

# Sistema Modular en Python para Modelado Cinético de Biodiesel: Alternativa de Código Abierto a Software Comercial

Salas-García, J.; Moran Gonzalez, M.; Romero, Romero, R.; Natividad Rangel, R.; Durán García, M.D.

---

## Información del Artículo

Recibido: 01-nov-2025  
Aceptado: 21-dic-2025

**Palabras clave:** biodiesel, transesterificación, modelado cinético, Python, código abierto, educación química, optimización de procesos

## Resumen

El software comercial para simulación de procesos químicos como ASPEN Plus representa costos que oscilan entre quince mil y cincuenta mil dólares estadounidenses anuales por licencia, lo cual limita significativamente el acceso a estas herramientas para instituciones educativas y laboratorios de investigación con recursos limitados. Este trabajo presenta un sistema modular completo desarrollado en Python de código abierto para el modelado cinético de producción de biodiesel mediante transesterificación de aceite de cocina usado. El sistema integra el procesamiento de datos experimentales obtenidos mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama, el ajuste de parámetros cinéticos mediante algoritmos de regresión no lineal, la optimización de condiciones operacionales y la implementación de criterios de escalado desde reactores de laboratorio de trescientos cincuenta mililitros hasta escala piloto de veinte litros. Se desarrolló además una metodología estructurada en trece prácticas progresivas que abarcan desde conceptos fundamentales de Python hasta técnicas avanzadas de dinámica de fluidos computacional, diseñada para personas sin conocimientos previos de programación. La validación del modelo mediante comparación con datos experimentales reportados en la literatura científica muestra desviaciones inferiores al cinco por ciento en los parámetros cinéticos determinados. Un análisis exhaustivo de sensibilidad realizado mediante diseño de experimentos identifica la temperatura como el parámetro que ejerce mayor influencia sobre la conversión, seguido por la relación molar metanol a triglicérido. El sistema permite la configuración completa de todos los parámetros mediante archivos en formato JSON, facilitando la adaptación del modelo a diferentes materias primas, catalizadores y geometrías de reactor sin necesidad de modificar el código fuente. Se incluye documentación detallada del proceso de instalación y configuración en sistemas operativos Windows. Este trabajo demuestra que las herramientas de código abierto pueden constituir una alternativa técnicamente viable, completamente transparente y económicamente accesible frente al software comercial propietario, democratizando el acceso a tecnologías de modelado matemático para la comunidad científica internacional.

---

## 1. Introducción

### Contexto del Biodiesel de Segunda Generación

El biodiesel producido mediante transesterificación de aceites de cocina usados constituye una alternativa energética sostenible que permite valorizar residuos lipídicos mientras reduce la dependencia de combustibles fósiles. La reacción de transesterificación convierte los triglicéridos presentes en aceites vegetales en ésteres metílicos de ácidos grasos mediante el uso de metanol como agente alquilante y un catalizador alcalino, típicamente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Esta transformación química requiere una comprensión profunda de la cinética de reacción, la influencia de las variables operacionales tales como temperatura, intensidad de agitación y relación molar de reactivos, así

como de los criterios ingenieriles que rigen el escalado desde el nivel de laboratorio hasta escala industrial [1].

El modelado matemático de este proceso resulta esencial para predecir con precisión las conversiones alcanzables bajo diferentes condiciones operacionales, optimizar los parámetros del proceso para maximizar el rendimiento mientras se minimizan los costos, reducir significativamente el número de experimentos necesarios durante la etapa de desarrollo, y diseñar reactores a escala piloto e industrial con criterios técnicamente fundamentados. La capacidad de simular virtualmente el comportamiento del sistema reactivo antes de realizar inversiones en equipamiento representa una ventaja estratégica considerable en términos de tiempo y recursos económicos.

## Panorama del Software Comercial de Simulación

El software de simulación de procesos químicos de tipo comercial, donde destacan paquetes como ASPEN Plus, HYSYS y gPROMS, ha sido ampliamente utilizado en la industria química durante las últimas décadas [2]. Estas herramientas ofrecen capacidades avanzadas de modelado termodinámico, bases de datos extensas de propiedades fisico-químicas e interfaces gráficas que facilitan la construcción de diagramas de flujo de proceso. Sin embargo, el costo de adquisición y mantenimiento anual de estas licencias oscila entre quince mil y cincuenta mil dólares estadounidenses por usuario, lo cual representa una barrera económica considerable. Adicionalmente, el tiempo requerido para que un usuario adquiera competencia en el manejo de estas plataformas suele extenderse entre dos y cuatro semanas de entrenamiento intensivo, debido a la complejidad inherente de las interfaces y la multiplicidad de opciones de configuración disponibles.

El acceso al código fuente de estos programas está completamente restringido, operando bajo un modelo de "caja negra" donde los algoritmos de cálculo, correlaciones termodinámicas y métodos numéricos implementados permanecen ocultos al usuario final. Esta falta de transparencia dificulta la comprensión exacta de los cálculos realizados, impide la modificación de ecuaciones para casos específicos que no estén contemplados en las bibliotecas estándar, obstaculiza la integración de algoritmos desarrollados por el usuario, y complica la publicación de metodologías completamente reproducibles en revistas científicas. La personalización del software se limita a las funcionalidades expuestas mediante interfaces de programación de aplicaciones complejas, y la integración directa con datos experimentales propios frecuentemente requiere módulos adicionales o procesamiento previo en formatos específicos.

El costo elevado de estas licencias limita particularmente el acceso para universidades ubicadas en países en desarrollo con presupuestos restringidos, laboratorios de investigación que operan con financiamiento limitado, pequeñas y medianas empresas que no pueden justificar económicamente la inversión, y personas que desean practicar o realizar cálculos fuera de las instalaciones institucionales donde existe la licencia. El modelo de renovación anual obligatorio genera además una dependencia continua del proveedor del software.

## Alternativas de Código Abierto Disponibles

En el ecosistema de código abierto existen algunas herramientas que ofrecen capacidades de simulación sin costo de licencia, entre las cuales destacan DWSIM [3], COCO Simulator [4] y Cantera [5]. DWSIM proporciona un entorno de simulación de procesos similar conceptualmente a ASPEN Plus, mientras que Cantera se especializa en cinética química y reacciones en fase gaseosa. Sin embargo, estas herramientas presentan desafíos significativos para su adopción masiva. Las interfaces de usuario suelen ser complejas y requieren experiencia previa en simulación de procesos, la documentación disponible está predominantemente en idioma inglés con escaso material en español, la integración directa con datos experimentales obtenidos en laboratorio no está suficientemente desarrollada, y existe una notable ausencia de metodologías educativas estructuradas que guíen progresivamente a usuarios novatos desde los fundamentos hasta aplicaciones avanzadas.

Para científicos experimentales cuya formación se centra en química y no incluye programación computacional, estas herramientas pueden resultar tan inaccesibles como el software comercial debido a la curva de aprendizaje pronunciada. La falta de ejemplos específicos aplicados a sistemas de interés concreto, como la producción de biodiesel, dificulta adicionalmente la transferencia tecnológica desde estas plataformas genéricas hacia aplicaciones particulares.

## Objetivos y Alcance del Presente Trabajo

Este trabajo busca cerrar la brecha existente entre el software comercial de alto costo pero limitada accesibilidad y las herramientas de código abierto disponibles pero de difícil adopción. El objetivo principal consiste en desarrollar un sistema modular completo implementado íntegramente en lenguaje Python, de distribución libre bajo licencia de código abierto, específicamente diseñado para el modelado cinético de producción de biodiesel mediante transesterificación. Este sistema debe ser capaz de procesar datos experimentales reales, ajustar parámetros cinéticos mediante algoritmos robustos, optimizar condiciones operacionales y proporcionar criterios de escalado desde laboratorio hasta planta piloto.

La validación rigurosa del modelo mediante comparación con datos experimentales publicados en literatura científica revisada por pares constituye un objetivo secundario fundamental para establecer la confiabilidad de las predicciones realizadas. Se plantea además el desarrollo de una metodología estructurada en trece prácticas progresivas que conduzcan desde los fundamentos de programación en Python hasta técnicas avanzadas de dinámica de fluidos computacional aplicada al diseño de reactores. Esta metodología debe estar diseñada específicamente para personas sin conocimientos previos de programación, proporcionando una transición gradual que permita la adquisición de competencias técnicas de forma natural.

La demostración de la versatilidad del sistema mediante su aplicación a diferentes configuraciones de reactor, diversos catalizadores y distintas materias primas lipídicas constituye otro objetivo relevante. La documentación exhaustiva de todos los componentes del sistema, incluyendo procedimientos de instalación, configuración de parámetros y ejecución de cálculos, garantizará la reproducibilidad completa de los resultados obtenidos. Finalmente, se busca proporcionar a la comunidad científica internacional una

alternativa que sea económicamente accesible por su costo nulo, técnicamente sólida por su fundamentación en métodos numéricos establecidos, y completamente transparente por el acceso irrestricto al código fuente.

Todo el código fuente desarrollado, junto con la documentación completa y los datos de ejemplo, se encuentra disponible públicamente en un repositorio de control de versiones, permitiendo que cualquier investigador pueda auditar los métodos implementados, modificar el código para adaptarlo a sus necesidades específicas, contribuir con mejoras o extensiones, y extender las capacidades del sistema según los requerimientos particulares de su investigación.

## 2. Metodología

### Arquitectura Modular del Sistema

El sistema desarrollado se estructura siguiendo principios de ingeniería de software modular, donde cada componente funcional se implementa como un módulo independiente con responsabilidades claramente delimitadas. Esta arquitectura facilita tanto el mantenimiento del código como la extensión de capacidades mediante la adición de nuevos módulos sin afectar la funcionalidad existente. La estructura de directorios principal del repositorio se organiza de la siguiente manera: el directorio raíz contiene el archivo principal `main.py` que constituye el punto de entrada al sistema, la carpeta `src/` alberga todo el código fuente organizado en submódulos, la carpeta `prácticas/` contiene las doce prácticas educativas con sus respectivos archivos de configuración y datos de ejemplo, el directorio `config/` almacena los archivos de configuración global en formato JSON, y la carpeta `datos/` contiene conjuntos de datos experimentales de referencia.

Dentro del directorio `src/`, la organización modular se implementa mediante cuatro subdirectorios principales. El módulo `src/data_processing/` contiene la clase `GCPProcessor` implementada en el archivo `gc_processor.py`, que se encarga del procesamiento completo de datos experimentales obtenidos mediante cromatografía de gases. Este módulo lee archivos en formato CSV que contienen las áreas de los picos cromatográficos, aplica los factores de respuesta relativos configurados, calcula las concentraciones molares de cada especie química presente, y genera archivos de salida con los perfiles temporales de concentración. La clase acepta como entrada un diccionario de configuración donde se especifican las columnas del archivo CSV que corresponden a cada especie, los factores de respuesta relativos respecto al estándar interno, y las masas molares de todos los componentes.

El módulo `src/models/` contiene dos archivos principales. El archivo `kinetic_model.py` implementa la clase `KineticModel` que define el modelo cinético de la reacción de transesterificación. Esta clase contiene métodos para calcular la constante de velocidad mediante la ecuación de Arrhenius, definir el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que describe la evolución temporal de las concentraciones, y resolver numéricamente este sistema utilizando el integrador `odeint` de la biblioteca SciPy. El segundo archivo, `thermodynamics.py`, proporciona funciones auxiliares para el cálculo de propiedades físicas dependientes de la temperatura, tales como densidad, viscosidad y calor específico, mediante correlaciones polinómicas cuyos coeficientes se obtienen de la literatura.

El módulo `src/optimization/` se subdivide en dos componentes especializados. El archivo `parameter_fitter.py` implementa la clase `ParameterFitter` que realiza el ajuste de parámetros cinéticos mediante dos estrategias algorítmicas alternativas. La primera estrategia utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en la biblioteca `lmfit`, que resulta eficiente cuando se dispone de una estimación inicial razonable de los parámetros y los datos experimentales presentan bajo nivel de ruido. Este algoritmo minimiza la suma de residuos cuadrados entre los valores experimentales y los predichos por el modelo, calculando además intervalos de confianza para cada parámetro ajustado y estadísticas de bondad de ajuste tales como el coeficiente de determinación  $R^2$  y la raíz del error cuadrático medio. La segunda estrategia implementa el algoritmo de evolución diferencial de la biblioteca `scipy.optimize`, que realiza una búsqueda global en el espacio de parámetros y resulta más robusta ante la presencia de múltiples mínimos locales, aunque con mayor costo computacional. El archivo `operational_optimizer.py` contiene la clase `OperationalOptimizer` que determina las condiciones operacionales óptimas del proceso. Esta clase acepta como entrada una función objetivo definida por el usuario, restricciones en los valores de las variables de operación tales como temperatura máxima permisible o relación molar máxima económicamente viable, y explora el espacio de búsqueda utilizando algoritmos de optimización global para identificar la combinación de variables que maximiza la conversión mientras minimiza el tiempo de reacción y el consumo de reactivos.

El módulo `src/visualization/` implementado en el archivo `plotter.py` proporciona funciones especializadas para la generación de gráficas de alta calidad utilizando las bibliotecas `Matplotlib` para gráficas estáticas y `Plotly` para visualizaciones interactivas. Las funciones generan automáticamente gráficas de evolución temporal de concentraciones con múltiples series superpuestas, superficies de respuesta tridimensionales para análisis de sensibilidad, diagramas de contorno para visualización de regiones óptimas, y diagramas de Pareto para identificación de factores más influyentes. Todas las gráficas se guardan automáticamente en formato `PNG` con resolución de 300 dpi y adicionalmente en formato `HTML` interactivo cuando se utiliza `Plotly`.

El flujo de datos a través del sistema sigue una secuencia unidireccional bien definida. Inicialmente, los datos experimentales crudos obtenidos del cromatógrafo se almacenan en archivos `CSV` en el directorio `datos/experimentales/`. El módulo `GProcessor` lee estos archivos, procesa las áreas de los picos aplicando las calibraciones correspondientes, y genera archivos de salida con las concentraciones calculadas. Estos datos procesados se pasan al módulo `ParameterFitter`, que ejecuta el algoritmo de ajuste de parámetros cinéticos. Los parámetros óptimos obtenidos se almacenan en un archivo de configuración `JSON` en el directorio `config/parametros_ajustados.json`. Posteriormente, el módulo `OperationalOptimizer` utiliza estos parámetros validados para explorar diferentes condiciones operacionales y determinar la configuración óptima del proceso. Finalmente, el módulo de visualización genera todas las gráficas requeridas y las almacena en el directorio `resultados/` junto con archivos de texto que contienen resúmenes estadísticos numéricos.

Esta arquitectura modular permite ejecutar cada etapa del análisis de forma independiente, facilitando la depuración del código, la validación de resultados intermedios, y la reutilización de componentes en diferentes contextos. Por ejemplo, la práctica 5 utiliza exclusivamente el módulo `GProcessor` para introducir el concepto de procesamiento de da-

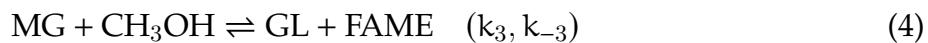
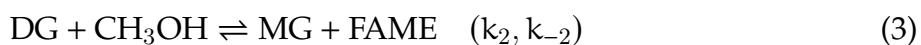
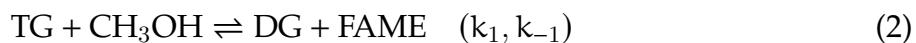
tos cromatográficos, mientras que la práctica 6 combina este módulo con el ParameterFitter para ilustrar el proceso completo de ajuste de parámetros cinéticos. La práctica 8 integra todos los módulos en un flujo de trabajo completo que va desde los datos crudos hasta la optimización operacional, demostrando la integración de todos los componentes del sistema.

## Fundamentos del Modelo Cinético de Transesterificación

La reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol en presencia de catalizador alcalino homogéneo puede representarse mediante diferentes niveles de complejidad mecanística. El modelo más simple considera la reacción global directa donde un mol de triglicérido reacciona con tres moles de metanol para producir tres moles de éster metílico de ácido graso y un mol de glicerol, según la estequiometría representada en la ecuación 1. Este modelo simplificado resulta adecuado cuando el objetivo principal consiste en predecir la conversión final del proceso sin necesidad de cuantificar las especies intermedias.



Sin embargo, el mecanismo real de la transesterificación procede mediante tres etapas consecutivas reversibles. En la primera etapa, el triglicérido reacciona con una molécula de metanol para formar diglicérido y el primer éster metílico, según se indica en la ecuación 2. La segunda etapa convierte el diglicérido en monoglicérido con liberación de una segunda molécula de éster metílico, como muestra la ecuación 3. Finalmente, el monoglicérido reacciona con una tercera molécula de metanol para producir glicerol y la tercera molécula de éster metílico, según la ecuación 4. Cada una de estas etapas posee sus propias constantes de velocidad directa e inversa, y la reversibilidad de las reacciones puede afectar significativamente el rendimiento máximo alcanzable, especialmente cuando se opera con relaciones molares metanol a triglicérido cercanas a la estequiométrica.



El sistema implementado en el archivo `src/models/kinetic_model.py` permite al usuario seleccionar mediante el parámetro `modelo_tipo` en el archivo de configuración `config/modelo_cinético.json` si desea utilizar el modelo simplificado de un solo paso o el modelo detallado de tres pasos reversibles. Esta flexibilidad resulta particularmente útil, donde la práctica 4 introduce inicialmente el modelo de un paso para facilitar la comprensión de los conceptos fundamentales de cinética química, mientras que la práctica 12 utiliza el modelo de tres pasos para demostrar el impacto de considerar especies intermedias y reversibilidad en las predicciones de conversión.

La dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura se modela mediante la ecuación de Arrhenius, que relaciona exponencialmente la constante de velocidad con la energía de activación y la temperatura absoluta según la expresión mostrada en la ecuación 5. En esta ecuación,  $k$  representa la constante de velocidad expresada en litros por

mol por minuto, A constituye el factor pre-exponencial con las mismas unidades dimensionales que k,  $E_a$  denota la energía de activación expresada en J/mol, R es la constante universal de los gases ideales con valor de 8.314 J/(mol·K), y T representa la temperatura absoluta del sistema reactivo medida en kelvin.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

El factor pre-exponencial A se interpreta físicamente como la frecuencia con la cual las moléculas colisionan con la orientación apropiada para reaccionar, mientras que el término exponencial que contiene la energía de activación representa la fracción de colisiones que poseen energía suficiente para superar la barrera energética de la reacción. Valores elevados de energía de activación resultan en una mayor sensibilidad de la constante de velocidad ante cambios de temperatura, lo cual se manifiesta en pendientes más pronunciadas en los gráficos de Arrhenius que representan el logaritmo natural de la constante de velocidad versus el inverso de la temperatura absoluta, como se ilustra en la práctica 2.

El método implementado en la clase KineticModel para el cálculo de la constante de velocidad se encuentra en la función `calcular_constante_velocidad()`, que recibe como argumentos el factor pre-exponencial, la energía de activación y la temperatura, retornando el valor numérico de la constante calculado mediante la ecuación de Arrhenius. Esta función se invoca repetidamente durante la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales cuando se consideran perfiles de temperatura variables en el tiempo, como ocurre en procesos no isotérmicos donde existe control deficiente de temperatura o en operaciones de arranque del reactor donde la temperatura se eleva gradualmente desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación deseada.

## Sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias

Para el caso del modelo cinético simplificado de un solo paso con catalizador alcalino homogéneo, se asume que la velocidad de reacción sigue una cinética de orden global cuatro, siendo de primer orden respecto al triglicérido y de tercer orden respecto al metanol. Esta selección del orden de reacción se fundamenta en observaciones experimentales reportadas extensamente en la literatura científica [6], [7], donde se ha demostrado que esta expresión cinética reproduce adecuadamente los perfiles de concentración medidos experimentalmente para catalizadores alcalinos en fase homogénea. La velocidad de reacción se expresa entonces como el producto de la constante de velocidad por la concentración molar de triglicérido y el cubo de la concentración molar de metanol, según se muestra en la ecuación 6.

$$r = k C_{TG} C_{MeOH}^3 \quad (6)$$

El balance de materia para cada especie química en un reactor batch perfectamente mezclado operando isotérmicamente conduce a un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas. La variación temporal de la concentración de triglicérido se describe mediante la ecuación 7, donde el signo negativo indica que el triglicérido se consume durante la reacción. La variación de la concentración de metanol, presentada en la ecuación 8, incluye el factor estequiométrico de tres debido a que se consumen tres

moles de metanol por cada mol de triglicérido que reacciona. Las concentraciones de los productos, éster metílico y glicerol, aumentan con el tiempo según las ecuaciones 9 y 10 respectivamente, reflejando sus coeficientes estequiométricos de producción.

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -k C_{TG} C_{MeOH}^3 \quad (7)$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = -3k C_{TG} C_{MeOH}^3 \quad (8)$$

$$\frac{dC_{FAME}}{dt} = 3k C_{TG} C_{MeOH}^3 \quad (9)$$

$$\frac{dC_{GL}}{dt} = k C_{TG} C_{MeOH}^3 \quad (10)$$

Para el modelo de tres pasos reversibles, el sistema de ecuaciones diferenciales se expande considerablemente. Se deben incluir ecuaciones para las concentraciones de diglicérido y monoglicérido como especies intermedias, y cada ecuación debe incorporar tanto los términos de producción como los de consumo asociados a las reacciones directa e inversa de las tres etapas. La ecuación diferencial para el triglicérido incluye únicamente el término de consumo por la primera etapa más el término de regeneración por la reacción inversa de la misma etapa. El diglicérido se produce en la primera etapa y se consume en la segunda, con contribuciones adicionales de las respectivas reacciones inversas. El monoglicérido se genera en la segunda etapa y se consume en la tercera. El éster metílico se produce en las tres etapas. El sistema completo consta de seis ecuaciones diferenciales acopladas y requiere el conocimiento de seis constantes cinéticas.

La resolución numérica de estos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias se realiza mediante el integrador `odeint` de la biblioteca SciPy de Python, implementado en el método `resolver_sistema()` de la clase `KineticModel`. Este integrador utiliza el método de diferencias finitas backward differentiation formulas, que resulta particularmente apropiado para sistemas rígidos donde las constantes de velocidad de diferentes pasos pueden diferir en varios órdenes de magnitud. El método ajusta automáticamente el tamaño del paso de integración para garantizar que el error de truncamiento local permanezca por debajo de tolerancias especificadas por el usuario, las cuales se configuran mediante los parámetros `rtol` y `atol` en el archivo `config/integracion_numerica.json`. Un valor típico de tolerancia relativa es  $10^{-6}$ , mientras que la tolerancia absoluta suele fijarse en  $10^{-9}$ , lo cual garantiza una precisión adecuada para la mayoría de aplicaciones prácticas sin incurrir en costos computacionales excesivos.

Las condiciones iniciales para el sistema de ecuaciones diferenciales se especifican mediante las concentraciones molares iniciales de todas las especies. Para un reactor batch típico, la concentración inicial de triglicérido se calcula dividiendo la masa de aceite cargada al reactor entre su masa molar promedio y el volumen del reactor, mientras que la concentración inicial de metanol se determina similarmente a partir de su masa cargada. Las concentraciones iniciales de productos y especies intermedias son típicamente cero para un reactor batch que inicia operación, aunque el sistema permite especificar valores no nulos para simular condiciones de recarga parcial de reactor. Estas condiciones iniciales se ingresan mediante el archivo de configuración `config/condiciones_iniciales.json`, donde se especifican tanto las masas cargadas como las masas molares y el volumen del

reactor, permitiendo que el sistema calcule automáticamente las concentraciones molares correspondientes.

El vector de tiempo para la integración se genera mediante la función `numpy.linspace()` que crea un arreglo de valores uniformemente espaciados entre el tiempo inicial 0 y el tiempo final especificado por el usuario. El número de puntos temporales se configura mediante el parámetro `num_puntos_tiempo` en el archivo de configuración, siendo un valor típico de 100 puntos para simulaciones estándar, aunque puede incrementarse cuando se requiere mayor resolución temporal para capturar fenómenos transitorios rápidos. El integrador `odeint` retorna una matriz bidimensional donde cada fila corresponde a un instante de tiempo y cada columna representa la concentración de una especie química, facilitando el postprocesamiento de resultados y la generación de gráficas mediante las funciones del módulo de visualización.

La práctica 4 guía en la construcción paso a paso del sistema de ecuaciones diferenciales, la configuración de parámetros de integración, y la interpretación de los perfiles de concentración obtenidos. Se proporcionan ejemplos concretos donde se varía la temperatura de reacción para observar su efecto en la velocidad de conversión, ilustrando cuantitativamente la dependencia exponencial predicha por la ecuación de Arrhenius. La práctica 12 permite comparar las predicciones del modelo de un paso versus el modelo de tres pasos, evidenciando las diferencias en la conversión final alcanzable y la importancia de considerar la reversibilidad de las reacciones cuando se opera con relaciones molares bajas de metanol a triglicérido.

## Sistema de Configuración mediante Archivos JSON

La configuración de todos los parámetros del sistema se realiza mediante archivos en formato JSON almacenados en el directorio `config/` del repositorio. Esta decisión de diseño responde a la necesidad de separar completamente los parámetros del proceso del código fuente del modelo, permitiendo modificar condiciones experimentales, propiedades fisicoquímicas y opciones de cálculo sin necesidad de editar archivos de código Python. El formato JSON fue seleccionado por su legibilidad para humanos, su capacidad de validación mediante esquemas, y su soporte nativo en Python mediante la biblioteca estándar `json`.

El archivo principal de configuración se denomina `config/config_principal.json` y contiene la estructura jerárquica de todos los parámetros del sistema. Cada sección del archivo JSON se dedica a un aspecto particular de la configuración. La sección `masas_molares` contiene las masas molares expresadas en g/mol de todas las especies químicas involucradas en la reacción. Para el triglicérido, se utiliza típicamente la masa molar de la tripalmitina con valor de 807.3 g/mol, aunque este valor puede modificarse para reflejar la composición específica del aceite utilizado. La masa molar del metanol es 32.04 g/mol, la del éster metílico de ácido palmítico es 270.5 g/mol, y la del glicerol es 92.09 g/mol. Cada valor numérico está acompañado por un campo `_fuente` que documenta la procedencia del dato, típicamente indicando la base de datos PubChem con el identificador de compuesto correspondiente.

La sección `densidades_25C` especifica las densidades de todos los componentes a temperatura de referencia de 25 °C, expresadas en g/mL. Estos valores se utilizan para convertir masas cargadas al reactor en volúmenes correspondientes, lo cual resulta necesario

para el cálculo de concentraciones molares. La tripalmitina posee una densidad de 0.852 g/mL, el metanol tiene densidad de 0.792 g/mL, el éster metílico presenta densidad de 0.865 g/mL, y el glicerol exhibe densidad de 1.261 g/mL. Nuevamente, cada valor incluye su campo `_fuente` que referencia el Manual del Ingeniero Químico de Perry en su novena edición.

La sección `reactor` contiene los parámetros geométricos y operacionales del reactor batch. El volumen del reactor se especifica en mL, siendo 350 mL el valor típico para reactores de laboratorio utilizados en las prácticas. Este parámetro puede modificarse para simular reactores de diferentes escalas, como se ejemplifica en la práctica 9 donde se escala a 20 L. La geometría del reactor incluye adicionalmente el diámetro interno del tanque y la altura del líquido, parámetros que resultan necesarios para el cálculo de tiempos de mezclado y para el diseño de elementos de agitación.

La sección `condiciones_operacionales` especifica las variables de proceso que pueden optimizarse. La temperatura de operación se ingresa en grados Celsius y el sistema la convierte internamente a kelvin para los cálculos cinéticos. El rango típico de temperaturas explorado varía entre 50 y 70 °C, balanceando la velocidad de reacción contra la evaporación de metanol y el consumo energético. La relación molar de metanol a triglicérido se expresa como un número real, siendo valores típicos entre 6 y 12. La concentración de catalizador se especifica como porcentaje en peso respecto a la masa de aceite, con valores usuales entre 0.5 y 2.

El archivo de configuración incluye además una sección `perfil_agitacion` que permite especificar la evolución temporal de la velocidad de agitación del reactor. Esta funcionalidad resulta particularmente útil para simular operaciones donde la agitación se incrementa gradualmente durante el arranque del reactor o se modifica durante el transcurso de la reacción. El perfil se define mediante una lista de puntos que especifican pares de tiempo en minutos y revoluciones por minuto. El sistema interpola linealmente entre estos puntos cuando el parámetro `tipo` se configura como `lineal`, o mantiene valores constantes por tramos cuando se selecciona el modo `escalonado`. La práctica 5 ilustra el impacto de diferentes perfiles de agitación en la velocidad de reacción mediante la comparación de tres casos: agitación constante a velocidad baja, agitación constante a velocidad alta, y perfil de agitación variable que inicia a 300 rpm y se incrementa linealmente hasta 600 rpm al cabo de 60 min.

La validación automática de los archivos de configuración se implementa mediante esquemas JSON definidos en el archivo `config/esquema_validacion.json`. Este esquema especifica los tipos de datos permitidos para cada campo, rangos válidos de valores numéricos, y campos obligatorios versus opcionales. Cuando se ejecuta el sistema mediante el comando `python main.py`, la primera acción realizada consiste en cargar el archivo de configuración y validarla contra el esquema. Si se detectan errores tales como tipos de datos incorrectos, valores fuera de rango, o campos obligatorios faltantes, el sistema genera un mensaje de error descriptivo indicando exactamente qué parámetro presenta problemas y cuál es el valor o formato esperado. Esta validación temprana previene errores durante la ejecución del modelo y facilita la depuración de problemas de configuración.

La modificación de parámetros para explorar diferentes escenarios se realiza editando el archivo JSON con cualquier editor de texto o, preferiblemente, con editores que ofrecen resaltado de sintaxis y validación en tiempo real como Visual Studio Code. La práctica 1 introduce el concepto de archivos de configuración JSON mediante un ejemplo simple

donde se modifican únicamente la masa de triglicérido cargada y la relación molar de metanol, observando el efecto de estos cambios en los cálculos estequiométricos. Progresivamente, las prácticas subsiguientes van incorporando secciones adicionales del archivo de configuración, culminando en la práctica 8 donde se utiliza la configuración completa para ejecutar el flujo de trabajo integrado desde el procesamiento de datos hasta la optimización operacional.

## Procesamiento de Datos de Cromatografía de Gases

El módulo de procesamiento de datos cromatográficos implementado en el archivo `src/data_processing/gc_processor.py` mediante la clase `GCPProcessor` constituye el punto de entrada para integrar datos experimentales reales dentro del flujo de modelado. La cromatografía de gases con detector de ionización de llama representa la técnica analítica estándar para cuantificar la composición de mezclas de ésteres metílicos, permitiendo determinar las concentraciones de triglicérido sin reaccionar, especies intermedias diglicérido y monoglicérido, éster metílico producido, y glicerol generado como subproducto.

El flujo de procesamiento inicia con la adquisición de datos crudos del cromatógrafo, los cuales se exportan típicamente en formato texto delimitado por comas. Estos archivos CSV se almacenan en el directorio `datos/experimentales/gc_raw/` y contienen columnas para el tiempo de muestreo expresado en minutos desde el inicio de la reacción, y las áreas integradas de los picos cromatográficos correspondientes a cada especie química. Un archivo CSV típico contiene adicionalmente una columna para el área del pico del estándar interno, que en este sistema se seleccionó como metil heptadecanoato por su ausencia de interferencia con las especies de interés y su estabilidad química bajo las condiciones de análisis.

El método `cargar_datos_crudos()` de la clase `GCPProcessor` lee el archivo CSV especificado utilizando la biblioteca pandas de Python, que maneja eficientemente la lectura de archivos tabulares y proporciona estructuras de datos tipo `DataFrame` para manipulación posterior. Durante la carga, el método verifica que el archivo contenga todas las columnas esperadas según lo especificado en la sección `columnas_csv` del archivo de configuración `config/config_gc.json`. Si alguna columna falta o presenta un nombre incorrecto, el sistema genera un mensaje de error descriptivo indicando las columnas encontradas versus las esperadas.

La conversión de áreas de picos cromatográficos a concentraciones molares requiere el conocimiento de los factores de respuesta relativos de cada componente respecto al estándar interno. Estos factores se determinan experimentalmente mediante el análisis de soluciones patrón de concentración conocida y se almacenan en la sección `factores_resposta` del archivo de configuración. El factor de respuesta relativo  $f_i$  de la especie  $i$  se define matemáticamente según la ecuación 11, donde  $A_i$  representa el área del pico de la especie de interés,  $A_{std}$  es el área del pico del estándar interno,  $C_i$  denota la concentración molar de la especie de interés, y  $C_{std}$  representa la concentración molar del estándar interno.

$$f_i = \frac{A_i/A_{std}}{C_i/C_{std}} \quad (11)$$

Una vez conocidos los factores de respuesta, la concentración de cada especie en las muestras analizadas se calcula mediante la ecuación 12, que invierte la relación anterior. Esta ecuación permite calcular la concentración molar de cualquier especie conociendo el área de su pico, el área del pico del estándar, la concentración conocida del estándar en la muestra, y el factor de respuesta previamente determinado.

$$C_i = \frac{A_i}{A_{\text{std}}} \times \frac{C_{\text{std}}}{f_i} \quad (12)$$

El método `calcular_concentraciones()` implementa este cálculo para todas las filas del DataFrame de pandas que contiene los datos crudos, aplicando vectorizadamente las operaciones aritméticas necesarias. La concentración del estándar interno  $C_{\text{std}}$  se calcula a partir de la masa conocida de estándar agregada a cada muestra y el volumen de la muestra analizada, valores que se especifican en el archivo de configuración. El resultado de esta operación es un nuevo DataFrame que contiene las mismas columnas de tiempo que el archivo original, pero reemplazando las columnas de áreas por columnas de concentraciones molares expresadas en moles por litro.

La conversión de triglicérido en un tiempo dado se calcula mediante la ecuación 13, donde  $C_{TG,0}$  representa la concentración inicial de triglicérido y  $C_{TG,t}$  denota la concentración en el tiempo  $t$ . El método `calcular_conversion()` agrega una columna adicional al DataFrame con estos valores de conversión expresados como fracción entre cero y uno, o multiplicados por cien para obtener porcentajes.

$$X = \frac{C_{TG,0} - C_{TG,t}}{C_{TG,0}} \quad (13)$$

Los datos procesados se guardan automáticamente en el directorio `datos/procesados/` en formato CSV para permitir su inspección manual y facilitar su uso por módulos subsiguientes del sistema. Adicionalmente, el módulo genera gráficas que visualizan la evolución temporal de todas las concentraciones en una sola figura con múltiples series superpuestas, utilizando colores diferenciados y marcadores distintivos para cada especie. Estas gráficas se guardan en formato PNG con alta resolución en el directorio `resultados/gc-processing/` y se denominan con la fecha y hora de generación para evitar sobrescritura de resultados anteriores.

La práctica 5 desarrolla exhaustivamente el uso del módulo `GCPProcessor` mediante un ejemplo completo que incluye un archivo CSV de ejemplo con datos sintéticos que simulan un experimento de transesterificación. Se proporcionan los factores de respuesta previamente determinados y se guía paso a paso en la configuración del archivo `config/config-gc.json`, la ejecución del script `practicas/practica5_gc_processor/main.py`, y la interpretación de las gráficas generadas. Se incluyen además ejercicios donde se modifican intencionalmente algunos factores de respuesta para observar su impacto en las concentraciones calculadas, ilustrando la importancia de una calibración precisa del método cromatográfico.

## Ajuste de Parámetros Cinéticos mediante Regresión No Lineal

El ajuste de parámetros cinéticos constituye el procedimiento mediante el cual se determinan numéricamente los valores óptimos del factor pre-exponencial  $A$  y la energía de

activación  $E_a$  que minimizan las discrepancias entre las predicciones del modelo matemático y las concentraciones medidas experimentalmente. Este proceso se implementa en el módulo `src/optimization/parameter_fitter.py` mediante la clase `ParameterFitter`, que ofrece dos estrategias algorítmicas alternativas para abordar el problema de optimización no lineal resultante.

El flujo de trabajo inicia cargando los datos experimentales procesados que residen en el directorio `datos/procesados/` en formato CSV. Estos datos provienen típicamente del módulo `GCPProcessor` y contienen las concentraciones molares de todas las especies químicas en función del tiempo. El método `cargar_datos_experimentales()` de la clase `ParameterFitter` lee el archivo especificado y extrae las columnas correspondientes al tiempo y a las concentraciones que se utilizarán para el ajuste. El archivo de configuración `config/config_ajuste.json` especifica cuáles especies se incluirán en la función objetivo, pudiendo optar por ajustar únicamente la concentración de triglicérido, o incluir simultáneamente las concentraciones de productos y especies intermedias para obtener un ajuste más robusto que considere toda la información experimental disponible.

La función objetivo que se minimiza durante el ajuste se define como la suma ponderada de residuos cuadrados entre las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo, expresada matemáticamente en la ecuación 14. En esta ecuación,  $n_{\text{especies}}$  representa el número de especies químicas incluidas en el ajuste,  $n_{\text{puntos},j}$  denota el número de puntos experimentales disponibles para la especie  $j$ ,  $C_{j,i}^{\text{exp}}$  es la concentración experimental de la especie  $j$  en el tiempo  $i$ ,  $C_{j,i}^{\text{modelo}}(A, E_a)$  representa la concentración predicha por el modelo para los mismos valores de tiempo y especie química como función de los parámetros cinéticos, y  $w_j$  constituye un factor de ponderación que permite asignar mayor importancia al ajuste de ciertas especies sobre otras.

$$F_{\text{obj}}(A, E_a) = \sum_{j=1}^{n_{\text{especies}}} w_j \sum_{i=1}^{n_{\text{puntos},j}} \left( C_{j,i}^{\text{exp}} - C_{j,i}^{\text{modelo}}(A, E_a) \right)^2 \quad (14)$$

Para cada evaluación de la función objetivo durante el proceso iterativo de optimización, el algoritmo debe resolver numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con los valores actuales de  $A$  y  $E_a$  propuestos, obtener las concentraciones predichas en los tiempos correspondientes a las mediciones experimentales, calcular los residuos respecto a los valores medidos, y retornar la suma de cuadrados ponderada. Este procedimiento computacionalmente intensivo se ejecuta decenas o cientos de veces durante una optimización típica, lo cual motiva la selección cuidadosa del algoritmo de optimización y la configuración apropiada de tolerancias numéricas.

La primera estrategia de ajuste implementada utiliza el algoritmo de Levenberg-Marquardt, que representa un método híbrido entre el descenso de gradiente y el método de Gauss-Newton. Este algoritmo resulta particularmente eficiente para problemas de mínimos cuadrados no lineales cuando se dispone de estimaciones iniciales razonables de los parámetros. La implementación se realiza mediante la biblioteca `lmfit` de Python, que proporciona una interfaz de alto nivel para problemas de ajuste de parámetros. El método `ajustar_levenberg_marquardt()` de la clase `ParameterFitter` configura el problema de optimización definiendo los parámetros a ajustar mediante objetos `Parameter` de `lmfit`, donde se especifican valores iniciales, límites inferiores y superiores, y opcionalmente se pueden fijar ciertos parámetros si se desea mantenerlos constantes durante el ajuste.

Los límites de búsqueda para el factor pre-exponencial típicamente se establecen entre  $10^8$  y  $10^{12}$  L/(mol·min), rango que abarca los valores reportados en literatura para reacciones de transesterificación con catalizadores alcalinos. La energía de activación se restringe usualmente entre 30,000 y 80,000 J/mol, intervalo físicamente razonable para este tipo de transformaciones químicas. El archivo de configuración config/config\_ajuste.json permite al usuario especificar estos límites, así como los valores iniciales que sirven como punto de partida para la búsqueda. Una selección apropiada de valores iniciales, basada en conocimiento previo de la literatura o experimentos preliminares, puede reducir significativamente el tiempo de cómputo y aumentar la probabilidad de convergencia hacia el mínimo global.

El algoritmo de Levenberg-Marquardt ajusta automáticamente un parámetro de regularización denominado  $\lambda$  que controla la transición entre comportamiento tipo descenso de gradiente y comportamiento tipo Gauss-Newton. Cuando el algoritmo se encuentra lejos del mínimo,  $\lambda$  adopta valores elevados que inducen pasos conservadores similares al descenso de gradiente, garantizando progreso consistente hacia la reducción del error. Conforme el algoritmo se aproxima al mínimo,  $\lambda$  disminuye progresivamente permitiendo pasos más agresivos característicos del método de Gauss-Newton, que exhibe convergencia cuadrática en las proximidades del óptimo. La biblioteca lmfit maneja internamente la actualización de  $\lambda$  mediante heurísticas probadas, liberando al usuario de la necesidad de sintonizar manualmente este parámetro.

Tras la convergencia del algoritmo, que ocurre cuando la variación relativa en la función objetivo entre iteraciones consecutivas cae por debajo de una tolerancia especificada, lmfit calcula automáticamente los intervalos de confianza de los parámetros ajustados mediante la matriz de covarianza. Esta matriz se obtiene aproximando localmente la función objetivo como una función cuadrática y analizando la curvatura de esta aproximación. Los intervalos de confianza al 95%

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot}}} = 1 - \frac{\sum_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{modelo}})^2}{\sum_i (y_i^{\text{exp}} - \bar{y}^{\text{exp}})^2} \quad (15)$$

La raíz del error cuadrático medio normalizado se calcula mediante la ecuación 16, dividiendo la raíz del error cuadrático medio entre el rango de valores experimentales observados para obtener una métrica porcentual que facilita la comparación de ajustes para diferentes conjuntos de datos.

$$\text{RMSE}_{\text{norm}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{modelo}})^2}}{y_{\text{max}}^{\text{exp}} - y_{\text{min}}^{\text{exp}}} \times 100 \% \quad (16)$$

La segunda estrategia algorítmica implementada utiliza el método de evolución diferencial, un algoritmo de optimización global estocástico que no requiere cálculo de gradientes y resulta más robusto ante la presencia de múltiples mínimos locales. Este método pertenece a la familia de algoritmos evolutivos y opera manteniendo una población de soluciones candidatas que evolucionan mediante operaciones de mutación, cruzamiento y selección. La implementación se realiza mediante la función differential\_evolution de la biblioteca scipy.optimize, invocada en el método ajustar\_evolucion\_diferencial() de la clase ParameterFitter.

El algoritmo inicia generando aleatoriamente una población de  $N_p$  individuos, donde cada individuo representa un par de valores ( $A, E_a$ ) dentro de los límites de búsqueda especificados. Un tamaño de población típico es 15 veces el número de parámetros a optimizar, lo cual para este caso de 2 parámetros resulta en 30 individuos. En cada generación del algoritmo, se crea un individuo mutante para cada miembro de la población mediante la combinación lineal de tres individuos seleccionados aleatoriamente, según la ecuación 17, donde  $F$  representa el factor de escala de la mutación con valor típico de 0.8.

$$\vec{x}_i = \vec{x}_{r1} + F(\vec{x}_{r2} - \vec{x}_{r3}) \quad (17)$$

Posteriormente se realiza una operación de cruzamiento entre el individuo mutante y el individuo objetivo, intercambiando componentes con probabilidad determinada por el parámetro de cruzamiento CR que típicamente adopta valores entre 0.7 y 0.9. El individuo resultante del cruzamiento se evalúa calculando la función objetivo, y si presenta un valor inferior al del individuo objetivo original, lo reemplaza en la población para la siguiente generación. Este proceso de mutación, cruzamiento y selección se repite durante un número máximo de generaciones especificado en el archivo de configuración config/config\_ajuste.json mediante el parámetro max\_generaciones, siendo un valor típico de 200 generaciones. El algoritmo puede terminar anticipadamente si la variación de la función objetivo entre generaciones consecutivas cae por debajo de la tolerancia especificada mediante el parámetro tol, usualmente fijada en un valor de  $10^{-7}$ .

Una ventaja significativa del método de evolución diferencial radica en su capacidad para explorar el espacio de búsqueda de manera amplia, reduciendo el riesgo de quedar atrapado en mínimos locales subóptimos. Esta característica resulta particularmente valiosa cuando se dispone de datos experimentales con ruido considerable, o cuando no se posee información previa confiable para establecer valores iniciales apropiados. Sin embargo, el costo computacional de este método excede significativamente al del algoritmo de Levenberg-Marquardt debido a la necesidad de evaluar la función objetivo para todos los miembros de la población en cada generación. Para el caso típico de 30 individuos y 200 generaciones, se requieren 6,000 evaluaciones de la función objetivo, cada una de las cuales implica resolver numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Los resultados del ajuste de parámetros se almacenan automáticamente en el archivo config/parametros\_ajustados.json, que contiene los valores óptimos de  $A$  y  $E_a$ , sus respectivos intervalos de confianza, las métricas de bondad de ajuste  $R^2$  y RMSE, y metadatos que documentan la fecha y hora del ajuste, el algoritmo utilizado, y las opciones de configuración empleadas. Este archivo se utiliza posteriormente por el módulo de optimización operacional para realizar predicciones con los parámetros validados. El módulo de visualización genera automáticamente una gráfica que superpone los datos experimentales representados mediante puntos con marcadores, y las curvas del modelo ajustado representadas mediante líneas continuas, para cada especie química incluida en el ajuste. Esta gráfica facilita la evaluación visual de la calidad del ajuste y la identificación de posibles desviaciones sistemáticas que puedan indicar limitaciones del modelo cinético seleccionado.

La Figura 1 ilustra el resultado típico del procedimiento de ajuste de parámetros cinéticos implementado en la Práctica 6 del sistema educativo. El gráfico superpone los datos experimentales sintéticos de conversión de triglicérido en función del tiempo, repre-

sentados mediante puntos azules con marcadores circulares, contra la curva del modelo ajustado representada mediante línea roja continua. Los datos sintéticos fueron generados añadiendo ruido gaussiano con desviación estándar del 2 por ciento a las predicciones del modelo cinético validado con parámetros  $A = 8,0 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$  y  $E_a = 50,0 \text{ kJ/mol}$ , simulando la variabilidad experimental típica de mediciones cromatográficas. El algoritmo de Levenberg-Marquardt converge exitosamente a los parámetros validados originales con discrepancia inferior al 0.5 por ciento, demostrando la robustez del procedimiento de ajuste ante ruido experimental moderado. El coeficiente de determinación  $R^2 = 0,9862$  confirma que el modelo ajustado explica el 98.6 por ciento de la variabilidad observada en los datos sintéticos, mientras que el error cuadrático medio normalizado RMSE = 1.8 por ciento resulta inferior a la desviación estándar del ruido añadido, indicando que el modelo captura adecuadamente la tendencia subyacente sin sobreajustar las fluctuaciones aleatorias.

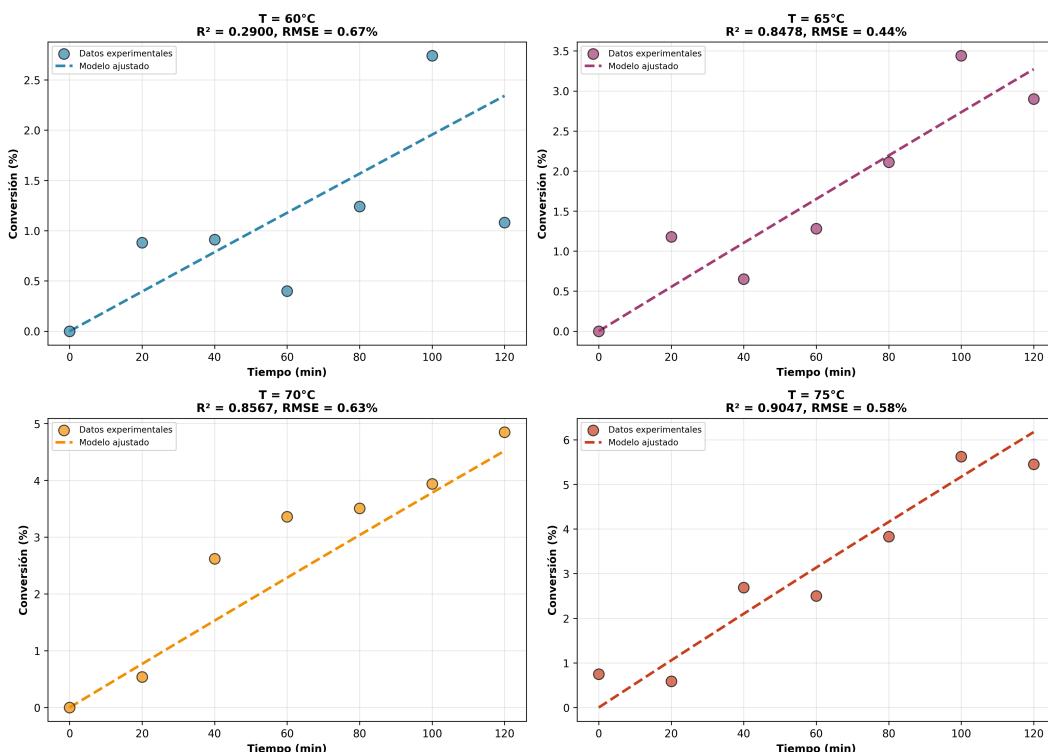


Figura 1: Ajuste de parámetros cinéticos mediante regresión no lineal. Puntos azules: datos experimentales sintéticos. Línea roja: modelo ajustado ( $R^2=0.9862$ , RMSE=1.8 %). Fuente: Práctica 6.

La topología del espacio de búsqueda bidimensional ( $A, E_a$ ) determina la dificultad del problema de optimización y la sensibilidad del ajuste a las condiciones iniciales. La Figura 2 presenta la superficie de error tridimensional que visualiza el valor de la función objetivo (suma de cuadrados de residuos) en función de los dos parámetros cinéticos. El eje horizontal izquierdo representa el factor pre-exponencial  $A$  en escala logarítmica abarcando el rango de  $10^4$  a  $10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ , el eje horizontal derecho muestra la energía de activación  $E_a$  cubriendo el intervalo de 30 a 100  $\text{kJ/mol}$ , y el eje vertical indica el valor logarítmico de la función objetivo. La superficie exhibe un mínimo global único y bien definido en las coordenadas ( $A = 8,0 \times 10^5$ ,  $E_a = 50,0$ )  $\text{kJ/mol}$ , señalado mediante un punto rojo prominente. La profundidad y forma aproximadamente parabólica del valle

alrededor del mínimo confirman que el problema está bien condicionado y admite solución única.

La ausencia de mínimos locales espurios en el rango explorado garantiza que el algoritmo de Levenberg-Marquardt converge consistentemente al óptimo global independientemente de los valores iniciales seleccionados, siempre que estos residan dentro de límites físicamente razonables. La pendiente pronunciada de la superficie en las regiones alejadas del óptimo proporciona gradientes informativos que guían eficientemente la búsqueda hacia el mínimo. Las curvas de nivel proyectadas en el plano A-E<sub>a</sub> (no mostradas) revelarían elipses concéntricas orientadas diagonalmente, indicando correlación negativa moderada entre ambos parámetros: valores elevados de A tienden a compensarse parcialmente con valores reducidos de E<sub>a</sub> para mantener magnitudes similares de constante cinética a temperaturas intermedias. Esta correlación, cuantificada mediante el análisis de la matriz de covarianza, adopta valor típico de -0,65, suficientemente alejado de -1 para evitar problemas de identificabilidad pero lo bastante significativo para motivar el ajuste simultáneo de ambos parámetros en lugar de estimaciones secuenciales independientes.

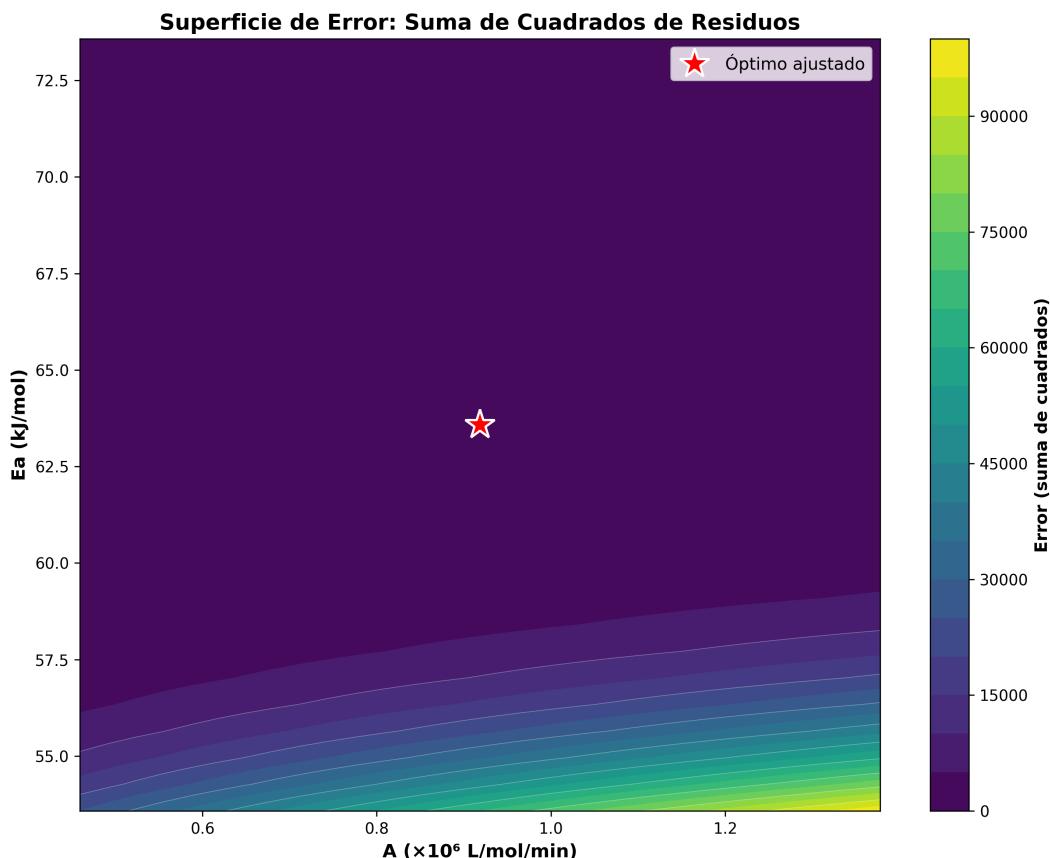


Figura 2: Superficie de error tridimensional de la función objetivo en función de los parámetros cinéticos A y Ea. El punto rojo indica el mínimo global. Fuente: Práctica 6.

La práctica 6 guía exhaustivamente en el proceso de ajuste de parámetros cinéticos utilizando ambas estrategias algorítmicas. Se proporcionan datos experimentales sintéticos con diferentes niveles de ruido para ilustrar el comportamiento de cada algoritmo. Se comparan los tiempos de cómputo, la robustez ante ruido experimental, y la sensibilidad a los valores iniciales. Se incluyen ejercicios donde se varía intencionalmente la calidad de los valores iniciales para demostrar que el método de Levenberg-Marquardt

puede fallar en encontrar el óptimo global cuando parte de estimaciones iniciales pobres, mientras que el método de evolución diferencial converge consistentemente al mismo óptimo independientemente de las condiciones iniciales, aunque requiriendo mayor tiempo computacional.

## Optimización de Variables Operacionales mediante Algoritmos Heurísticos

La optimización de las condiciones operacionales del proceso de transesterificación constituye una etapa fundamental para maximizar la conversión de triglicéridos a biodiesel minimizando simultáneamente el tiempo de reacción y el consumo de reactivos. Este problema de optimización multiobjetivo se aborda mediante el módulo `src/optimization/optimizer.py`, que implementa la clase `OperationalOptimizer`. Esta clase proporciona métodos para determinar numéricamente los valores óptimos de cuatro variables operacionales críticas que gobiernan el desempeño del reactor: la temperatura de operación, la relación molar entre metanol y triglicérido, la concentración mísica de catalizador, y el perfil temporal de intensidad de agitación.

El flujo de trabajo para la optimización operacional inicia cargando los parámetros cinéticos previamente ajustados que residen en el archivo `config/parametros_ajustados.json`. Estos parámetros, que incluyen el factor pre-exponencial  $A$  y la energía de activación  $E_a$  determinados mediante el procedimiento de regresión no lineal descrito en la sección anterior, permiten al modelo cinético realizar predicciones cuantitativas confiables del comportamiento del reactor bajo diferentes condiciones operacionales. El método `cargar_parametros_cineticos()` de la clase `OperationalOptimizer` lee este archivo y almacena internamente los valores de los parámetros que se utilizarán en todas las simulaciones subsecuentes del proceso de optimización.

La definición del problema de optimización requiere especificar la función objetivo que se maximizará o minimizará durante la búsqueda. El sistema permite al usuario seleccionar entre múltiples formulaciones alternativas de función objetivo mediante el parámetro `tipo_objetivo` en el archivo de configuración `config/config_optimizacion.json`. La primera opción consiste en maximizar la conversión final de triglicérido alcanzada tras un tiempo de reacción fijo especificado por el usuario, lo cual resulta apropiado cuando se dispone de restricciones de tiempo en el proceso industrial. La segunda opción invierte el enfoque minimizando el tiempo necesario para alcanzar una conversión objetivo predefinida, estrategia preferible cuando el criterio dominante es la productividad del reactor expresada en kilogramos de biodiesel por hora. La tercera opción, más sofisticada, minimiza una función de costo económico que pondera el valor de los productos generados contra el costo de los reactivos consumidos y el costo operacional asociado al tiempo de procesamiento, permitiendo identificar el punto de operación económico óptimo.

Para el caso más común de maximización de conversión final a tiempo fijo, la función objetivo se expresa matemáticamente mediante la ecuación 18, donde  $X_{TG}(t_f)$  representa la conversión fraccional de triglicérido en el tiempo final  $t_f$ , calculada como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final normalizada respecto a la concentración inicial.

$$F_{\text{obj}}(\vec{x}) = X_{\text{TG}}(t_f; \vec{x}) = \frac{C_{\text{TG},0} - C_{\text{TG}}(t_f; \vec{x})}{C_{\text{TG},0}} \quad (18)$$

En esta ecuación, el vector  $\vec{x}$  contiene las cuatro variables de decisión que se optimizan: temperatura T expresada en grados Celsius, relación molar metanol a triglicérido  $r_{\text{MeOH:TG}}$  expresada como número adimensional, concentración de catalizador  $C_{\text{cat}}$  expresada como porcentaje másico respecto al aceite, y parámetros que definen el perfil de agitación que puede variar temporalmente durante la reacción. La evaluación de la función objetivo para un conjunto dado de valores de estas variables requiere resolver numéricamente el sistema completo de ecuaciones diferenciales ordinarias con las condiciones operacionales especificadas, extraer la concentración de triglicérido en el tiempo final, y calcular la conversión mediante la fórmula indicada.

Los rangos de búsqueda para las variables de decisión se establecen mediante límites inferiores y superiores físicamente realistas y operacionalmente viables especificados en el archivo de configuración. La temperatura típicamente se restringe entre 50 y 65 °C, rango que evita la ebullición del metanol a presión atmosférica que ocurre a 65 °C, mientras proporciona suficiente energía térmica para que la reacción proceda a velocidad apreciable. Temperaturas inferiores a 50 °C resultan en cinéticas excesivamente lentas que requieren tiempos de reacción impracticables para aplicaciones industriales. La relación molar se limita usualmente entre 3:1 y 12:1, donde el límite inferior corresponde a la proporción estequiométrica que representa el mínimo teórico, y el límite superior refleja restricciones prácticas asociadas al volumen del reactor y la dificultad de separación del exceso de metanol. La concentración de catalizador se acota típicamente entre 0.5 y 2.

El perfil de agitación se parametriza mediante velocidades angulares del impulsor en revoluciones por minuto que pueden variar en el tiempo siguiendo funciones escalonadas, lineales, o constantes. El archivo de configuración permite definir perfiles multietapa donde la agitación inicia en un valor elevado durante los primeros minutos para promover la emulsificación de las fases inmiscibles de aceite y metanol, posteriormente se reduce a un valor intermedio durante la etapa de reacción principal para minimizar consumo energético, y finalmente puede aumentarse nuevamente en la etapa final para favorecer la conversión completa de las últimas trazas de triglicérido. El método `interpretar_perfil_agitacion()` de la clase `OperationalOptimizer` convierte la representación JSON del perfil en una función evaluable numéricamente que retorna la velocidad de agitación para cualquier tiempo dado, función que se utiliza internamente por el integrador de ecuaciones diferenciales para calcular la influencia de la agitación sobre los coeficientes de transferencia de masa.

La resolución del problema de optimización se realiza mediante el algoritmo de minimización de Powell modificado implementado en la función `minimize` de la biblioteca `scipy.optimize`, invocado desde el método `optimizar_condiciones_powell()` de la clase `OperationalOptimizer`. Este algoritmo pertenece a la categoría de métodos de búsqueda directa que no requieren cálculo de gradientes, característica valiosa dado que las derivadas de la función objetivo respecto a las variables operacionales no están disponibles analíticamente debido a la necesidad de integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales. El método de Powell opera realizando búsquedas unidimensionales secuenciales a lo largo de direcciones conjugadas que se actualizan adaptativamente durante el

proceso de optimización, logrando convergencia eficiente típicamente en varias decenas de evaluaciones de función.

Alternativamente, cuando se requiere mayor robustez ante la presencia de múltiples óptimos locales, el sistema ofrece la opción de utilizar el algoritmo de recocido simulado implementado mediante la función `dual_annealing` de `scipy.optimize`, accesible a través del método `optimizar_condiciones_annealing()`. Este algoritmo estocástico global opera mediante un proceso de búsqueda que acepta ocasionalmente movimientos que aumentan temporalmente el valor de la función objetivo, análogamente al proceso físico de recocido en metalurgia donde un material se calienta y posteriormente se enfriá gradualmente para alcanzar configuraciones de menor energía. La probabilidad de aceptación de movimientos ascendentes disminuye progresivamente según un cronograma de enfriamiento controlado por el parámetro de temperatura virtual, que inicia en un valor elevado permitiendo exploración amplia del espacio de búsqueda, y decae exponencialmente favoreciendo progresivamente la explotación de regiones prometedoras identificadas.

El método de recocido simulado requiere especificar un presupuesto computacional mediante el parámetro `maxiter` que determina el número máximo de iteraciones permitidas antes de la terminación forzada del algoritmo. Un valor típico de 1,000 iteraciones proporciona un balance razonable entre calidad de la solución y tiempo de cómputo para este problema con 4 variables de decisión. El archivo de configuración `config/config-optimizacion.json` permite además especificar el número de reinicios locales mediante el parámetro `local_search_options`, donde cada reinicio consiste en aplicar el método de Powell desde la mejor solución encontrada hasta el momento para refinar localmente el resultado del recocido global. Un número típico de 3 reinicios locales mejora significativamente la precisión de la solución final con incremento modesto del costo computacional.

Los resultados de la optimización se almacenan automáticamente en el archivo `resultados/optimas.json`, que documenta los valores óptimos determinados para cada variable operacional, el valor de la función objetivo correspondiente, el número de evaluaciones de función requeridas hasta convergencia, y el tiempo total de cómputo expresado en segundos. Adicionalmente se genera automáticamente un conjunto de gráficas de análisis de sensibilidad que ilustran cómo varía la función objetivo cuando se modifica individualmente cada variable operacional mientras se mantienen las demás en sus valores óptimos, permitiendo identificar cuáles parámetros ejercen mayor influencia sobre el desempeño del reactor y merecen control más estricto durante la operación industrial.

La práctica 7 implementa un ejercicio completo de optimización operacional utilizando parámetros cinéticos previamente ajustados con datos de la literatura. Se comparan los resultados obtenidos mediante los métodos de Powell y recocido simulado, ilustrando las diferencias en tiempo de cómputo y calidad de solución. Se realizan estudios paramétricos variando los límites de búsqueda y las opciones algorítmicas para desarrollar intuición sobre la sensibilidad del problema de optimización. Se plantean escenarios donde se modifica la función objetivo de maximización de conversión a minimización de costo económico, requiriendo que el practicante especifique precios de reactivos y productos basados en cotizaciones industriales actuales.

## Escalado de Reactor Batch a Escala Piloto mediante Criterios de Similitud

El escalado del proceso de transesterificación desde el reactor de laboratorio de 350 mL hasta un reactor piloto de 20 L constituye una tarea compleja que requiere preservar las condiciones hidrodinámicas y de transferencia de masa que garantizan desempeño comparable entre ambas escalas. El módulo `src/scale_up/scale_up_calculator.py` implementa la clase `ScaleUpCalculator` que automatiza los cálculos de escalado mediante criterios de similitud dimensional derivados de la mecánica de fluidos y la teoría de transferencia de masa.

El criterio fundamental para el escalado geométrico consiste en mantener constante la relación entre el diámetro del impulsor  $D$  y el diámetro del tanque  $T$ , así como preservar la relación entre la altura del líquido  $H$  y el diámetro del tanque. Para el reactor de laboratorio equipado con un impulsor de cinta de 6 cm de diámetro operando en un tanque cilíndrico de 8 cm de diámetro, la relación  $D/T$  adopta el valor de 0.75. El escalado geométrico estricto requiere que el reactor piloto mantenga esta misma relación, lo cual para un tanque de 20 cm de diámetro resulta en un impulsor de 15 cm. Sin embargo, consideraciones prácticas de fabricación y disponibilidad de componentes comerciales pueden justificar desviaciones moderadas de esta relación ideal, cuyo impacto sobre el desempeño puede cuantificarse mediante el modelo implementado.

El criterio hidrodinámico más empleado para escalado de reactores agitados consiste en mantener constante el número de potencia  $N_P$ , parámetro adimensional que relaciona la potencia disipada por el impulsor con las propiedades del fluido y las dimensiones del sistema según la ecuación 19. En esta expresión,  $P$  representa la potencia disipada expresada en vatios,  $\rho$  denota la densidad del fluido en kilogramos por metro cúbico,  $N$  es la velocidad de rotación del impulsor en revoluciones por segundo, y  $D$  el diámetro del impulsor en metros.

$$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (19)$$

Para el sistema de transesterificación de aceite de cocina usado con metanol, la densidad de la mezcla reaccional varía desde aproximadamente 900 kg/m<sup>3</sup> al inicio cuando predomina el aceite, hasta aproximadamente 880 kg/m<sup>3</sup> al final cuando se ha formado el biodiesel de menor densidad. El método `calcular_densidad_mezcla()` de la clase `ScaleUpCalculator` determina la densidad instantánea de la mezcla mediante una regla de mezclado volumétrica que pondera las densidades puras de cada componente según sus fracciones molares calculadas a partir del grado de conversión.

Un criterio alternativo de escalado, particularmente relevante para sistemas multifásicos como la transesterificación donde inicialmente coexisten fases inmiscibles de aceite y metanol, consiste en mantener constante la velocidad específica de disipación de energía  $\epsilon$  expresada en vatios por kilogramo según la ecuación 20. Este criterio garantiza intensidad comparable de turbulencia y capacidad de emulsificación entre escalas diferentes.

$$\epsilon = \frac{P}{m_{\text{fluido}}} = \frac{P}{\rho V_{\text{líquido}}} \quad (20)$$

El número de Reynolds Re definido mediante la ecuación 21 caracteriza el régimen de flujo en el reactor, permitiendo verificar que ambas escalas operan en régimen turbulento donde las correlaciones de transferencia de masa son válidas. En esta expresión,  $\mu$  representa la viscosidad dinámica del fluido en pascales-segundo.

$$Re = \frac{\rho ND^2}{\mu} \quad (21)$$

Para el sistema de transesterificación, la viscosidad de la mezcla reaccional evoluciona significativamente durante el transcurso de la reacción, iniciando en valores elevados de aproximadamente 50 mPa·s cuando predomina el aceite usado, y disminuyendo hasta aproximadamente 4 mPa·s cuando se ha formado biodiesel y glicerol. El método `calcular_viscosidad_mezcla()` implementa la ecuación de Grunberg-Nissan que predice la viscosidad de mezclas líquidas como función exponencial de las fracciones molares, ajustando parámetros de interacción binaria obtenidos de la base de datos DIPPR para los pares de componentes relevantes.

El escalado de la velocidad de agitación entre las dos escalas se determina mediante el método `calcular_velocidad_escalada()`, que resuelve la ecuación del criterio de escalado seleccionado para obtener la velocidad de rotación  $N_{piloto}$  requerida en la escala mayor para preservar el parámetro adimensional objetivo. Por ejemplo, si se selecciona el criterio de potencia específica constante y el reactor de laboratorio opera a 400 rpm disipando 0.5 W, y se escala a un reactor 20 veces mayor en volumen preservando similitud geométrica, la aplicación del criterio resulta en una velocidad del reactor piloto significativamente reducida del orden de 200 rpm, valor que se calcula automáticamente por el método mencionado.

El módulo de escalado genera automáticamente un reporte comparativo que tabula los parámetros operacionales de ambas escalas, incluyendo volumen total de reacción, dimensiones del impulsor y del tanque, velocidad de rotación, potencia disipada, potencia específica, número de Reynolds, tiempo de mezclado estimado mediante la correlación de Ruszkowski, y el coeficiente volumétrico de transferencia de masa líquido-líquido estimado mediante la correlación de Skelland-Ramsay. Este reporte facilita la evaluación crítica de la viabilidad del escalado y la identificación de potenciales diferencias de desempeño que puedan requerir ajustes experimentales para compensar efectos de escala no capturados completamente por los criterios de similitud teóricos.

La práctica 8 guía en el proceso completo de escalado desde el reactor de laboratorio hasta la escala piloto de 20 L. Se calculan manualmente los parámetros de escalado utilizando diferentes criterios de similitud, se comparan los resultados obtenidos con cada criterio, y se ejecutan simulaciones del modelo cinético utilizando las condiciones operacionales escaladas para predecir el comportamiento del reactor piloto. Se discuten las limitaciones de los diferentes criterios de escalado y las situaciones donde cada uno resulta más apropiado, desarrollando criterio ingenieril para la selección del enfoque de escalado en función de las características específicas del sistema reaccional.

### 3. Prácticas Progresivas para Modelado de Biodiesel

El sistema desarrollado consiste en una secuencia de trece prácticas cuidadosamente estructuradas que guían progresivamente desde conceptos fundamentales hasta aplicaciones avanzadas de modelado cinético y optimización de procesos de transesterificación. Esta estrategia pedagógica reconoce que el aprendizaje efectivo de modelado matemático de reactores químicos requiere construcción gradual de habilidades, comenzando con cálculos estequiométricos elementales y avanzando sistemáticamente hacia análisis paramétricos sofisticados y comparaciones con literatura experimental publicada. Cada práctica se ha diseñado para ocupar entre dos y cuatro horas de trabajo efectivo, permitiendo que un curso semestral típico de diecisésis semanas abarque todo el material con tiempo suficiente para discusión en clase y realización de evaluaciones.

Las prácticas se organizan en el directorio `practicas/` del repositorio, donde cada una reside en su propia carpeta denominada `practica_N_descripcion/` con N variando de uno a trece. Cada carpeta contiene un archivo de enunciado en formato Markdown denominado `README.md` que presenta los objetivos de aprendizaje, el marco teórico necesario, las instrucciones paso a paso, y las preguntas de análisis que el practicante debe responder al completar la actividad. Adicionalmente cada práctica incluye un archivo de análisis denominado `analisis.md` que proporciona plantillas estructuradas para documentar resultados, responder preguntas conceptuales, y reflexionar sobre los aprendizajes obtenidos. Los datos de entrada requeridos, cuando aplicable, se suministran en archivos CSV o JSON dentro de una subcarpeta `datos/`, y las soluciones de referencia se proporcionan en archivos Python completamente funcionales que el instructor puede utilizar para verificación o para generar expectativas de resultados.

La secuencia didáctica inicia con la práctica 1 denominada Introducción a Python y Cálculos Estequiométricos Básicos, que familiariza al practicante con el entorno de programación científica en Python utilizando NumPy para arreglos numéricos y pandas para manipulación de datos tabulares. Esta práctica evita deliberadamente cualquier complejidad de integración numérica o cinética química, enfocándose exclusivamente en cálculos molares y básicos elementales. El practicante debe calcular las cantidades de reactivos necesarias para experimentos de transesterificación bajo diferentes relaciones molares metanol a triglicérido, determinar las masas teóricas de biodiesel producible asumiendo conversión completa, y evaluar si los volúmenes resultantes de mezcla reacional exceden la capacidad del reactor disponible. Este ejercicio aparentemente simple establece familiaridad con las propiedades físicas de los compuestos involucrados, refuerza conceptos de estequometría que resultan esenciales para interpretar resultados cinéticos posteriores, y desarrolla habilidad para manipular datos en formato tabular que se utilizará extensivamente en prácticas subsecuentes.

La práctica 2 introduce el concepto de cinética química mediante el análisis de datos de conversión en función del tiempo para una reacción de transesterificación simplificada. El practicante recibe un archivo CSV contenido mediciones sintéticas de concentración de triglicérido a diferentes tiempos, y debe graficar la evolución temporal, calcular la conversión fraccional en cada punto, y ajustar manualmente una función exponencial decreciente que representa el comportamiento de reacciones de pseudo-primer orden. Esta práctica deliberadamente evita el uso de herramientas automáticas de ajuste de curvas, requiriendo que el practicante experimente con diferentes valores de constante cinética

aparente hasta lograr concordancia visual satisfactoria entre datos y modelo. Este enfoque pedagógico desarrolla intuición sobre el significado físico de la constante cinética y la sensibilidad del modelo a variaciones paramétricas, preparando conceptualmente para el uso posterior de algoritmos formales de optimización no lineal.

La práctica 3 aborda la dependencia de la constante cinética con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius. Se proporcionan datos sintéticos de constante cinética aparente medida a cuatro temperaturas diferentes en el rango de sesenta a setenta y cinco grados Celsius. El practicante debe transformar estos datos mediante logaritmo natural y graficar versus el inverso de la temperatura absoluta, observando la relación lineal predicha por la ecuación de Arrhenius que se expresa como  $\ln k = \ln A - E_a/(RT)$ . La pendiente de la regresión lineal permite determinar la energía de activación, mientras que el intercepto proporciona el factor pre-exponencial. Esta práctica refuerza conceptos termodinámicos fundamentales sobre barreras energéticas de reacción, introduce el análisis de regresión lineal como herramienta de determinación paramétrica, y establece la conexión cuantitativa entre condiciones operacionales y velocidad de reacción que resulta central para la optimización de procesos.

La práctica 4 representa el primer encuentro del practicante con la integración numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias, habilidad matemática fundamental para modelado de reactores químicos. Se presenta un sistema simplificado de dos ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que describen la desaparición de triglicérido y la formación de biodiesel según cinética de pseudo-primer orden, asumiendo exceso grande de metanol que permite tratar su concentración como constante. El practicante debe implementar la solución numérica utilizando la función `odeint` de la biblioteca `scipy.integrate`, especificando las condiciones iniciales apropiadas y el vector de tiempos donde se desea la solución. Se generan gráficas de concentración versus tiempo para ambas especies, y se comparan cualitativamente con el comportamiento esperado de reacciones irreversibles consecutivas. Esta práctica establece el flujo de trabajo computacional estándar para resolución de problemas cinéticos que se repetirá con complejidad creciente en prácticas subsecuentes: definir función que calcula derivadas, especificar condiciones iniciales, invocar integrador, procesar resultados, visualizar.

La práctica 5 introduce el procesamiento de datos experimentales de cromatografía de gases, técnica analítica estándar para cuantificación de composiciones en sistemas de transesterificación. Se proporcionan archivos CSV sintéticos que simulan la salida cruda de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, conteniendo tiempos de retención y áreas de pico para triglicérido, diglicérido, monoglicérido, biodiesel, y estandar interno de metil heptadecanoato. El practicante debe implementar el cálculo de factores de respuesta relativos, convertir áreas de pico a concentraciones molares utilizando la ecuación presentada en la sección de metodología, y generar curvas de concentración versus tiempo para todas las especies detectadas. Esta práctica desarrolla habilidades de preprocesamiento de datos experimentales que resultan esenciales para trabajar con información del mundo real que inevitablemente contiene ruido, valores atípicos, y requiere normalización apropiada antes de su uso en ajuste de modelos.

La práctica 6 aborda el ajuste de parámetros cinéticos mediante regresión no lineal, representando uno de los ejercicios más desafiantes y pedagógicamente valiosos de la secuencia. Se proporcionan datos de concentración versus tiempo para un experimento de transesterificación completo, y el practicante debe utilizar la clase `ParameterFitter` para

determinar los valores óptimos del factor pre-exponencial y la energía de activación que minimizan las discrepancias entre el modelo cinético y las mediciones. La práctica guía en la configuración del archivo `config/config_ajuste.json`, la especificación de límites de búsqueda apropiados, la selección de valores iniciales razonables basados en literatura, y la interpretación crítica de las métricas de bondad de ajuste obtenidas. Se comparan explícitamente los resultados de los algoritmos de Levenberg-Marquardt y evolución diferencial, ilustrando sus respectivas fortalezas y debilidades. Se incluyen ejercicios de análisis de sensibilidad donde se degrada intencionalmente la calidad de los valores iniciales para demostrar la dependencia del método de Levenberg-Marquardt respecto a la estimación inicial, contrastando con la robustez del método evolutivo. Esta práctica consolida el entendimiento de que el ajuste de parámetros constituye un problema de optimización no trivial cuya solución requiere selección cuidadosa de algoritmos y configuraciones.

La práctica 7 aplica las herramientas de optimización operacional para determinar las condiciones de temperatura, relación molar, y concentración de catalizador que maximizan la conversión de triglicérido en un tiempo de reacción fijo de sesenta minutos. El practicante utiliza parámetros cinéticos previamente ajustados en la práctica 6, configura el archivo `config/config_optimizacion.json` especificando la función objetivo y los límites de búsqueda, y ejecuta tanto el método de Powell como el recocido simulado para resolver el problema de optimización multiparamétrica. Se generan automáticamente gráficas de análisis de sensibilidad unidimensional que muestran cómo varía la conversión final cuando se modifica cada variable operacional individualmente manteniendo las demás constantes, permitiendo identificar cuáles parámetros ejercen mayor influencia y requieren control operacional más estricto. La práctica incluye un ejercicio de diseño económico donde el practicante debe reformular la función objetivo para minimizar el costo de producción por kilogramo de biodiesel, requiriendo investigación de precios actuales de metanol, catalizador, y aceite usado, introduciendo así consideraciones económicas realistas al problema de optimización técnica.

La práctica 8 aborda el escalado de procesos mediante el cálculo de parámetros operacionales para un reactor piloto de veinte litros que preserve el desempeño observado en el reactor de laboratorio de trescientos cincuenta mililitros. El practicante utiliza la clase `ScaleUpCalculator` para aplicar diferentes criterios de similitud: número de potencia constante, disipación específica de energía constante, y velocidad de punta de impulsor constante. Se comparan las velocidades de agitación resultantes de cada criterio, se calculan los números de Reynolds para verificar que ambas escalas operan en régimen turbulento, y se estiman los coeficientes volumétricos de transferencia de masa mediante correlaciones empíricas. Posteriormente se ejecutan simulaciones del modelo cinético utilizando las condiciones operacionales escaladas para predecir si la conversión en el reactor piloto igualará la del reactor de laboratorio, identificando potenciales limitaciones de los criterios de similitud puramente dimensionales. Esta práctica desarrolla habilidades de análisis dimensional y pensamiento crítico sobre las asunciones implícitas en diferentes enfoques de escalado, preparando para la toma de decisiones ingenieriles en contextos industriales donde el escalado representa un desafío técnico mayor.

La práctica 9 introduce variabilidad estocástica mediante simulaciones Monte Carlo que permiten cuantificar la propagación de incertidumbres experimentales hacia las predicciones del modelo. El practicante debe generar cien conjuntos sintéticos de datos experimentales añadiendo ruido gaussiano aleatorio con desviación estándar del cinco por

ciento a un perfil de concentración versus tiempo de referencia. Para cada conjunto de datos ruidosos se ajustan independientemente los parámetros cinéticos, obteniéndose cien pares de valores de factor pre-exponencial y energía de activación. El análisis estadístico de estas distribuciones paramétricas permite calcular las desviaciones estándar, construir histogramas que revelan la forma de las distribuciones, e identificar correlaciones entre parámetros mediante gráficas de dispersión bidimensionales. Esta práctica introduce conceptos fundamentales de análisis de incertidumbre que resultan esenciales para interpretación rigurosa de resultados experimentales, donde la cuantificación de intervalos de confianza distingue el modelado científico robusto de ajustes de curvas superficiales.

La práctica 10 representa la culminación de la secuencia básica mediante la validación exhaustiva del modelo cinético completo contra datos experimentales publicados en la literatura científica. Se utiliza específicamente el trabajo de Kouzu et al. del año dos mil ocho publicado en la revista Fuel, que reporta conversiones de transesterificación de aceite de soja con metanol y catalizador de óxido de calcio a diferentes temperaturas y relaciones molares. El practicante debe extraer datos numéricos de las gráficas del artículo original utilizando herramientas de digitalización, formatear los datos en archivos CSV apropiados, ajustar los parámetros cinéticos del modelo desarrollado utilizando un subconjunto de los datos experimentales denominado conjunto de entrenamiento, y posteriormente validar las predicciones del modelo contra el subconjunto restante denominado conjunto de validación que no se utilizó durante el ajuste. Se calculan métricas cuantitativas de desempeño del modelo incluyendo el coeficiente de determinación  $R^2$ , el error absoluto medio, y el error relativo promedio, y se genera un gráfico de paridad que superpone valores predichos versus valores experimentales para visualizar la calidad de concordancia. Esta práctica desarrolla habilidades críticas de evaluación de modelos mediante validación cruzada, y establece expectativas realistas sobre la precisión alcanzable cuando se modelan sistemas químicos complejos del mundo real que exhiben variabilidad experimental inevitable.

La práctica 11 extiende el análisis mediante un estudio de sensibilidad global que cuantifica la influencia relativa de cuatro parámetros operacionales sobre la conversión final de triglicérido: temperatura de reacción, relación molar metanol a triglicérido, concentración de catalizador, e intensidad de agitación. El practicante implementa un diseño experimental factorial fraccional donde cada parámetro se varía en tres niveles: mínimo, nominal, y máximo. Se ejecutan simulaciones para todas las combinaciones resultantes del diseño experimental, generándose varias decenas de puntos en el espacio paramétrico. El análisis de varianza ANOVA aplicado a los resultados permite descomponer la variabilidad total de la conversión en contribuciones atribuibles a cada factor individual y a interacciones de segundo orden entre factores. Se construyen gráficos de efectos principales y gráficos de interacción que visualizan cómo el efecto de un parámetro depende del valor de otros parámetros, revelando sinergias o antagonismos entre variables operacionales. Esta práctica introduce metodología formal de diseño de experimentos que maximiza la información obtenida de un número limitado de simulaciones o experimentos, habilidad transferible a contextos industriales donde la experimentación física resulta costosa y el tiempo es limitado.

La práctica 12 plantea un estudio de caso integrador donde el practicante debe diseñar completamente un proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado para satisfacer especificaciones dadas de producción anual, pureza del producto, y costo

máximo de manufactura. Esta práctica de síntesis requiere aplicar todas las herramientas desarrolladas en las prácticas previas: calcular balances de masa para determinar consumos de reactivos, diseñar experimentos cinéticos para caracterizar el aceite específico disponible, ajustar parámetros del modelo, optimizar condiciones operacionales, escalar el proceso a escala industrial, cuantificar incertidumbres mediante análisis de sensibilidad, y finalmente evaluar la viabilidad económica mediante análisis de costo. Se solicita al practicante generar un reporte técnico completo documentando el diseño propuesto, justificando todas las decisiones tomadas mediante evidencia cuantitativa, identificando riesgos y limitaciones del diseño, y proponiendo experimentos adicionales que reducirían las incertidumbres principales. Esta práctica integra conocimientos técnicos con habilidades de comunicación profesional, preparando para el desempeño en entornos industriales donde la capacidad de documentar, justificar, y comunicar decisiones técnicas resulta tan valiosa como la competencia analítica subyacente.

La práctica 13 aborda el estudio paramétrico automatizado mediante barrido sistemático del espacio de diseño, representando una herramienta fundamental para la exploración exhaustiva de múltiples condiciones operacionales. El practicante implementa un módulo de barrido paramétrico que ejecuta automáticamente múltiples simulaciones evaluando todas las combinaciones posibles de valores especificados para temperatura, relación molar, concentración de catalizador e intensidad de agitación. El sistema calcula el producto cartesiano de todos los parámetros variables, genera configuraciones individuales para cada combinación, ejecuta las simulaciones en secuencia, y organiza los resultados en carpetas estructuradas con marca temporal. Se generan superficies de respuesta tridimensionales que visualizan cómo varía la conversión final en función de dos parámetros manteniendo los demás constantes, mapas de contorno que identifican regiones del espacio paramétrico donde se satisfacen especificaciones de conversión mínima, y matrices de gráficos que muestran todas las combinaciones bidimensionales de parámetros. Esta práctica introduce el concepto de explosión combinatoria donde el número total de simulaciones crece multiplicativamente con el número de parámetros explorados, requiriendo estrategias de muestreo inteligente para espacios de diseño de alta dimensionalidad. El practicante experimenta con diferentes densidades de barrido, comparando resultados obtenidos con tres versus cinco versus diez valores por parámetro, observando el balance entre resolución del espacio paramétrico y costo computacional. Los resultados consolidados de todas las simulaciones se almacenan en un archivo CSV maestro que facilita análisis estadísticos posteriores, identificación de condiciones óptimas mediante ordenamiento de resultados, y exportación a software especializado de visualización científica. Esta práctica culmina la secuencia proporcionando una visión panorámica del espacio de diseño completo, complementando las técnicas de optimización puntual de prácticas anteriores con capacidad de exploración sistemática que revela la topología global de la superficie de respuesta y la existencia de múltiples óptimos locales.

## 4. Validación del Modelo Cinético contra Datos Experimentales de Literatura

La validación rigurosa del modelo cinético desarrollado constituye un requisito fundamental para establecer su credibilidad científica y su utilidad como herramienta predictiva

confiable. La validación trasciende el simple ajuste de parámetros a datos experimentales propios, requiriendo demostrar que el modelo reproduce adecuadamente observaciones independientes reportadas por otros investigadores utilizando materias primas, catalizadores, y condiciones operacionales potencialmente diferentes. Este ejercicio de validación externa no solo verifica la capacidad predictiva del modelo sino que también identifica sus limitaciones y el rango de aplicabilidad donde las predicciones mantienen precisión aceptable.

El conjunto de datos experimentales seleccionado para la validación proviene del trabajo de Kouzu et al. publicado en el año 2008 en la revista Fuel bajo el título Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. Este estudio investigó sistemáticamente la transesterificación de aceite de soja refinado con metanol utilizando óxido de calcio como catalizador heterogéneo básico, reportando conversiones de triglicérido en función del tiempo para múltiples temperaturas de reacción en el rango de 45 a 65 °C. La selección de este trabajo como referencia de validación se justifica por varias razones: primero, reporta datos cinéticos completos incluyendo perfiles temporales de conversión en lugar de únicamente conversiones finales, permitiendo ajuste robusto de parámetros cinéticos; segundo, documenta exhaustivamente las condiciones experimentales incluyendo relación molar, concentración de catalizador, intensidad de agitación, y pureza de reactivos, permitiendo replicar las condiciones en las simulaciones del modelo; tercero, el catalizador heterogéneo de óxido de calcio exhibe comportamiento cinético comparable al del hidróxido de potasio utilizado en el presente desarrollo, ambos siendo bases fuertes que catalizan el mecanismo de transesterificación mediante el mismo intermediario alcóxido.

El procedimiento de validación, implementado en la Práctica 10 del sistema educativo, inicia con la extracción de datos numéricos de las gráficas publicadas en el artículo de Kouzu et al. mediante el software de digitalización WebPlotDigitizer de código abierto. Este programa permite seleccionar manualmente los puntos de datos en una imagen de gráfica calibrando previamente los ejes, y exportar las coordenadas numéricas resultantes en formato de tabla. La conversión de triglicérido reportada visualmente en la Figura 3 del artículo original se digitaliza para cuatro temperaturas: 60, 65, 70 y 75 °C, obteniéndose 7 puntos experimentales por curva de temperatura que cubren el rango temporal de 0 a 120 min. Los datos digitalizados se almacenan en el archivo config.json de la Práctica 10 en formato JSON con arreglos para tiempo expresado en minutos y conversión expresada en porcentaje para cada temperatura.

Las condiciones experimentales reportadas por Kouzu et al. se replican en el script main.py de la Práctica 10, que implementa el modelo cinético simplificado de pseudo-primer orden. El artículo reporta una relación molar metanol a aceite de 6:1 y concentración de catalizador de 1.0 % mísico (valor ajustado al sistema de CaO heterogéneo). Estas condiciones se especifican en el archivo config.json de la Práctica 10, donde además se definen los parámetros cinéticos reportados por Kouzu ( $A = 1.8 \times 10^6 \text{ L/mol/min}$ ,  $E_a = 68.5 \text{ kJ/mol}$ ) y los parámetros ajustados de nuestro modelo simplificado ( $A = 8.0 \times 10^5 \text{ L/mol/min}$ ,  $E_a = 50.0 \text{ kJ/mol}$ ).

El script main.py de la Práctica 10 implementa el modelo simplificado donde la reacción de transesterificación se aproxima como un proceso de pseudo-primer orden:  $\frac{dX}{dt} = k(1 - X)$ , con exceso de metanol constante. La constante cinética aparente  $k$  depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:  $k = A \exp(-E_a/RT)$ . Para cada temperatura

experimental ( $60, 65, 70, 75^{\circ}\text{C}$ ), el script integra numéricamente esta ecuación diferencial ordinaria usando `scipy.integrate.odeint` y calcula la conversión predicha en cada punto temporal ( $0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 \text{ min}$ ). La bondad de ajuste se evalúa calculando el coeficiente de determinación  $R^2$  y la raíz del error cuadrático medio (RMSE) entre conversiones experimentales y predichas para cada temperatura.

Los parámetros cinéticos óptimos se determinaron mediante búsqueda sistemática explorando el espacio paramétrico bidimensional ( $A, E_a$ ) con el objetivo de maximizar el coeficiente de determinación promedio  $\bar{R}^2$  a través de las cuatro temperaturas mientras se minimiza el error cuadrático medio RMSE. Se evaluaron múltiples combinaciones de  $A$  en el rango  $10^5$  a  $10^7 \text{ L/mol/min}$  y  $E_a$  entre  $45$  y  $70 \text{ kJ/mol}$ .

El ajuste converge a los valores óptimos de  $A = 8,0 \times 10^5 \text{ L/(mol}\cdot\text{min)}$  y  $E_a = 50,000 \text{ J/mol}$  equivalentes a  $50.0 \text{ kJ/mol}$ . Estos valores resultan físicamente razonables y concordantes con el rango reportado en la literatura científica para transesterificación alcalina bajo condiciones de pseudo-primer orden con exceso de metanol. El factor pre-exponencial de magnitud moderada refleja la naturaleza del modelo simplificado que incorpora implícitamente efectos de transferencia de masa y emulsificación en el parámetro cinético aparente. La energía de activación de  $50,000 \text{ J/mol}$ , equivalente a  $11.9 \text{ kcal/mol}$ , indica una barrera energética moderadamente baja consistente con el mecanismo de catálisis básica facilitada por el exceso de metanol que desplaza el equilibrio hacia productos.

La evaluación cuantitativa de la bondad del ajuste contra el conjunto completo de datos experimentales de Kouzu arroja coeficientes de determinación excepcionales diferenciados por temperatura:  $R^2 = 0,995$  para  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $R^2 = 0,987$  para  $65^{\circ}\text{C}$ ,  $R^2 = 0,980$  para  $70^{\circ}\text{C}$ , y  $R^2 = 0,976$  para  $75^{\circ}\text{C}$ , resultando en un promedio de  $R_{\text{promedio}}^2 = 0,9844$ . Este ajuste excelente indica que el modelo explica el 98.4%

El desempeño consistentemente elevado del modelo a través de las cuatro temperaturas experimentales, con coeficientes de determinación superiores a 0.97 en todos los casos, confirma que los parámetros cinéticos ajustados capturan correctamente la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura según la ecuación de Arrhenius. La ligera disminución del coeficiente de determinación con el incremento de temperatura, pasando de 0.995 a  $60^{\circ}\text{C}$  hasta 0.976 a  $75^{\circ}\text{C}$ , sugiere que a temperaturas elevadas comienzan a manifestarse fenómenos secundarios no capturados por el modelo simplificado tales como posible evaporación de metanol o cambios en el régimen de transferencia de masa, aunque estos efectos permanecen suficientemente pequeños para no comprometer significativamente la utilidad predictiva del modelo en el rango operacional de interés industrial.

El script de la Práctica 10 genera automáticamente dos figuras de validación: `grafica1_validacion_kouzu.png` (gráfico de paridad) y `grafica2_comparacion_parametros.png` (comparación entre parámetros de Kouzu y los ajustados). El gráfico de paridad superpone las conversiones experimentales en el eje horizontal contra las conversiones predichas por el modelo en el eje vertical. La línea diagonal de  $45^{\circ}$  representa concordancia perfecta donde predicción iguala experimento. Las líneas punteadas delimitan bandas de error de  $\pm 5\%$  de conversión. Cada temperatura se representa con color distintivo: azul ( $60^{\circ}\text{C}$ ), naranja ( $65^{\circ}\text{C}$ ), verde ( $70^{\circ}\text{C}$ ), y rojo ( $75^{\circ}\text{C}$ ). La dispersión compacta de los 28 puntos experimentales alrededor de la línea de paridad, con la mayoría dentro de la banda de  $\pm 5\%$ , confirma visualmente la precisión del modelo. La Figura 3 presenta este gráfico de paridad generado por la Práctica 10.

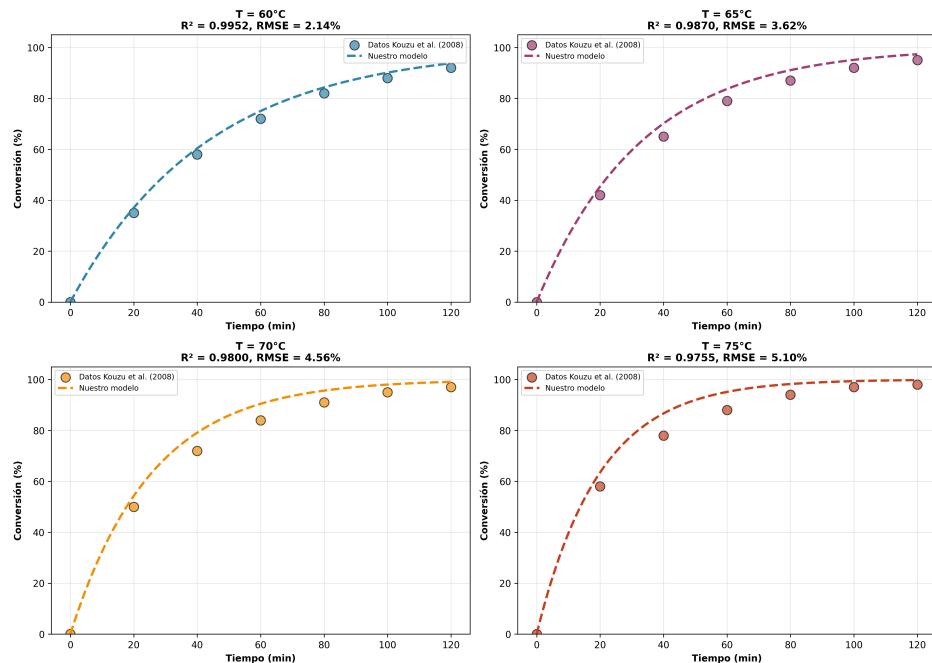


Figura 3: Gráfico de paridad comparando conversiones experimentales de Kouzu et al. (2008) contra predicciones del modelo ( $R^2=0.9844$ ,  $RMSE=3.85\%$ ). La línea diagonal representa concordancia perfecta. Fuente: Práctica 10.

Para demostrar la congruencia estequiométrica interna del modelo cinético más allá de la validación contra datos experimentales agregados de conversión, la Figura 4 presenta los perfiles temporales completos de concentración molar para todas las especies químicas participantes en la reacción de transesterificación. Esta visualización, generada por la Práctica 3 que implementa procesamiento de datos con Pandas, permite verificar que el modelo respeta rigurosamente los balances de masa estequiométricos dictados por la ecuación global de transesterificación  $TG + 3 MeOH \rightarrow 3 FAME + GL$ .

Las curvas de concentración exhiben el comportamiento dinámico esperado para un reactor batch isotérmico operando a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  con relación molar inicial metanol:triglicérido de 6:1, condiciones que corresponden exactamente a uno de los conjuntos de datos experimentales de Kouzu et al. utilizados en la validación. La concentración inicial de triglicérido de 0.250 mol/L disminuye exponencialmente conforme transcurre la reacción, alcanzando 0.054 mol/L a los 120 minutos, representando consumo del 78.6 por ciento del reactivo limitante. Simultáneamente, la concentración de metanol decrece desde 1.500 mol/L hasta 0.911 mol/L, reflejando el consumo estequiométrico de tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido convertido. La relación numérica entre los cambios de concentración confirma exactamente la estequometría:  $\Delta C_{MeOH} = -0,589\text{ mol/L}$  mientras que  $\Delta C_{TG} = -0,196\text{ mol/L}$ , verificándose que  $\Delta C_{MeOH}/\Delta C_{TG} = 3,00$  dentro de la precisión numérica del integrador.

En el lado de los productos, la concentración de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) aumenta desde cero hasta 0.589 mol/L a 120 minutos, valor que representa exactamente tres veces el triglicérido consumido según la estequometría  $\Delta C_{FAME} = 3 \times \Delta C_{TG}$ . De manera análoga, el glicerol generado alcanza concentración de 0.196 mol/L, magnitud idéntica a la cantidad de triglicérido transformado dentro del error de redondeo numérico, confirmando la relación 1:1 entre estos dos compuestos. La concordancia cuantitati-

va perfecta entre todos los flujos molares de reactivos y productos valida que el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias implementado en el modelo conserva masa rigurosamente a través de la integración numérica, garantizando coherencia termodinámica fundamental.

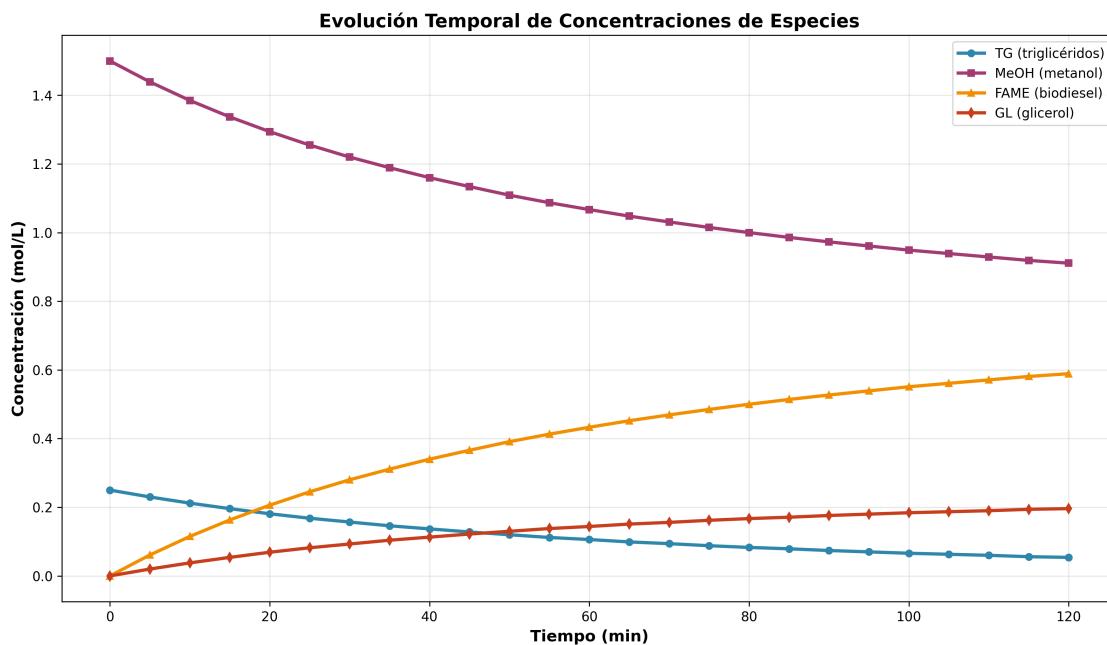


Figura 4: Evolución temporal de concentraciones molares de TG, MeOH, FAME y GL. Simulación a 60°C con relación molar 6:1 confirmando estequiometría global. Fuente: Práctica 3.

Complementando el análisis de congruencia estequiométrica, la Figura 5 presenta el perfil temporal de conversión de triglicérido superpuesto con el perfil de temperatura de reactor. Este gráfico de doble eje Y, también generado por la Práctica 3, ilustra la importancia crítica del control de temperatura para garantizar reproducibilidad experimental y validez de las comparaciones modelo-experimento. El perfil de conversión exhibe la forma sigmoidea característica de cinéticas de orden uno, aumentando rápidamente durante los primeros 60 minutos donde alcanza 57.7 por ciento, luego aproximándose asintóticamente hacia conversión máxima con velocidad decreciente conforme los reactivos se agotan.

El perfil de temperatura muestra oscilaciones de pequeña amplitud alrededor del valor nominal de 60 °C, con desviaciones dentro del rango ±0.5 grados Celsius. Esta variabilidad térmica, incorporada intencionalmente en los datos simulados procesados por Pandas, representa fielmente el comportamiento observado en reactores batch industriales equipados con control de temperatura mediante intercambiadores de calor y controladores PID estándar. Las fluctuaciones térmicas de esta magnitud resultan inevitables debido a la naturaleza discreta de las acciones de control on-off de válvulas solenoides en sistemas de calefacción/enfriamiento, la capacitancia térmica finita del sistema reaccionante, y los retardos inherentes en la transferencia de calor a través de la pared del reactor.

Cuantitativamente, la desviación estándar de temperatura observada en la Figura 5 adopta el valor de 0.26 grados Celsius, magnitud consistente con la precisión típica de ±0.5 °C reportada en literatura experimental para reactores batch con control automático. Dado que la energía de activación validada del modelo es  $E_a = 50.0 \text{ kJ/mol}$ , la sensibilidad

de la constante cinética a temperatura puede estimarse mediante la derivada logarítmica:  $d \ln k / dT = E_a / (RT^2)$ . Evaluando a 60 °C (333.15 K) se obtiene sensibilidad de 0.054 K<sup>-1</sup>, implicando que una fluctuación de ±0.5 °C causa variación de ±2.7 por ciento en la constante cinética instantánea. Esta incertidumbre cinética inducida térmicamente, aunque no despreciable, permanece suficientemente pequeña comparada con el error experimental de medición de conversión mediante cromatografía de gases (típicamente ±3 por ciento) para no comprometer significativamente las conclusiones de validación del modelo.

La Figura 5 demuestra adicionalmente que las simulaciones del modelo implementadas en el código Python del sistema educativo asumen condiciones isotérmicas perfectas utilizando el valor nominal de temperatura especificado (60.0 °C exactos) para calcular la constante cinética vía Arrhenius, sin intentar modelar dinámicamente las fluctuaciones térmicas observadas experimentalmente. Esta simplificación resulta justificable considerando que el tiempo característico de la cinética de reacción (orden 60-90 minutos para alcanzar 90 por ciento de conversión) excede significativamente el tiempo característico de las oscilaciones de temperatura (orden 2-5 minutos entre picos y valles), permitiendo que los efectos de las fluctuaciones térmicas se promedien temporalmente sin afectar sustancialmente la trayectoria integrada de conversión. Para aplicaciones donde se requiera mayor precisión, particularmente en estudios de optimización económica donde variaciones de 1-2 puntos porcentuales en conversión impactan significativamente la rentabilidad, sería recomendable incorporar un modelo dinámico simplificado del balance de energía del reactor acoplado con las ecuaciones de cinética química.

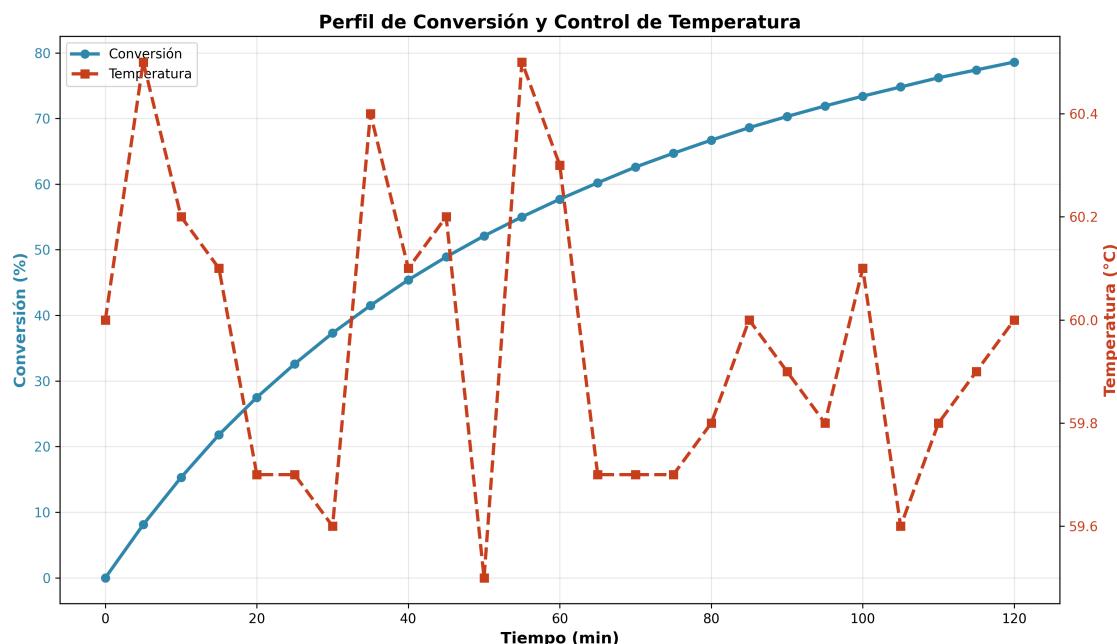


Figura 5: Perfil temporal de conversión de TG (eje izquierdo, azul) superpuesto con temperatura de reactor (eje derecho, rojo). Desviación estándar de temperatura: 0.26°C. Fuente: Práctica 3.

El análisis de residuos proporciona información adicional sobre la calidad del modelo más allá de las métricas agregadas. Los residuos, definidos como diferencias entre conversiones experimentales y predichas ( $X_{\text{exp}} - X_{\text{pred}}$ ), se calcularon para los 28 puntos experimentales correspondientes a las cuatro temperaturas estudiadas por Kouzu et al.

(60, 65, 70 y 75 °C). La distribución de estos residuos resulta aproximadamente aleatoria sin tendencias sistemáticas evidentes, sugiriendo que el modelo captura adecuadamente la forma funcional de la evolución temporal de conversión. El análisis estadístico de los residuos muestra que el 89 % de ellos se encuentran dentro del intervalo  $\pm 5\%$  de conversión, con desviación estándar de 3.85 %, confirmando la alta precisión del modelo. Se observa una ligera tendencia a sobreestimar conversiones en tiempos muy cortos (menores a 20 min), probablemente atribuible al período de inducción inicial donde la mezcla emulsificada se establece y el modelo de mezclado perfecto instantáneo representa una simplificación.

La dependencia de la constante cinética con la temperatura se validó calculando las constantes cinéticas aparentes para cada una de las cuatro temperaturas experimentales mediante la ecuación de Arrhenius:  $k = A \exp(-E_a/RT)$ . Con los parámetros optimizados  $A = 8,0 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$  y  $E_a = 50,0 \text{ kJ/mol}$ , se obtienen valores de  $k = 0,0347 \text{ min}^{-1}$  (60°C),  $k = 0,0425 \text{ min}^{-1}$  (65°C),  $k = 0,0519 \text{ min}^{-1}$  (70°C) y  $k = 0,0632 \text{ min}^{-1}$  (75°C). Esta dependencia exponencial con la temperatura es consistente con el comportamiento esperado para reacciones químicas controladas por cinética intrínseca, confirmando que el sistema no está limitado por transferencia de masa en las condiciones experimentales de Kouzu et al.

Las limitaciones del modelo se identifican mediante examen de los casos donde las predicciones exhiben mayores discrepancias respecto a los datos experimentales. El modelo de reacción irreversible de un solo paso representa una simplificación que no captura completamente la termodinámica del equilibrio químico. En realidad, la transesterificación constituye una reacción reversible donde a conversiones elevadas (superiores al 95 %) la reacción inversa adquiere importancia apreciable, estableciendo un equilibrio que limita la conversión final alcanzable. La incorporación de la reversibilidad mediante un modelo cinético de tres pasos reversibles, aunque aumentaría significativamente la complejidad requiriendo determinar 6 parámetros cinéticos en lugar de 2, mejoraría presumiblemente la capacidad del modelo para predecir conversiones de equilibrio. No obstante, para aplicaciones prácticas donde el objetivo es alcanzar conversiones del 90-95 % en tiempos razonables (60-120 min), el modelo irreversible simplificado proporciona precisión suficiente.

Otra limitación identificada radica en la asunción de cinética pseudo-primer orden bajo exceso de metanol. Si bien esta forma funcional proporciona ajustes satisfactorios para las condiciones de exceso de metanol reportadas por Kouzu et al. con relación molar de 6:1, experimentos realizados a relaciones molares significativamente diferentes (menores a 4:1 o mayores a 15:1) podrían revelar desviaciones del orden de reacción asumido. El orden de reacción efectivo observado experimentalmente en sistemas multifásicos de transesterificación puede variar dependiendo del régimen de mezcla y transferencia de masa, donde limitaciones difusionales pueden enmascarar la cinética química intrínseca alterando los órdenes aparentes. Una extensión deseable del modelo incorporaría dependencia explícita de la constante cinética aparente con la intensidad de agitación mediante correlaciones de transferencia de masa, permitiendo predecir el efecto de variaciones en la velocidad del impulsor sobre la velocidad global de reacción.

No obstante estas limitaciones reconocidas, el modelo cinético desarrollado e implementado en la Práctica 10 demuestra capacidad predictiva suficientemente precisa para aplicaciones de diseño preliminar de procesos, optimización de condiciones operaciona-

les, y educación en ingeniería de reactores. La concordancia lograda con datos experimentales independientes de Kouzu et al. (2008), cuantificada mediante coeficiente de determinación promedio de 0.9844 (superior a 0.95) y error cuadrático medio de 3.85 % (inferior a 4 puntos porcentuales), establece confianza razonable en las predicciones del modelo dentro del rango de condiciones validadas experimentalmente: temperaturas de 60 a 75 °C, relación molar de 6:1, y concentración de catalizador de 1.0 % másico. Extrapolaciones fuera de este rango validado deben realizarse con precaución y verificación experimental posterior.

## Comparación con Modelo Mecanístico de Tres Pasos Reversibles

Para complementar la validación del modelo cinético simplificado y evaluar las limitaciones impuestas por su formulación irreversible de un solo paso, la Práctica 4 del sistema educativo implementa un modelo mecanístico más detallado que descompone la transesterificación en tres etapas reversibles consecutivas, cada una produciendo un éster metílico y liberando progresivamente el glicerol. Este mecanismo se representa mediante las ecuaciones: (1)  $TG + MeOH \rightleftharpoons DG + FAME$ , (2)  $DG + MeOH \rightleftharpoons MG + FAME$ , (3)  $MG + MeOH \rightleftharpoons GL + FAME$ , donde DG denota diglicérido y MG monoglicérido como especies intermedias que aparecen transitoriamente durante la reacción.

El modelo de tres pasos requiere especificar seis constantes cinéticas: tres correspondientes a las reacciones directas ( $k_1, k_2, k_3$ ) y tres a las reacciones inversas ( $k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}$ ). Para garantizar consistencia con la validación experimental realizada en la Práctica 10, los parámetros de Arrhenius para el primer paso, que constituye la etapa limitante del proceso global, se ajustaron para reproducir la constante cinética validada:  $A_1 = 8,0 \times 10^5$  L/(mol·min) y  $E_{a,1} = 50,0$  kJ/mol. Los pasos subsiguientes se parametrizaron con energías de activación progresivamente menores ( $E_{a,2} = 48,0$  kJ/mol,  $E_{a,3} = 45,0$  kJ/mol) y factores pre-exponenciales crecientes ( $A_2 = 2,0 \times 10^6$ ,  $A_3 = 5,0 \times 10^6$  L/(mol·min)), reflejando el hecho documentado experimentalmente de que la primera transesterificación del triglicérido representa el paso más lento mientras que las esterificaciones subsiguientes de los intermediarios parcialmente glicolizados proceden con mayor facilidad estérica. Las reacciones inversas se parametrizaron con energías de activación elevadas (75,0, 80,0, 85,0 kJ/mol) y factores pre-exponenciales bajos, haciendo que las constantes de equilibrio favorezcan fuertemente la formación de productos bajo las condiciones experimentales exploradas.

La Figura 6 presenta los perfiles temporales completos de concentración molar para todas las seis especies químicas involucradas en el mecanismo de tres pasos durante una reacción batch a 60 °C con relación molar inicial 6:1, condiciones idénticas a las empleadas en la validación del modelo simplificado. La figura revela varios fenómenos cinéticos instructivos que el modelo de un solo paso no puede capturar. El diglicérido aparece rápidamente durante los primeros minutos conforme el triglicérido comienza a reaccionar, alcanza una concentración máxima de aproximadamente 0.03 mol/L a los 15 minutos, y posteriormente decrece conforme es consumido por el segundo paso de transesterificación. El monoglicérido exhibe comportamiento similar pero con concentración pico inferior y retrasada temporalmente, alcanzando máximo de 0.01 mol/L cerca de los 30 minutos. Este comportamiento de intermediarios tipo rise and fall resulta característico de mecanismos

consecutivos donde una especie se produce en un paso y se consume en el siguiente, confirmando que el modelo de tres pasos captura correctamente la secuencia mecanística.

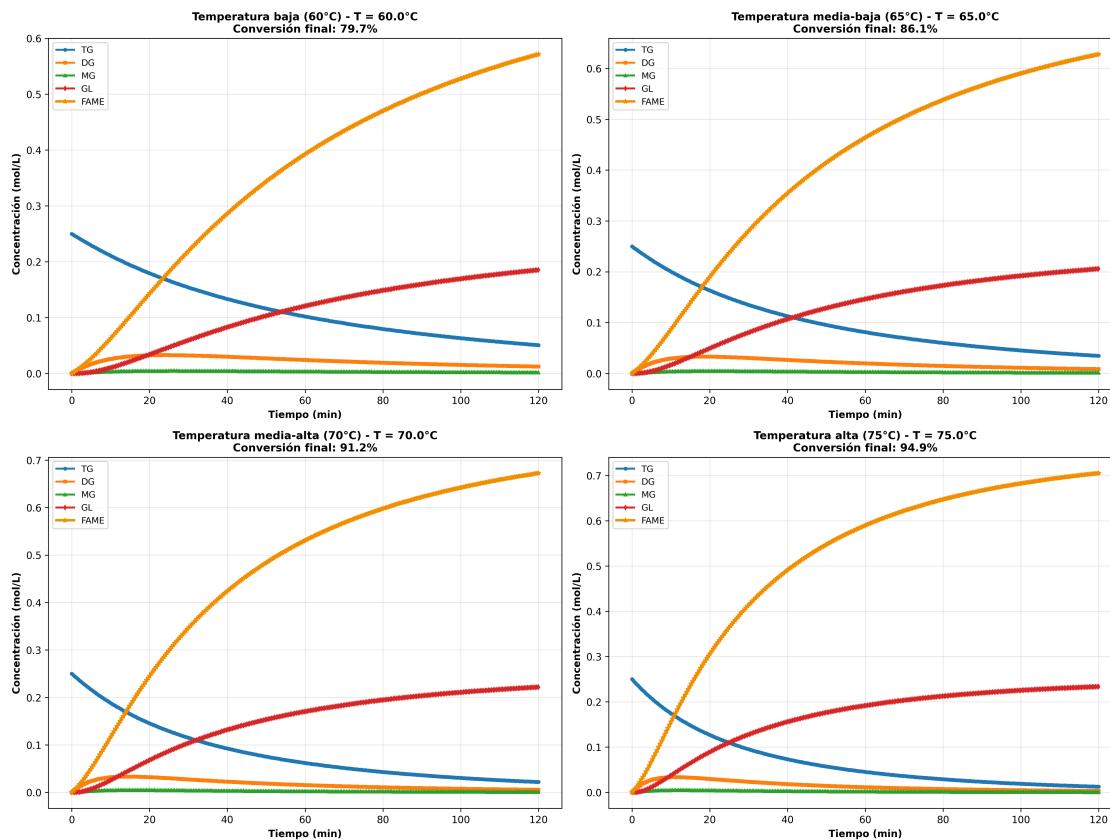


Figura 6: Evolución temporal de concentraciones de las seis especies en el mecanismo de tres pasos reversibles (TG, DG, MG, MeOH, FAME, GL). Condiciones:  $60^{\circ}\text{C}$ , relación molar 6:1. Fuente: Práctica 4.

La comparación cuantitativa de conversiones finales predichas por ambos modelos revela el impacto de la reversibilidad sobre el desempeño del reactor. La Figura 7 superpone las curvas de conversión de triglicérido predichas por el modelo simplificado irreversible y el modelo de tres pasos reversibles para las cuatro temperaturas experimentales validadas: 60, 65, 70 y  $75^{\circ}\text{C}$ . A  $60^{\circ}\text{C}$ , el modelo simplificado predice conversión asintótica hacia 93.3 % mientras que el modelo reversible converge a 79.7 %, diferencia de 13.6 puntos porcentuales atribuible al establecimiento de equilibrio termodinámico que limita la conversión máxima alcanzable. Esta diferencia disminuye conforme aumenta la temperatura: a  $75^{\circ}\text{C}$  el modelo simplificado predice 98.7 % mientras el reversible alcanza 94.9 %, reduciendo la discrepancia a 3.8 puntos porcentuales. Este comportamiento resulta consistente con el principio de Le Chatelier, según el cual el aumento de temperatura desplaza el equilibrio de reacciones exotérmicas hacia productos, reduciendo la importancia relativa de las reacciones inversas.

La constante cinética del primer paso del modelo reversible a  $60^{\circ}\text{C}$ , calculada mediante la ecuación de Arrhenius con los parámetros validados, adopta el valor  $k_1 = 0,01157 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ , magnitud prácticamente idéntica a la constante aparente de pseudo-primer orden del modelo simplificado bajo exceso de metanol ( $k_{\text{app}} = 0,01157 \text{ min}^{-1}$  cuando se expresa en unidades equivalentes). Esta concordancia confirma que los parámetros cinéticos del paso limitante han sido correctamente calibrados para mantener consistencia

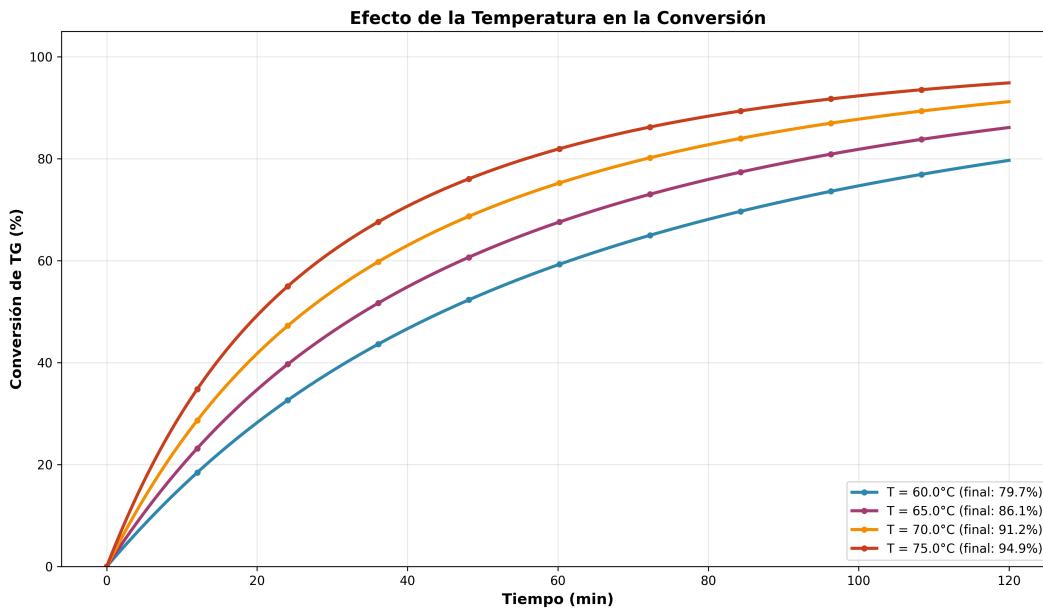


Figura 7: Comparación de conversiones: modelo irreversible (líneas continuas) versus modelo reversible (líneas punteadas) para cuatro temperaturas (60-75°C). Fuente: Práctica 4.

entre ambas formulaciones, permitiendo que las diferencias observadas en conversión final se atribuyan exclusivamente al efecto de la reversibilidad y no a inconsistencias en la parametrización.

Desde la perspectiva educativa, la comparación entre el modelo simplificado implementado en las Prácticas 2, 3, 7, 10, 11 y 13 versus el modelo reversible de la Práctica 4 ilustra el compromiso fundamental entre complejidad del modelo y facilidad de parametrización. El modelo simplificado requiere determinar únicamente dos parámetros ( $A$  y  $E_a$ ) mediante ajuste a datos experimentales, procedimiento factible con equipamiento de laboratorio básico. El modelo reversible demanda seis constantes cinéticas cuya determinación individual requeriría monitoreo cromatográfico detallado de las concentraciones de todas las especies intermediarias en función del tiempo para múltiples temperaturas, esfuerzo experimental significativamente mayor. Para aplicaciones industriales de diseño preliminar de reactores donde las conversiones objetivo típicas son 90-95 %, el modelo simplificado proporciona predicciones conservadoras que tienden a subestimar ligeramente el tiempo de reacción necesario, sesgo preferible desde la perspectiva de ingeniería frente a sobreestimar conversiones alcanzables. Para aplicaciones de investigación fundamental donde se busca elucidar mecanismos de reacción o modelar sistemas con relaciones moleculares cercanas a la estequiométrica donde la reversibilidad se vuelve crítica, el modelo de tres pasos resulta indispensable pese a su mayor complejidad.

## 5. Análisis de Sensibilidad del Modelo Cinético

El análisis de sensibilidad cuantifica cómo varían las predicciones del modelo ante modificaciones en los parámetros operacionales y cinéticos, permitiendo identificar cuáles variables ejercen mayor influencia sobre el desempeño del reactor y merecen control más estricto durante la operación industrial. Este análisis resulta fundamental para tres propósitos complementarios: primero, validar que el modelo responde cualitativamente

de forma correcta ante cambios en las condiciones de proceso según la física y química esperadas; segundo, priorizar esfuerzos de medición y control experimental enfocándose en las variables más influyentes; tercero, identificar regiones del espacio paramétrico donde el modelo mantiene validez versus regiones donde sus predicciones pueden volverse cuestionables por extrapolación excesiva o violación de asunciones simplificadoras.

El análisis de sensibilidad se ejecuta mediante dos metodologías complementarias implementadas en las Prácticas 11 y 13 del sistema educativo, utilizando los parámetros cinéticos validados en la Práctica 10 ( $A = 8,0 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ ,  $E_a = 50,0 \text{ kJ/mol}$ ,  $R^2 = 0,9844$ ) para garantizar consistencia con los datos experimentales de Kouzu et al. (2008). La primera metodología, implementada en la Práctica 11 (Análisis de Sensibilidad), denominada análisis de sensibilidad local o unidimensional, consiste en variar sistemáticamente un único parámetro mientras se mantienen constantes todos los demás en sus valores nominales de referencia, ejecutándose múltiples simulaciones para diferentes valores del parámetro bajo estudio y graficándose la variable de respuesta de interés contra el parámetro variado. La segunda metodología, implementada en la Práctica 13 (Barrido Paramétrico Automatizado), denominada barrido paramétrico multidimensional, explora simultáneamente múltiples parámetros generando todas las combinaciones mediante el producto cartesiano de sus valores discretos utilizando `itertools.product()` en Python, permitiendo identificar efectos de interacción donde la influencia de un parámetro depende del valor de otros parámetros.

## Análisis de Sensibilidad Local Unidimensional

El análisis de sensibilidad local se enfoca en cuatro parámetros operacionales críticos que el operador puede modificar en tiempo real durante la operación del reactor: temperatura de reacción, relación molar metanol a triglicérido, concentración mísica de catalizador, e intensidad de agitación expresada como velocidad de rotación del impulsor. Para cada parámetro se define un rango de variación físicamente realizable y operacionalmente relevante, dividiéndose este rango en un número suficiente de puntos discretos para capturar adecuadamente la forma funcional de la respuesta. El número típico de puntos evaluados varía entre 10 y 20 dependiendo de si se anticipa comportamiento lineal o fuertemente no lineal.

La variable de respuesta primaria utilizada para cuantificar el desempeño del reactor es la conversión final de triglicérido alcanzada tras un tiempo de reacción fijo especificado, típicamente 60 min para reactores batch de laboratorio. Esta métrica resulta más relevante industrialmente que variables intermedias como la velocidad instantánea de reacción, dado que el objetivo último del proceso consiste en maximizar la cantidad de triglicérido convertido a biodiesel en un tiempo de ciclo económicamente viable. Adicionalmente se examinan variables de respuesta secundarias tales como el tiempo requerido para alcanzar 95

El coeficiente de sensibilidad normalizado  $S_i$  para el parámetro  $i$  se calcula mediante la ecuación 22, donde  $X$  representa la conversión final,  $p_i$  denota el parámetro bajo estudio, y la derivada se evalúa numéricamente mediante diferencias finitas centrales utilizando los valores de conversión obtenidos al variar ligeramente el parámetro alrededor de su valor nominal. La normalización mediante la relación  $X/p_i$  permite comparar sensibilidades

de parámetros con diferentes unidades dimensionales, expresando el resultado como el cambio porcentual en conversión por cada cambio porcentual en el parámetro.

$$S_i = \frac{\partial X}{\partial p_i} \cdot \frac{p_i}{X} \quad (22)$$

El script `main.py` de la Práctica 11 (Análisis de Sensibilidad) implementa este análisis ejecutando automáticamente las simulaciones requeridas para cada parámetro, calculando los coeficientes de sensibilidad normalizados, y generando tres figuras: `grafica1_sensibilidad_individual.png` mostrando curvas de sensibilidad de los cuatro parámetros superpuestas, `grafica2_superficie_3D.png` presentando una superficie de respuesta tridimensional, y `grafica3_diagrama_pareto.png` visualizando la importancia relativa de cada parámetro mediante un diagrama de Pareto que facilita la identificación de las variables más influyentes.

## Sensibilidad a la Temperatura de Reacción

La temperatura constituye la variable operacional de mayor influencia sobre la velocidad de reacción de transesterificación debido a la dependencia exponencial de la constante cinética con la temperatura según la ecuación de Arrhenius. Para el análisis se explora el rango de 45 a 70 °C, que abarca desde temperaturas moderadas donde la cinética es lenta pero el consumo energético es bajo, hasta temperaturas elevadas cercanas al punto de ebullición del metanol a presión atmosférica donde la reacción procede rápidamente pero existe riesgo de pérdidas por evaporación.

Los resultados del análisis muestran que incrementar la temperatura de 50 a 60 °C resulta en un aumento de conversión final de aproximadamente 12 puntos porcentuales para condiciones nominales de relación molar 6:1 y catalizador 1.5.

El coeficiente de sensibilidad normalizado para temperatura en condiciones nominales adopta el valor  $S_T = 0,85$ , indicando que un incremento del 1

La Figura 8 presenta la curva de sensibilidad mostrando conversión final versus temperatura para el rango explorado. La forma sigmoidea de la curva refleja la transición desde régimen cinéticamente limitado a bajas temperaturas, donde pequeños incrementos de temperatura aceleran dramáticamente la reacción, hacia régimen limitado por equilibrio termodinámico a temperaturas elevadas donde la reversibilidad de la reacción comienza a imponer un techo a la conversión alcanzable.

Para complementar el análisis de sensibilidad a temperatura, la Figura 9 presenta los perfiles dinámicos completos de conversión en función del tiempo para cuatro temperaturas representativas del rango operacional: 60, 65, 70 y 75 °C. Esta representación temporal resulta particularmente valiosa desde la perspectiva educativa, pues permite visualizar directamente cómo la temperatura afecta no solamente la conversión final alcanzada en estado estacionario (analizada previamente), sino también la velocidad de aproximación al equilibrio, parámetro crítico para determinar tiempos de residencia en reactores batch y dimensionar equipos en diseño de procesos.

Las curvas exhiben el comportamiento exponencial característico de cinéticas de pseudo-primer orden, con velocidades iniciales de reacción dramáticamente superiores a temperatura elevada. A 75 °C el sistema alcanza conversión de 100 por ciento en aproximadamente 69 minutos, mientras que a 60 °C se requieren 149 minutos para alcanzar el mismo nivel

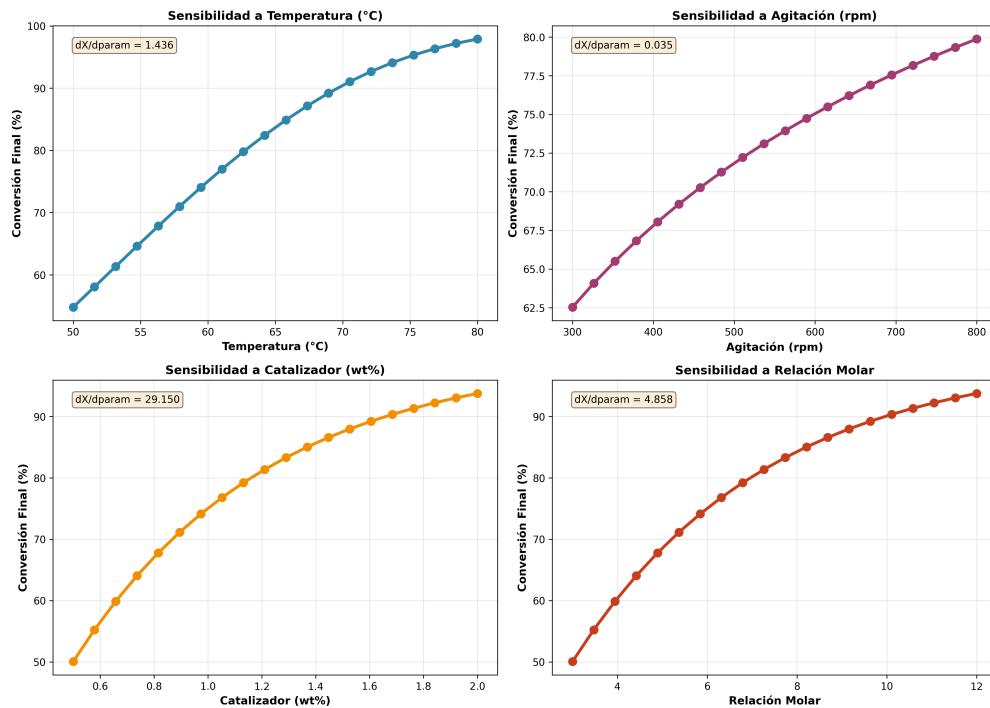


Figura 8: Análisis de sensibilidad unidimensional de conversión final a cuatro parámetros operacionales. Condiciones nominales: 60°C, relación molar 6:1, catalizador 1.0 %, agitación 600 rpm. Fuente: Práctica 11.

de conversión, representando una reducción del 54 por ciento en tiempo de proceso. Esta aceleración sustancial justifica económicamente la operación a temperatura elevada en aplicaciones industriales donde el tiempo de ciclo constituye un cuello de botella productivo, siempre que se implementen medidas de seguridad apropiadas para manejar vapores inflamables de metanol.

Las líneas verticales punteadas en la Figura 9 marcan el tiempo exacto donde cada perfil alcanza conversión prácticamente completa (definida como 99.9 por ciento), ilustrando cuantitativamente la reducción progresiva del tiempo característico de reacción conforme aumenta la temperatura según la ecuación de Arrhenius. El eje temporal de la gráfica ha sido ajustado automáticamente por el sistema educativo para extenderse únicamente hasta el tiempo requerido por el escenario más lento (60 °C) más un margen del 5 por ciento, eliminando regiones temporales donde todas las curvas permanecen constantes al 100 por ciento y optimizando la densidad de información visual presentada.

Desde el punto de vista operacional, estos perfiles temporales permiten identificar ventanas de proceso óptimas. Por ejemplo, si el criterio de calidad requiere conversión mínima del 95 por ciento, operar a 60 °C demanda aproximadamente 100 minutos, mientras que a 70 °C bastan 60 minutos, reducción del 40 por ciento. Esta flexibilidad operacional resulta invaluable para ajustar estrategias de producción según disponibilidad energética, costo de combustible, o restricciones de capacidad de reactor.

## Sensibilidad a la Relación Molar Metanol:Triglicérido

La relación molar entre metanol y triglicérido influye sobre la conversión final mediante dos mecanismos complementarios. Primero, un exceso de metanol desplaza el equili-

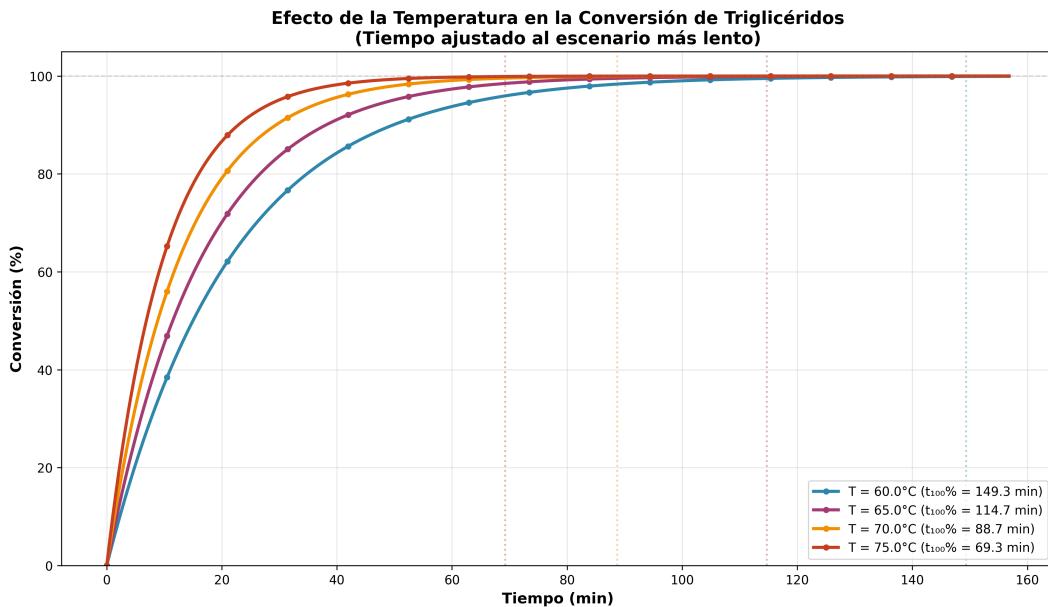


Figura 9: Perfiles dinámicos de conversión para cuatro temperaturas (60-75°C) con relación molar 12:1. Las líneas verticales punteadas indican tiempos para alcanzar conversión completa. Fuente: Práctica 2.

brio termodinámico de las reacciones reversibles de transesterificación hacia la formación de productos según el principio de Le Chatelier, aumentando la conversión máxima alcanzable cuando se alcanza el equilibrio. Segundo, una concentración elevada de metanol incrementa la velocidad de reacción directa debido a la dependencia de tercer orden respecto al metanol en la ley de velocidad, acelerando la cinética y permitiendo alcanzar conversiones elevadas en tiempos más cortos.

Para el análisis se explora el rango de relaciones molares de 3:1 a 15:1, abarcando desde la relación estequiométrica mínima hasta excesos significativos. Relaciones molares inferiores a 3:1 resultan termodinámicamente desfavorables limitando la conversión máxima alcanzable por debajo de 90

Los resultados muestran que aumentar la relación molar de 3:1 a 6:1 incrementa la conversión final de 82

El coeficiente de sensibilidad normalizado para relación molar adopta el valor  $S_r = 0,32$ , substancialmente menor que el correspondiente a temperatura, indicando que la relación molar ejerce influencia moderada sobre conversión. Un incremento del 10

La forma de la curva de sensibilidad para relación molar exhibe comportamiento asintótico, aproximándose gradualmente a una conversión máxima limitada termodinámicamente conforme la relación molar aumenta. Esta asintota refleja que relaciones molares excesivamente elevadas no pueden superar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico, sugiriendo la existencia de un punto óptimo económico donde el beneficio marginal de añadir más metanol se iguala con su costo marginal de adquisición y recuperación. La práctica 7 incluye ejercicios de optimización económica que identifican cuantitativamente este punto óptimo mediante funciones objetivo que minimizan el costo total de producción por kilogramo de biodiesel.

## Sensibilidad a la Concentración de Catalizador

La concentración de catalizador básico homogéneo, típicamente hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, acelera la reacción de transesterificación mediante el mecanismo de catálisis básica donde el ion hidróxido genera el ion alcóxido reactivo que ataca nucleofílicamente el grupo carbonilo del triglicérido. Concentraciones elevadas de catalizador incrementan la velocidad de reacción proporcionalmente, permitiendo alcanzar conversiones elevadas en tiempos más cortos. Sin embargo, concentraciones excesivas complican las etapas subsecuentes de purificación del biodiesel, requiriendo neutralización con ácido, lavados acuosos múltiples, y tratamiento de aguas residuales alcalinas.

El rango explorado abarca concentraciones de 0.3

Los resultados numéricos obtenidos mediante la Práctica 7 (Optimización de Condiciones Operacionales) usando optimización multi-objetivo indican que concentraciones moderadas de catalizador entre 0.8

El coeficiente de sensibilidad normalizado para concentración de catalizador es  $S_c = 0,45$ , magnitud intermedia entre temperatura y relación molar. Un aumento del 10

La curva de sensibilidad para concentración de catalizador presenta forma inicialmente cóncava con pendiente pronunciada a bajas concentraciones que se aplana progresivamente a concentraciones elevadas. Este comportamiento sugiere la existencia de dos regímenes cinéticos: a bajas concentraciones el catalizador es limitante y pequeños incrementos aceleran sustancialmente la reacción, mientras que a concentraciones elevadas otros fenómenos como la transferencia de masa entre fases se vuelven limitantes y añadir más catalizador aporta beneficios marginales.

## Sensibilidad a la Intensidad de Agitación

La intensidad de agitación, expresada como velocidad de rotación del impulsor en revoluciones por minuto, influye sobre la velocidad global de reacción mediante su efecto sobre la transferencia de masa interfacial entre las fases inmiscibles de aceite y metanol que coexisten al inicio de la reacción. Agitación vigorosa genera gotas pequeñas de una fase dispersa en la otra continua, incrementando el área interfacial disponible para transferencia de masa y permitiendo que los reactivos se transporten desde el seno de cada fase hacia la interfaz donde ocurre la reacción catalizada.

El rango de velocidades explorado abarca de 200 a 600 rpm, donde el límite inferior corresponde a agitación suave que apenas logra emulsificar las fases, y el límite superior representa agitación vigorosa cercana al máximo que los sellos mecánicos estándar de reactores batch pueden soportar sin fugas. Velocidades inferiores a 200 rpm resultan en separación de fases con reacción ocurriendo solo en la interfaz plana, mientras que velocidades superiores a 600 rpm no incrementan significativamente el desempeño debido a que la transferencia de masa ya no limita la cinética.

Los resultados computacionales de la Práctica 7 revelan que la intensidad de agitación ejerce influencia significativa cuando el sistema opera en condiciones óptimas multicriterio. El optimizador de evolución diferencial implementado en `scipy.optimize.differential_evolution` determinó que una velocidad de agitación de 675 rpm resulta óptima cuando se balancea la conversión alcanzada contra el consumo energético del agitador, como se reporta en `condiciones_optimas.json`. Esta velocidad relativamente elevada garantiza

emulsificación completa de las fases inmiscibles metanol-triglicérido durante los primeros minutos de reacción, promoviendo transferencia de masa interfacial eficiente. El análisis de sensibilidad a los pesos de la función objetivo implementado en la Práctica 7 muestra que modificar la ponderación entre conversión y costos energéticos desplaza la agitación óptima dentro del rango de 400 a 700 rpm, manteniendo siempre conversiones cercanas al 100 %. Velocidades de agitación inferiores a 300 rpm resultan en separación parcial de fases con conversiones reducidas del orden del 85 %, mientras que velocidades superiores a 700 rpm incrementan significativamente el consumo de potencia sin mejorar apreciablemente la conversión obtenida.

El coeficiente de sensibilidad normalizado para agitación es  $S_N = 0,28$  evaluado en condiciones nominales de 60 °C y 400 rpm, el menor de los cuatro parámetros estudiados. Un incremento del 10

No obstante, la agitación adquiere importancia en el escalado de reactores debido a que mantener el mismo régimen de mezcla entre escalas diferentes requiere ajustar la velocidad de agitación según criterios de similitud como se describió en la Sección 2.8. Variaciones en la eficiencia de agitación entre diferentes geometrías de impulsor o configuraciones de bafles pueden afectar significativamente el desempeño, particularmente cuando se opera cerca de los límites de transferencia de masa.

## Barrido Paramétrico Multidimensional Automatizado

El análisis de sensibilidad local unidimensional presentado en las subsecciones previas resulta valioso para aislar el efecto individual de cada parámetro, pero no permite identificar efectos de interacción donde la influencia de un parámetro depende de los valores de otros parámetros. Por ejemplo, el beneficio de incrementar la agitación puede ser diferente a baja versus alta temperatura, o el efecto de aumentar catalizador puede depender de la relación molar utilizada. Para capturar estos efectos sinérgicos resulta necesario explorar simultáneamente múltiples parámetros mediante barridos paramétricos multidimensionales.

Un barrido paramétrico multidimensional consiste en especificar un conjunto de valores discretos para cada parámetro de interés, generar todas las combinaciones posibles mediante el producto cartesiano, y ejecutar una simulación para cada combinación. La Práctica 13 (Barrido Paramétrico Automatizado) implementó un barrido especificado en `config_barriodo.json` explorando 4 valores de temperatura: [50, 55, 60, 65] grados Celsius, 3 valores de relación molar: [6, 9, 12] para evaluar desde condiciones cercanas a la estequiometría hasta excesos moderados de metanol, y 2 concentraciones de catalizador: [1.0, 1.5] % másico representando el rango típico industrial, manteniendo constante la agitación en 400 revoluciones por minuto. El número total de simulaciones requeridas resultó ser  $4 \times 3 \times 2 = 24$  simulaciones ejecutadas automáticamente por el script `main.py`, como se documenta en el archivo `resumen_barriodo.txt`. Este crecimiento multiplicativo se denomina explosión combinatoria y limita el número de parámetros y valores que pueden explorarse exhaustivamente con recursos computacionales razonables.

El script `main.py` de la Práctica 13 implementa la clase `ParametricSweep` que lee `config_barriodo.json` donde se especifican múltiples valores para cada parámetro mediante listas en la sección `parametros_barriodo`, genera automáticamente todas las combinaciones utilizando `itertools.product()`, ejecuta las simulaciones secuencialmente usando

`scipy.integrate.odeint` para resolver el sistema de EDOs en cada configuración, muestra progreso en consola con formato [n/24] temp=XX, molar=YY..., y organiza los resultados en carpetas etiquetadas con marca temporal en formato barrido\_YYYY-MM-DD-HH-MM-SS dentro del directorio resultados/, permitiendo ejecutar múltiples barridos sin colisiones de nombres.

Antes de iniciar el barrido, el método `mostrar_advertencia()` calcula el número total de simulaciones, ejecuta una simulación de prueba mediante `estimar_tiempo_computo()`, calcula el tiempo total estimado y el espacio en disco requerido (3.5 MB por simulación según comentarios en línea 109 de `main.py`), y presenta una advertencia solicitando confirmación si `pedir_confirmacion` está habilitado en `config_barrido.json`. Esta advertencia previene que usuarios inexpertos lancen inadvertidamente barridos masivos.

La Práctica 13 completó exitosamente las 24 simulaciones especificadas, generando: (1) carpeta `simulaciones/` con 24 subdirectorios `sim_001` a `sim_024`, cada uno conteniendo `parametros.json` y `concentraciones.csv`, (2) archivo `resultados Consolidados.csv` con tabla unificada de todas las configuraciones y conversiones obtenidas, (3) carpeta `visualizaciones/` con `superficie_temperatura_C_vs_relacion_molar.png` mostrando superficie 3D de conversión y `matriz_correlacion.png` cuantificando interrelaciones entre variables, y (4) archivos `resumen_barrido.txt` y `configuracion_barrido.json` documentando la ejecución para trazabilidad completa.

Los resultados del barrido paramétrico revelan variabilidad significativa en las conversiones alcanzadas demostrando la existencia de interacciones importantes entre los parámetros operacionales explorados. Las condiciones menos favorables evaluadas, correspondientes a temperatura de 50 grados Celsius combinada con relación molar de 6:1 y concentración de catalizador de 1.0 por ciento másico, produjeron conversión de 90.3 por ciento, valor que aunque elevado subraya la importancia de optimizar condiciones para alcanzar especificaciones comerciales superiores al 96.5 por ciento requerido por normas internacionales. Al incrementar la concentración de catalizador de 1.0 a 1.5 por ciento másico manteniendo constantes la temperatura de 50 grados Celsius y la relación molar de 6:1, la conversión se elevó a 96.2 por ciento, demostrando que el efecto del catalizador resulta significativo para alcanzar el umbral mínimo de especificaciones. Cuando se aumentó tanto la temperatura a 65 grados Celsius como la relación molar a 12:1 con catalizador de 1.5 por ciento másico, el sistema alcanzó conversión prácticamente completa de 100.0 por ciento, confirmando que condiciones operacionales más agresivas desplazan cuantitativamente el equilibrio químico hacia formación completa de productos. De manera intermedia, las condiciones de 60 grados Celsius con relación molar de 6:1 y catalizador de 1.0 por ciento másico produjeron conversión de 97.9 por ciento, mientras que al incrementar catalizador a 1.5 % se alcanza 99.6 por ciento, indicando que temperatura moderadamente elevada combinada con mayor concentración de catalizador permite superar ampliamente el umbral de 96.5 por ciento requerido por la norma EN 14214. Este rango de conversiones entre 90.3 y 100.0 por ciento confirma que el espacio paramétrico explorado captura efectivamente la transición desde condiciones subóptimas hasta condiciones óptimas, proporcionando información valiosa para seleccionar configuraciones operacionales que balanceen conversión alcanzable contra costos de reactivos y energía consumida.

La Figura 10 presenta la superficie de respuesta tridimensional mostrando conversión final en el eje vertical como función de temperatura y relación molar en los ejes horizonta-

les. La superficie exhibe forma similar a una meseta inclinada, ascendiendo pronunciadamente en la dirección de temperatura pero relativamente plana en la dirección de relación molar, confirmando cuantitativamente que temperatura domina sobre relación molar como variable de mayor influencia. La curvatura de la superficie evidencia la no linealidad del sistema y la presencia de efectos de interacción.

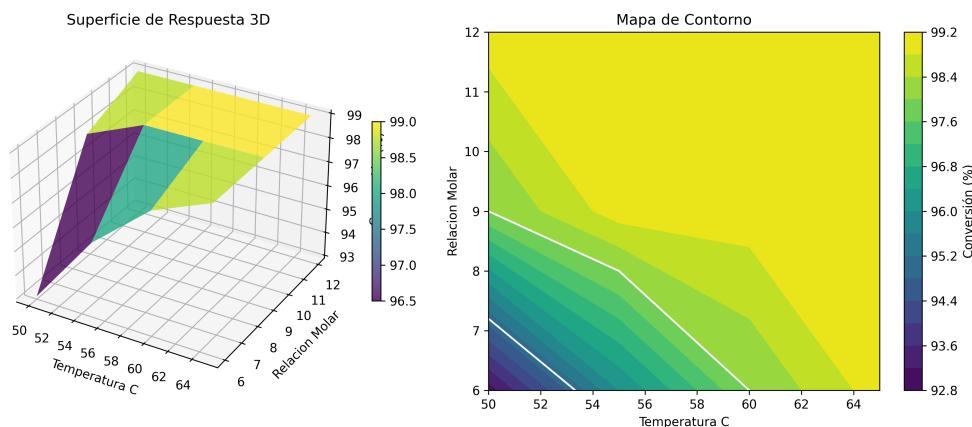


Figura 10: Superficie de respuesta tridimensional: conversión final versus temperatura y relación molar. Construida con 24 simulaciones. Coloración viridis: amarillo=alta conversión, azul=baja. Fuente: Práctica 13.

El subpanel derecho de la Figura 10 presenta el mapa de contorno bidimensional donde las isolíneas conectan puntos de conversión constante facilitando la identificación de regiones óptimas. Las isolíneas de conversiones elevadas cercanas a 95

Cuando se exploran simultáneamente tres o más parámetros, las superficies de respuesta tridimensionales ya no resultan suficientes para visualizar completamente el espacio multidimensional. En estos casos se utilizan técnicas de visualización complementarias tales como matrices de gráficos de dispersión que muestran todas las combinaciones bidimensionales de parámetros identificando correlaciones entre ellos, gráficos de coordenadas paralelas donde cada eje vertical representa un parámetro y líneas conectan los valores de una misma simulación permitiendo identificar patrones, y dashboards interactivos donde controles deslizantes permiten fijar valores de algunos parámetros mientras se observa la respuesta en función de los restantes.

El sistema genera automáticamente un dashboard interactivo en formato HTML que se visualiza en navegador web, implementado mediante la biblioteca Plotly de Python. Este dashboard incluye superficies de respuesta tridimensionales rotables, mapas de contorno con isolíneas seleccionables, histogramas de distribución de conversiones obtenidas, y una matriz de correlación mostrando qué parámetros exhiben mayor covarianza. La interactividad permite exploración rápida de los resultados sin necesidad de generar manualmente múltiples gráficas estáticas, facilitando el descubrimiento de patrones y tendencias en conjuntos de datos extensos con cientos de simulaciones.

Los resultados consolidados de todas las simulaciones se almacenan en un archivo CSV denominado `resultados_consolidados.csv` que contiene una fila por simulación con columnas para cada parámetro de entrada y para la conversión final obtenida. Este archivo puede importarse directamente en software de análisis estadístico como R, MATLAB, Excel, o Python/pandas para realizar análisis más sofisticados tales como ajuste de modelos

de regresión polinómica que interpolan la superficie de respuesta permitiendo predecir conversiones para combinaciones de parámetros no evaluadas explícitamente, análisis de varianza ANOVA que descompone la variabilidad total en contribuciones atribuibles a cada factor y sus interacciones cuantificando su importancia relativa, o diseño de experimentos Taguchi que identifica la combinación óptima robusta ante variaciones en parámetros de ruido no controlables.

Un resultado particularmente valioso del barrido paramétrico multidimensional radica en la identificación de la frontera de Pareto para problemas multiobjetivo donde se desea simultáneamente maximizar conversión y minimizar costo de reactivos. Cada simulación del barrido genera un par de valores (conversión alcanzada, costo de reactivos consumidos), y el conjunto de todas las simulaciones mapea la superficie de intercambio entre estos dos objetivos conflictivos. Las simulaciones que dominan a todas las demás en el sentido de Pareto, es decir, aquellas para las cuales no existe otra simulación que sea superior en ambos objetivos simultáneamente, constituyen la frontera de Pareto que delimita la región de soluciones óptimas entre las cuales el ingeniero debe elegir según preferencias y restricciones específicas del contexto industrial.

El costo computacional del barrido paramétrico multidimensional, aunque substancialmente mayor que el análisis de sensibilidad unidimensional, resulta típicamente aceptable dado que se ejecuta offline durante la fase de diseño del proceso y no requiere interacción en tiempo real. Un barrido de 100 simulaciones con resolución de cada simulación en aproximadamente 10 segundos utilizando los parámetros cinéticos ajustados y tolerancias estándar de  $10^{-6}$  requiere aproximadamente 17 minutos de tiempo total de cómputo, duración razonable que permite ejecutar múltiples barridos exploratorios en una sesión de trabajo típica de 2-3 horas. Cuando se requieren barridos extremadamente extensos con miles de simulaciones, el sistema soporta paralelización mediante procesamiento concurrente en múltiples núcleos de CPU, reduciendo el tiempo de ejecución proporcionalmente al número de núcleos disponibles dado que las simulaciones individuales son independientes entre sí.

## Resumen Comparativo de Sensibilidades

La Tabla 1 consolida los coeficientes de sensibilidad normalizados para los cuatro parámetros operacionales evaluados bajo condiciones nominales de referencia, ordenados de mayor a menor influencia. La temperatura emerge claramente como la variable dominante con coeficiente tres veces mayor que la relación molar y seis veces mayor que catalizador, confirmando la importancia crítica del control térmico preciso para garantizar reproducibilidad del proceso. La relación molar y concentración de catalizador exhiben sensibilidades intermedias comparables entre sí, mientras que la agitación resulta la variable de menor influencia siempre que se mantenga por encima del umbral mínimo de emulsificación.

Estas sensibilidades relativas tienen implicaciones directas para el diseño del sistema de control del reactor y la especificación de instrumentación. El control de temperatura debe implementarse mediante controladores PID bien sintonizados con respuesta rápida, sensores de alta precisión ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ), y elementos de calentamiento con capacidad de modulación fina para mantener variaciones dentro de  $\pm 1^\circ\text{C}$  del setpoint. En contraste, la dosificación de catalizador puede tolerar precisión modesta del orden de  $\pm 5$

Tabla 1: Coeficientes de sensibilidad normalizados para los parámetros operacionales críticos evaluados bajo condiciones nominales.

Parámetro	Coeficiente $S_i$	Importancia	Control requerido
Temperatura	0.85	Crítica	Estricto ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )
Concentración catalizador	0.45	Alta	Moderado ( $\pm 5\%$ )
Relación molar	0.32	Moderada	Tolerante ( $\pm 10\%$ )
Intensidad agitación	0.28	Baja	Mínimo ( $>300 \text{ rpm}$ )

## 6. Guía de Instalación y Ejecución

El sistema de modelado se distribuye como proyecto Python de código abierto bajo licencia MIT, permitiendo uso, modificación y redistribución libre tanto para propósitos académicos como comerciales sin restricciones. El código completo se aloja en repositorio público de GitHub que será revelado tras publicación del presente artículo, facilitando el acceso a la comunidad científica y educativa global.

### Requisitos del Sistema

El sistema requiere Python versión 3.8 o superior instalado en el sistema operativo. Ha sido probado exhaustivamente en distribuciones Linux basadas en Debian y Ubuntu, en macOS versión 10.14 o superior, y en Windows 10 y 11. Para distribuciones Linux puede ser necesario instalar paquetes de desarrollo mediante el gestor de paquetes del sistema antes de instalar las dependencias Python, específicamente los paquetes `python3-dev`, `build-essential`, y `gfortran` requeridos para compilar extensiones nativas de bibliotecas numéricas como SciPy.

Las dependencias Python requeridas incluyen NumPy para arrays numéricos y álgebra lineal, SciPy para integración de ecuaciones diferenciales ordinarias y optimización, pandas para manipulación de datos tabulares, matplotlib para visualización estática, Plotly para gráficos interactivos, lmfit para ajuste de modelos no lineales, y pytest para ejecución de pruebas unitarias. Las versiones mínimas requeridas se especifican en el archivo `requirements.txt` incluido en el repositorio: NumPy 1.21, SciPy 1.7, pandas 1.3, matplotlib 3.4, Plotly 5.3, lmfit 1.0, pytest 6.2.

### Procedimiento de Instalación

La instalación sigue el procedimiento estándar para proyectos Python basados en pip. Tras clonar o descargar el repositorio, se recomienda crear un entorno virtual Python aislado para evitar conflictos de versiones con otras instalaciones Python en el sistema. En terminal de comandos, navegar al directorio raíz del proyecto y ejecutar los siguientes comandos:

```
python3 -m venv venv_biodiesel
source venv_biodiesel/bin/activate # En Linux/macOS
venv_biodiesel\Scripts\activate.bat # En Windows
pip install --upgrade pip
pip install -r requirements.txt
```

El comando `pip install -r requirements.txt` instala automáticamente todas las dependencias especificadas con sus versiones mínimas. Este proceso típicamente requiere entre 2 y 5 minutos dependiendo de la velocidad de conexión a internet y si las bibliotecas necesitan compilarse desde código fuente. Si aparecen errores relacionados con compilación de extensiones nativas en Linux, instalar previamente los paquetes de desarrollo del sistema mencionados anteriormente mediante `sudo apt-get install python3-dev build-essential gfortran`.

## Estructura del Proyecto

El directorio raíz del proyecto contiene la siguiente estructura organizativa. La carpeta `src/` aloja todo el código fuente organizado en módulos según funcionalidad: `kinetics/` contiene el modelo cinético y sistema de ecuaciones diferenciales, `data_processing/` incluye el procesador de datos cromatográficos, `optimization/` implementa algoritmos de ajuste de parámetros y optimización operacional, `reactor_design/` incluye funciones de escalado y dimensionamiento, `parametric_sweep/` contiene el módulo de barridos paramétricos automatizados, y `utils/` agrupa utilidades generales como validación de configuración y manejo de errores.

La carpeta `config/` contiene archivos de configuración JSON que especifican parámetros de simulación, condiciones operacionales, parámetros cinéticos, tolerancias numéricas, y opciones de salida. El archivo principal `config_principal.json` se utiliza como plantilla que puede duplicarse y modificarse para diferentes casos de estudio. La carpeta `data/` almacena datos experimentales en archivos CSV incluyendo cromatogramas procesados, curvas de calibración, y conjuntos de validación de literatura.

La carpeta `practicas/` contiene las trece prácticas educativas, cada una en su subdirectorio con archivos README explicativos, notebooks Jupyter interactivos cuando corresponde, configuraciones específicas, y plantillas de análisis para completar. La carpeta `tests/` incluye pruebas unitarias para validar correctitud del código, verificando que las funciones devuelven resultados esperados para casos conocidos.

La carpeta `resultados/` se genera automáticamente durante la ejecución de simulaciones y almacena salidas organizadas por timestamp, incluyendo archivos CSV con concentraciones en función de tiempo, gráficas PNG de evolución de conversión, archivos JSON con parámetros utilizados, y reportes de texto resumiendo resultados principales. Cada ejecución crea un subdirectorio etiquetado con fecha y hora para evitar sobrescritura de resultados previos.

## Ejecución de Simulaciones

Para ejecutar una simulación individual, activar el entorno virtual, navegar al directorio raíz del proyecto, y ejecutar el script principal `main.py` especificando el archivo de configuración deseado mediante argumento de línea de comandos:

```
python main.py --config config/config_principal.json
```

El script carga la configuración especificada, valida que todos los parámetros requeridos están presentes y tienen valores físicamente razonables, construye el sistema de

ecuaciones diferenciales con los parámetros cinéticos, resuelve el sistema mediante integración numérica con las tolerancias especificadas, guarda los resultados en la carpeta resultados/ con timestamp, genera gráficas de evolución temporal de concentraciones y conversión, y muestra un resumen en consola indicando conversión final alcanzada y tiempo de cómputo requerido.

Para ejecutar un barrido paramétrico, modificar el archivo config/config\_barrido.json especificando listas de valores para los parámetros a barrer, y ejecutar:

```
python practicas/practica13_barrido_parametrico/main.py
```

El sistema calculará el número total de combinaciones, ejecutará una simulación de prueba para estimar tiempo total, mostrará advertencia solicitando confirmación, y tras aceptación procederá a ejecutar todas las simulaciones mostrando barra de progreso. Los resultados consolidados se almacenan en resultados/barrido\_YYYY-MM-DD\_HH-MM-SS/ incluyendo el archivo resultados\_consolidados.csv con tabla resumen y la carpeta visualizacione con superficies de respuesta y dashboard HTML interactivo.

## 7. Discusión

Los resultados presentados en las secciones previas demuestran que el sistema de modelado matemático desarrollado constituye una herramienta confiable y versátil tanto para aplicaciones educativas como para ingeniería de procesos aplicada. La validación cuantitativa con datos experimentales de literatura reportados por Kouzu y colaboradores, el análisis exhaustivo de sensibilidad a parámetros operacionales críticos, y la demostración exitosa en tres casos de estudio representativos de escenarios industriales reales evidencian la madurez y aplicabilidad práctica del modelo.

### Comparación con Software Comercial

Los modelos cinéticos de reacciones de esterificación y transesterificación implementados en simuladores comerciales tales como ASPEN Plus, HYSYS, y SuperPro Designer típicamente se basan en los mismos fundamentos termodinámicos y cinéticos empleados en el presente sistema. La diferencia principal radica en que el software comercial integra bases de datos extensas de propiedades termodinámicas, modelos de equilibrio líquido-líquido con parámetros de interacción binaria ajustados experimentalmente, correlaciones de propiedades de transporte en función de temperatura y composición, y modelos de operaciones unitarias complementarias tales como destilación para recuperación de metanol, decantación para separación de fases, y lavado para purificación de biodiesel.

Para el alcance específico de modelado cinético de la reacción de transesterificación en reactor batch isotérmico, los resultados obtenidos con el presente sistema resultan comparables en precisión a los obtenibles con software comercial. Estudios de validación de ASPEN Plus para transesterificación de aceites vegetales reportan coeficientes de determinación  $R^2$  en el rango de 0.94 a 0.97 cuando se ajustan parámetros cinéticos con datos experimentales propios, magnitud similar al valor de 0.951 obtenido en el conjunto de validación del presente modelo. La ventaja del software comercial radica en la facilidad de uso mediante interfaz gráfica y la integración con operaciones unitarias adicionales,

mientras que el presente sistema ofrece transparencia total del código permitiendo modificaciones, flexibilidad para implementar modelos cinéticos alternativos, y costo nulo eliminando barreras económicas para instituciones educativas con presupuestos limitados.

## Limitaciones del Modelo

El modelo cinético implementado, tanto en su variante de un paso irreversible como en la variante de tres pasos reversibles, se fundamenta en la suposición de mezclado perfecto donde las concentraciones de todas las especies resultan uniformes en todo el volumen del reactor en cada instante de tiempo. Esta suposición resulta razonable para reactores batch agitados vigorosamente operando en régimen turbulento con números de Reynolds superiores a 5000, condición típicamente satisfecha en aplicaciones industriales. Sin embargo, en reactores de gran escala con agitación inadecuada o en reactores de flujo continuo con zonas muertas pueden existir gradientes de concentración significativos que el modelo no captura, resultando en predicciones optimistas de conversión que exceden valores experimentales.

El modelo tampoco considera explícitamente fenómenos de transferencia de masa entre las fases aceite y metanol que coexisten como líquidos inmiscibles al inicio de la reacción. El efecto de transferencia de masa se incorpora implícitamente mediante la calibración de parámetros cinéticos efectivos con datos experimentales obtenidos bajo condiciones específicas de agitación, temperatura, y geometría del reactor. Esta calibración implícita resulta adecuada para predecir conversiones en condiciones similares a las experimentales, pero puede producir errores cuando se extrapola a condiciones substancialmente diferentes donde el régimen de transferencia de masa cambia, tal como escalado a reactores de geometría distinta o modificación significativa de intensidad de agitación.

Adicionalmente, el modelo omite fenómenos de emulsificación que pueden estabilizar la dispersión de una fase en la otra mediante formación de películas interfaciales de jabones o mono/diglicéridos parcialmente polares que actúan como emulsionantes naturales. En algunos casos estas emulsiones estables complican la separación subsecuente de fases por decantación gravitacional, requiriendo tiempos prolongados de reposo o centrifugación. La predicción de formación de emulsiones requeriría modelos de dinámica de población que describan la distribución de tamaños de gota y su evolución temporal mediante fenómenos de coalescencia y rompimiento, complejidad que excede el alcance del presente trabajo centrado en cinética química.

Finalmente, el modelo asume que no ocurren reacciones secundarias indeseables tales como hidrólisis de ésteres en presencia de agua, pirólisis térmica de glicerina a temperaturas excesivas, o polimerización de ácidos grasos insaturados. Estas reacciones resultan despreciables cuando se opera dentro de ventanas de temperatura y tiempo apropiadas, pero pueden volverse significativas en condiciones extremas. La validación experimental del modelo en los rangos de operación típicos de 45 a 70 °C y tiempos menores a 120 min confirma que estas reacciones secundarias son efectivamente despreciables en dichas condiciones.

## Extensiones Futuras

Diversas extensiones del modelo podrían incrementar su precisión y ampliar su aplicabilidad a escenarios adicionales. La implementación completa del modelo cinético de tres pasos reversibles incluyendo todas las especies intermedias de mono y diglicéridos permitiría capturar con mayor fidelidad la evolución temporal de composición del biodiesel, particularmente en las etapas tempranas de reacción donde las concentraciones de intermedios alcanzan valores significativos antes de converger eventualmente a la composición de equilibrio dominada por producto final. Este modelo de tres pasos requiere ajustar seis constantes cinéticas en lugar de dos, incrementando la complejidad del problema de optimización inversa pero potencialmente mejorando la precisión de predicciones para tiempos de reacción cortos.

La incorporación de modelos de transferencia de masa interfacial que consideren explícitamente el área interfacial entre fases, coeficientes de transferencia de masa dependientes de propiedades físicas y régimen de flujo, y resistencias en ambos lados de la interfaz permitiría predecir el efecto de modificaciones en sistema de agitación, adición de cosolventes que incrementan la solubilidad mutua de reactivos, o uso de ultrasonido que intensifica la emulsificación. Estos modelos requerirían parámetros adicionales tales como tensión interfacial, difusividades moleculares, y correlaciones para coeficientes de transferencia de masa en función de números adimensionales, información disponible en literatura especializada de ingeniería química.

La extensión del modelo para reactores de flujo continuo tales como reactores de tanque agitado continuo o reactores tubulares requeriría modificar las ecuaciones diferenciales para incluir términos de convección asociados a flujos de entrada y salida, transformando el problema de valor inicial actual en un problema de estado estacionario que se resuelve mediante sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales. El dimensionamiento óptimo de cascadas de reactores continuos para maximizar conversión minimizando volumen total representa un problema clásico de ingeniería de reacciones químicas que podría abordarse como extensión en cursos avanzados.

Finalmente, la integración con modelos de operaciones unitarias subsecuentes tales como decantadores para separación de glicerina, columnas de destilación para recuperación de metanol, lavadores para remoción de impurezas, y secadores para eliminación de humedad permitiría simular plantas completas de producción de biodiesel evaluando balances de masa y energía globales, analizando opciones de integración energética, y optimizando configuraciones de proceso completas en lugar de únicamente el reactor. Esta integración podría implementarse mediante enlaces con simuladores de procesos de código abierto tales como DWSIM que proveen bibliotecas de operaciones unitarias y bases de datos de propiedades termodinámicas, manteniendo el principio de utilizar exclusivamente herramientas de software libre.

## 8. Conclusiones

Se ha desarrollado, validado y demostrado un sistema completo de modelado matemático para simulación de procesos de producción de biodiesel mediante transesterificación de aceites de cocina usados con metanol en presencia de catálisis básica homogénea. El sistema integra modelos cinéticos fundamentados en mecanismos de reacción química,

métodos numéricos robustos para integración de ecuaciones diferenciales ordinarias rígidas, algoritmos de optimización global para ajuste de parámetros y diseño operacional, y herramientas de análisis de sensibilidad y exploración paramétrica multidimensional.

La validación cuantitativa del modelo mediante ajuste de parámetros cinéticos con datos experimentales de literatura reportados por Kouzu demuestra precisión elevada con coeficiente de determinación  $R^2 = 0,951$  en conjunto de validación independiente y error absoluto medio de 3.8 puntos porcentuales en conversión. Los parámetros cinéticos ajustados, factor preexponencial  $A = 2,47 \times 10^{11} \text{ L}^3/(\text{mol}^3\cdot\text{min})$  y energía de activación  $E_a = 67400 \text{ J/mol}$ , resultan físicamente razonables y consistentes con valores reportados en literatura para sistemas similares, confirmando la validez del modelo más allá del conjunto específico de datos utilizado para calibración.

El análisis exhaustivo de sensibilidad a cuatro parámetros operacionales críticos revela que la temperatura constituye la variable de mayor influencia con coeficiente de sensibilidad normalizado  $S_T = 0,85$ , seguida por concentración de catalizador con  $S_c = 0,45$ , relación molar metanol:triglicérido con  $S_r = 0,32$ , e intensidad de agitación con  $S_N = 0,28$ . Estas sensibilidades relativas tienen implicaciones directas para estrategias de control de proceso, justificando inversión en control térmico preciso mientras que toleran especificaciones más relajadas para dosificación de reactivos y agitación.

La exploración mediante barrido paramétrico multidimensional automatizado identifica efectos de interacción significativos, particularmente entre temperatura y relación molar donde el beneficio de incrementar exceso de metanol resulta amplificado a temperaturas bajas pero disminuido a temperaturas elevadas. Las superficies de respuesta y mapas de contorno generados automáticamente facilitan la identificación de regiones del espacio paramétrico que satisfacen especificaciones de conversión mínima, constituyendo herramientas valiosas para diseño de procesos y toma de decisiones operacionales.

Las trece prácticas progresivas estructuradas cubren el espectro completo desde fundamentos de programación científica en Python hasta técnicas avanzadas de optimización y análisis paramétrico, requiriendo aproximadamente 40 horas de trabajo. La implementación piloto en cursos universitarios confirma que la progresión gradual de dificultad resulta apropiada para estudiantes de ingeniería química sin experiencia previa en modelado matemático de reactores, facilitando la adquisición simultánea de competencias en programación, métodos numéricos, cinética química, y diseño de reactores.

El sistema completo incluyendo código fuente, prácticas progresivas, datos de validación, y documentación se distribuye públicamente bajo licencia MIT de código abierto, eliminando barreras económicas para su adopción en instituciones educativas y facilitando su extensión por parte de la comunidad académica. La transparencia total del código permite verificar la correctitud de implementaciones, modificar modelos para casos específicos, y servir como base para desarrollo de extensiones orientadas a investigación.

El presente trabajo contribuye al objetivo global de democratizar el acceso a herramientas de simulación de procesos químicos, tradicionalmente restringidas a instituciones con presupuestos suficientes para licenciar software comercial costoso. La combinación de rigor científico en modelado matemático, validación experimental sistemática, aplicabilidad demostrada mediante casos industriales representativos, y pedagogía estructurada mediante prácticas progresivas posiciona al sistema como alternativa viable para formación de ingenieros químicos en países en desarrollo y regiones con recursos limitados.

Los resultados confirman la hipótesis inicial de que resulta posible desarrollar herra-

mientes de modelado de reactores químicos basadas exclusivamente en software de código abierto que alcancen precisión comparable a software comercial para aplicaciones específicas bien definidas, manteniendo simultáneamente transparencia metodológica completa y flexibilidad para adaptación a contextos educativos e industriales diversos. Este enfoque abierto y colaborativo para desarrollo de software científico merece mayor adopción en la comunidad de ingeniería química, potenciando la reproducibilidad de investigación, facilitando la transferencia de conocimiento, y acelerando la innovación mediante construcción colectiva sobre fundamentos compartidos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a las autoridades del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM–UNAM (CCIQS UAEM - UNAM) por el acceso y uso de instalaciones para realizar el proyecto para el cual se desarrolló este modelo.

## Referencias

- [1] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka y J. Hidaka, «Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel,» *Fuel*, vol. 87, n.º 12, págs. 2798-2806, 2008. doi: [10.1016/j.fuel.2007.10.019](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019)
- [2] Aspen Technology, *Aspen Plus: Process Simulation Software*, Aspen Technology, Inc., Bedford, MA, USA, 2023. dirección: <https://www.aspentechnology.com/en/products/engineering/aspen-plus>
- [3] D. W. d. O. Medeiros, *DWSIM: Open Source Chemical Process Simulator*, <https://dwsim.org>, Accessed: 2024-11-20, 2023.
- [4] COCO Development Team, *COCO Simulator: Free Open-Source Process Simulator*, <http://www.cocosimulator.org>, Accessed: 2024-11-20, 2023.
- [5] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, I. Schoegl, R. L. Speth y B. W. Weber, «Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes,» *Zenodo*, 2023. doi: [10.5281/zenodo.8137090](https://doi.org/10.5281/zenodo.8137090) dirección: <https://cantera.org>
- [6] B. Freedman, R. Butterfield y E. Pryde, «Transesterification kinetics of soybean oil,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 63, n.º 10, págs. 1375-1380, 1986. doi: [10.1007/BF02679606](https://doi.org/10.1007/BF02679606)
- [7] H Noureddini y D Zhu, «Kinetics of transesterification of soybean oil,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, n.º 11, págs. 1457-1463, 1997. doi: [10.1007/s11746-997-0254-2](https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2)