obtenida a diferentes temperaturas.

$$n_{intervalos} = 200, t_{final} = 3,600 \text{ s}$$

Temperatura (°C)	C_{ME} (biodiesel) kgmol/m ³
35	2.1812599
40	2.3590990
45	2.3919521
50	2.3807530
55	2.3561354
60	2.3174869

Se puede observar que el óptimo está entre 40 y 50 °C. A continuación se muestran las concentraciones obtenidas para incrementos más finos en este intervalo.

Tabla IV.9 Concentración de metil ésteres obtenida entre 40 y 50°C.

$$n_{intervalos} = 200, t_{final} = 3,600 \text{ s}$$

Temperatura (°C)	C_{ME} (biodiesel) kgmol/m ³
40	2.3590990
41	2.3732442
42	2.3826238
43	2.3882779
44	2.3911322
45	2.3919521
46	2.3913253
47	2.3896694
48	2.3872585
49	2.3842572
50	2.3807530

De la tabla IV.9 se puede observar que la temperatura óptima está entre los 44 y los 46°C. En la tabla IV.10 se muestran las concentraciones de todos los componentes de la mezcla a la temperatura promedio de éstas dos, 45 °C.

Tabla IV.10 Concentraciones obtenidas a 45 °C

$n_{intervalos} = 200, t_{fin} = 3600 \text{ s}$

$C_{T,final}$	0.003991200
$C_{D,final}$	0.025491235
$C_{M,final}$	0.051801805
$C_{MeOH,final}$	2.621467874
$C_{ME,final}$	2.391952126
$C_{G,final}$	0.754285761

Análisis de resultados

Errores absolutos y relativos

Obsérvese que en las tablas IV.5 y IV.7 se presentó, cuando se usaron pocos intervalos, el fenómeno de la rigidez (ver Apéndice D).

Con base en los experimentos 1 a 3 se puede estimar el error del método numérico en función del número de intervalos usado y de la temperatura.

Defínase el error absoluto en el cálculo de la concentración de la sustancia i , C_i , según la ecuación (4.1); el error relativo y el error relativo porcentual, según las ecuaciones (4.2) y (4.3) respectivamente.

$$Err_{abs} = C_{i,n_{intervalos,j+1}} - C_{i,n_{intervalos,j}} \quad (4.1)$$

$$Err_{rel} = \frac{(C_{i,n_{intervalos,j+1}} - C_{i,n_{intervalos,j}})}{C_{i,n_{intervalos,j}}} \quad (4.2)$$

$$Err_{rel\%} = \frac{(C_{i,n_{intervalos,j+1}} - C_{i,n_{intervalos,j}})}{C_{i,n_{intervalos,j}}} \times 100 \quad (4.3)$$

Aplicando estas ecuaciones para diferentes temperaturas y diferentes números de intervalos se obtienen las tablas IV.11 a IV.13 cuando $i = \text{metil éster}$.

Tabla IV.11 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo. $T= 40^{\circ}\text{C}$, $t_{final} = 3600 \text{ s}$

$n_{intervalos}$	Δt s	$C_{ME,final}$ kgmol/m ³	Err_{abs} kgmol/m ³	Err_{rel}	$Err_{rel\%}$
10	360	2.35894614631320	–	–	–
50	72	2.35909892127810	0.00015277496490	6.47641E-05	0.006476407
100	36	2.35909902743397	0.00000010615587	4.49985E-08	4.49985E-06
200	18	2.35909903398506	0.00000000655109	2.77695E-09	2.77695E-07
500	7.2	2.35909903440807	0.00000000042301	1.7931E-10	1.7931E-08
1000	3.6	2.35909903441845	0.00000000001038	4.40004E-12	4.40004E-10
2000	1.8	2.35909903441911	0.00000000000066	2.79732E-13	2.79732E-11
3000	1.2	2.35909903441913	0.00000000000002	8.47104E-15	8.47104E-13
3600	1	2.35909903441913	0.00000000000000	0	0

Tabla IV.12 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo. $T= 50^{\circ}\text{C}$, $t_{final} = 3600 \text{ s}$

$n_{intervalos}$	Δt s	$C_{ME,final}$ kgmol/m ³	Err_{abs} kgmol/m ³	Err_{rel}	$Err_{rel\%}$
10	360	–	–	–	–
50	72	2.38075299119810	–	–	–
100	36	2.38075300378049	0.00000001258239	5.28505E-09	5.28505E-07
200	18	2.38075300479308	0.00000000101259	4.25323E-10	4.25323E-08
500	7.2	2.38075300486336	0.00000000007028	2.952E-11	2.952E-09
1000	3.6	2.38075300486514	0.00000000000178	7.47811E-13	7.47811E-11
2000	1.8	2.38075300486525	0.00000000000011	4.60737E-14	4.60737E-12
3000	1.2	2.38075300486526	0.00000000000001	4.29026E-15	4.29026E-13
3600	1	2.38075300486526	0.00000000000000	0	0

Tabla IV.13 Errores absolutos y relativos de las concentraciones de los ME para diferentes números de intervalos de tiempo. $T= 60^{\circ}\text{C}$, $t_{final} = 3600$ s

$n_{intervalos}$	Δt s	$C_{ME,final}$ kgmol/m ³	Err_{abs} kgmol/m ³	Err_{rel}	$Err_{rel\%}$
10	360	–	–	–	–
50	72	–	–	–	–
100	36	2.31748698665535	–	–	–
200	18	2.31748698621481	-0.00000000044054	-1.90094E-10	-1.90094E-08
500	7.2	2.31748698620481	-0.00000000001000	-4.31502E-12	-4.31502E-10
1000	3.6	2.31748698620466	-0.00000000000015	-6.47694E-14	-6.476943E-12
2000	1.8	2.31748698620465	-0.00000000000001	-4.21576E-15	-4.21576E-13
3000	1.2	2.31748698620465	0.00000000000000	0	0
3600	1	2.31748698620465	0.00000000000000	0	0

En las tres tablas se puede observar que los errores relativos disminuyen considerablemente al ir disminuyendo el incremento de tiempo (que es equivalente a aumentar el número de intervalos). Para las tres temperaturas (40, 50 y 60 °C) el usar una $\Delta t = 18$ s ($n_{intervalos} = 200$), da por resultado errores relativos cuyo valor absoluto es menor a 10^{-8} , para incrementos de tiempo más pequeños, la magnitud de estos errores es mucho menor. Por lo que se puede concluir que la solución numérica obtenida, para este intervalo de temperaturas, es altamente confiable desde los 200 intervalos.

Cómo afecta el no tomar en cuenta el cambio de la densidad de la mezcla reaccionante

En este trabajo, para simplificar el modelo, no se tomó en cuenta el cambio de la densidad en función de la conversión de la reacción ni de la temperatura. En cuanto a la primera fuente de error, el cambio de densidad si la conversión de triglicérido fuera total a metil éster sería del 2.24% (ver Apéndice A). En cuanto a la segunda, las temperaturas a las que se reportaron las densidades obtenidas en la literatura fueron de 25 °C para cada una de las sustancias y de 40°C para el aceite de girasol. Una forma de estimar el error es observando cómo cambia la densidad de otros aceites vegetales, con la temperatura. En el trabajo de Riba y Baquero (2010) se reporta cómo cambia la densidad de diferentes aceites vegetales con la temperatura, en la tabla IV.14 se toman algunos de sus resultados.

Tabla IV.14 Datos de la densidad (kg/m³), tomados de Riba y Baquero (2010).

T (°C)	Aceite de colza (canola) ♥	Aceite de soja (soya) ♦	Aceite de maíz ♣	Aceite de pepita de uva ♦
20	915.5	921	920	923
30	908.3	913	915	915
40	905	908	908	909
50	898	901	902	902
60	893	897	896	898

♥ Tomado de la tabla 11, p. 51. ♦ Tomado de la tabla 19, p. 62. ♣ Tomado de la tabla 23, p. 67.
♦ Tomado de la tabla 25, p. 69.

El intervalo de temperaturas que se ha escogido es el que contiene aquél involucrado en esta tesis. Calculemos los cambios porcentuales de densidad con respecto a la temperatura para los aceites de la tabla IV.14 con la ecuación 4.4.

$$\left(\frac{\text{Cambio porcentual de la densidad de } i \text{ con respecto a } T}{\text{respecto a } T} \right) = \frac{\rho_{i,60^{\circ}\text{C}} - \rho_{i,20^{\circ}\text{C}}}{\rho_{i,20^{\circ}\text{C}}} \times 100 \quad (4.4)$$

Donde $i \in \{\text{aceite de colza, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de pepita de uva}\}$

En la tabla IV.15 se muestran los cambios porcentuales.

Tabla IV.15 Cambios porcentuales de las densidades con respecto a la temperatura de los aceites de la tabla IV.13.

Aceite vegetal	Cambio porcentual de la densidad del aceite con respecto a T
Aceite de colza (canola)	-2.4577
Aceite de soja (soya)	-2.6059
Aceite de maíz	-2.6087
Aceite de pepita de uva	-2.7086

Se puede observar que la densidad de los aceites vegetales contemplados disminuye entre 2.46 y 2,71% entre los 20 y los 60°C. Si se supone que el comportamiento de las sustancias líquidas que se originan de los aceites vegetales es similar al del aceite del que

proviene, se puede decir que la densidad de estas sustancias disminuye en un promedio aproximado del 2.6%. Por otro lado la densidad del metanol a 20°C es de 791.5 kg/m³ y a 60°C es de 755², es decir que disminuye en un 4.61%; pero en peso al inicio, el metanol sólo representa el 18% de la mezcla reaccionante y si todo el triglicérido se convirtiera en metil ésteres, representaría el 9% (ver tablas A.1 y A.2 en el Apéndice A). Considerando la parte proporcional, la disminución de la densidad estaría entre: $0.18 \times 4.61 + (1 - 0.18) \times 2.6 = 2.96\%$ y $0.09 \times 4.61 + (1 - 0.09) \times 2.6 = 2.8\%$. En el apéndice A se calculó que con la conversión total habría un aumento de la densidad de aproximadamente el 2.24%, es decir que ambos efectos casi se anulan entre sí. Por supuesto, en todo este razonamiento se ha supuesto que los efectos coligativos son despreciables.

De todas maneras, es conveniente probar cómo se comporta la solución del modelo si se cambia la densidad promedio. En la tabla IV.16 se calculan los errores que habría si la densidad promedio alimentada al programa fuera de una magnitud 3% mayor a la que se le alimentó. En la tabla IV.17 se muestran los errores que habría si la densidad fuera de una magnitud 3% menor.

Tabla IV.16 Errores absolutos y relativos para $\rho_{+3\%}$
 $T = 45^\circ\text{C}, n_{\text{intervalos}} = 200, t_{\text{fin}} = 3600 \text{ s}$

	ρ_{usada}	$\rho_{+3\%}$	Errores		
	882.85	919.50675	Err_{abs}	Err_{rel}	$Err_{\text{rel}\%}$
$C_{T,\text{final}}$	0.00399120	0.00399881	0.00000761	0.00190687	0.19068698
$C_{D,\text{final}}$	0.02549127	0.02612311	0.00063184	0.0247864	2.47864041
$C_{M,\text{final}}$	0.05180189	0.05324712	0.00144523	0.02789909	2.78990923
$C_{\text{MeOH},\text{final}}$	2.62147249	2.69940566	0.07793317	0.02972877	2.97287749
$C_{\text{ME},\text{final}}$	2.39195642	2.46442612	0.07246970	0.03029725	3.02972501
$C_{G,\text{final}}$	0.75428712	0.77726959	0.02298247	0.03046913	3.04691284

² Datos tomados de la página Methanol Thermophysical Properties

Tabla IV.17 Errores absolutos y relativos para $\rho_{-3\%}$
 $T = 45^\circ\text{C}, n_{\text{intervalos}} = 200, t_{\text{fin}} = 3600 \text{ s}$

	ρ_{usada}	$\rho_{-3\%}$	Errores		
	882.85	865.94325	Err_{abs}	Err_{rel}	$Err_{\text{rel}\%}$
$C_{T,\text{final}}$	0.00399120	0.0039978	0.00000660	0.00165292	0.16529169
$C_{D,\text{final}}$	0.02549127	0.02487616	-0.00061511	-0.02413038	-2.41303792
$C_{M,\text{final}}$	0.05180189	0.05037046	-0.00143143	-0.02763276	-2.76327565
$C_{\text{MeOH},\text{final}}$	2.62147249	2.54362919	-0.07784330	-0.02969449	-2.96944941
$C_{\text{ME},\text{final}}$	2.39195642	2.31939685	-0.07255957	-0.03033482	-3.03348202
$C_{G,\text{final}}$	0.75428712	0.73125992	-0.02302720	-0.03052843	-3.05284260

Se puede observar que el error más grande sería para la glicerina, en el primer caso su densidad sería un 3.05% mayor y en el segundo un 3.05% menor. Para las otras sustancias los errores serían menores. Se puede concluir que el error en la salida tiene, en el peor de los casos, una magnitud casi igual a la del cambio en la densidad promedio alimentada al programa.

Cómo conviene operar para maximizar la obtención de biodiesel

En las gráficas IV.1 a IV.3 se muestran los cambios de las concentraciones de las sustancias a lo largo del tiempo para las temperaturas de 40, 50 y 60°C. Se puede observar que a los 3600 segundos *prácticamente* se alcanza el estado estacionario, ya que la pendiente de las curvas es casi cero.

Se ha mencionado anteriormente que la mayor cantidad de biodiesel *en un lote* se obtiene a una temperatura óptima entre 44 y 46 °C. En la gráfica IV.4 se muestra los cambios de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante a la temperatura promedio de éstas, es decir, $T = 45^\circ\text{C}$. En la tabla IV.18 y la gráfica IV.5 se muestra una aproximación de dC_{ME}/dt , en la tabla se puede observar que esta derivada sufre cambios mayores a 1×10^{-5} hasta $t \approx 3384 \text{ s}$, en ese momento la concentración de metil ésteres (biodiesel) obtenida es de **2.3901 kgmol/m³**.

Tabla IV.18 Aproximación de dC_{ME}/dt . $T = 45^{\circ}C$, $\Delta t = 18$ s, $t_{fin} = 3600$ s

t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt
36	3.28E-03	936	7.44E-04	1836	1.40E-04	2736	3.03E-05
72	3.55E-03	972	6.91E-04	1872	1.31E-04	2772	2.85E-05
108	3.67E-03	1008	6.43E-04	1908	1.23E-04	2808	2.69E-05
144	3.68E-03	1044	5.99E-04	1944	1.16E-04	2844	2.53E-05
180	3.59E-03	1080	5.58E-04	1980	1.09E-04	2880	2.38E-05
216	3.44E-03	1116	5.20E-04	2016	1.02E-04	2916	2.24E-05
252	3.26E-03	1152	4.85E-04	2052	9.63E-05	2952	2.11E-05
288	3.06E-03	1188	4.52E-04	2088	9.05E-05	2988	1.99E-05
324	2.85E-03	1224	4.22E-04	2124	8.51E-05	3024	1.87E-05
360	2.64E-03	1260	3.95E-04	2160	8.01E-05	3060	1.76E-05
396	2.44E-03	1296	3.69E-04	2196	7.53E-05	3096	1.66E-05
432	2.25E-03	1332	3.45E-04	2232	7.08E-05	3132	1.56E-05
468	2.07E-03	1368	3.23E-04	2268	6.66E-05	3168	1.47E-05
504	1.91E-03	1404	3.02E-04	2304	6.27E-05	3204	1.39E-05
540	1.76E-03	1440	2.83E-04	2340	5.90E-05	3240	1.31E-05
576	1.62E-03	1476	2.65E-04	2376	5.55E-05	3276	1.23E-05
612	1.49E-03	1512	2.48E-04	2412	5.22E-05	3312	1.16E-05
648	1.38E-03	1548	2.33E-04	2448	4.91E-05	3348	1.09E-05
684	1.27E-03	1584	2.18E-04	2484	4.62E-05	3384	1.03E-05
720	1.17E-03	1620	2.05E-04	2520	4.35E-05	3420	9.70E-06
756	1.09E-03	1656	1.92E-04	2556	4.10E-05	3456	9.13E-06
792	1.00E-03	1692	1.80E-04	2592	3.86E-05	3492	8.60E-06
828	9.31E-04	1728	1.69E-04	2628	3.63E-05	3528	8.11E-06
864	8.63E-04	1764	1.59E-04	2664	3.42E-05	3564	7.64E-06
900	8.01E-04	1800	1.49E-04	2700	3.22E-05	3600	7.19E-06

Por otro lado, obsérvese la gráfica IV.3, se ve que aproximadamente en el primer tercio del tiempo ocurrieron los cambios apreciables y después el sistema llegó *prácticamente* al estado estacionario. En la tabla IV.19 y la gráfica IV.6, se muestra una aproximación de dC_{ME}/dt a $T = 60^{\circ}C$, en la tabla, se puede apreciar que esta derivada sufre cambios mayores a 1×10^{-5} hasta $t \approx 1440$ s, en ese momento la concentración de metil ésteres (biodiesel) obtenida es de **2.3151 kgmol/m³**.

Tabla IV.19 Aproximación de dC_{ME}/dt . $T = 60^{\circ}C$, $\Delta t = 18$ s, $t_{fin} = 3600$ s

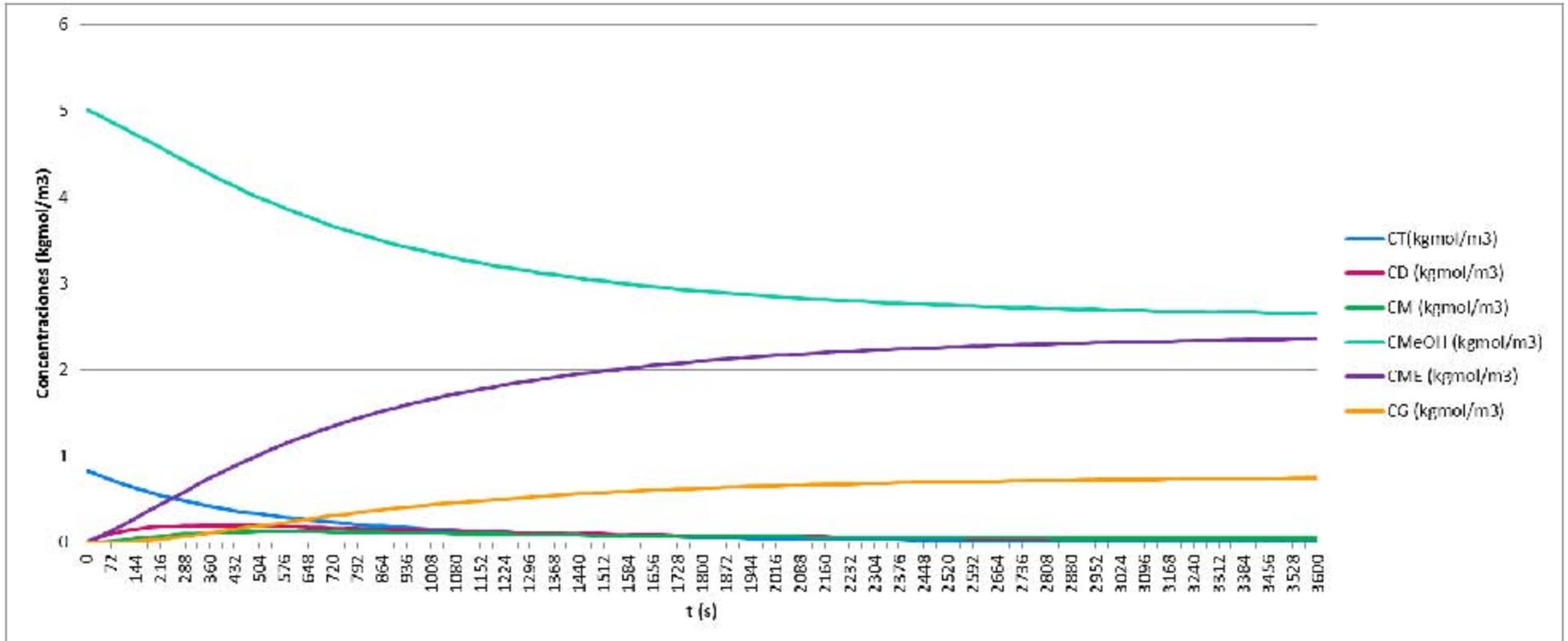
t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt	t(s)	dCME/dt
36	1.66E-02	936	8.86E-05	1836	2.10E-06	2736	5.09E-08
72	1.24E-02	972	7.61E-05	1872	1.81E-06	2772	4.39E-08
108	8.36E-03	1008	6.54E-05	1908	1.56E-06	2808	3.78E-08
144	5.81E-03	1044	5.63E-05	1944	1.35E-06	2844	3.26E-08
180	4.22E-03	1080	4.84E-05	1980	1.16E-06	2880	2.81E-08
216	3.17E-03	1116	4.16E-05	2016	9.99E-07	2916	2.42E-08
252	2.45E-03	1152	3.58E-05	2052	8.61E-07	2952	2.08E-08
288	1.93E-03	1188	3.09E-05	2088	7.42E-07	2988	1.80E-08
324	1.54E-03	1224	2.66E-05	2124	6.39E-07	3024	1.55E-08
360	1.25E-03	1260	2.29E-05	2160	5.51E-07	3060	1.33E-08
396	1.03E-03	1296	1.97E-05	2196	4.75E-07	3096	1.15E-08
432	8.52E-04	1332	1.70E-05	2232	4.09E-07	3132	9.90E-09
468	7.11E-04	1368	1.46E-05	2268	3.52E-07	3168	8.53E-09
504	5.96E-04	1404	1.26E-05	2304	3.04E-07	3204	7.35E-09
540	5.02E-04	1440	1.08E-05	2340	2.62E-07	3240	6.34E-09
576	4.25E-04	1476	9.33E-06	2376	2.26E-07	3276	5.46E-09
612	3.61E-04	1512	8.04E-06	2412	1.94E-07	3312	4.70E-09
648	3.07E-04	1548	6.93E-06	2448	1.67E-07	3348	4.05E-09
684	2.62E-04	1584	5.97E-06	2484	1.44E-07	3384	3.49E-09
720	2.23E-04	1620	5.14E-06	2520	1.24E-07	3420	3.01E-09
756	1.91E-04	1656	4.43E-06	2556	1.07E-07	3456	2.59E-09
792	1.63E-04	1692	3.82E-06	2592	9.23E-08	3492	2.23E-09
828	1.40E-04	1728	3.29E-06	2628	7.96E-08	3528	1.93E-09
864	1.20E-04	1764	2.83E-06	2664	6.86E-08	3564	1.66E-09
900	1.03E-04	1800	2.44E-06	2700	5.91E-08	3600	1.43E-09

Entonces, se obtiene una mayor concentración de biodiesel a 45 que a $60^{\circ}C$, pero la diferencia de concentraciones es sólo del 3.24% y es cuando se puede pensar en qué resulta mejor, si quedarse con un solo lote a menor temperatura y obtener la concentración máxima o llevar a cabo la reacción a una temperatura mayor y hacer más lotes en la misma cantidad de tiempo³ sin llegar a la concentración máxima, pero obteniendo en conjunto una mayor concentración de metil ésteres, en aproximadamente el mismo tiempo de la que se obtendría con un solo lote como se muestra en la tabla IV.20 y la gráfica IV.7.

³ En realidad la diferencia no sería tan grande, ya que hay que tomar en cuenta el tiempo que toma el cargar y descargar cada lote así como preparar el reactor para operar, pero si el tiempo que se invierte en estas operaciones es pequeño con respecto al tiempo de reacción, la cantidad de biodiesel obtenida se acercará al valor calculado.

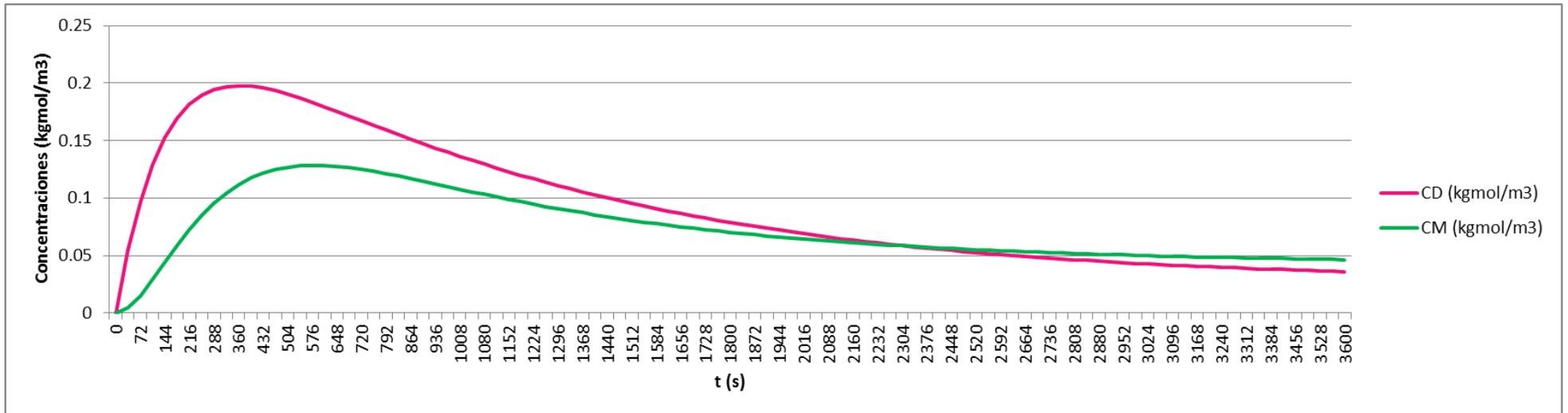
Gráfica IV.1 Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo.

$T = 40^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



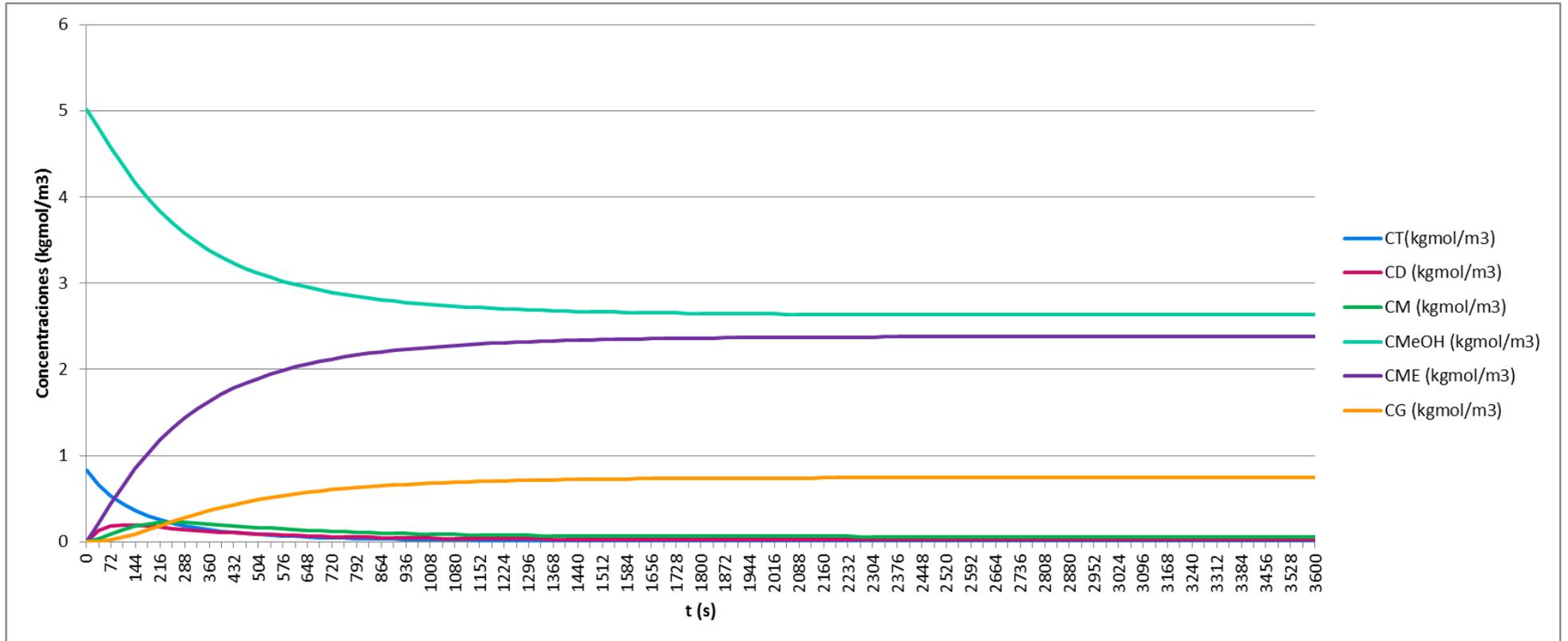
Gráfica IV.1b Cambio de las concentraciones de los digliceridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior

$T = 40^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



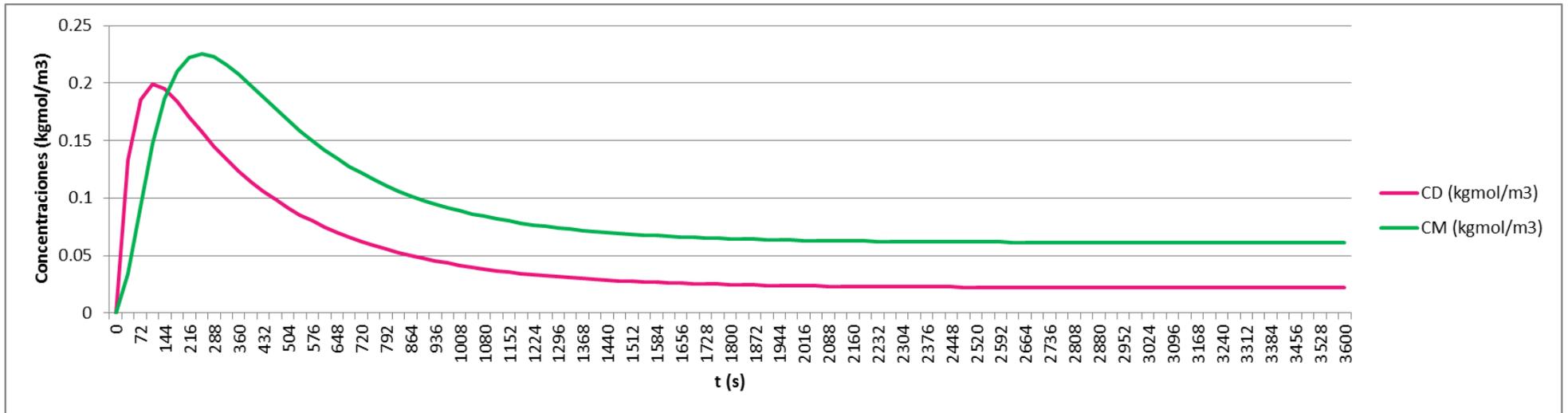
Gráfica IV.2 Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo.

$T = 50^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



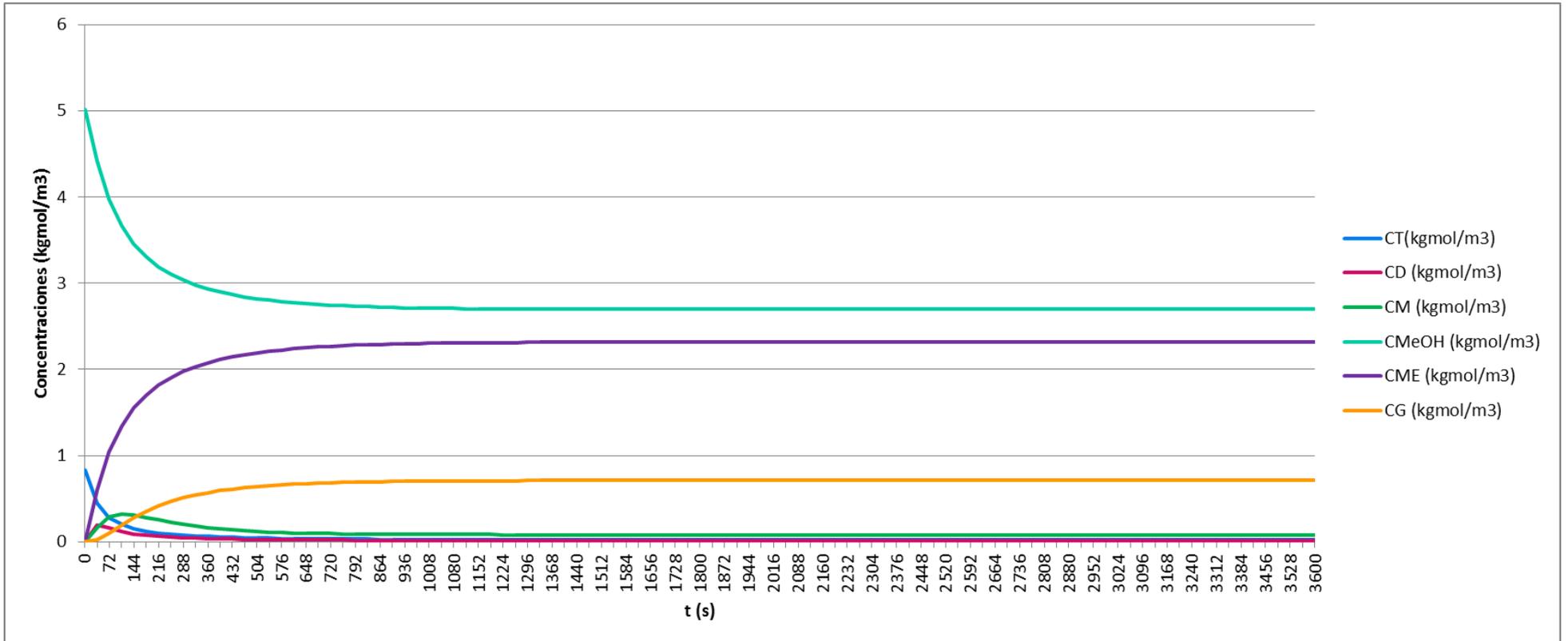
Gráfica IV.2b Cambio de las concentraciones de los digliceridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior

$T = 50^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



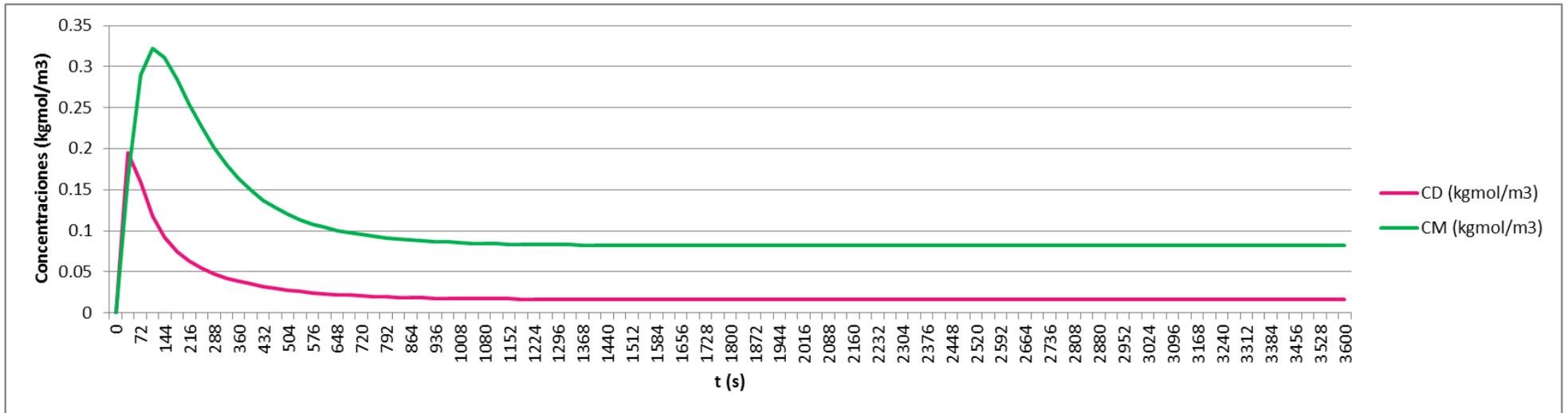
Gráfica IV.3 Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo.

$T = 60^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



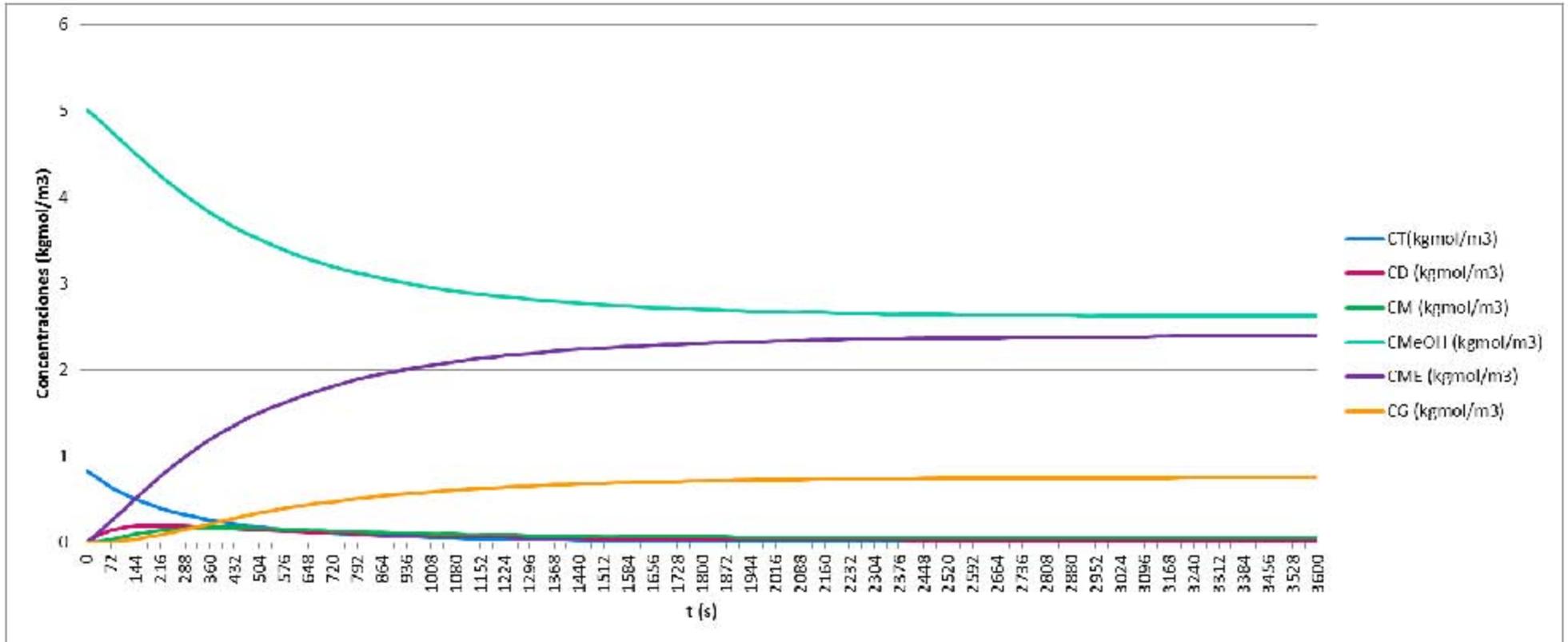
Gráfica IV.3b Cambio de las concentraciones de los digliceridos y los monoglicéridos con respecto al tiempo; ampliación de la escala con respecto a la gráfica anterior

$T = 60^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$

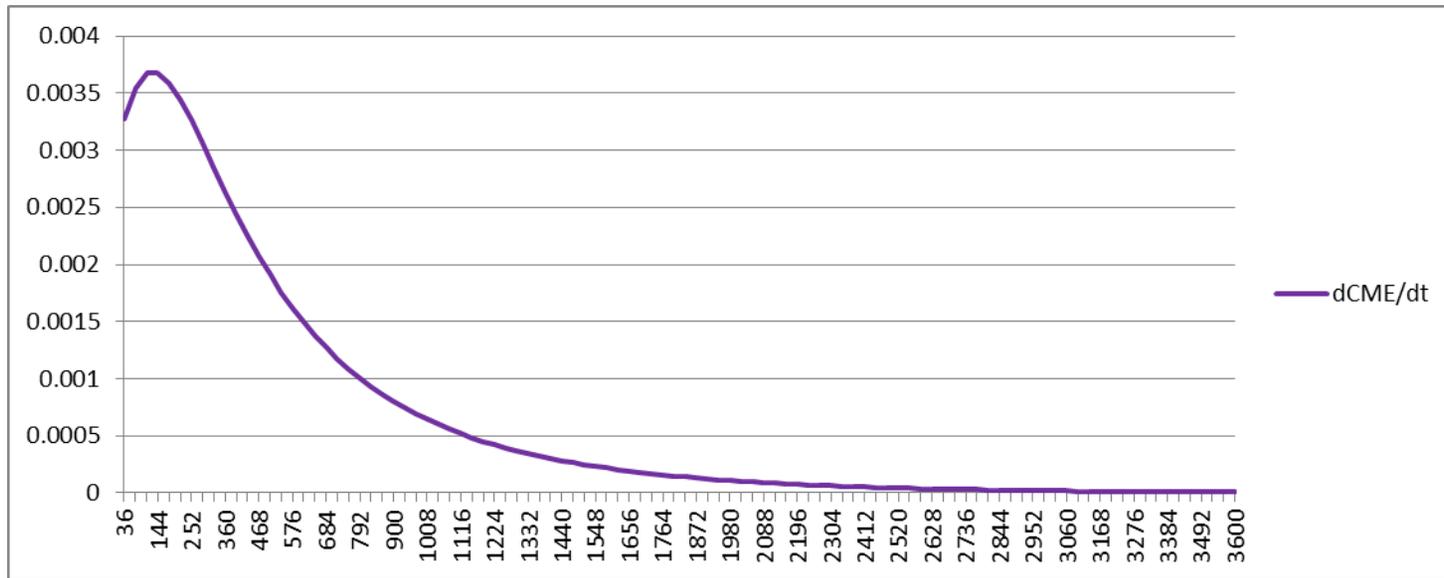


Gráfica IV.4 Cambio de las concentraciones de las sustancias de la mezcla reaccionante con respecto al tiempo.

$T = 45^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$

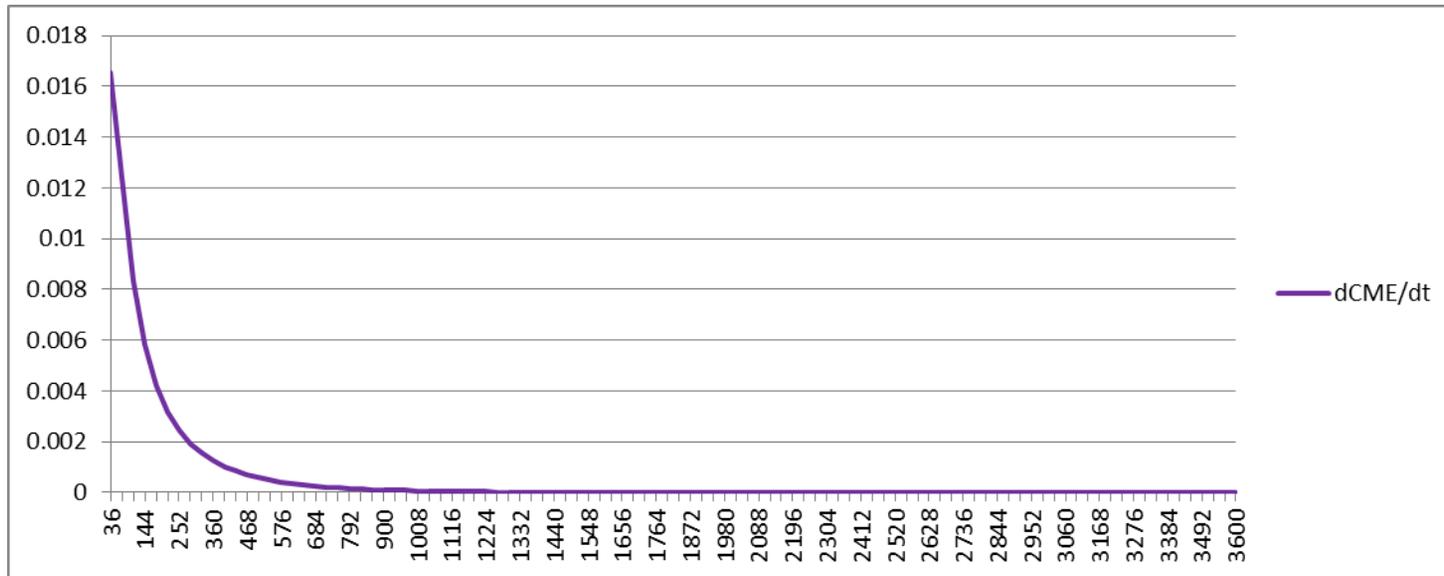


Gráfica IV.5 Aproximación de dC_{ME}/dt . $T = 45^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 3600 \text{ s}$



Gráfica IV.6 Aproximación de dC_{ME}/dt . $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\Delta t = 18$ s, $t_{fin} = 3600$ s.

El máximo que se presenta en la gráfica similar para la operación a 45°C , no aparece en ésta debido a los incrementos usados; en la siguiente gráfica se usan incrementos más pequeños para mostrar que también aparece.



Gráfica IV.6b Aproximación de dC_{ME}/dt ; cambio de escala de la gráfica anterior $T = 60^\circ\text{C}$, $\Delta t = 18 \text{ s}$, $t_{fin} = 500 \text{ s}$

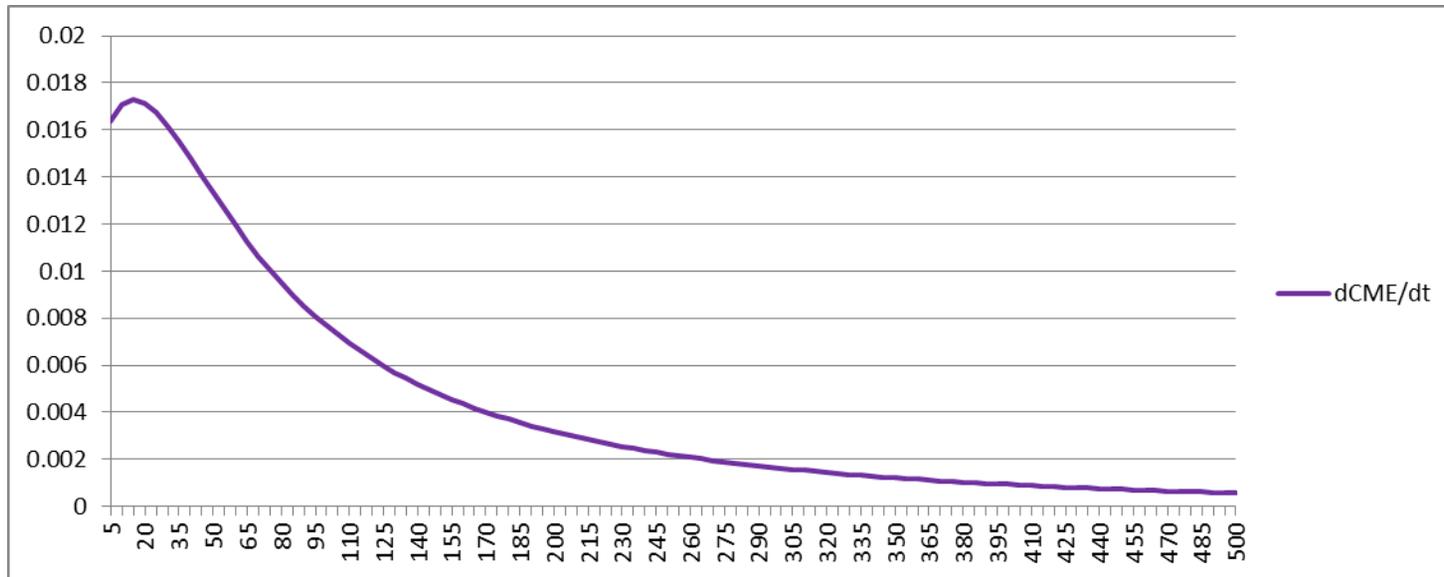
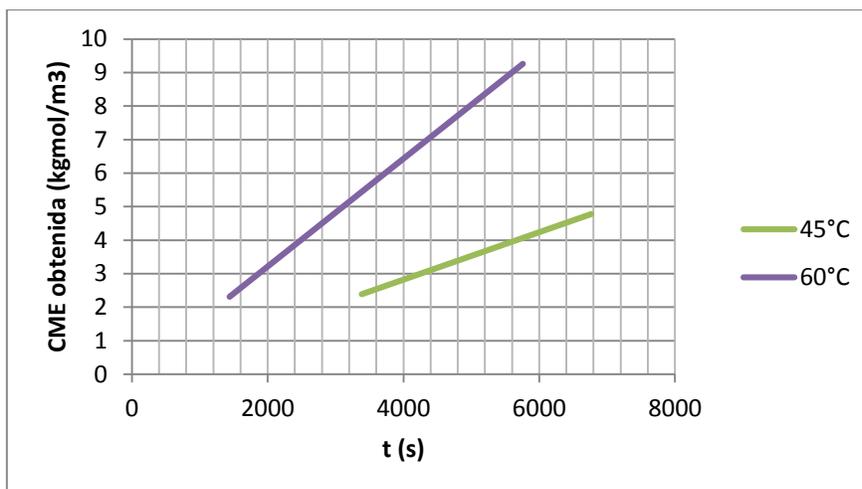


Tabla IV.20 Comparación de lotes para la obtención de ME a 45°C vs 60°C.

Numero de lotes	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (s)	Concentración de ME obtenida (kgmol/m ³)
1	45	3384	2.3901
1	60	1440	2.3151
2	45	6768	4.7802
4	60	5760	9.2604

Gráfica IV.7 Comparación de t vs. T para la obtención de ME.



Como se puede observar, aunque para un lote la diferencia de concentración de metil ésteres obtenida no es tan grande, la diferencia de tiempo es muy notable cuando para **dos lotes** a 45°C tomaría **6768 segundos** en alcanzar **4.7802 kgmol/m³**, y para hacer la comparación de lotes y concentración en la misma cantidad de tiempo pero diferente temperatura, a 60°C se observa que **cuatro lotes** tomarían **5760 segundos** para obtener en conjunto **9.2604 kgmol/m³**, lo que da aproximadamente 48.4% más de metil ésteres obtenidos con 60°C a un tiempo 14.9% menor al que se necesita para dos lotes a 45°C.

Se concluye que si el objetivo es producir a mayor velocidad el biodiesel, es preferible trabajar a temperaturas mayores y obtener concentraciones más bajas, que alcanzar una conversión mayor por cada lote.

Conclusiones

Los modelos que describen la formación de los ésteres (biodiesel) a partir de triglicéridos de aceites vegetales, por transesterificación con un alcohol (generalmente metanol o etanol), catalizada con una base fuerte (hidróxido de potasio o de sodio), están constituidos por las ecuaciones cinéticas de tres reacciones químicas reversibles.

El modelo matemático para simular la formación de biodiesel en un reactor discontinuo agitado resultó estar constituido por un sistema de seis ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas, describiendo cada una de ellas el cambio de la concentración de una sustancia en el tiempo.

Se probaron incrementos de tiempo de 360, 72, 36, 18, 7.2, 3.6, 1.8, 1.2 y 1 segundos. La solución numérica obtenida con un método tipo Runge-Kutta de cuarto orden generalizado resultó estable para incrementos de tiempo desde 360 segundos hasta 1, a 40°C. A 50°C fue estable para intervalos de tiempo desde 72 segundos hasta 1. A esta temperatura el uso de incrementos de 360 segundos provocaron una solución inestable al presentarse el fenómeno de la rigidez. A 60°C la solución fue estable para incrementos de tiempo desde 36 hasta 1 segundos. El uso de incrementos de tiempo de 360 y 72 segundos a 60°C provocó inestabilidad al presentarse el fenómeno de la rigidez.

Para los incrementos probados se hicieron corridas hasta un tiempo final de 3600 segundos. Entre menor era el incremento de tiempo menor era el error en la solución. A 40 °C el error relativo para un $\Delta t = 72s$, fue de 6.48×10^{-5} y para un $\Delta t = 1s$, fue menor a 1×10^{-15} ; para un $\Delta t = 18s$, fue de 2.78×10^{-9} . A 50 °C el error relativo para un $\Delta t = 36 s$, fue de 5.29×10^{-9} y para un $\Delta t = 1 s$, fue menor a 1×10^{-15} ; para un $\Delta t = 18s$, fue de 4.25×10^{-10} . A 60°C el error relativo para un $\Delta t = 18s$, fue de 1.9×10^{-10} y para un $\Delta t = 1s$, fue menor a 1×10^{-15} . Debido a que para un $\Delta t = 18s$ la solución era estable con errores muy pequeños para todas las temperaturas en las que se trabajó, por lo que se usó este incremento en los experimentos subsecuentes.

Se decidió usar una densidad constante a lo largo de toda la reacción; ésta era el promedio aritmético entre la densidad de los reactivos al inicio y la de los productos si todos los triglicéridos se convirtieran en metil ésteres. Es importante mencionar que la densidad de

las sustancias presentes al inicio de la reacción (los triglicéridos y el metanol), es menor que la de aquéllas que se van produciendo (los diglicéridos, los monoglicéridos, los metil ésteres y la glicerina). Sin embargo se calculó que el aumento en la densidad si todos los triglicéridos se convirtieran en metil ésteres, era sólo del 2.24%. Además, como las densidades de las sustancias se tomaron de la literatura para temperaturas menores o iguales a la menor temperatura usada (40°C), en cierta medida este error se compensó.

Para tener una noción de que tan sensibles eran los resultados con una variación de la densidad promedio usada, se hicieron corridas aumentándola en un 3% y disminuyéndola en la misma magnitud. Se observó que en el caso más extremo (el de la concentración de la glicerina), la concentración final obtenida variaba prácticamente en la misma magnitud con la que se había cambiado la densidad de entrada; el cambio en las concentraciones de las otras sustancias fue menor. Por lo que se puede concluir que para los intervalos usados de las variables, el modelo matemático no es amplificador del error.

Finalmente, si se desea que en un lote la cantidad de biodiesel obtenida sea cercana a la mayor posible, sin importar el tiempo que se requiera, hay que trabajar a una temperatura entre 44 y 46°C. Pero si lo que se desea es acercarse a la mayor velocidad de producción de biodiesel, hay que trabajar a temperaturas mayores, porque si bien no se alcanzan las concentraciones que se alcanzarían a menores temperaturas, la disminución de la concentración no es tan grande y en cambio la disminución del tiempo de reacción sí lo es, permitiendo que se lleve a cabo más de un lote en la misma cantidad de tiempo a mayor temperatura, lo que incrementa en gran cantidad la producción de biodiesel en comparación a solo dejar reaccionar un lote por más tiempo.

Apéndice A

Estimación de la densidad y de las concentraciones iniciales

Se supuso que al inicio de la reacción sólo estaban presentes los reactivos: el aceite de girasol y el metanol; no se tomó en cuenta el hidróxido de potasio que sirve como catalizador, ni los ácidos grasos libres del aceite, ya que estas sustancias están presentes en muy pequeñas cantidades en el sistema reaccionante (la primera, el hidróxido de potasio, está presente en un 1% en peso con respecto al aceite, y las otras, los ácidos grasos, representan sólo el 1% en peso del aceite de girasol). El reactivo limitante es el aceite de girasol; el metanol está presente en un 100% de exceso, que es la forma en la trabajan muchos de los autores (Tabla I.1). También se calculó la composición que tendría la mezcla reaccionante si todo el aceite se consumiera. Se calcularon las densidades de estas dos mezclas y se obtuvo el promedio aritmético de las dos. Se supuso que a lo largo de la reacción la densidad se mantenía constante y era igual a este promedio.

En la tabla A.1 se muestran datos relativos a la densidad y gravedades específicas de los compuestos involucrados en las reacciones; en las tablas A.2 y A.3 se muestran los cálculos para obtener las fracciones en peso de la primera y la segunda mezclas arriba mencionadas.

Tabla A.1 Datos para calcular las densidades de la mezcla reaccionante

Sustancia	Fórmula molecular	Peso molecular* (g/mol)	Densidad* (g/mL)	Gravedad** específica
M.E.A. Palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.852	0.825
M.E.A. Esteárico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.50	-	0.85
M.E.A. Oleico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49	0.874	0.875
M.E.A. Linoleico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47	0.89	-
Aceite girasol	-	876.16	0.903	-
Metanol	CH ₄ O	32.04	0.791	0.792
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	1.25	1.26

*Tomado de las hojas de seguridad de Sigma-Aldrich

** Tomado de Fanguri, M., Hanna, M.A., 1999

Mezcla al inicio

Base de cálculo= 7 moles totales: 1 del aceite de girasol + 6 del metanol

Tabla A.2 Cálculo de las fracciones peso de la mezcla inicial

	Masa molar (kgmol)	PM (kg/kgmol)	ρ (kg/m ³)	Peso (kg)	w (kg/kg tot.)
Aceite de girasol	1	876.16	903	876.16	0.820067
Metanol	6	32.04	791	192.24	0.179932
Total	7			1068.40	

$$\rho_{inicial} = \rho_{MeOH}W_{MeOH} + \rho_{Aceite}W_{Aceite} = 882.85 \text{ kg/m}^3$$

Mezcla si todo el aceite se consumiera

Base de cálculo= 7 moles totales: 3 de metanol + 3 de los metil ésteres + 1 glicerol

Tabla A.3 Cálculo de las fracciones peso de la mezcla si todo el aceite se consumiera

	ρ (kg/m ³)	PM (kg/kgmol)	Composición %mol	Masa (kgmol)	Masa molar (kgmol)	Peso (kg)	w (kg/kg tot.)
Metil ésteres			Metil Est.	Metil Est.			
M.E.A. Palmítico	825	270.45	0.087	0.261	0.261	70.588	0.0661
M.E.A. Esteárico	850	298.5	0.048	0.144	0.144	42.984	0.0402
M.E.A. Oleico	875	296.49	0.359	1.077	1.077	319.320	0.2990
M.E.A. Linoleico	890	294.47	0.506	1.518	1.518	447.006	0.4185
Glicerol	1260	92.09			1	92.090	0.0862
Metanol (exceso)	791	32.04			3	96.120	0.0900
Total			1	3	7	1068.107	

M.E.A. *i* = metil éster del ácido *i*

$$\rho_{consumo \text{ tot.}} = \sum_i (\rho w)_i + (\rho w)_G + (\rho w)_{MeOH} = 902.60 \text{ kg/m}^3$$

Donde $i \in \{\text{M. E. A. Palmítico, M. E. A. Esteárico, M. E. A. Oleico, M. E. A. Linoleico}\}$

Densidad promedio

Obsérvese que el cambio entre las densidades de la mezcla inicial y la mezcla si todo el aceite se consumiera es sólo del 2.24%:

$$\frac{902.60 - 882.85}{882.85} * 100 = 2.24\%$$

Por lo que se puede suponer que la densidad permanece constante. Se usó el promedio aritmético de estas dos densidades:

$$\rho_{mezcla} = \frac{902.60 + 882.85}{2} = 892.725 \text{ kg/m}^3$$

Cálculo de las concentraciones de la mezcla inicial

Tómese como base de cálculo una masa de m_{inic} kilogramos de la mezcla triglicéridos-metanol. La concentración inicial del triglicérido se puede calcular así:

$$C_{T,0} = \frac{\text{moles de T}}{\text{Volumen total}} = \frac{m_{inic}w_{T,inic}/PM_T}{V} = \frac{m_{inic}w_{T,inic}/PM_T}{m_{inic}/\rho_{mezcla}} = w_{T,inic}\rho_{mezcla}/PM_T$$

Substituyendo:

$$C_{T,0} = \frac{w_{T,inic}\rho_{mezcla}}{PM_T} = \frac{0.820067 \times 892.725}{876.16} = 0.83557 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$$

De manera similar se calcula la concentración inicial del metanol:

$$C_{MeOH,0} = \frac{w_{MeOH,0,inic}\rho_{mezcla}}{PM_T} = \frac{0.179932 \times 892.725}{32.04} = 5.01341 \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$$

Apéndice B

Constantes cinéticas de reacción

A continuación se muestran los pasos que se siguieron para corroborar los valores de las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol usado y metanol con hidróxido de potasio como catalizador, usando los datos reportados por Klofutar *et al.* (2010).

Estos autores nos dan los valores de las constantes cinéticas de reacción a dos temperaturas distintas para cada una de las reacciones cuando el triglicérido es aceite de girasol usado, como se muestra en la tabla B.1.

Tabla B.1 Valores de las constantes cinéticas a dos temperaturas distintas

Constantes cinética de reacción	$T_1 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ (L/mol min)	$T_2 = 50\text{ }^\circ\text{C}$ (L/mol min)
k_1	0.0247	0.0772
k_2	0.0558	0.1680
k_3	0.0703	0.0972
k_4	0.0015	0.0265
k_5	0.0394	0.0670
k_6	0.0042	0.0088

Las energías de activación también nos las reportan como se muestra en la tabla B.2

Tabla B.2 Valores de las energías de activación de las reacciones químicas

Energías de activación	$\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
$E_{A,1}$	95.9
$E_{A,2}$	92.8
$E_{A,3}$	27.3
$E_{A,4}$	241.3
$E_{A,5}$	48.1
$E_{A,6}$	63.5

Para calcular los parámetros kc_0 , el factor preexponencial, y E_A , la energía de activación a partir de los datos de la tabla B1, se puede hacer lo siguiente:

$$k_c(T_1) = k_{c0} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right)$$

$$k_c(T_2) = k_{c0} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right)$$

Sacando logaritmo a los términos a la derecha e izquierda de las ecuaciones:

$$\ln(k_c(T_1)) = \ln(k_{c0}) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T_1}$$

$$\ln(k_c(T_2)) = \ln(k_{c0}) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T_2}$$

Estas ecuaciones se pueden escribir:

$$a_1 = u - b_1 v$$

$$a_2 = u - b_2 v$$

Donde

$$a_1 = \ln(k_c(T_1)) \quad , \text{ se calcula directamente}$$

$$a_2 = \ln(k_c(T_2)) \quad , \text{ se calcula directamente}$$

$$b_1 = \frac{1}{R T_1} \quad , \text{ se calcula directamente}$$

$$b_2 = \frac{1}{R T_2} \quad , \text{ se calcula directamente}$$

$$u = \ln(k_{c0}) \quad , \text{ incógnita}$$

$$v = E_A \quad , \text{ incógnita}$$

Se tiene entonces un sistema de dos ecuaciones lineales con dos incógnitas. Resolviéndolo:

De la ecuación 1:

$$u = a_1 + b_1 v$$

Substituyendo en la ecuación 2:

$$a_2 = a_1 + b_1 v - b_2 v$$

$$a_2 = a_1 + (b_1 - b_2) v$$

$$v = \frac{a_2 - a_1}{b_1 - b_2}$$

La secuencia de cálculo para obtener el factor preexponencial y la energía de activación queda entonces:

1.- Calcular a_1 , a_2 , b_1 y b_2 como se muestra arriba

2.- Calcular $v = E_A$:

$$E_A = \frac{a_2 - a_1}{b_1 - b_2}$$

3.- Calcular u :

$$u = a_1 + b_1 v$$

4.- Calcular k_0 :

$$k_0 = e^u$$

Aplicando esta secuencia de cálculo a cada uno de los casos se obtienen las energías de activación y los factores preexponenciales para cada constante cinética. En la tabla B3 se muestran los valores obtenidos y se comparan con los reportados por Klofutar *et al.* (2010).

Tabla B.3 Valores de los factores preexponenciales y de las energías de activación calculados, comparados con los reportados por Klofutar *et al.*

Reacción	k_0 (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E_A (kJ mol ⁻¹) calculadas	E_A (kJ mol ⁻¹) reportadas (Klofutar <i>et al.</i>)
1	2.43247E+14	95.874424	95.9
2	1.64066E+14	92.727443	92.8
3	2477.589479	27.258084	27.3
4	3.00533E+37	241.594899	241.3
5	1113379.095	44.666963	48.1
6	100903451.4	62.228328	63.5

Obsérvese que las primeras cuatro energías de activación son prácticamente iguales a las reportadas por los autores y en las últimas dos son muy parecidas. En este trabajo se usaron los valores calculados.

Apéndice C

El Programa

A continuación se muestra el código para la simulación de este trabajo.

```
Sub PrinBatchPBD()  
  Dim tin As Double, tfin As Double, delt As Double  
  Dim nintervs As Long  
  Dim CTin As Double, CDin As Double, CMin As Double, CMeOHin As  
    Double, CMein As Double, CGin As Double  
  Call LeerDats(tin, tfin, nintervs, CTin, CDin, CMin, CMeOHin,  
    CMein, CGin, Temp, paso)  
  
  delt = (tfin - tin) / nintervs  
  
  Call RK4(CTin, CDin, CMin, CMeOHin, CMein, CGin, Temp, tfin,  
    delt, nintervs, paso)  
End Sub  
  
Sub LeerDats(ByRef tin, ByRef tfin, ByRef nintervs, ByRef CTin, ByRef  
  CDin, ByRef CMin, ByRef CMeOHin, ByRef CMein, ByRef CGin,  
  ByRef Temp, ByRef paso)  
  tin = Worksheets("Datos").Cells(16, 6)  
  tfin = Worksheets("Datos").Cells(17, 6)  
  nintervs = Worksheets("Datos").Cells(19, 6)  
  CTin = Worksheets("Datos").Cells(3, 6)  
  CMeOHin = Worksheets("Datos").Cells(4, 6)  
  CDin = Worksheets("Datos").Cells(5, 6)  
  CMin = Worksheets("Datos").Cells(6, 6)  
  CMein = Worksheets("Datos").Cells(7, 6)  
  CGin = Worksheets("Datos").Cells(8, 6)  
  Temp = Worksheets("Datos").Cells(11, 6)  
  paso = Worksheets("Datos").Cells(20, 6)  
End Sub  
  
Sub RK4(ByVal CTin, ByVal CDin, ByVal CMin, ByVal CMeOHin, ByVal  
  CMein, ByVal CGin, ByVal Temp, ByVal tfin, ByVal delt, ByVal  
  nintervs, ByVal paso)  
  Dim CT As Double, CD As Double, CM As Double, CMeOH As Double, CMe As  
    Double, CG As Double, t As Double  
  Dim i As Integer, Ren As Integer  
  Dim k1(6) As Double, k2(6) As Double, k3(6) As Double, k4(6) As Double  
  
  CT = CTin  
  CD = CDin  
  CM = CMin  
  CMeOH = CMeOHin
```

```
CME = CMEinic
CG = CGinic
t = tinic

Call LeerDatsCinet(k0, EA, Rgi)
Call Calk_kci_s(kci, k0, EA, Rgi, Temp)

Ren = 1
Call EscCabeza(Ren)
Call EscRen(t, CT, CD, CM, CMeOH, CME, CG, Ren)
For i = 1 To n_intervs
  k1(1) = f1(CT, CMeOH, CD, CME, Temp)
  k1(2) = f2(CD, CMeOH, CM, CME, CT, Temp)
  k1(3) = f3(CM, CMeOH, CG, CME, CD, Temp)
  k1(4) = f4(CMeOH, CT, CD, CM, CME, CG, Temp)
  k1(5) = f5(CME, CT, CD, CM, CMeOH, CG, Temp)
  k1(6) = f6(CG, CME, CM, CMeOH, Temp)

  k2(1) = f1(CT + deLt / 2 * k1(1), CMeOH + deLt / 2 * k1(4), CD + deLt / 2 * k1(2), CME + deLt / 2 * k1(5), Temp)
  k2(2) = f2(CD + deLt / 2 * k1(2), CMeOH + deLt / 2 * k1(4), CM + deLt / 2 * k1(3), CME + deLt / 2 * k1(5), CT + deLt / 2 * k1(1), Temp)
  k2(3) = f3(CM + deLt / 2 * k1(3), CMeOH + deLt / 2 * k1(4), CG + deLt / 2 * k1(6), CME + deLt / 2 * k1(5), CD + deLt / 2 * k1(2), Temp)
  k2(4) = f4(CMeOH + deLt / 2 * k1(4), CT + deLt / 2 * k1(1), CD + deLt / 2 * k1(2), CM + deLt / 2 * k1(3), CME + deLt / 2 * k1(5), CG + deLt / 2 * k1(6), Temp)
  k2(5) = f5(CME + deLt / 2 * k1(5), CT + deLt / 2 * k1(1), CD + deLt / 2 * k1(2), CM + deLt / 2 * k1(3), CMeOH + deLt / 2 * k1(4), CG + deLt / 2 * k1(6), Temp)
  k2(6) = f6(CG + deLt / 2 * k1(6), CME + deLt / 2 * k1(5), CM + deLt / 2 * k1(3), CMeOH + deLt / 2 * k1(4), Temp)

  k3(1) = f1(CT + deLt / 2 * k2(1), CMeOH + deLt / 2 * k2(4), CD + deLt / 2 * k2(2), CME + deLt / 2 * k2(5), Temp)
  k3(2) = f2(CD + deLt / 2 * k2(2), CMeOH + deLt / 2 * k2(4), CM + deLt / 2 * k2(3), CME + deLt / 2 * k2(5), CT + deLt / 2 * k2(1), Temp)
  k3(3) = f3(CM + deLt / 2 * k2(3), CMeOH + deLt / 2 * k2(4), CG + deLt / 2 * k2(6), CME + deLt / 2 * k2(5), CD + deLt / 2 * k2(2), Temp)
  k3(4) = f4(CMeOH + deLt / 2 * k2(4), CT + deLt / 2 * k2(1), CD + deLt / 2 * k2(2), CM + deLt / 2 * k2(3), CME + deLt / 2 * k2(5), CG + deLt / 2 * k2(6), Temp)
  k3(5) = f5(CME + deLt / 2 * k2(5), CT + deLt / 2 * k2(1), CD + deLt / 2 * k2(2), CM + deLt / 2 * k2(3), CMeOH + deLt / 2 * k2(4), CG + deLt / 2 * k2(6), Temp)
```

```
    CMeOH + del_t / 2 * k2(4), CG + del_t / 2 * k2(6), Temp)
k3(6) = f6(CG + del_t / 2 * k2(6), CME + del_t / 2 * k2(5), CM + del_t /
    2 * k2(3), CMeOH + del_t / 2 * k2(4), Temp)

k4(1) = f1(CT + del_t * k3(1), CMeOH + del_t * k3(4), CD + del_t *
    k3(2), CME + del_t * k3(5), Temp)
k4(2) = f2(CD + del_t * k3(2), CMeOH + del_t * k3(4), CM + del_t *
    k3(3), CME + del_t * k3(5), _
    CT + del_t * k3(1), Temp)
k4(3) = f3(CM + del_t * k3(3), CMeOH + del_t * k3(4), CG + del_t *
    k3(6), CME + del_t * k3(5), _
    CD + del_t * k3(2), Temp)
k4(4) = f4(CMeOH + del_t * k3(4), CT + del_t * k3(1), CD + del_t *
    k3(2), CM + del_t * k3(3), _
    CME + del_t * k3(5), CG + del_t * k3(6), Temp)
k4(5) = f5(CME + del_t * k3(5), CT + del_t * k3(1), CD + del_t * k3(2),
    CM + del_t * k3(3), _
    CMeOH + del_t * k3(4), CG + del_t * k3(6), Temp)
k4(6) = f6(CG + del_t * k3(6), CME + del_t * k3(5), CM + del_t * k3(3),
    CMeOH + del_t * k3(4), Temp)

CT = CT + del_t / 6 * (k1(1) + 2 * k2(1) + 2 * k3(1) + k4(1))
CD = CD + del_t / 6 * (k1(2) + 2 * k2(2) + 2 * k3(2) + k4(2))
CM = CM + del_t / 6 * (k1(3) + 2 * k2(3) + 2 * k3(3) + k4(3))
CMeOH = CMeOH + del_t / 6 * (k1(4) + 2 * k2(4) + 2 * k3(4) + k4(4))
CME = CME + del_t / 6 * (k1(5) + 2 * k2(5) + 2 * k3(5) + k4(5))
CG = CG + del_t / 6 * (k1(6) + 2 * k2(6) + 2 * k3(6) + k4(6))

t = t + del_t

If i / paso = Int(i / paso) Then
    Call EscRen(t, CT, CD, CM, CMeOH, CME, CG, Ren)
End If
Next i
End Sub

Function f1(ByVal CT, ByVal CMeOH, ByVal CD, ByVal CME, ByVal Temp) As
    Double
    f1 = -kci(1) * CT * CMeOH + kci(4) * CD * CME
End Function

Function f2(ByVal CD, ByVal CMeOH, ByVal CM, ByVal CME, ByVal CT, ByVal
    Temp) As Double
    f2 = -(kci(2) * CD * CMeOH + kci(4) * CD * CME) + (kci(1) * CT * CMeOH +
        kci(5) * CM * CME)
End Function
```

```
Function f3(ByVal CM, ByVal CMeOH, ByVal CG, ByVal CME, ByVal CD, ByVal  
Temp) As Double
```

```
    f3 = -(kci(3) * CM * CMeOH + kci(5) * CM * CME) + (kci(2) * CD * CMeOH +  
            kci(6) * CME * CG)
```

```
End Function
```

```
Function f4(ByVal CMeOH, ByVal CT, ByVal CD, ByVal CM, ByVal CME, ByVal CG,  
ByVal Temp) As Double
```

```
    f4 = -(kci(1) * CT * CMeOH + kci(2) * CD * CMeOH + kci(3) * CM * CMeOH) +  
            (kci(4) * CD * CME + kci(5) * CM * CME + kci(6) * CME * CG)
```

```
End Function
```

```
Function f5(ByVal CME, ByVal CT, ByVal CD, ByVal CM, ByVal CMeOH, ByVal CG,  
ByVal Temp) As Double
```

```
    f5 = -(kci(4) * CD * CME + kci(5) * CM * CME + kci(6) * CME * CG) + _  
            (kci(1) * CT * CMeOH + kci(2) * CD * CMeOH + kci(3) * CM * CMeOH)
```

```
End Function
```

```
Function f6(ByVal CG, ByVal CME, ByVal CM, ByVal CMeOH, ByVal Temp) As  
Double
```

```
    f6 = -kci(6) * CME * CG + kci(3) * CM * CMeOH
```

```
End Function
```

```
Sub LeerDatsCinet(ByRef k0, ByRef EA, ByRef Rgi)
```

```
    Dim i As Integer, Ren
```

```
    Ren = 17
```

```
    For i = 1 To 6
```

```
        k0(i) = Worksheets("Datos").Cells(Ren, 2)
```

```
        Ren = Ren + 1
```

```
        EA(i) = Worksheets("Datos").Cells(Ren, 2)
```

```
        Ren = Ren + 1
```

```
    Next i
```

```
    Rgi = Worksheets("Datos").Cells(29, 2)
```

```
End Sub
```

```
Sub Calk_kci_s(ByRef kci, ByRef k0, ByRef EA, ByVal Rgi, ByVal Temp)
```

```
    Dim i As Integer
```

```
    For i = 1 To 6
```

```
        kci(i) = k0(i) * Exp(-EA(i) / (Rgi * (Temp + 273.15)))
```

```
    Next i
```

```
End Sub
```

```
Sub EscCabeza(ByRef Ren)
  Worksheets("resultados").Cells(1, 1) = "t(s)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 2) = "CT(kgmol/m3)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 3) = "CD (kgmol/m3)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 4) = "CM (kgmol/m3)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 5) = "CMeOH (kgmol/m3)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 6) = "CME (kgmol/m3)"
  Worksheets("resultados").Cells(1, 7) = "CG (kgmol/m3)"
  Ren = Ren + 1
End Sub

Sub EscRen(ByVal t, ByVal CT, ByVal CD, ByVal CM, ByVal CMeOH, ByVal CME,
ByVal CG, ByRef Ren)
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 1) = t
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 2) = CT
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 3) = CD
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 4) = CM
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 5) = CMeOH
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 6) = CME
  Worksheets("resultados").Cells(Ren, 7) = CG
  Ren = Ren + 1
End Sub
```

Apéndice D

La Rigidez

Se presenta cuando en el intervalo del incremento usado para la variable independiente, la variable dependiente sufre cambios muy bruscos provocando que la solución numérica se aleje mucho de la solución verdadera. Esto se ejemplifica en la figura D.1 con el método de Euler, que es un método tipo Runge-Kutta de primer orden.

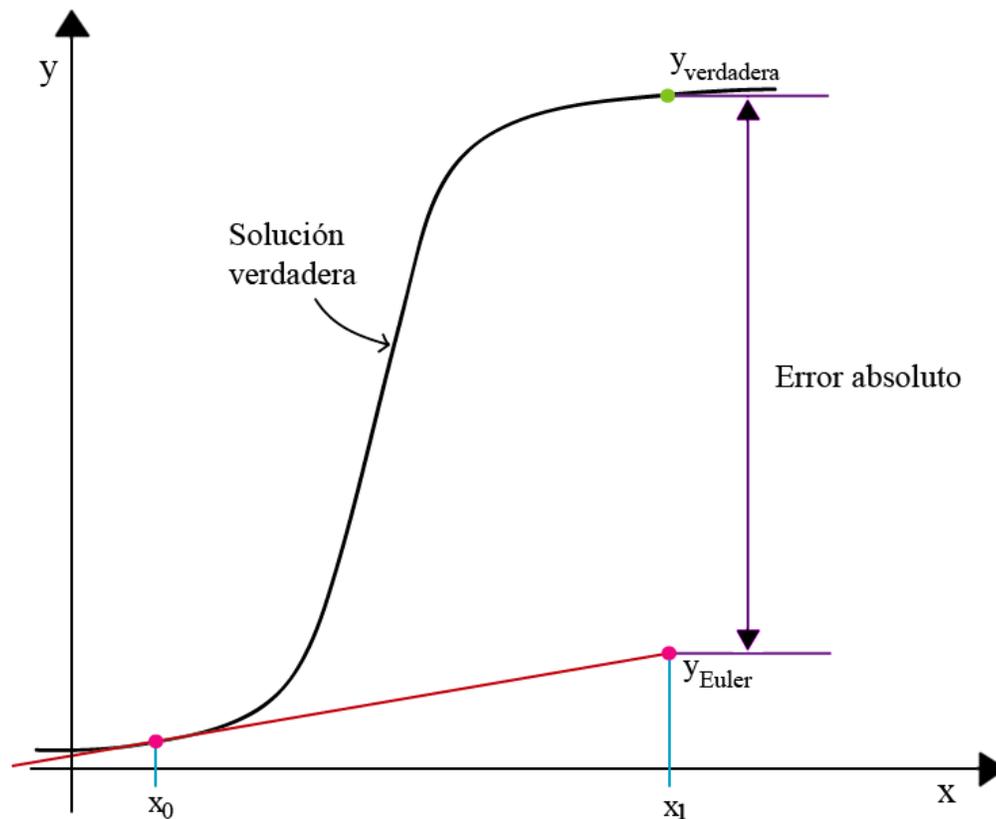


Figura D.1 Ejemplo de rigidez en la solución de una EDO con el método de Euler, que es un método tipo Runge-Kutta de primer orden.

Obsérvese que en el intervalo $[x_0, x_1]$, la variable dependiente sufre dos cambios bruscos; si para estimar los puntos de la solución verdadera se usa la pendiente de ésta en x_0 , y se extrapola hasta el punto x_1 , el error entre la solución numérica y la verdadera será de más del 400%.

Una solución para este problema es disminuir el incremento de x (esto se logra aumentando el número de intervalos), como se muestra en la figura D.2.

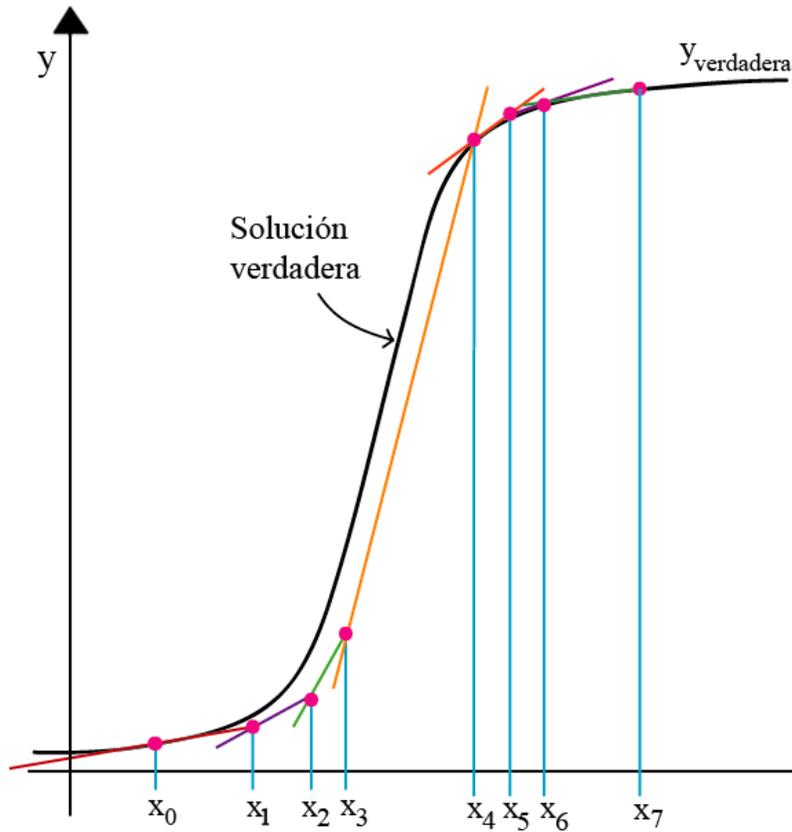


Figura D.2 El fenómeno de la rigidez se puede solucionar disminuyendo el tamaño del incremento de la variable independiente.

Obsérvese como disminuyendo el tamaño del incremento de x , la diferencia entre la solución verdadera y la numérica (el error absoluto) disminuye en gran medida. England (1981) menciona este fenómeno.

BIBLIOGRAFÍA

- Aliseda M., R. 2003. Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol. Tesis profesional. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, 72 pp.
- Albis, A., Parra, J., Sánchez, F., 2005. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. Ing. Investig, 25, 71-77.
- Ávila, A., Bula, A., Sanjuán, H., 2008. Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. Interciencia 33, 232-236.
- British Pharmacopoeia.*
Consultado el 24/01/2014. Disponible en:
<http://bp2012.infostar.com.cn/Bp2012.aspx?a=query&title=%22Refined+Sunflower+Oil%22&tab=a-z+index&l=R&xh=1>
- Cano, José Manuel (Terrazocultor), 2012. Como hacer Biodiesel a 0,20 euros el litro.
Consultado el 18/01/2014. Disponible en:
<http://www.youtube.com/watch?v=Qj4eU9OFVuo>
- Cano, José Manuel (Terrazocultor), Elaboración Casera de Biodiesel.
Consultado el 18/01/2014. Disponible en:
<http://biodiesel-jose.blogspot.mx/>
- Carnahan, B., Luther, H. A., Wilkes, J. O., 1969. *Applied numerical methods*. Wiley, 341-366.
- Darnoko, D, Cheryan, M., 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. J. Am. Oil Chem. Soc. 77, 1263-1267.
- Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez, J.J., Tejedor, A., 2002. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara Cardunculus* L. oils with ethanol. Energy Fuels 16, 443-450.
- England, Roland, 1981. *Introducción a la solución numérica de ecuaciones diferenciales: ecuaciones diferenciales ordinarias-introducción y métodos de un solo paso*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas, p.12.
- Fanguri, M., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: A review. Bioresour. Technol. 70, 1-15.
- Felizardo, P., Neiva, C., M.J., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., Moura, B.J., 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. Journal of Waste Management. 26, 487-494.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 63, 1375-1380.
- García, O.E., 2011. Establecimiento de la cinética química de transesterificación para producir biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas*. Tesis profesional. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., 63 pp.

- Hossain, A.B., Boyce, A.N., 2009. Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy. *Bulg. J. Agric. Sci.* 15, 312-317.
- Klofutar, B., Golob, J., Likozar, B., Klofutar, C., Žagar, E., 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. *Bioresour. Technol.* 101, 3333-3344.
- Loaiza, F. E., 2003. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Tesis profesional. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 129 pp.
- Mazo, P.C., Ríos, L.A., 2010. Esterificación and transesterificación assisted by microwaves of crude palm oil. *Homogeneous Catalysis. Lat. Am. Appl. Res.* 40, 337-342.
- McCracken, Daniel D., Dorn, William S., 1979. *Métodos numéricos y programación FORTRAN con aplicaciones en ingeniería y ciencias*. Limusa, México, 335-345.
- Methanol Thermophysical Properties
Consultado el 10/07/2014. Disponible en:
http://www.engineeringtoolbox.com/methanol-properties-d_1209.html
- Miranda, Y.C. y Sotomayor, O.A., 2002. Elaboración de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*): Estandarización de una metodología. Tesis profesional. Universidad Earth, Guacimo, Costa Rica, 47 pp.
- Montoya, J., 2009. Modelamiento y simulación de la cinética de transesterificación del aceite de ricino con alcohol etílico, catalizada con NaOH. Tesis de maestría. Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 232 pp.
- Murillo, Jorge, E., 2003. Producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Tesis profesional. Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 133 pp.
- Noureddini, H., Zhu, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84, 971-977.
- Quenergía. Los ocho mejores combustibles alternativos.
Consultado el 17/09/2014. Disponible en:
<http://quenergía.com/energias-renovables/los-ocho-mejores-combustibles-alternativos/>
- Reoil México.
Consultado el 28/07/2014. Disponible en:
<http://www.reoil.net/rauc.html>
- Riba R., J., Baquero A., G., 2010. Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustible. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Cataluña. 50 pp.

- Ríos, L.A., Castrian, A.F., Zuleta, E., 2009. Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. *Energética* 42, 45-52.
- Rodríguez-Martínez, C., Lafarge-Pérez, F., Sotolongo-Pérez, J.A., Rodríguez-Poveda, A., Assuncao N., J.C., 2012. Determinación de las propiedades físicas y carga crítica del aceite vegetal *Jathropha Curcas*. *Ing. Mec.* 15, 170-175.
- Romain, R., Thiebaud-Roux, S., Prat, L., 2013. Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. *Chem. Eng. Sci.* 87, 258-269.
- Sánchez, A., Manceiras, R., Cancela, A., Rodríguez, M., 2012. Influence of n-hexane on in situ transesterification of marine macroalgae. *Energies*, 5, 243-253.
- Sigma-Aldrich. Hojas de seguridad y propiedades.
Consultado el 31/01/2014. Disponible en:
<http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>
- Ștefănescu, I., Calomir, C., Chiriță, G., 2002. On the future of biodegradable vegetable lubricants used for industrial tribosystems. *AUDJG – Tribology*, 8, 94-98.