

**DESARROLLO DE SOFTWARE PARA DISEÑO SECUENCIAL DE  
EXPERIMENTOS APLICADOS AL PROCESO DE  
HIDRODESULFURIZACIÓN DE FRACCIONES PESADAS DEL  
PETRÓLEO.**

**KARINA ANGÉLICA OJEDA DELGADO  
EDUARDO LUIS SÁNCHEZ TUIRÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**DESARROLLO DE SOFTWARE PARA DISEÑO SECUENCIAL DE  
EXPERIMENTOS APLICADOS AL PROCESO DE  
HIDRODESULFURIZACIÓN DE FRACCIONES PESADAS DEL  
PETRÓLEO.**

**KARINA ANGÉLICA OJEDA DELGADO  
EDUARDO LUIS SÁNCHEZ TUIRÁN**

**Proyecto de Grado para optar por el título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Dr. VIATCHESLAV V. KAFAROV**

**Profesor Titular Escuela de Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2005**

## **AGRADECIMIENTOS**

Les agradecemos a:

Todos los integrantes del Centro de Investigación en Simulación y Control de Procesos Químicos (CISYC) por su colaboración y los aportes brindados para la realización de este proyecto.

Queremos agradecer de manera especial al Ingeniero Favio Yovany Jiménez, por su apoyo, su colaboración y tantos momentos de su tiempo sacrificados para aconsejarnos y orientar nuestra investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	4
1.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	4
1.1.1 Clases de diseños experimentales	4
1.1.1.1. Diseño por bloques aleatorizados	6
1.1.1.2. Cuadrados latinos	6
1.1.1.3. Diseño por bloques incompletos	6
1.1.1.4. Diseño factorial fraccional	6
1.1.1.5. Superficie de respuesta	7
1.1.1.6. Diseño factorial	7
1.1.1.7. Diseño secuencial	8
1.2 DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS	8
1.2.1 Ventajas del diseño secuencial de experimentos	9
1.2.2 Desventajas del diseño secuencial de experimentos	9
1.2.3 Procedimiento para el desarrollo del diseño secuencial	9
1.2.3.1. Discriminación de modelos	10
1.2.3.1.1. Caso respuesta simple	10
1.2.3.1.2. Caso multirespuesta	11

1.2.3.2.	Estimación de parámetros	11
1.2.3.2.1.	Diseño de la forma	12
1.2.3.2.2.	Diseño de Correlación	12
1.2.3.2.3.	Diseño de mínimo volumen	12
1.2.3.2.3.1.	Modelos de respuesta simple	13
1.2.3.2.3.2.	Modelos multirespuesta	14
1.3.	DESARROLLO MATEMÁTICO DEL DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS	16
2.	DESARROLLO METODOLÓGICO	22
2.1.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	22
2.2.	DETERMINACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS	23
2.3.	BÚSQUEDA Y SELECCIÓN DE MODELOS CINÉTICOS	23
2.4.	SELECCIÓN DEL LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN	26
2.5.	DESARROLLO DE SOFTWARE HYDRO-DSE 001	27
2.6.	VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	36
3.	DESCRIPCIÓN Y VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	37
3.1.	REQUISITOS MÍNIMOS	37
3.2.	OPTIMIZATION TOOLBOX	37
3.3.	HERRAMIENTAS MATEMÁTICAS	38

3.4.	DESCRIPCIÓN DE LAS INTERFASES DEL SOFTWARE	39
3.4.1.	Estimación Inicial de Parámetros	41
3.4.2.	Discriminación de Modelos	43
3.4.3.	Estimación Final de Parámetros	44
3.5.	VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	47
3.5.1.	Validación del Diseño Secuencial de Experimentos	47
3.5.2.	Validación del Software HYDRO – DSE 001	49
	CONCLUSIONES	57
	RECOMENDACIONES	59
	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA	60
	ANEXOS	63

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Procedimiento de Diseño Secuencial de Experimentos	15
Figura 2. Reactor TBR	28
Figura 3. Mecanismos de Reacción	28
Figura 4. Procedimiento Estimación Inicial de Parámetros	32
Figura 5. Procedimiento de Discriminación de modelos I	33
Figura 6. Procedimiento de Discriminación de modelos II	34
Figura 7. Procedimiento Estimación final de Parámetros	35
Figura 8. Inicio de Software	40
Figura 9. Estimación Inicial	42
Figura 10. Discriminación de modelos	43
Figura 11. Estimación Final	45
Figura 12. Ayuda	46
Figura 13. Despedida	46
Figura 14. Estimación inicial de Parámetros DSE 001	48
Figura 15. Divergencia entre modelos	48
Figura 16. Discriminación de modelos DSE 001	49
Figura 17. Modelo Avraam- Vasalos. Datos Froment et. al	54
Figura 18. Modelo Broderick-Gates. Datos Froment et. al	54

Figura 19. Modelo Chen et.al. Datos Froment et. al	54
Figura 20. Modelo Girgis-Gates. Datos Froment et. al	54
Figura 21. Modelo Hasselt et. al. Datos Froment et. al	54
Figura 22. Modelo Froment et.al. Datos Froment et. al	54
Figura 23. Modelo Girgis-Gates. Resultados Planta Piloto	55
Figura 24. Modelo Avraam-Vasalos. Resultados Planta Piloto	55
Figura 25. Modelo Chen et.al. Resultados Planta Piloto	55
Figura 26. Modelo Froment et. al. Resultados Planta Piloto	55
Figura 27. Planta Piloto de Hidrotratamiento	90

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla1. Parámetros de los modelos	50
Tabla 2. Datos de corrida	52
Tabla 3. Datos experimentales	53
Tabla 4. Condiciones límite de operación del Catatest	91

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo I. Aplicaciones del Diseño Secuencial de Experimentos	63
Anexo II. Tipos de Optimización aplicadas al diseño secuencial	70
Anexo III. Descripción Planta Piloto HDT	90
Anexo IV. Correlaciones	94

# **TITULO: DESARROLLO DE SOFTWARE DE DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS APLICADO AL PROCESO DE HIDRODESULFURIZACION DE FRACCIONES PESADAS DE PETROLEO\***

**AUTORES:** K. Ojeda, E. Sánchez\*\*

## **Palabras Claves:**

Secuencial, Diseño, Experimentos, Hidrodesulfurización, Cinética, Optimización.

## **RESUMEN**

A nivel mundial, la cantidad de Azufre contenida en los combustibles líquidos esta limitada a través de legislaciones de tipo ambiental además de las limitaciones técnicas que se presentan en el proceso de refinación del crudo por los elevados niveles de estos indeseables compuestos.

Debido a la cantidad de variables en el proceso de Hidrodesulfurización (HDS) que afectan el contenido de Azufre en el combustible líquido, es necesario realizar una serie de pruebas experimentales que permitan obtener la mayor cantidad de información acerca de la cinética del proceso, determinando las condiciones de operación más adecuadas y conlleve a establecer correlaciones matemáticas entre las variables involucradas. Es por esto que se requiere de una técnica para el diseño experimental que utilice la menor cantidad de experimentación posible, debido a las implicaciones económicas que tienen los largos procesos experimentales, en un marco de incertidumbre estadística aceptable.

Aplicando el Diseño Secuencial de Experimentos (DSE), se usaron diferentes modelos matemáticos planteados por diversos investigadores de la HDS que representan el proceso para escoger las condiciones de operación que brindan información suficiente para discriminar entre modelos rivales y para la estimación precisa de los parámetros del modelo escogido.

De esta forma se implementó un modelo computacional en MatLab 6.5® contenido en una interfase gráfica amigable, que simuló el proceso representado por sistemas de ecuaciones diferenciales de primer y segundo orden cuya resolución por métodos de Colocación Ortogonal y de Runge – Kutta se llevó a cabo con la implementación de diferentes aplicaciones de los Toolboxes. Así el software discriminó entre 9 diferentes modelos propuestos aprovechando la divergencia existente entre ellos y eficazmente minimizó el volumen de la región de confianza de los parámetros estimados, obteniéndose datos coherentes con los reportados en la literatura.

---

\*Trabajo De Grado

\*\* Centro de Investigaciones en Simulación y Control de Procesos (CISYC), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. E-mail: pequiska@gmail.com, eduardoluis50@hotmail.com.  
Director: Viatcheslav Kafarov.

**TITLE: DEVELOPMENT OF SOFTWARE TO DESIGN OF SEQUENTIAL EXPERIMENTS APPLIED TO THE HIDRODESULFURIZATION PROCESS OF OIL'S HEAVY FRACTIONS\***

**AUTHORS:** K. Ojeda, E. Sánchez \* \*

**Key words:**

Sequential, Design, Experiments, Hidrodesulfurization, Kinetics, Optimization.

**ABSTRACT**

At world level, the quantity of Sulfur contained in the liquid fuels is limited one through environmental legislations besides the technical limitations that are presented in the process of refinement of the oil by the compound high levels of these undesirable ones.

Due to the quantity of variables in the process of Hidrodesulfurization (HDS) that affect the content of Sulfur in the liquid fuel, it's necessary to carry out a series of experimental tests that you allow to obtain the biggest quantity in information about the kinetics of the process, determining the most appropriate operation conditions and bear to establish mathematical correlations among the involved variables. For this reason, it's required of a technique for the experimental design that uses the smallest quantity in possible experimentation, due to the economic implications that have the long experimental processes, in a mark of acceptable statistical uncertainty.

Applying the Design of Sequential Experiments (DSE), different mathematical models were used outlined by diverse investigators of the HDS that represent the process to choose the operation conditions that offer enough information to discriminate against among model rivals and for the precise estimate of the parameters of the chosen pattern.

A computational model was implemented in Matlab 6.5® content in a friendly graphic interface that it simulated the process represented by systems of differential equations of first and second order whose resolution for methods of Orthogonal Collocation and Runge - Kutta was carried out with the implementation of different applications of the Toolboxes. The software discriminated against this way among 9 different proposed models taking advantage of the existent divergence among them and efficiently it minimized the volume of the region of confidence of the estimated parameters, being obtained coherent data with those reported in the literature.

---

\* Grade work

\*\* Centro de Investigaciones en Simulación y Control de Procesos (CISYC), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. E-mail: pequiska@gmail.com, eduardoluis50@hotmail.com.  
Director: Viatcheslav Kafarov.

## INTRODUCCION

En la Industria de la refinación del petróleo, los procesos de hidrotratamiento son aquellos en los cuales es sustituido un elemento o grupo funcional de la cadena carbonada para ser reemplazado por uno o varios átomos de hidrógeno. Estos tratamientos se han fortalecido en los últimos años, ya que se han implementado legislaciones que regulan los niveles en los cuales se encuentran presentes elementos que disminuyen la calidad de los combustibles y causan serios problemas ambientales. La hidrodesulfurización hace parte de estos procesos y es el tratamiento mediante el cual se remueve el azufre de las fracciones del petróleo, al tiempo que se hidrogenan los hidrocarburos de los cuales ha sido removido. Los Ministerios de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y el Ministerio de Minas y Energía expedieron la Resolución No. 0447 de 2003, la cual exige una calidad para ACPM de 500 PPM y para la gasolina de 300 PPM de azufre, entrando en vigencia el 1 de enero de 2005. Para cumplir con la legislación vigente y al mismo tiempo mejorar la calidad de los combustibles líquidos (lo que reduciría la expectativa de importación de la gasolina), ECOPETROL adelanta un proyecto de adquisición y montaje de varias Plantas de Hidrotratamiento en sus refinerías de Cartagena (CAR) y Barrancabermeja (CIB). Surge así, la necesidad de modelar el proceso de hidrodesulfurización de fracciones de petróleo a diferentes condiciones de operación (Temperatura, presión, tipos y calidades de carga, características fisicoquímicas del catalizador, entre otras.), con la intención de comprender e interpretar adecuadamente el proceso.

Para estudiar y caracterizar dicho proceso, es necesario realizar una serie de pruebas experimentales que determinen las mejores condiciones de operación y permitan establecer correlaciones matemáticas entre las variables involucradas. Debido a las implicaciones económicas que tienen los largos procesos experimentales y el gran número de variables resultantes del estudio cinético, se requiere entonces una metodología de Diseño de Experimentos que reduzca los costos y el tiempo invertido mediante una apropiada selección de las mejores condiciones de experimentación.

Mediante este estudio se propone un software de Diseño Secuencial de Experimentos (DSE) aplicado a procesos de Hidrodesulfurización de fracciones de petróleo (**HYDRO-DSE 001**).

Esta clase de diseño de experimentos tiene la ventaja, con respecto a los diseños de experimentos tradicionales, de incluir el modelo matemático del proceso (hidrodesulfurización de fracciones de petróleo), y utilizar adecuadamente los resultados de la experimentación previa para la predicción de las condiciones óptimas de la nueva experimentación.

El diseño secuencial de experimentos es una técnica compleja que requiere el manejo de matrices n-dimensionales de ecuaciones diferenciales para seleccionar un arreglo óptimo de las variables para el próximo experimento con la incertidumbre estadística más baja.

Mediante el diseño secuencial de experimentos se tiene la posibilidad de utilizar recursos con mayor eficacia, porque este método reduce el número de experimentos necesarios y orienta hacia la predicción de las mejores condiciones de experimentación con ayuda del modelo específico del proceso.

Los experimentos bien diseñados brindan mayor información y frecuentemente requieren menos corridas que experimentos no planeados o casuales. Es muy importante obtener la mayor información de cada experimento que se desarrolle, por los costos y tiempo que esto implica. El diseño secuencial de experimentos por utilizar menos pruebas representa un ahorro en el proceso experimental.

Así se hace posible afrontar de manera satisfactoria el problema propuesto, aportando a la solución de problemas prácticos en las refinerías nacionales y contribuyendo al conocimiento de las técnicas de diseño secuencial de experimentos aplicado a la Ingeniería Química.

## **1. CONCEPTOS TEORICOS**

### **1.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

Los estudios experimentales se han consolidado durante los últimos años como la principal fuente para el crecimiento de la ciencia y la tecnología en todos los campos de investigación; realizar estos estudios representa una serie de dificultades debido a la gran cantidad de factores que afectan los resultados de un experimento, por esta razón, se hace necesario utilizar una metodología que permita llevar a cabo los experimentos de la mejor manera posible. Surgen entonces los diseños experimentales como un protocolo que sirve de guía para el desarrollo de la experimentación.

El propósito fundamental de un diseño experimental es proporcionar métodos que permitan obtener la mayor cantidad de información válida acerca de una investigación, teniendo en cuenta el factor de costo y el uso adecuado del material disponible, mediante métodos que permitan disminuir el error experimental; además, estos se utilizan para determinar y cuantificar qué variables tienen mayor influencia en los valores de respuesta y cuáles valores dan la menor variabilidad.

#### **1.1.1. Clases de Diseños Experimentales**

Para seleccionar el tipo de diseño experimental a utilizar, existe una gran variedad de modelos desarrollados con base en el uso de las técnicas estadísticas.

Para entender los estos diseños es necesario estar familiarizado con la terminología usada en el diseño de experimentos.

**Unidad experimental:** son los objetos, individuos, intervalos de espacio o tiempo sobre los que se experimenta.

**Variable de interés o respuesta:** es la variable que se desea estudiar y controlar su variabilidad.

**Factor:** son las variables independientes que pueden influir en la variabilidad de la variable de interés.

**Factor Tratamiento:** es un factor del que interesa conocer su influencia en la respuesta.

**Factor Bloque:** es un factor en el que no se está interesado en conocer su influencia en la respuesta pero se supone que ésta existe y se quiere controlar para disminuir la variabilidad residual.

**Niveles:** cada uno de los resultados de un factor. Según sean elegidos por el experimentador o elegidos al azar de una amplia población se denominan factores de efectos fijos o factores de efectos aleatorios.

**Tratamiento:** es una combinación específica de los niveles de los factores en estudio. Son, por tanto, las condiciones experimentales que se desean comparar en el experimento. En un diseño con un único factor son los distintos niveles del factor y en un diseño con varios factores son las distintas combinaciones de niveles de los factores.

**Tamaño del Experimento:** es el número total de observaciones recogidas en el diseño

**Interacción de factores:** existe interacción entre dos factores  $F_I$  y  $F_J$  si el efecto de algún nivel de  $F_I$  cambia al cambiar de nivel en  $F_J$ . Esta definición puede hacerse de forma simétrica y se puede generalizar a interacciones de orden tres o superior

#### **1.1.1.1. Diseños por Bloques Aleatorizados**

Este tipo de diseño es apropiado cuando se está investigando un solo factor y el material o el entorno experimental puede ser dividido en bloques o grupos homogéneos. A través de este diseño se busca estimar y comparar los efectos de los tratamientos, sin los efectos de los bloques.

#### **1.1.1.2. Cuadrados Latinos**

Es favorable cuando se está investigando un factor primario y los resultados pueden quedar afectados por otras dos variables experimentales o por dos fuentes de no homogeneidad. Con la aplicación de este diseño experimental se busca estimar y comparar los efectos de los tratamientos, sin los efectos de las variables.

#### **1.1.1.3. Diseños por Bloques Incompletos**

Existen dos tipos de diseños de bloques incompletos; los equilibrados y los parcialmente equilibrados. El primero es apropiado cuando no es posible acomodar todos los tratamientos en un bloque; mediante este diseño todos los tratamientos son estimados con la misma precisión. Por otra parte, el diseño de bloque incompleto parcialmente equilibrado es aplicado cuando un plan de bloques incompletos equilibrados requiere un número de bloques tan grande que lo hace irrealizable; aquí los tratamientos no son estimados con igual precisión.

#### **1.1.1.4. Diseño Factorial Fraccional**

En el diseño factorial fraccional se investigan varios factores a distintos niveles, pero solo se ensaya un subconjunto del factorial completo. Este diseño es apropiado cuando hay muchos factores y niveles y no es posible ensayar todas las combinaciones. Sirve para estimar y comparar los efectos de varios factores.

#### **1.1.1.5. Superficie de Respuesta**

Este tipo de diseño tiene como objetivo obtener trazados empíricos (diagramas de contornos) ilustrativos de qué factores bajo control del investigador influyen en los resultados.

#### **1.1.1.6. Diseño Factorial**

Es el más usado, ya que ofrece una visión amplia del comportamiento de la variable de salida debido a las influencias de las variables de entrada en diferentes niveles; es útil cuando no se posee información suficiente sobre el comportamiento de la variable de respuesta frente a las variables de entrada. Anteriormente los experimentos se realizaban variando un factor a la vez; este método, en cambio, le ofrece la ventaja al experimentador de observar las posibles interacciones entre las variables de entrada que afectan el comportamiento de la variable de respuesta.

Para pocos factores y niveles, este diseño se aplica satisfactoriamente, pero existen procesos en los cuales el número de variables de entrada no se puede reducir aunque las técnicas de control del proceso sean avanzadas. En estos casos el diseño factorial conduce a una cantidad de experimentos tan grande que aumentaría notablemente el costo de la experimentación; además, conlleva a realizar una selección (aleatoria) de los experimentos a realizar impidiendo observar, posiblemente el comportamiento real de las variables.

Frente a estas dificultades se han desarrollado otros métodos que permiten obtener mayor información con un menor número de experimentos. Este es el caso del **Diseño Secuencial de Experimentos**, que por necesitar menos pruebas representa un ahorro en el proceso experimental.

### **1.1.1.7. Diseño Secuencial**

En el diseño secuencial, los experimentos se realizan sucesivamente tomando como base los resultados de la experimentación previa hasta alcanzar unas condiciones óptimas.

## **1.2. DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS**

En el diseño secuencial, los experimentos se realizan sucesivamente tomando como base los resultados de la experimentación previa, hasta alcanzar unas condiciones óptimas teniendo en cuenta criterios ya establecidos.

Esta clase de diseño de experimentos tiene ciertas ventajas con respecto a otros, en cuanto incluye el modelo matemático del proceso, lo que orienta hacia la predicción de las mejores condiciones de experimentación. Así, se tiene la posibilidad de utilizar recursos con mayor eficacia.

El diseño secuencial es una técnica compleja que requiere el manejo de matrices n-dimensionales de ecuaciones diferenciales con el propósito de seleccionar un arreglo óptimo de las variables para el próximo experimento con la incertidumbre estadística más baja.

La complejidad matemática para desarrollar el diseño puede ser una causa del uso poco extendido de este método.

El procedimiento para el desarrollo del diseño secuencial esta dividido en dos partes:

1. La Discriminación de Modelos (Para el caso en que se hayan planteado dos o más modelos del proceso de estudio).
2. La Estimación de Parámetros (Para un modelo  $y=ax+b$ , este procedimiento permite estimar los valores de a y b que brindan el mejor ajuste del modelo)

Los criterios usados para su aplicación durante el diseño secuencial serán discutidos más adelante.

### **1.2.1. Ventajas del Diseño Secuencial de Experimentos**

Dentro de las características que favorecen al Diseño Secuencial (DSE) respecto a otros tipos de diseños se encuentran:

- Utiliza el modelo específico del proceso aumentando la exactitud en los resultados.
- Disminuye la cantidad de experimentación.
- Ahorra tiempo y dinero.
- Se pueden obtener conclusiones durante la aplicación del método.
- No es un método a priori.

### **1.2.2. Desventajas del Diseño Secuencial de Experimentos<sup>[11]</sup>**

Petrov et al. (1991) en su trabajo “Dificultades en la aplicación del diseño secuencial de experimentos para la discriminación de modelos cinéticos y la estimación de parámetros”, llegaron a la conclusión que el diseño secuencial de experimentos presenta desventajas como:

- Complejidad matemática para desarrollar el diseño.
- Requiere un mayor tiempo de cómputo.
- Para discriminación de muchos modelos puede volverse inestable y llevar a errores en la selección del modelo.

### **1.2.3. Procedimiento de Desarrollo del Diseño Secuencial**

Para el desarrollo del diseño secuencial de experimentos el primer paso es la identificación de las variables que afectan notoriamente el proceso y el

modelo con el número de máximo de parámetros (n), entonces se requieren al menos (n+1) experimentos preliminares para estimar los parámetros y comenzar el procedimiento de discriminación de modelos.

### **1.2.3.1. Discriminación de Modelos**

En el caso de ser necesario, para la discriminación de modelos se aplica un criterio de diseño según se tenga el caso de modelos de respuesta simple (una sola variable de salida) o de multirespuesta (dos o mas variables de salida).

Estos criterios están basados en la divergencia de las respuestas de los modelos y se definen como sigue:

#### **1.2.3.1.1. Caso Respuesta Simple<sup>[2]</sup>**

$$D(x_u) = \sum_{r=1}^{m-1} \sum_{s=r+1}^m \left| \hat{y}^{(r)}(x_u) - \hat{y}^{(s)}(x_u) \right| \quad (1.1)$$

Donde:

m es el número de modelos rivales.

$x_u$  es el valor de la variable en el intervalo u.

$D(x_u)$  es la divergencia calculada entre los modelos.

$\hat{y}$  el valor estimado del modelo

r, s son los modelos comparados

Se calcula la divergencia en cada punto y el arreglo de las variables de operación para el siguiente experimento serán los valores que maximicen el valor  $D(x_u)$ .

Este criterio fue usado por Hunter & Reiner (1965) <sup>[29]</sup>, sin embargo, puede ocurrir que el intervalo de confianza de las respuestas se sobrepase para valores de  $x_u$  grandes, por lo que Box & Hill (1967) <sup>[28]</sup> propusieron un criterio que tiene en cuenta las varianzas de los valores de respuesta predicho los cuales determinan el ajuste del modelo correcto.

### 1.2.3.1.2. Caso multirespuesta <sup>[2]</sup>

$$D(x_u) = \sum_{h=1}^v \sigma^{hh} \sum_{r=1}^{m-1} \sum_{s=r+1}^m \left| \hat{y}_{uh}^{(r)} - \hat{y}_{uh}^{(s)} \right| \quad (1.2)$$

Donde:

$v$  es el número de respuestas

$\sigma^{hh}$  es un factor de peso que depende de la precisión con la cual son medidas las respuestas.

$m$  es el número de modelos rivales.

$x_u$  es el valor de la variable en el intervalo  $u$ .

$D(x_u)$  es la divergencia calculada entre los modelos.

$\hat{y}$  el valor estimado del modelo

$r, s$  son los modelos comparados

Una vez ha concluido el proceso de discriminación, el siguiente paso es la estimación de los parámetros del modelo. Los parámetros iniciales son aquellos que resultaron durante el último experimento del proceso de discriminación secuencial.

### 1.2.3.2. Estimación de Parámetros

Para la estimación de parámetros se han desarrollado principalmente tres criterios de diseño:

#### **1.2.3.2.1 Diseño de la forma<sup>[10]</sup>**

Hosten (1974)<sup>[17]</sup> propuso, en lugar de minimizar el volumen de la región de confianza asociada con los estimados, desarrollar una región de forma más esférica por la máxima reducción del más largo eje principal de la región de confianza hiper-elipsoidal.

Debido a que este criterio actúa específicamente en la forma de la región de confianza, se podría llamar Criterio de diseño de la Forma (SD).

#### **1.2.3.2.2 Diseño de correlación<sup>[10]</sup>**

Pritchard & Bacon (1978)<sup>[20]</sup> propusieron un criterio de diseño que mide la magnitud global de las correlaciones presentes entre los parámetros estimados, es decir, una medida del tamaño de la matriz de correlación  $R$ . Debido a que este criterio específicamente actúa en las correlaciones entre los parámetros estimados, se llamó el criterio de diseño de la correlación (CD).

#### **1.2.3.2.3 Diseño de mínimo Volumen<sup>[10]</sup>**

Box & Lucas (1958)<sup>[22]</sup> mostraron que la escogencia de las variables experimentales,  $X_u$  que minimizará el determinante  $[D^T D]^{-1}$  también minimiza el volumen de la región de confianza del parámetro estimado.

Después, Box & Hunter (1965)<sup>[21]</sup> establecieron un criterio, generalmente conocido como el criterio de diseño del "Mínimo volumen" (MVD), para un diseño secuencial, con el cual todo resultado experimental disponible se analiza, y la información actual se usa entonces para el diseño del próximo experimento. Box & Hunter también indicaron que esta estrategia no sólo

minimiza el tamaño de la región de confianza del parámetro estimado sino también la correlación entre ellos.

Para la estimación de parámetros el método más utilizado es el criterio de “Mínimo Volumen”.

#### **1.2.3.2.3.1 Modelos de respuesta simple<sup>[2]</sup>**

La región de confianza está dada por:

$$(\beta - b)^T X^T X (\beta - b) = \delta \quad (1.3)$$

Donde  $\delta$  depende del nivel de probabilidad y del número de grados de libertad. Esta formula representa una superficie cerrada hiper-elipsoidal con centro en  $b$ .

El volumen en la hiper-elipsoide está dado por

$$Volumen = C \frac{(\delta)^p}{\sqrt{\det X^T X}} \quad (1.4)$$

Donde:

$C$  es una constante que depende de las dimensiones  $p$  del parámetro espacio.

$p$  son las dimensiones del elipsoide.

$X$  es una matriz de derivadas parciales respecto los parámetros.

$\beta$  son las estimaciones de los parámetros

Para minimizar este volumen, el  $\det X^T X$  debe maximizarse.

El siguiente experimento se diseña en la zona donde el volumen es mínimo

### 1.2.3.2.3.2 Modelos multirespuesta<sup>[2]</sup>

Los modelos considerados son algebraicos y lineales en los parámetros.

La función objetivo a ser maximizada es:

$$\det\left(\sum_{h=1}^v \sum_{k=1}^v \sigma^{hk} X_h^T X_k\right) \quad (1.5)$$

Donde se usa el criterio de mínimo volumen propuesto por Box & Hunter.

X es una matriz de derivadas parciales respecto los parámetros

$\sigma^{hk}$  es un factor de peso.

v es el número de respuestas.

h, k son las respuestas del modelo

Cuando los modelos son no lineales en los parámetros, X es reemplazada por

$$J_i = \left\{ \frac{\partial f_i(u_k, \theta)}{\partial \theta_l} \Big|_{\theta=b} \right\} \quad (1.6)$$

$$k=1,2,\dots,n \quad l=1,2,\dots,p \quad i=1,2,\dots,v$$

b es el vector de parámetros estimados.

u es un vector de variables independientes.

$\Theta$  es el vector de vector de los parámetros verdaderos.

n es el número de experimentos.

p es el número de parámetros.

Este proceso se realiza hasta que se logra una estabilidad en el valor del determinante. Cabe destacar que todos los experimentos diseñados se

localizan en el borde del espacio experimental, una característica típica del diseño secuencial.

El proceso general de aplicación del diseño secuencial de experimentos puede observarse con mayor facilidad en la siguiente figura.

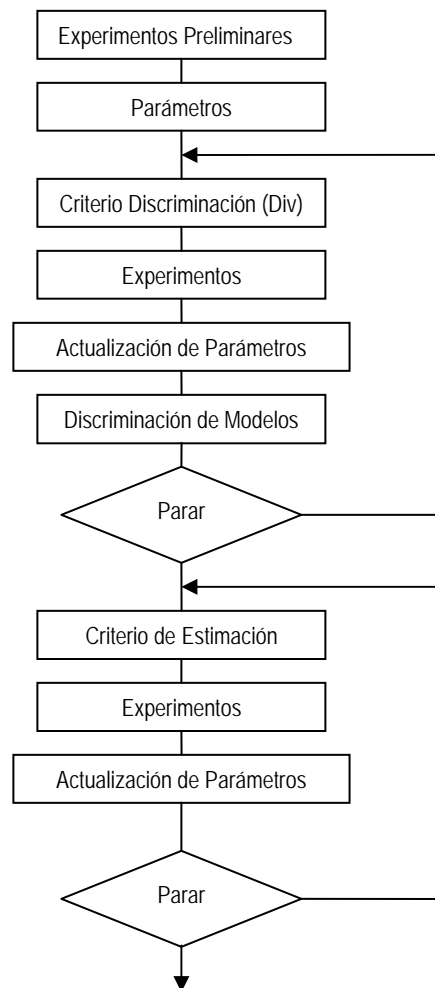


Figura 1. Procedimiento Diseño Secuencial de Experimentos

Podemos concluir que el diseño secuencial de experimentos posee ventajas que se han desperdiciado ante el temor de enfrentar las dificultades que puede presentar este método, desconociendo las múltiples ventajas que se ofrecen y los diversos mecanismos que se pueden manejar para obtener resultados satisfactorios durante el proceso de diseño. A pesar de las

aplicaciones que ha tenido, es muy poco lo que se ha dado a conocer, tal vez porque debe competir con la facilidad en el uso de los diseños factoriales, que actualmente son los más difundidos.

### **1.3. DESARROLLO MATEMATICO DEL DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS**

El diseño secuencial de experimentos es un procedimiento complejo que incluye en diferentes partes de su aplicación, el manejo de matrices  $n$ -dimensionales. Como se mencionó anteriormente, consta de dos procedimientos fundamentales, la discriminación de modelos y la estimación de parámetros, estos pueden ser aplicados satisfactoriamente de manera individual en procesos donde sólo se requiere uno de ellos.

#### **Pasos del Diseño Secuencial de Experimentos**

La secuencia seguida en este diseño es mostrada en la figura 1 y el desarrollo matemático que éste implica se describe en los siguientes pasos:

##### **Paso 1.**

Identificar el número de parámetros ( $n$ ) presentes en el modelo a discriminar de mayor cantidad de parámetros

##### **Paso 2.**

Realizar  $(n+1)$  experimentos preliminares que sirven para estimar los parámetros iniciales en el diseño secuencial de experimentos.

##### **Paso 3.**

Los parámetros pueden ser estimados a través del criterio generalizado de mínimos cuadrados <sup>[2]</sup> minimizando la función objetivo

$$S(\theta_r) = \sum_{h=1}^v \sum_{k=1}^v \sigma^{hk} \sum_{i=1}^n (y_{ih} - \hat{y}_{ih})(y_{ik} - \hat{y}_{ik}) \quad (1.7)$$

Donde:

$\Theta_r$  Parámetros

$\sigma^{hk}$  Elementos inversa de la matriz de covarianza del error  $\Sigma$

$v$  número de respuestas independientes

$n$  número de experimentos

$\hat{y}$  Valor estimado de la  $h$ -ésima respuesta en el  $i$ -ésimo experimento

$y$  Valor observado de la  $h$ -ésima respuesta en el  $i$ -ésimo experimento

Un estimado confiable de la matriz de covarianza del error se obtiene a través de  $n_e$  experimentos replicados siguiendo la expresión

$$S = \{s_{ij}\} = \left\{ \sum_{k=1}^{n_e} (y_{ki} - \bar{y}_i)(y_{kj} - \bar{y}_j) \right\} \quad (1.8)$$

$\bar{y}$  Representa el valor promedio de la respuesta sobre la réplica del experimento

#### **Paso 4.**

Una vez obtenidos los estimados de los parámetros, se discriminan los modelos rivales, para esto se aplica el caso de diseño según se trabaje un caso de respuesta simple o multirespuesta como se mencionó en el capítulo 1.

Para el *caso de respuesta simple*, el criterio de diseño está dado por <sup>[2]</sup>

$$D(x_u) = \sum_{r=1}^{m-1} \sum_{s=r+1}^m |\hat{y}^{(r)}(x_u) - \hat{y}^{(s)}(x_u)| \quad (1.9)$$

Donde:

$m$  es el número de modelos rivales.

$x_u$  es el valor de la variable en el intervalo  $u$ .

$D(x_u)$  es la divergencia calculada entre los modelos.

$\hat{y}$  el valor estimado del modelo

r, s son los modelos comparados

El arreglo de las variables para el siguiente experimento es aquel que maximice  $D(x_u)$ .

Para el *caso multirespuesta* la función a maximizar es <sup>[2]</sup>

$$D(x_u) = \sum_{h=1}^v \sigma^{hh} \sum_{r=1}^{m-1} \sum_{s=r+1}^m \left| \hat{y}_{uh}^{(r)} - \hat{y}_{uh}^{(s)} \right| \quad (1.10)$$

Donde:

v es el número de respuestas

$\sigma^{hh}$  es un factor de peso que depende de la precisión con la cual son medidas las respuestas.

m es el número de modelos rivales.

$x_u$  es el valor de la variable en el intervalo u.

$D(x_u)$  es la divergencia calculada entre los modelos.

$\hat{y}$  el valor estimado del modelo

r, s son los modelos comparados

### **Paso 5.**

Con la aplicación del criterio se obtienen las condiciones del siguiente experimento. Este se realiza en los puntos obtenidos y los resultados son utilizados para una actualización de los parámetros. Para este ajuste de parámetros puede ser nuevamente utilizado el criterio de mínimos cuadrados.

### **Paso 6.**

El siguiente paso es realizar la discriminación entre los modelos utilizando herramientas estadística apropiadas. Para el caso de respuesta simple, cuando se conoce la varianza del error experimental  $\sigma^2$  se utiliza la distribución chi-cuadrado para descartar los modelos.

$$\chi_c^2 = \frac{(n - p_r) S_r^2}{\sigma^2} \approx \chi^2(n - p_r) \quad (1.11)$$

Donde

N es el número de experimentos

$P_r$  es el número de parámetros del modelo

$S_r^2$  es un estimado de  $\sigma^2$

Se descartan aquellos modelos en los cuales

$$\chi_c^2 > \chi^2(n - p_r; 1 - \alpha) \quad (1.12)$$

Generalmente con  $\alpha=0.05$ .

También se pueden aplicar criterios basados en la prueba F o en el test de Barlett<sup>[2]</sup> de acuerdo a la información estadística que se tenga.

Para el caso de multirespuesta, el criterio generalizado de mínimos cuadrados sirve para descartar entre los modelos a través de comparaciones de la función minimizada con la prueba chi-cuadrado<sup>[2]</sup>.

### **Paso 7.**

Los pasos 4, 5 y 6 se realizan hasta obtener un único modelo del proceso de discriminación y proceder a siguiente paso, la estimación de parámetros.

### **Paso 8.**

La estimación de parámetros inicia con el modelo seleccionado anteriormente y la última actualización de los parámetros resultante del proceso de discriminación. Para la estimación de parámetros se han planteado diferentes criterios de diseño mencionados anteriormente en el capítulo 1 el más utilizado es el criterio de mínimo volumen, con este criterio se busca minimizar el volumen de la región de confianza del parámetro estimado.

*Para modelos de respuesta simple<sup>[2]</sup> la región de confianza está dada por:*

$$(\beta - b)^T X^T X (\beta - b) = \delta \quad (1.13)$$

Donde  $\delta$  depende del nivel de probabilidad y del número de grados de libertad. Esta formula representa una superficie cerrada hiper-elipsoidal con centro en  $b$ .

El volumen en la hiper-elipsoide está dado por

$$Volumen = C \frac{(\bar{\delta})^p}{\sqrt{\det X^T X}} \quad (1.14)$$

Donde:

$C$  es una constante que depende de las dimensiones  $p$  del parámetro espacio.

$p$  son las dimensiones del elipsoide.

$X$  es una matriz de derivadas parciales respecto los parámetros.

Para minimizar este volumen, el  $\det X^T X$  debe maximizarse.

El siguiente experimento se diseña en la zona donde el volumen es mínimo; es decir los valores que maximizan el determinante  $\det X^T X$ .

Para *modelos multirespuesta* [2], los modelos considerados son algebraicos y lineales en los parámetros. La función objetivo a ser maximizada es:

$$\det \left( \sum_{h=1}^v \sum_{k=1}^v \sigma^{hk} X_h^T X_k \right) \quad (1.15)$$

Donde se usa el criterio de mínimo volumen propuesto por Box & Hunter.

$X$  es una matriz de derivadas parciales respecto los parámetros

$\sigma^{hk}$  es un factor de peso.

$v$  es el número de respuestas.

Cuando los modelos son no lineales en los parámetros, X es reemplazada por

$$J_i = \left\{ \frac{\partial f_i(u_k, \theta)}{\partial \theta_l} \Big|_{\theta=b} \right\} \quad (1.16)$$

$$k=1,2,\dots,n \quad l=1,2,\dots,p \quad i=1,2,\dots,v$$

b es el vector de parámetros estimados.

u es un vector de variables independientes.

$\Theta$  es el vector de vector de los parámetros verdaderos.

n es el número de experimentos.

p es el número de parámetros.

Este proceso se realiza hasta que se logra una estabilidad en el valor del determinante; o en aquellos momentos donde el diseño de experimentos indica varias veces realizar experimentación en la misma zona.

Como se puede observar a lo largo del procedimiento descrito anteriormente, el diseño secuencial de experimentos hace uso constante de técnicas que permitan obtener los valores que maximizan o minimizan las funciones en los distintos pasos del diseño.

Así, la optimización entra a formar un importante papel dentro de los procesos de discriminación de modelos, al maximizar la divergencia entre los modelos rivales y en la estimación de parámetros, al ser aplicado tanto en el criterio de mínimos cuadrados como en el criterio de mínimo volumen para minimizar la región de confianza del parámetro.

## **2. DESARROLLO METODOLOGICO**

La realización del software comprendió diferentes etapas metodológicas, a través de las cuales se logró recopilar información necesaria para el desarrollo satisfactorio del Diseño Secuencial de Experimentos aplicado al proceso de Hidrodesulfurización.

### **2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Inicialmente se llevo a cabo una amplia búsqueda de información acerca del Diseño de Experimentos, profundizándose en el Diseño Secuencial y sus respectivas etapas. Esta revisión bibliográfica permitió analizar todos los factores considerados en estudios previos realizados por diversos autores. A través de esto logramos identificar las etapas del Diseño y los criterios más favorables para su aplicación.

La investigación fue complementada con artículos especializados en Hidrodesulfurización y textos enfocados a la descripción de reactores tipo Trickle-Bed (TBR). El modelamiento de estos reactores ha sido descrito de manera diferencial, lo que orientó nuestra búsqueda hacia las técnicas numéricas apropiadas para la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales resultantes del análisis de las tres fases presentes en el reactor.

## **2.2 DETERMINACIÓN DE LA METODOLOGÍA PARA EL DISEÑO SECUENCIAL**

La revisión bibliográfica permitió definir los pasos a seguir para alcanzar los objetivos del proyecto. Fue necesario comprobar la eficacia del Diseño Secuencial de Experimentos mediante la realización de un software denominado **DSE 001** en el cual se comparaban cuatro modelos (Lineal, Polinomial, Exponencial y Ecuación Diferencial) y se determinaba cual de ellos brindaba el mejor ajuste a una serie de datos. Los modelos utilizados fueron tomados de textos especializados en métodos numéricos <sup>[30]</sup>.

A través de este software se verificó la eficacia del DSE ya que al llevar a cabo los diferentes pasos del Diseño, se obtuvo un único modelo y sus correspondientes parámetros que además estuvieron muy próximos a los resultados reportados en los textos.

Los resultados obtenidos generaron una base sólida para la aplicación del DSE al proceso de Hidrodesulfurización.

## **2.3 BÚSQUEDA Y SELECCIÓN DE MODELOS CINÉTICOS**

Los modelos cinéticos que describen el proceso de Hidrodesulfurización fueron seleccionados de estudios realizados por investigadores del tema junto con los parámetros reportados por los mismos en los respectivos artículos. Estos parámetros sirvieron como aproximaciones iniciales durante la aplicación del software **HYDRO-DSE 001**.

La utilización de los modelos específicos genera una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos por el software al representar de una manera más adecuada el proceso de Hidrodesulfurización. Se seleccionaron entonces, expresiones cinéticas que al ser incluidas dentro del modelamiento realizado para el proceso requirieron de una amplia aplicación de técnicas numéricas

para la solución de ecuaciones diferenciales de primero y segundo orden, incluyendo un constante manejo matricial para la utilización de los criterios del Diseño Secuencial de Experimentos.

Para representar la cinética del proceso de Hidrodesulfurización se han incorporado nueve modelos cinéticos planteados por diferentes autores: Avraam-Vasalos (2003), Chen et.al (2001), Girgis-Gates (1991), Hasselt et al (1999), Tasamatsoulis-Papayannakos (1998), Froment et. al (1994), Cotta-Filho (2000), Broderick (1981); algunos de estos modelos han sido desarrollados en base a los mecanismos de reacción presentes durante el proceso: la Hidrogenólisis y la Hidrogenación del Dibenzotiofeno.

Estos modelos fueron:

#### **Modelo Avraam – Vasalos**

$$r_{HDS} = \frac{K_{11}^E \cdot C_{H_2}^S \cdot C_{DBT}^S}{\left(1 + K_{H_2S}^{HDS} \cdot C_{H_2S}^S + K_A^{HDS} \cdot C_{DBT}^S\right)^2} \quad (2.1)$$

#### **Modelo Chen et.al.**

$$r_A = K \cdot C_A^{1.12} \cdot C_{H_2}^{0.85} \quad (2.2)$$

#### **Modelo Girgis – Gates**

##### **Hidrogenólisis**

$$r = \frac{k \cdot K_{DBT} K_{H_2} \cdot C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2 \cdot \left(1 + K_{H_2} C_{H_2}\right)} \quad (2.3)$$

##### **Hidrogenación**

$$r = \frac{k' \cdot K'_{DBT} \cdot K'_{H_2} \cdot C_{DBT} \cdot C_{H_2}}{\left(1 + K'_{DBT} \cdot C_{DBT}\right)} \quad (2.4)$$

### Modelo Hasselt et.al.

$$r_A = \frac{K_r \cdot C_{DBT}^2 \cdot C_{H_2}}{1 + K \cdot C_{H_2S}} \quad (2.5)$$

### Modelo Tsamatsoulis – Papayannakos

Nº 1

$$r_{HDS} = \frac{K_{HDS} \cdot P_{H_2}^{2.3} \cdot C_S}{(1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S})} \quad (2.6)$$

Nº 2

$$r_{HDS} = \frac{K_{HDS} \cdot P_{H_2} \cdot C_S^{2.3}}{(1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S} + K_{H_2} \cdot P_{H_2})} \quad (2.7)$$

### Modelo Froment et.al.

#### Hidrogenólisis

$$r_{DBT-BPH} = \frac{k_1 \cdot K_{DBT,\sigma} \cdot K_{H_2,\sigma} \cdot C_{DBT} \cdot C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} \cdot C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} \cdot C_{H_2} + K_{H_2S,\sigma} \cdot \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}}\right)^3} \quad (2.8)$$

#### Hidrogenación

$$r_{DBT-CHB} = \frac{k_2 \cdot K_{DBT,r} \cdot C_{DBT} \cdot C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,r} \cdot C_{DBT})^3} \quad (2.9)$$

### Modelo Cotta – Filho

$$r_S = k_S \cdot C_{DBT}^{1.2} \cdot P_{H_2}^{1.5} \quad (2.10)$$

## Modelo Broderick – Gates

### Hidrogenólisis

$$r = \frac{k \cdot C_{DBT} \cdot C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}\right)^2 \cdot \left(1 + K_{H_2} \cdot C_{H_2}\right)} \quad (2.11)$$

### Hidrogenación

$$r = \frac{k \cdot C_{DBT} \cdot C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} \cdot C_{DBT}\right)} \quad (2.12)$$

$r_i$  = Velocidad de Reacción del componente i (mol/(m<sup>3</sup>\*s))

$C_i$  = Concentración del componente i (mol/m<sup>3</sup>)

$P_i$  = Presión del componente i (Pa)

$k_i$  = Coeficientes de velocidad de reacción (mol/(kg cat\*s))

$K_i$  = Constantes de equilibrio de absorción (m<sup>3</sup>/mol)

S, L = Superíndices para fase sólida y líquida respectivamente.

$\sigma$ ,  $\tau$  = Sitios activos sigma y tau.

## 2.4 SELECCIÓN DEL LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN.

MATLAB es un entorno de computación técnica que posibilita la ejecución del cálculo numérico y simbólico de forma rápida y precisa, acompañado de características gráficas y de visualización avanzadas aptas para el trabajo científico y la ingeniería. Presenta un lenguaje de programación de muy alto nivel basado en vectores y matrices.

Además, el entorno básico de MATLAB se complementa con una amplia colección de toolboxes que contiene funciones específicas para determinadas aplicaciones en diferentes ramas de las ciencias y la ingeniería.

Debido a que en diferentes partes del proyecto se hacía necesario la optimización de diversas funciones, ya sea minimización de la sumatoria del cuadrado del error, la minimización del volumen de la región de confianza en la estimación de parámetros, o la maximización de la divergencia entre modelos, encontramos de gran utilidad la aplicación del toolbox de optimización, estadística y link con Excel de MATLAB; esto facilitó varios aspectos del diseño que con otros lenguajes de programación habría sido un verdadero problema.

Su simplicidad al no requerir de ningún tipo de comando para la declaración de variables numéricas, vectoriales o matriciales además de todas sus operaciones matriciales pre-establecidas, hace de esta plataforma una herramienta muy poderosa para el tratamiento del sistema de ecuaciones resultantes del modelamiento del proceso.

## **2.5 DESARROLLO DEL SOFTWARE HYDRO-DSE 001**

El desarrollo del software de Diseño Secuencial de Experimentos comenzó con una identificación de las variables que afectan el proceso; de esta manera se dio inicio al modelamiento del reactor (TBR), esquematizado en la figura 2.

Se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Las velocidades de gas y líquido son constantes a lo largo del reactor.
2. No hay gradientes de concentración radiales
3. La transferencia de masa puede ser descrita por correlaciones matemáticas lineales
4. La actividad del catalizador no cambia con el tiempo
5. No ocurren evaporaciones ni condensaciones
6. El reactor es operado en condiciones de estado estable (Isotérmico, Isobárico)

7. Las reacciones químicas se llevan a cabo solo sobre el catalizador y no en las fases gaseosas o líquidas

En la figura 3 se muestran los mecanismos de reacción considerados.

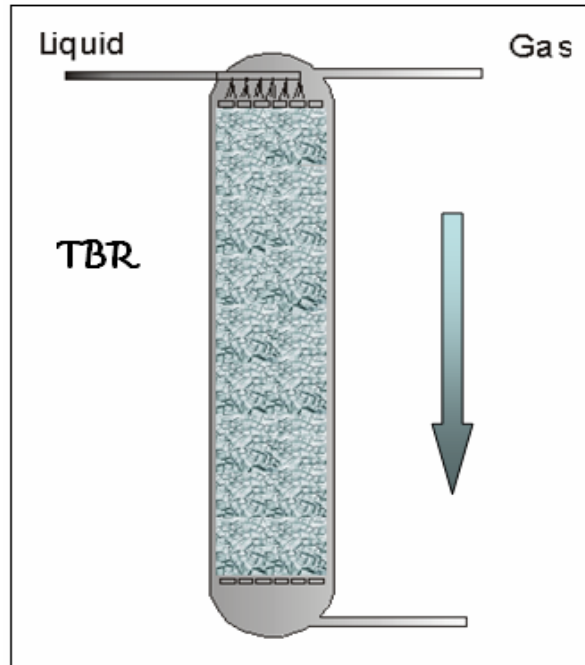


Figura 2. Reactor TBR

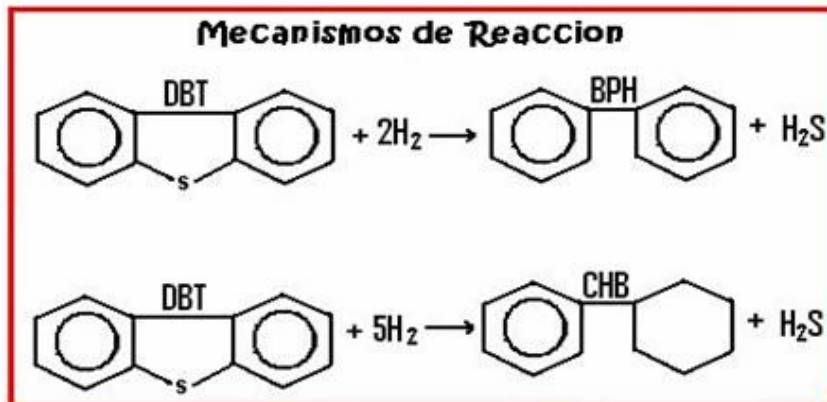


Figura 3. Mecanismos de Reacción.  
 DBT: Dibenzotiofeno. BPH: Bifenilo. CHB: Ciclohexilbenceno.

El modelo desarrollado para describir el proceso de hidrotratamiento, fue basado en el modelamiento realizado por Froment et.al. (1994)<sup>[43]</sup>. Se obtuvieron así, las ecuaciones correspondientes para el componente *i* en cada una de las fases.

### Fase Gaseosa

$H_2$ :

$$\frac{dP_{H_2}^G}{dz} = \frac{k_{H_2}^L a_L}{v_g} \left( C_{H_2}^L - \frac{P_{H_2}^G}{H_{H_2}} \right) \quad (2.13)$$

$H_2S$ :

$$\frac{dP_{H_2S}^G}{dz} = \frac{k_{H_2S}^L a_L}{v_g} \left( C_{H_2S}^L - \frac{P_{H_2S}^G}{H_{H_2S}} \right) \quad (2.14)$$

### Fase Líquida

DBT:

$$\frac{dC_{DBT}^L}{dz} = \frac{k_{DBT}^S a_S}{v_L} (C_{DBT}^S - C_{DBT}^L) \quad (2.15)$$

$H_2$ :

$$\frac{dC_{H_2}^L}{dz} = \frac{k_{H_2}^L a_L}{v_L} \left( \frac{P_{H_2}^G}{H_{H_2}} - C_{H_2}^L \right) - k_{H_2}^S a_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) \quad (2.16)$$

$H_2S$ :

$$\frac{dC_{H_2S}^L}{dz} = \frac{k_{H_2S}^L a_L}{v_L} \left( \frac{P_{H_2S}^G}{H_{H_2S}} - C_{H_2S}^L \right) - k_{H_2S}^S a_S (C_{H_2S}^L - C_{H_2S}^S) \quad (2.17)$$

### Fase Sólida

$H_2$ :

$$\frac{De_{H_2}}{\xi^2} \cdot \frac{dC_{H_2}^S}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{dC_{H_2}^S}{d\xi} \right) = \rho_{cat} \sum \alpha \cdot r_i \quad (2.18)$$

$H_2S$ :

$$\frac{De_{H_2S}}{\xi^2} \cdot \frac{dC_{H_2S}^S}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{dC_{H_2S}^S}{d\xi} \right) = \rho_{cat} \sum \alpha \cdot r_i \quad (2.19)$$

DBT:

$$\frac{De_{DBT}}{\xi^2} \cdot \frac{dC_{DBT}^S}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{dC_{DBT}^S}{d\xi} \right) = \rho_{cat} \sum \alpha \cdot r_i \quad (2.20)$$

$v_L$  = Flujo volumétrico de Líquido ( $m^3/s$ )

$v_G$  = Flujo volumétrico de Gas ( $m^3/s$ )

$a$  = Área específica de catalizador por  $m^3$  de reactor ( $m_p^2/m_r^3$ )

$\rho_{cat}$  = Densidad de Catalizador ( $kg/m^3$ )

$D_e$  = Difusividad Efectiva ( $m^2/s$ )

$r_i$  = Velocidad de Reacción del componente  $i$  ( $mol/(m^3*s)$ )

$C_i$  = Concentración del componente  $i$  ( $mol/m^3$ )

$P_i$  = Presión del componente  $i$  (Pa)

$k_i$  = Coeficientes de velocidad de reacción ( $mol/(kg\ cat*s)$ )

$K_i$  = Constantes de equilibrio de absorción ( $m^3/mol$ )

$S, L$  = Superíndices para fase sólida y líquida respectivamente.

$\sigma, \tau$  = Sitios activos sigma y tau.

$Z$  = Longitud del reactor (m)

$\xi$  = Coordenada radial en las partículas del catalizador (m)

Para el cálculo de las propiedades físicas necesarias para la solución de las ecuaciones diferenciales, se utilizaron las correlaciones descritas en el anexo IV.

Luego de identificar las etapas del Diseño Secuencial de Experimentos, y caracterizar el proceso de Hidrodesulfurización, se determinó la manera de resolver satisfactoriamente las etapas necesarias de optimización, incluyendo la solución del sistema de ecuaciones resultantes del modelamiento.

Siguiendo los algoritmos planteados (Figuras 4-7), y mediante el uso de técnicas complejas como la **Programación Cuadrática Secuencial (SQP)** para cada uno de los procesos de optimización restringida necesarios para la aplicación de los criterios del Diseño Secuencial de Experimentos; la utilización del **Método de Colocación Ortogonal** para la solución de las ecuaciones diferenciales de segundo orden y el **Método de Runge-Kutta de 4<sup>o</sup>-5<sup>o</sup> orden** para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales de

primer orden, se logró obtener un software que selecciona dentro de un grupo de expresiones cinéticas propuestas, aquella que mejor representa el proceso de hidrodesulfurización en las condiciones de operación sugeridas, al tiempo que brinda información sobre los puntos de experimentación que permiten recopilar la información suficiente para determinar los parámetros del modelo.

El procedimiento de cálculo fue acompañado, además, de herramientas estadísticas que permitieran brindar un mayor grado de confiabilidad a los datos obtenidos.

Los algoritmos planteados para el desarrollo del software se describen a continuación.

## ESTIMACION INICIAL DE PARAMETROS

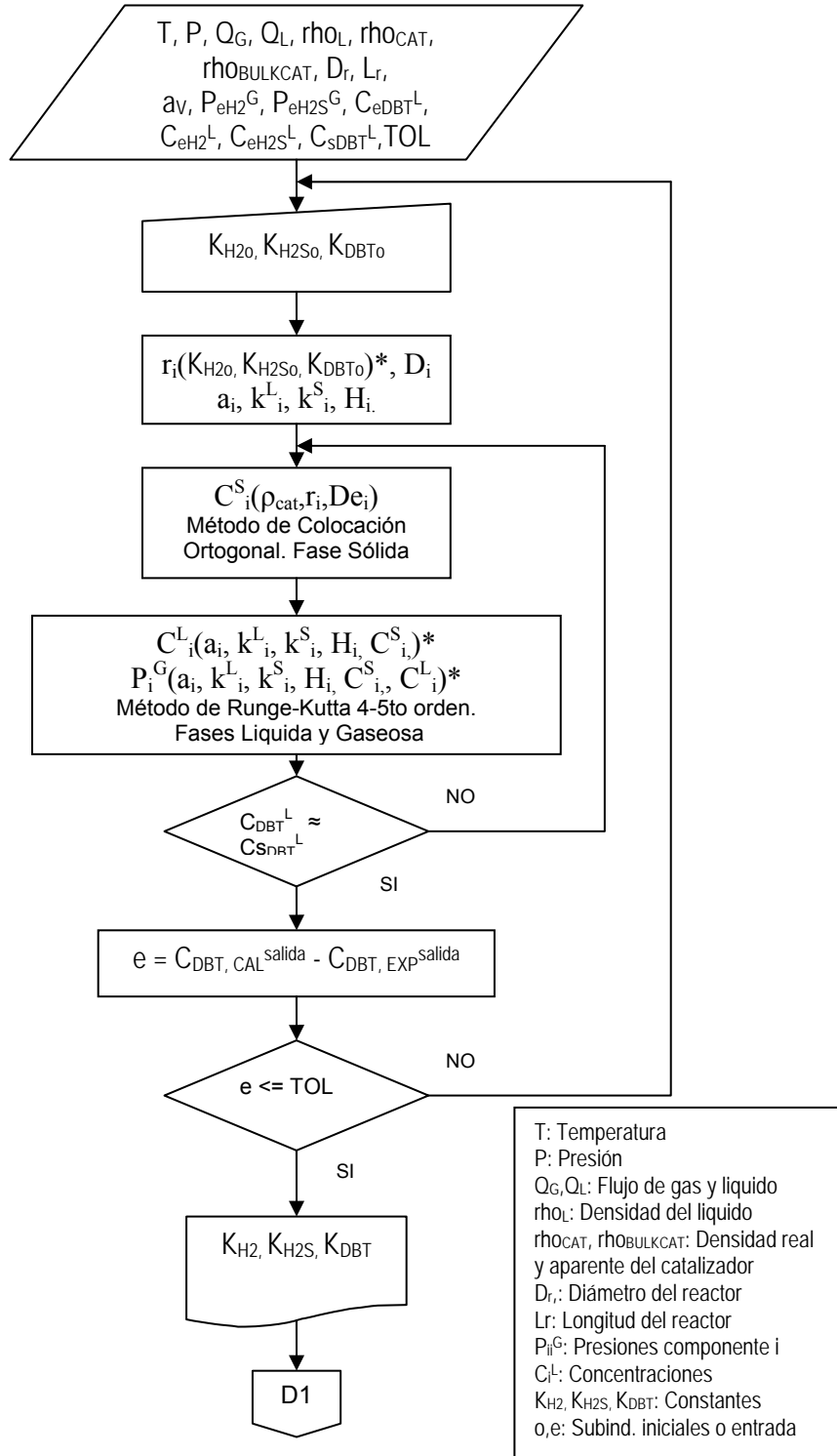


Figura 4. Procedimiento Estimación Inicial de Parámetros  
 \* Ver nomenclatura en la sección de modelamiento y modelos utilizados.

## DISCRIMINACION DE MODELOS

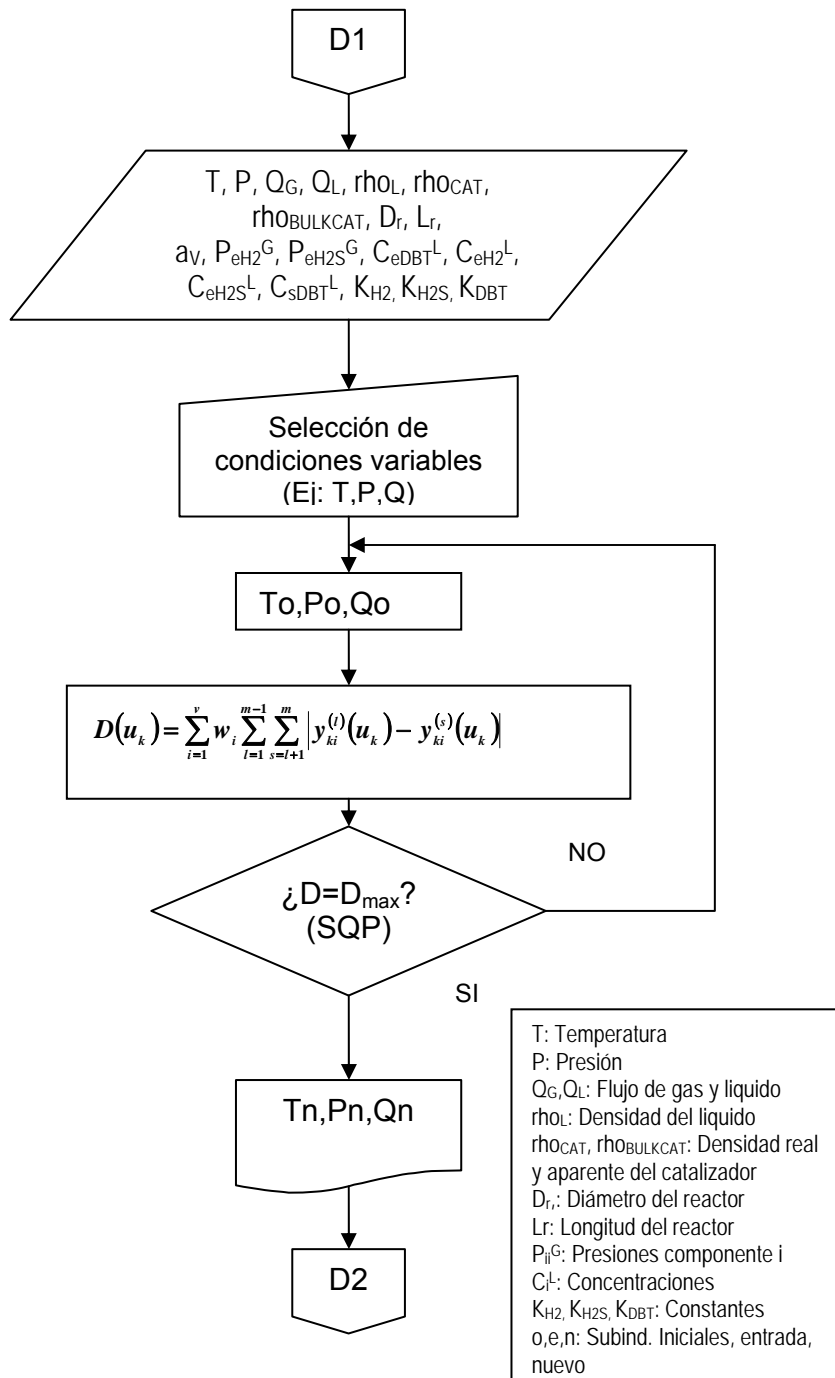


Figura 5. Procedimiento Discriminación de Modelos I  
 \* Ver nomenclatura en capítulo I. Discriminación de modelos.

## DISCRIMINACION II

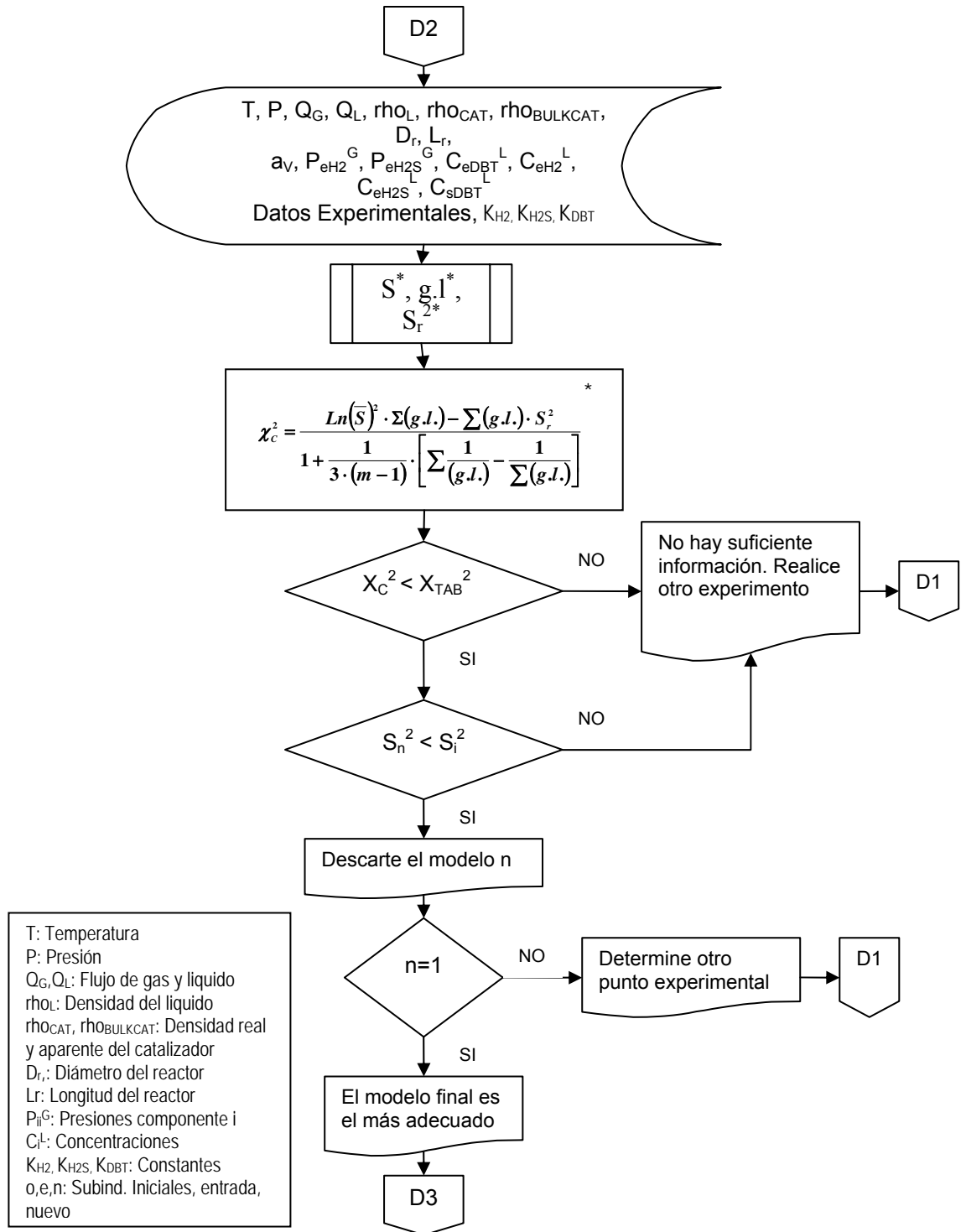


Figura 6. Procedimiento Discriminación de Modelos II

\* Ver nomenclatura en capítulo I. Pasos del Diseño Secuencial.

## ESTIMACION FINAL

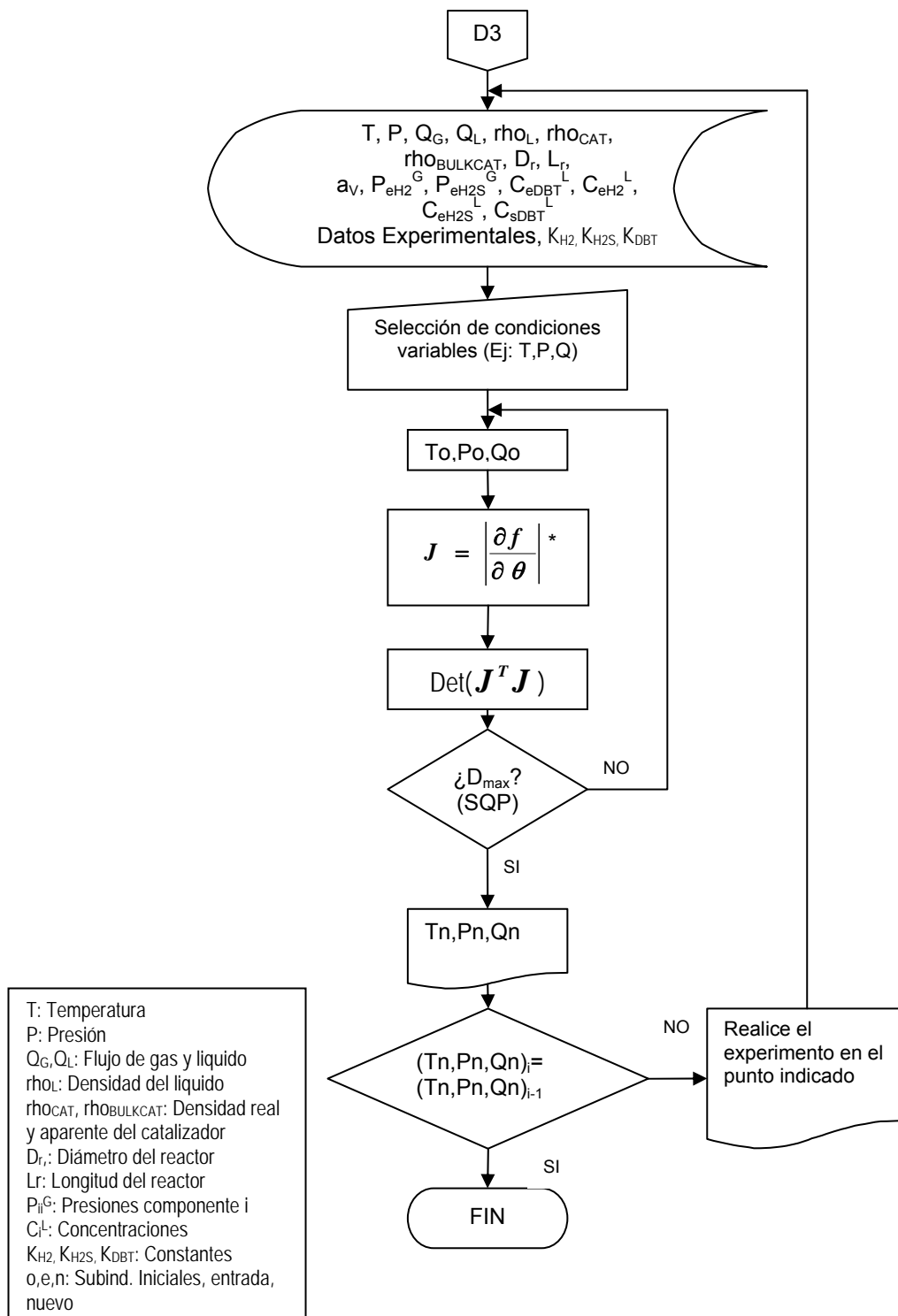


Figura 7. Procedimiento Estimación Final de Parámetros  
 \* Ver nomenclatura en capítulo I. Estimación final de parámetros.

## 2.6 VALIDACIÓN DEL SOFTWARE

La validación del software se dividió en dos pasos fundamentales: la validación del Diseño Secuencial de Experimentos **DSE 001** y la validación del software de Hidrodesulfurización **HYDRO-DSE 001**.

El Diseño Secuencial de Experimentos fue validado mediante la comparación de cuatro modelos generales, lo cual permitió seleccionar entre ellos, aquel que mejor se ajustaba a una serie de datos, al tiempo que se obtuvieron sus respectivos parámetros.

El software **HYDRO-DSE 001**, fue validado mediante los datos reportados en artículos de investigaciones realizadas por otros autores, en los cuales se modela el proceso de Hidrodesulfurización y se toman consideraciones similares a las nuestras.

Esta validación será descrita posteriormente.

### **3. DESCRIPCION Y VALIDACION DEL SOFTWARE**

#### **3.1. REQUISITOS MINIMOS**

El software HYDRO-DSE 001 requiere la plataforma MATLAB y la aplicación de Microsoft Office Excel. Por su parte, MATLAB exige para el correcto funcionamiento unas características mínimas muy básicas. Basta con disponer de un PC-Compatible con microprocesador Pentium o MD para trabajar sobre Windows 95, 98, Me, NT, XP o Windows 2000, con tarjeta gráfica VGA y monitor color (opcional para gráficos en alta resolución). También son imprescindibles 64 megabytes de memoria RAM (recomendables 128 megabytes), disco duro con un espacio libre de un gigabyte si se va a utilizar todo el sistema (si se utilizan solamente módulos aislados, el propio programa de instalación indica el espacio en disco necesario como mínimo), un ratón y unidad de CD-ROOM.

#### **3.2. OPTIMIZATION TOOLBOX**

La *Optimization Toolbox* proporciona algoritmos para resolución de problemas de optimización, tales como programación lineal, programación cuadrática, mínimos cuadrados no lineales, y resolución de ecuaciones no-lineales. Contiene rutinas que ponen en práctica los métodos más utilizados para realizar minimización y maximización de funciones.

El Toolbox incluye algoritmos para resolver muchos tipos de problemas de optimización, minimización no lineal sin restricciones, minimización no lineal restringida, incluyendo minimax, logro de objetivos y problemas de minimización semi-infinitos, programación cuadrática y lineal, mínimos

cuadrados no lineales y ajuste de curvas con límites, sistema no lineal de resolución de ecuaciones y mínimos cuadrados lineales restringidos.

Así mismo, este Toolbox contiene también algoritmos a gran escala especializados para resolver problemas dispersos, ajuste de datos usando ajuste de curvas, mínimos cuadrados no lineales, búsqueda no lineal de cero y resolución de sistemas no lineales de ecuaciones. El entorno funciona con entradas escalares, vectoriales o matriciales.

### 3.3. HERRAMIENTAS MATEMATICAS

Durante el desarrollo del modelamiento matemático del proceso de hidrodesulfurización, se enfrentó en muchas ocasiones la dificultad de resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales resultantes del análisis de las fases presentes durante el proceso, siguiendo las restricciones consideradas. Para la fase sólida, fue necesario resolver un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden mediante la aplicación del método de **Colocación Ortogonal**, transformando estas ecuaciones en sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden sujetas a condiciones de frontera. Para las fases líquida y gaseosa, se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que fue resuelto por medio del Método de **Runge-Kutta** de 4<sup>o</sup>-5<sup>o</sup> orden. Esta solución permitió generar datos de concentraciones de cada componente a lo largo del reactor para cada uno de los modelos utilizados.

La aplicación del Diseño Secuencial de Experimentos, utiliza para sus pasos fundamentales una serie de criterios ampliamente estudiados<sup>[10]</sup> y que facilitan la solución de las etapas del diseño. Estos *Criterios de Diseño* son aplicados para la obtención de la zona de máxima divergencia entre los modelos a discriminar, y para la estimación adecuada de los parámetros del modelo (capítulo 1. Procedimiento del DSE). Como el correcto manejo de

esta técnica necesita la maximización o minimización de funciones, fue primordial la utilización de un método que permitiera realizar la optimización de funciones objetivos de manera restringida. Por esto, se escogió la ***Programación Cuadrática Secuencial***. Este método hace una aproximación del Hessiano en cada iteración importante, usando un método cuasi-Newton. Se genera, así, un subproblema de programación cuadrática que se utiliza para establecer la dirección del procedimiento de búsqueda. La solución del subproblema QP (Programación cuadrática) se utiliza para formar una nueva iteración (Anexo II).

También se realizó un constante manejo de matrices en todos los puntos del cálculo, junto a una variedad de técnicas estadísticas necesarias para dar veracidad a los resultados; para esto se utilizó la plataforma MATLAB que cuenta dentro de sus funciones lo contemplado anteriormente para los procesos de optimización y solución de EDO's junto con una amplia gama de funciones matriciales ya definidas.

#### **3.4. DESCRIPCIÓN DE LAS INTERFASES DEL SOFTWARE**

En la primera imagen del software se describen de manera general los procedimientos del diseño secuencial de experimentos (DSE) y desde allí se conecta al primer paso de estimación de parámetros o a cualquier otro punto del programa.



Figura 8. Inicio del Software

El *Diseño Secuencial de Experimentos* comienza con una estimación inicial de parámetros, realizada a partir de experimentos previos; así, mediante la minimización del error generado al comparar los experimentos realizados con las respuestas de los modelos propuestos, se puede estimar el valor de los parámetros que mejor se ajustan.

Para el proceso de Hidrodesulfurización se han incorporado nueve modelos cinéticos planteados por diferentes autores: Avraam-Vasalos (2003), Chen et.al (2001), Girgis-Gates (1991), Hasselt et al (1999), Tasamatsoulis-Papayannakos (1998), Froment et. al (1994), Cotta-Filho (2000), Broderick (1981); algunos de estos modelos han sido desarrollados en base a los mecanismos de reacción presentes durante el proceso: la Hidrogenólisis y la Hidrogenación del Dibenzotiofeno.

### 3.4.1. Estimación inicial de Parámetros

La interfase presentada por el software para realizar esta estimación inicial, brinda al usuario las opciones de ingresar datos experimentales realizados mediante replicas o no.

Para cubrir adecuadamente los diferentes aspectos del proceso de Hidrodesulfurización, se han considerado como variables de entrada para los diferentes pasos del diseño las características más significativas de la carga, del reactor, del catalizador y del proceso. El usuario debe registrar los procedimientos experimentales y posteriormente ingresar los datos en las unidades correspondientes de las siguientes características:

#### **Condiciones de Operación**

Temperatura (K)

Presión (Pa)

Flujo de Gas ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

Flujo de Líquido ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

#### **Características de la Carga**

Densidad del Líquido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

#### **Características del Reactor**

Diámetro (m)

Longitud (m)

#### **Características del Catalizador**

Densidad Real ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Densidad Aparente ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Diámetro de Partícula (m)

Área específica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

#### **Condiciones de Entrada**

Presión  $\text{H}_2$  (Pa)

Presión  $\text{H}_2\text{S}$  (Pa)

Concentración en el líquido DBT ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Concentración en el líquido  $\text{H}_2$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Concentración en el líquido  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

#### **Composición de Salida**

Concentración en el líquido DBT ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

El procedimiento general de estimación se realiza mediante la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden para la fase sólida, utilizando el METODO DE COLOCACION ORTOGONAL, y la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden para la fase líquida, resuelto por el METODO DE RUNGE-KUTTA.

**Estimacion inicial de parametros** Cerrar

Experimentos Replicados  
 Experimentos sin Replicas

<p><b>Condiciones de Operacion</b></p> <p>Temperatura [K] <input type="text"/></p> <p>Presion [Pa] <input type="text"/></p> <p>Flujo de Gas [m<sup>3</sup>/s] <input type="text"/></p> <p>Flujo de Liquido [m<sup>3</sup>/s] <input type="text"/></p> <p><b>Caracteristicas de la Carga</b></p> <p>Densidad Liq [kg/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p> <p><b>Composicion de Salida</b></p> <p>Concentracion en el Liq DBT [mol/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p>	<p><b>Caracteristicas del Reactor</b></p> <p>Diametro [m] <input type="text"/></p> <p>Longitud [m] <input type="text"/></p> <p><b>Caracteristicas del Catalizador</b></p> <p>Densidad Real [kg/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p> <p>Densidad Aparente [kg/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p> <p>Diametro de Particula [m] <input type="text"/></p> <p>Area especifica [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p>	<p><b>Condiciones de Entrada</b></p> <p>Presion H2 [Pa] <input type="text"/></p> <p>Presion H2S [Pa] <input type="text"/></p> <p>Concentracion en el Liq DBT [mol/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p> <p>Concentracion en el Liq H2 [mol/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p> <p>Concentracion en el Liq H2S [mol/m<sup>3</sup>] <input type="text"/></p>
---	---	--

A continuacion se muestra el listado de modelos

Observe en la opcion "Modelos" las expresiones cineticas existentes, y seleccione los modelos para los cuales desea Estimar los Parametros Cineticos

**Cineticas Propuestas para HDS**

- Modelo Avraam-Vasalos (2003)
- Modelo Chen et.al (2001)
- Modelo Girgis-Gates (1991)
- Modelo Hasselt et.al (1999)
- Modelo Tasamatsouilis-Papayannakos (1998) N#1
- Modelo Tasamatsouilis-Papayannakos (1998) N#2
- Modelo Froment et.al (1994)
- Modelo Cota-Filho (2000)
- Modelo Broderick (1981)

Figura 9. Estimación inicial

Para los modelos seleccionados se activan las casillas correspondientes en las cuales se pueden introducir las aproximaciones iniciales de los parámetros cinéticos; si el usuario no posee la información suficiente para suministrar una aproximación adecuada, el programa utiliza los valores de los parámetros calculados por los autores de los modelos correspondientes. Una vez obtenidos los valores para los parámetros, en la opción "Graficar", se selecciona el modelo para el cual se desea realizar la gráfica. Al finalizar

el cálculo, el usuario puede elegir la gráfica de presión o concentración a lo largo del reactor del compuesto que desee.

### 3.4.2 Discriminación de Modelos

El siguiente paso del diseño de experimentos secuenciales es la discriminación de los modelos seleccionados. El programa maneja los datos obtenidos durante el procedimiento de estimación inicial, muestra los modelos que han sido previamente seleccionados y almacena los valores obtenidos para cada uno de los parámetros.

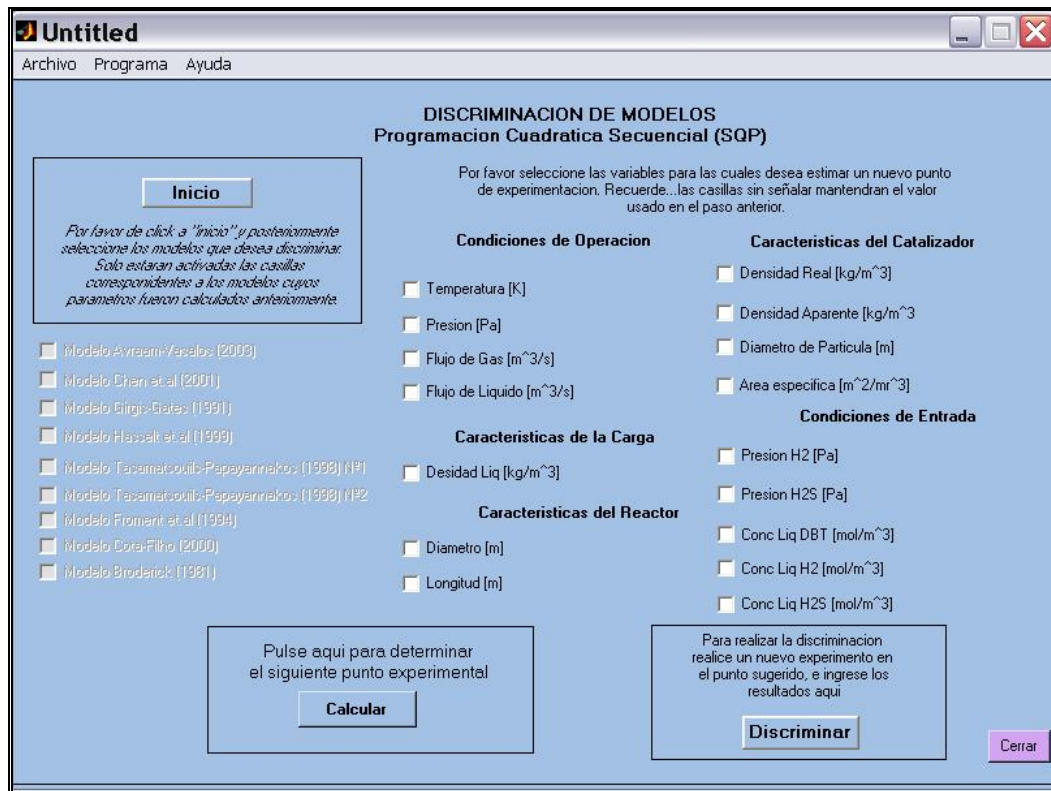


Figura 10. Discriminación de modelos

El procedimiento de discriminación, brinda al usuario la posibilidad de hallar el modelo más adecuado entre los previamente seleccionados. Mediante un procedimiento de PROGRAMACION CUADRATICA SECUENCIAL (SQP), se encuentra el punto experimental donde los modelos tienen la máxima

divergencia en sus respuestas. Al llevar a cabo dicho experimento se obtendrá más información para la estimación de parámetros y la discriminación.

Las variables a las que se desee cambiar el valor durante el proceso experimental son seleccionadas por el usuario; así, en la opción “Calcular”, el nuevo punto experimental solo mostrará variación en las condiciones escogidas.

Una vez realizado un nuevo experimento, el diseño secuencial de experimentos utiliza la totalidad de la información recolectada para discriminar entre los modelos. En la opción “Discriminar” se ingresan los datos obtenidos en las casillas correspondientes o en el archivo ***discriminación*** de Excel, ya sean experimentos replicados o no. Es importante seleccionar los mismos modelos para los cuales fue calculado el nuevo punto experimental.

Una vez realizado el cálculo, el usuario recibirá información sobre cual de los modelos seleccionados se debe discriminar. Este procedimiento se realiza hasta obtener un único modelo, y en cada paso se debe determinar un nuevo punto experimental.

### **3.4.3 Estimación final de Parámetros**

El último procedimiento de estimación busca determinar los parámetros más adecuados para el modelo finalmente seleccionado. Nuevamente, el software utiliza toda la información previa sobre los experimentos realizados, y una vez que el usuario seleccione las variables a las cuales desea cambiarles el valor, el programa le indica un nuevo punto experimental que permite obtener la información suficiente para actualizar los parámetros.

El procedimiento de estimación final se realiza mediante la minimización del volumen de la región de confianza (Criterio del Mínimo Volumen), utilizando como herramienta principal la PROGRAMACION CUADRATICA SECUENCIAL (SQP).

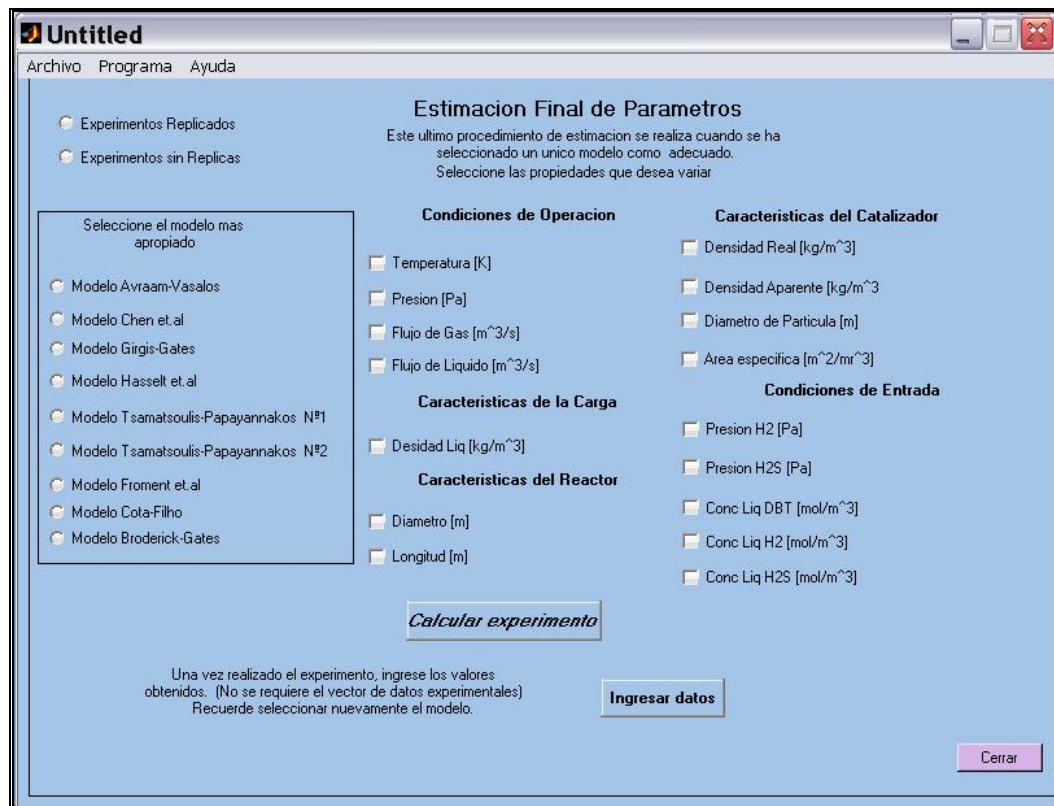


Figura 11. Estimación final

Luego de realizar el nuevo experimento en el punto sugerido, se ingresan los datos en las casillas correspondientes y se actualizan los parámetros. Este paso finaliza cuando el usuario ha obtenido el mismo punto experimental en repetidas oportunidades.

**Cuadros de Diálogo.** Para hacer más agradable el manejo del programa, se han incluido cuadros de diálogo que orientan al usuario y facilitan el manejo de las herramientas del software. En cada una de las interfases se

encontraran ayudas que brindan una breve explicación del paso a realizar y orientan hacia los aspectos de mayor importancia en el procedimiento.

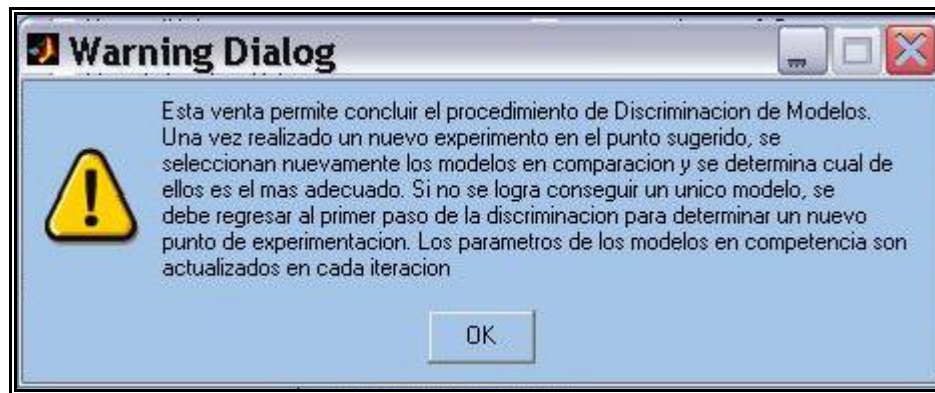


Figura 12. Ayuda

También hay conectores hacia los pasos del diseño secuencial de experimentos en cada interfase, así como las funciones necesarias para abrir, cerrar e imprimir los documentos del software.

Y finalmente, cuadros de despedida, error e información sobre el cálculo, para generar una interacción agradable entre el programa y el usuario.



Figura 13. Despedida

### 3. 5. VALIDACION DEL SOFTWARE

#### 3.5.1 Validación del Diseño Secuencial de Experimentos

Para comprobar la validez del método aplicado mediante el DSE, se desarrolló una interfase a la medida para este fin.

La interfase da la posibilidad de ajustar un grupo de datos experimentales a diversos tipos de modelos, entre ellos, lineal, polinomial, exponencial y ecuaciones diferenciales.

Este software estima los parámetros de cada uno de los modelos disponibles, presentando su respectivo coeficiente de correlación, así como el intervalo de confianza de cada uno de los parámetros a un nivel de incertidumbre pre-establecido.

Se encontró que el software **DSE 001** ajustó los parámetros de la mejor manera, ya que se comparó los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para los mismos datos y el mismo modelo.

Para la parte de discriminación de modelos el software se basó en el criterio de divergencia característico del DSE. De acuerdo a la información que arrojó el software para los próximos puntos experimentales mas adecuados para la discriminación entre modelos, se observa la marcada tendencia de escoger siempre la región experimental factible donde hay mayor discrepancia entre los modelos rivales.

Para la validación del DSE se usaron modelos encontrados en textos de métodos numéricos <sup>[30]</sup>, utilizándose como modelos de comparación los siguientes:

Modelo Exponencial:

$$y = a_0(1 - e^{-a_1x}) \quad (3.1)$$

Modelo Lineal:

$$y = a_2x + a_3 \quad (3.2)$$

Modelo Polinomial

$$y = a_4x^2 + a_5x + a_6 \quad (3.3)$$

Modelo en Ecuaciones Diferenciales

$$\frac{dy}{dx} = k_1(126.2 - y) \cdot (91.9 - y)^2 - k_2y^2 \quad (3.4)$$

Obteniéndose valores cercanos a los reportados por el texto y dentro de un intervalo de confianza adecuado.

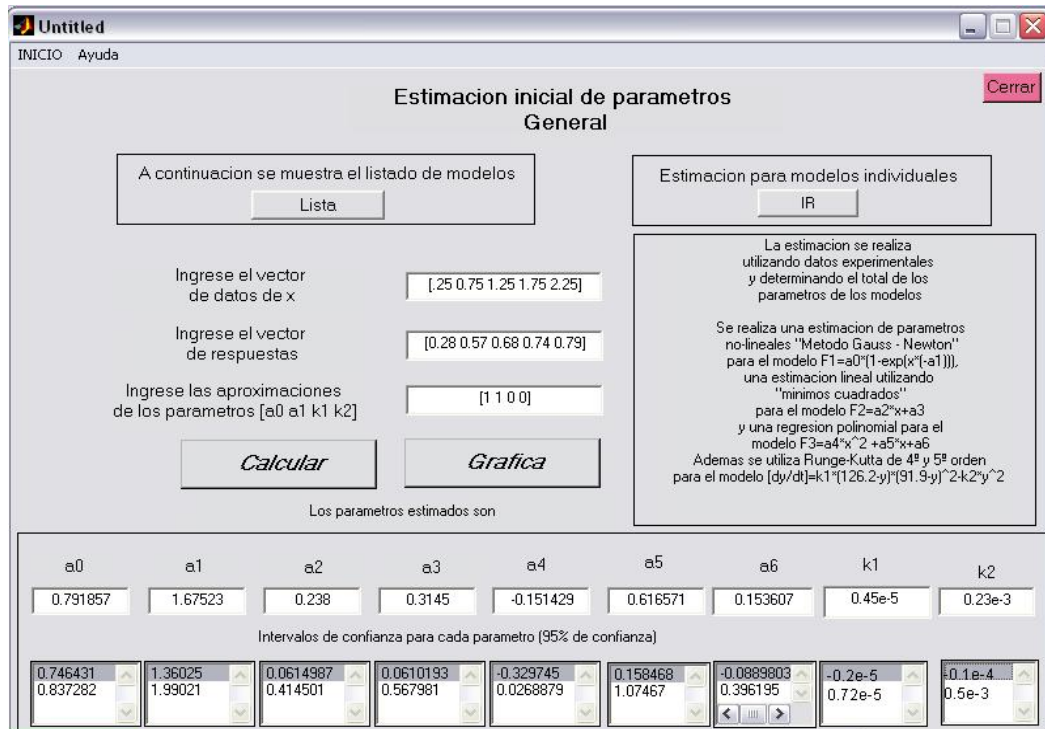


Figura 14. Estimación Inicial de Parámetros DSE 001.

Se determinaron los puntos experimentales utilizando la máxima divergencia entre los modelos que se estaban discriminando.

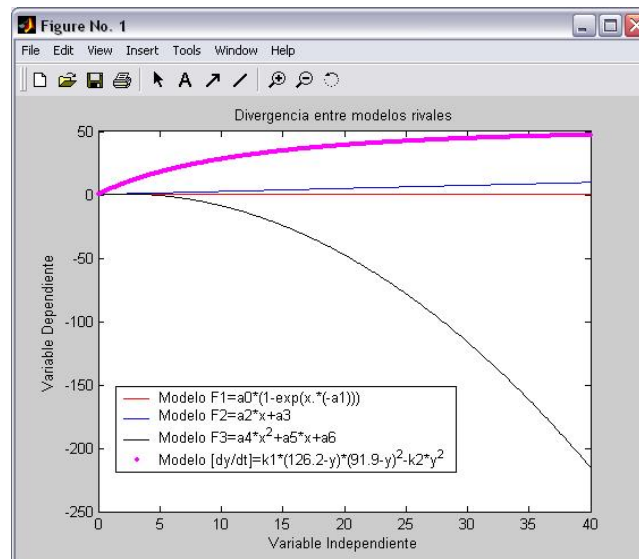


Figura 15. Divergencia entre modelos

De igual manera se discriminó entre los modelos mencionados, obteniéndose el modelo exponencial como el más adecuado.



Figura 16. Discriminación de Modelos DSE 001

Así comprobamos que el DSE puede ser programado, que es válido y que es una técnica bastante eficaz en situaciones en las cuales se dispone de diferentes modelos para el ajuste de los datos experimentales.

### 3.5.2 Validación del software HYDRO-DSE 001

Una vez comprobada la validez del DSE para la estimación precisa de parámetros y para la discriminación de modelos, se prosiguió a la programación del software incluyendo 9 modelos en ecuaciones diferenciales propuestos por reconocidos investigadores del tema.

Para estimar los parámetros de cada uno de los modelos, se ingresó a HYDRO-DSE 001 la concentración de Azufre obtenida a la salida del reactor.

Teniendo los estimados de los parámetros se aplicó el criterio de divergencia entre los modelos rivales y mediante criterios estadísticos el software señaló la posible discriminación de uno o varios modelos. Este proceso se repitió hasta que se obtuvo un solo modelo.

El modelo desarrollado para describir el proceso de hidrotreamiento, fue basado en el modelamiento realizado por Froment et.al. (1994)<sup>[43]</sup> y la validación se realizó mediante la comparación con los resultados publicados en dicho artículo.

Con los resultados obtenidos en **HYDRO-DSE 001** se comparó tanto la parte numérica y la gráfica con la información suministrada por el artículo en mención.

En cuanto a la estimación de parámetros se obtuvieron resultados siempre del mismo orden de magnitud y muy cercanos entre sí.

Para la parte gráfica, se observa la misma tendencia en los gráficos obtenidos por HYDRO-DSE 001 que los que se encuentran en la referencia antes citada.

A continuación se presenta los valores numéricos de los parámetros reportados por los autores para los 9 modelos tratados

Tabla 1. Parámetros de los modelos

AUTORES	PARAMETROS
Avraam – Vasalos	$k_{11}^E = 11.75$ $k_{1,H2S}^{HDS} = 2.45$ $k_{1,A}^{HDS} = 1.8e-3$
Chen et. al.	$k = 1.15e-7$
Girgis - Gates	$K = 7.67e-4$ $K_{DBT} = 11e-3$ $K_{H2} = 1.8e-3$ $K_{H2S} = 87e-3$ $k_2' = 2.78e-6$ $k_{DBT}' = 7.5e-3$
Hasselt et. al.	$K_r = 1.87e-8$ $K = 1.09e-2$
Tsamatsoulis – Papayannakos	$k_{HDS}^o = 1.2e8$ $K_{H2S} = 0.21e-5$ $k_{HDS}^o = 2.25e8$ $K_H = 1.3e-7$ $k_{H2S} = 0.44e-5$
Froment	$k_1 = 8.05e-6$ $K_{DBT,\sigma} = 5.31e-3$ $k_{H2,\sigma} = 4.02e-3$ $k_{H2S,\sigma} = 1.72e-3$ $k_2 = 7.02e-6$ $K_{DBT,T} = 2.24$
Broderick-Gates	$k = 215e-6$ $K_{DBT} = 8.2$ $K_{H2} = 2.9$ $K_{H2S} = 58$ $k_2 = 20.9e-6$ $K_{DBT2} = 6.61$
Cotta	$k_s = 4.72e-7$

Para la validación de HYDRO-DSE 001 por medio de la información reportada en la literatura, se utilizó como base para el modelamiento y la puesta en marcha del software el estudio realizado por Froment et. al. (1994)<sup>[43]</sup>, sobre el modelamiento cinético en la Hidrodesulfurización en fracciones del petróleo. Se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Las velocidades de gas y líquido son constantes a lo largo del reactor.
2. No hay gradientes de concentración radiales
3. La transferencia de masa puede ser descrita por correlaciones matemáticas lineales
4. La actividad del catalizador no cambia con el tiempo
5. No ocurren evaporaciones ni condensaciones
6. El reactor es operado en condiciones de estado estable (Isotérmico, Isobárico)
7. Las reacciones químicas se llevan a cabo solo sobre el catalizador y no en las fases gaseosas o líquidas

Además, se manejaron datos similares a los utilizados en dicho estudio en lo referente a la geometría del reactor, propiedades físicas del catalizador y condiciones de proceso.

Es importante destacar que en el artículo de estudio, las corrientes de alimento contenían una gran variedad de compuestos Azufrados y Nitrogenados; por el contrario, en esta oportunidad se consideró principalmente la presencia de azufre en la forma de Dibenzotiofeno.

De esta manera, los resultados obtenidos no se ven afectados por la presencia de otros compuestos como ocurre en dicho artículo (Froment et. al. (1994)).

La geometría del reactor, propiedades físicas de catalizador y condiciones de proceso utilizadas se presenta a continuación:

Tabla 2. Condiciones de corrida.

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor	Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Condiciones de Operación		Características d la Carga		Características del Catalizador		Condiciones de Entrada	
Temperatura (K)	590*	Densidad del Líquido (kg/m <sup>3</sup> )	968.12*	Densidad Real (kg/m <sup>3</sup> )	1420*	Presión H <sub>2</sub> (Pa)	3.1e6*
	603.15**		863**		337.8**		9e6**
Presión (Pa)	5e6*	Características del Reactor		Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	710*	Presión H <sub>2</sub> S (Pa)	0*
	9e6**				327.3**		0**
Flujo de Gas (m <sup>3</sup> /s)	3.63*	Diámetro (m)	2.82*	Diámetro de partícula (m)	1.3e-3*	Concentración DBT (mol/m <sup>3</sup> )	525.4*
	2.2e-5**		19e-3**		1.6e-3**		66**
Flujo de Líquido (m <sup>3</sup> /s)	2.09e-2*	Longitud (m)	7.62*	Área específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> <sub>r</sub> )	8.9e7*	Concentración H <sub>2</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	256*
	1.1e-7**		0.73**		3.6e8**		0**
*Datos de tomados de Froment et.al (1994) <sup>[43]</sup> **Datos experimentales de Planta Piloto						Concentración H <sub>2</sub> S (mol/m <sup>3</sup> )	0*
							0**

Al observar los gráficos obtenidos para los modelos, se aprecian fuertes diferencias entre los valores predichos de concentración a lo largo del reactor ya que los parámetros calculados para estos modelos dependen de las condiciones de experimentación en las cuales se realizaron las corridas. Puesto que las condiciones de operación que se están simulando son diferentes para la mayoría de los modelos, la fluctuación en los resultados obtenidos parece ser una consecuencia natural.

Al comparar los resultados obtenidos con HYDRO-DSE 001 y los reportados en el artículo de Froment et. al. (1994)<sup>[43]</sup>, es notoria la similitud en las tendencias de los gráficos. De esta forma, el software predice que la cantidad de Dibenzotiofeno en la fase líquida disminuye con una tendencia casi lineal, resultado similar al publicado por Froment.

La cantidad de Hidrógeno en la fase líquida disminuye rápidamente en los primeros metros del reactor, posteriormente presenta una conversión menor de Hidrógeno con el tiempo.

La cantidad de ácido sulfhídrico en el líquido aumenta rápidamente en los primeros metros del reactor, comportamiento que también es publicado en el artículo.

Con estos resultados observamos que la información arrojada por el software capta la tendencia del comportamiento del sistema físico estudiado por Froment et.al. (1994) <sup>[43]</sup>.

Al seleccionar los 6 modelos para la discriminación, se encuentra que HYDRO-DSE 001, luego de encontrar diferentes puntos para llevar a cabo los experimentos selecciona como el modelo más adecuado el de Froment et. al. (1994) <sup>[43]</sup> ya que las condiciones de operación bajo las cuales se trabajó en el artículo son las mismas que se tomaron para correr el software.

El software también fue trabajado utilizando los datos de operación de la planta piloto con algunos puntos experimentales diferentes en algunas características de las especificadas en la tabla 2. Algunos puntos experimentales son reportados en la tabla 3.

Tabla 3. Datos experimentales

Temperatura(K)	603.15	613.15	633.15	613.15	593.15
Presión (Pa)	9e6	9e6	9e6	9e6	9e6
Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> )	2	2	2	2	1
C. DBT salida (ppm)	440	320	80	25	260

A continuación se presentan los perfiles de Concentración obtenidos por el software HYDRO-DSE 001 utilizando como entrada los datos especificados en la tabla 2.

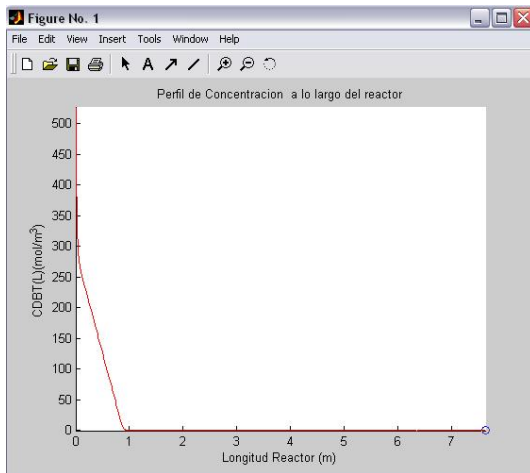


Figura 17. Modelo Avraam-Vasalos. Datos Froment et. al

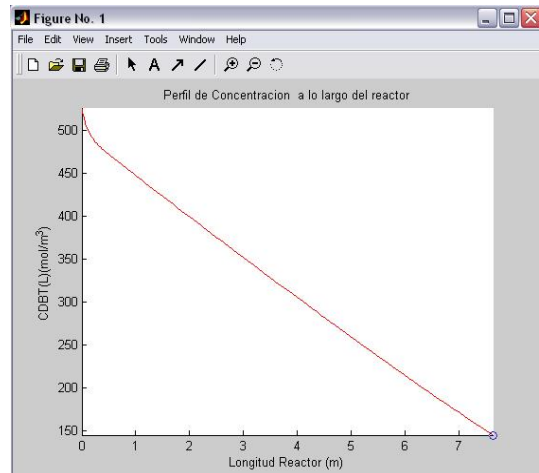


Figura 20. Modelo Girgis-Gates. . Datos Froment et. al

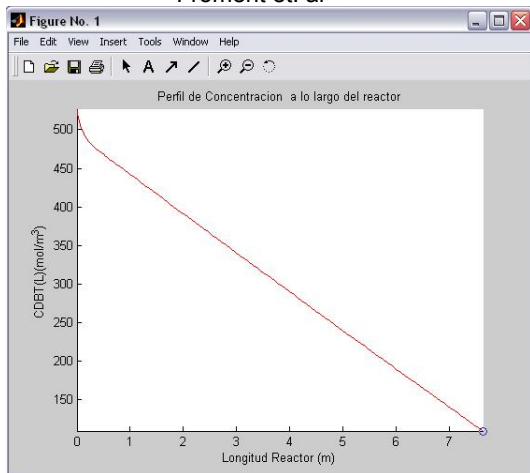


Figura 18. Modelo Broderick- Gates. . Datos Froment et. al

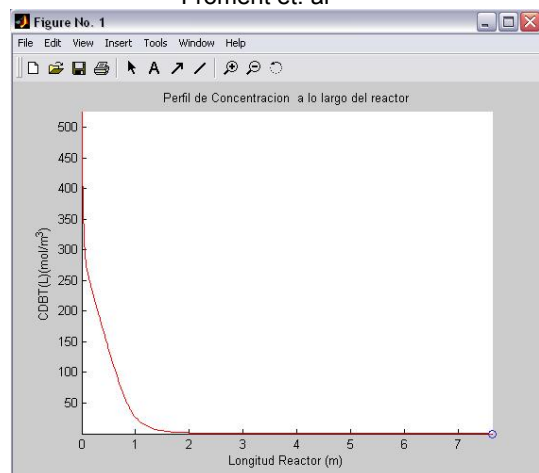


Figura 21. Modelo Hasselt et.al. Datos Froment et. al

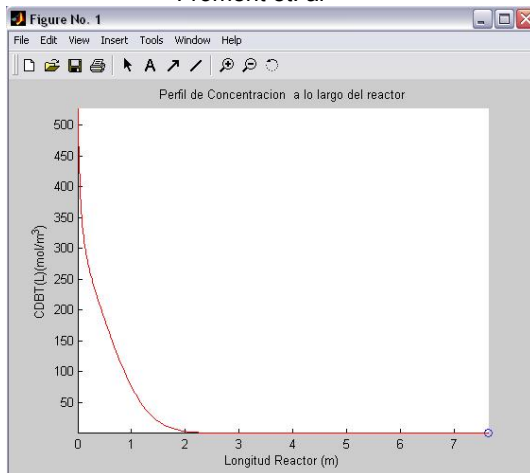


Figura 19. Modelo Chen et.al. Datos Froment et. al

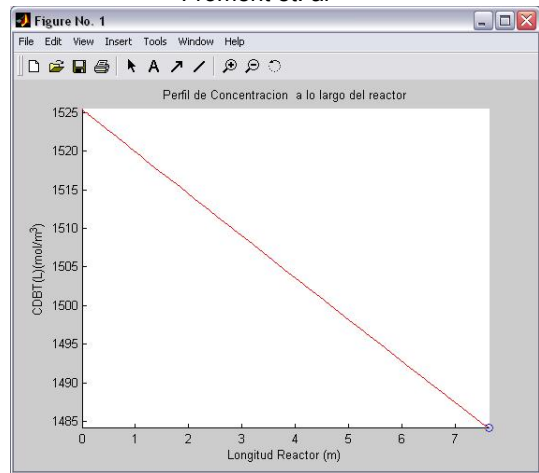


Figura 22. Modelo Froment et.al. Datos Froment et. al

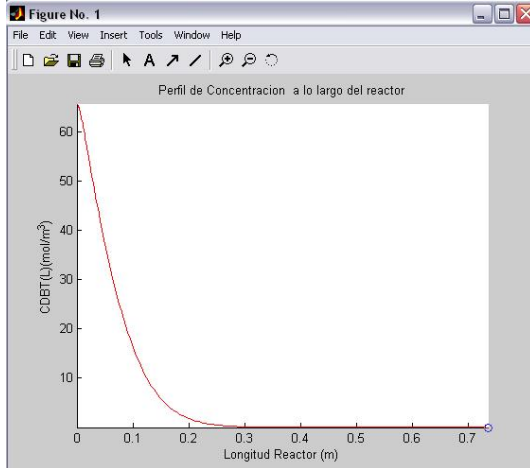


Figura 23. Modelo Girgis-Gates. Resultado Planta piloto

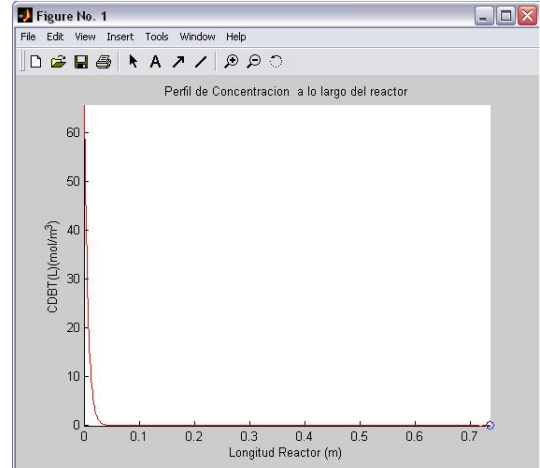


Figura 24. Modelo Avraam-Vasalos. Resultado Planta piloto

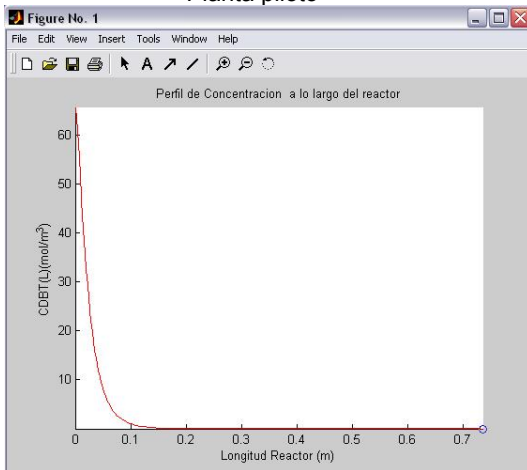


Figura 25. Modelo Chen et.al. Resultado Planta piloto

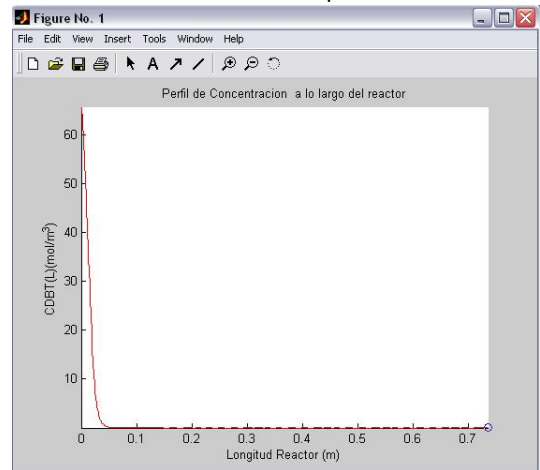


Figura 26. Modelo Froment et.al. Resultado Planta piloto

Las corridas del software utilizando los datos de la planta piloto, muestran un comportamiento similar para los modelos mostrados en las figuras 23-26. El software descartó los modelos de Hasselt et.al y Broderick-Gates, pero los datos experimentales con que se cuenta hasta el momento no son suficientes para realizar el Diseño Secuencial de Experimentos completamente y hallar un único modelo que represente la cinética del proceso de Hidrodesulfurización. Un incremento en la información experimental recolectada permitirá obtener dicho modelo satisfactoriamente.

Se puede observar que el Dibenzotiofeno que ingresa en la carga se consume con mucha rapidez en las primeras etapas de reacción alcanzando un valor casi constante durante el proceso.

Es importante destacar que la cantidad de experimentos necesarios para estimar los  $n$  parámetros de un modelo, generalmente suelen ser más de los que inicialmente se suponen. De esta forma lo más común es que se necesiten más de  $(n+1)$  experimentos para estimar los  $n$  parámetros, ya que a mayor información se generaran datos más precisos sobre el comportamiento de los modelos en la zona experimental. Los experimentos preliminares necesarios para la estimación inicial de parámetros, pueden ser determinados con ayuda de otros diseños experimentales como el factorial, o seleccionando puntos experimentales aleatorios que permitan recolectar la información necesaria para el primer paso del diseño secuencial de experimentos.

Por último, se debe tener en cuenta que asumir que la actividad del catalizador no varia con el tiempo ni con el uso, se entiende que la etapa dominante en la HDS son los fenómenos difusionales, entonces al final de los análisis lo que se obtiene es un **modelo cinético** del proceso de HDS y no un modelo hidrodinámico.

## CONCLUSIONES

El DSE es una técnica muy funcional cuando se dispone de diferentes modelos propuestos que pueden representar el proceso de estudio, ya que selecciona el modelo más adecuado y estima sus parámetros. Además, su utilización permite obtener información a medida que se determinan nuevos puntos experimentales. Esto representa dentro de un proceso experimental, un ahorro considerable de tiempo y dinero, lo que hace del Diseño Secuencial de Experimentos una gran alternativa dentro de la predicción de puntos experimentales.

El software propuesto mediante este proyecto, posee algunas limitaciones por utilizar modelos cinéticos experimentales ya sujetos a ciertas restricciones propias de su determinación y no considerar su modelamiento respecto al carácter hidrodinámico del proceso; además, debido a que sólo se puede registrar la concentración de Azufre a la salida del reactor, se dispone de un solo punto para el ajuste de los parámetros. Esto es un inconveniente ya que de esta forma varios modelos se pueden ajustar adecuadamente a los datos y presentar fuertes diferencias entre ellos en la predicción de concentración de las sustancias a lo largo del reactor, dejando incertidumbre para el proceso de la investigación. En la medida que se puedan obtener concentraciones de la corriente a lo largo del reactor, se restará notablemente la incertidumbre en los modelos obtenidos.

Es importante resaltar que el Diseño Secuencial de Experimentos es una gran alternativa dentro del conjunto de diseños experimentales existentes; su utilización ha sido limitada por la complejidad de su manejo, pero la

inclusión de los modelos específicos del proceso a tratar genera una gran confiabilidad en los resultados del diseño, brindando puntos experimentales guiados por las tendencias dadas en los modelos manejados.

Se pudo comprobar que el software funciona en las condiciones de operación de la planta piloto, ya que los diferentes modelos corrieron satisfactoriamente arrojando resultados muy parecidos entre sí.

Debido a la similitud en el comportamiento predicho por diferentes modelos, se espera que la cantidad de experimentos a realizar se extienda un poco más, hasta que mediante la discriminación de un modelo a la vez, se seleccione el modelo que mejor represente la cinética del proceso de Hidrodesulfurización junto con sus respectivos parámetros.

## RECOMENDACIONES

El desarrollo del DSE implica un amplio uso de técnicas numéricas para la optimización y la solución de ecuaciones diferenciales, por eso es recomendable dentro de su manejo utilizar herramientas computacionales que permitan una simplicidad en el cálculo y una disminución en el tiempo de cómputo del problema.

Es importante recordar al usuario del software HYDRO-DSE 001, que el Diseño Secuencial de Experimentos, es un procedimiento específico; el programa está diseñado únicamente para la utilización dentro de un proceso de Hidrodesulfurización; además, la ayuda brindada por el software, está orientada hacia la determinación de una expresión cinética del proceso limitada por las consideraciones realizadas durante su modelamiento. Es decir, es importante analizar los resultados a partir de las restricciones consideradas y de las limitaciones propias del proceso experimental.

El usuario encontrará dentro de la utilización de HYDRO-DSE 001 ayudas visuales que le guiarán dentro de su trabajo para la aplicación del software; recomendamos seguir las instrucciones dadas por HYDRO-DSE 001 para facilitar su manejo y minimizar los errores que se puedan generar. Además, es importante reconocer las alternativas de ingreso de datos presentadas para incluir, siempre que sea posible, la mayor cantidad de información recolectada experimentalmente; esto brindará una mayor confiabilidad en las respuestas del software, y agilizará la selección del modelo más adecuado.

## REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

1. Kuehl, Robert. Diseño de Experimentos, Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. Thomson Learning Segunda edición 2000.
2. Van Parijs, Hosten, Froment. Cinética de Hidrodesulfurización sobre un catalizador de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cinética de Hidrogenólisis del Benzotiofeno. *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 1986, 25,437-443
3. Ancheyta-Juarez, J.; Lopez-Isunza, F; Aguilar Rogriguez E.; Moreno-Mayorga J.; Estrategia para la Estimación de Parámetros Cinéticos en el Proceso de cracking de un Fluido Catalítico *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 5170-5174
4. Rutzler Willi. Métodos no lineales y adaptativos para la Estimación de Parámetros para los Reactores Tubulares *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987,26, 325-333
5. Espie D.; Macchietto S. Las Transformaciones no-lineales para la Estimación de Parámetros *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 2175-2179
6. Tatiraju, S; Soroush, Masoud. Diseño de un estimador de parámetros con Aplicación a un reactor Químico *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 455-463
7. Burke, Annette. Diferenciación entre los Modelos Últimos y Penúltimos Usando Experimentos Diseñados: Una Apreciación global
8. Burke, A; Deuvere, T; Penlidis, A. Discriminación de modelos por experimentos diseñados: Diferenciación entre los Modelos Último y Penúltimo en base a Los Datos de composición *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1016-1035
9. Agarwal, A; Brisk, M. El diseño secuencial de experimentos para la Estimación Precisa de Parámetros. 1 Uso de la reparametrizacion *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 203-207
10. Agarwal, A; Brisk, M. El diseño secuencial de experimentos para la Estimación Precisa de Parámetros. 2. Criterio de diseño *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 207-210
11. Petrov, L; Eliyas, A; Maximov C. Dificultades en la Aplicación de Diseño secuencial de experimentos para la Discriminación de Modelos cinéticos y la Estimación de Parámetros *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991,30,639-645

12. Dovi, V; Reverber, A; Acevedo, L. Nuevo Procedimiento para el Diseño Secuencial de Experimentos óptimo en los Modelos cinéticos *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994,33,62-68
13. Graham., R; Stevenson, F. Los efectos del Error Experimental en la estimación de Parámetros y la Convergencia de un diseño Secuencial experimental *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11 , No. 2, 1972
14. Graham., R; Setevensom, F. Cinética de la clorinación del oxiclورو de niobio por Fosgeno en un reactor tubular. Aplicación del diseño secuencial de experimentos. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11, No. 2, 1972
15. Oliveira, Laura. Biscaia Evaristo, Modelos Cinéticos de Cracking Catalítico. Estimación de parámetros y Evaluación de Modelos *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989,28, 264-271
16. Berkholz, R; Guthke, R. Modelo basado en el diseño secuencial experimental para optimización de bioprocesos - una apreciación global. BioControl Jena GmbH, 07745 Jena, Wildenbruchstr. 15, GERMANY
17. Hosten, L. H. *Chem. Eng. Sci.* 1974. 29, 2247.
18. Hosten, L. H.; Emig, G. *Chem. Eng. Sci.* 1975, 30, 1357.
19. Mezaki, R. *Can. J. Chem. Eng.* 1968, 47, 192.
20. Pritchard, D. J.; Bacon, D. W. *Chem. Eng. Sci.* 1978, 33, 1539.
21. Box, G. E. P.; Hunter, W. G. "Proceedings, IBM Scientific Computing Symposium on Statistics": 1965; p 113.
22. Box, G. E. P.; Lucas, H. L. *Biometrika* 1958, 47, 77.
23. Box, G. E. P. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1960, 86, 792.
24. Draper, N. R.; Smith, H. "Applied Regression Analysis"; Wiley: New York,
25. Froment, G. F.; Mezaki, R. *Chem. Eng. Sci.* 1970, 25, 293.
26. Mezaki, R.; Kittrell, J. R. *Ind. Eng. Chem.* 1967, 59, 63.
27. Pritchard, D. J.; Bacon, D. W. *Chem. Eng. Sci.* 1975, 30, 567.
28. Box, G. E. P.; Hill, W. J. Discrimination Among Mechanistic Models *Technometrics* 1967, 9, 57.
29. Hunter, W. G.; Reiner, A. M. Design for Discriminating Between Two Rival Models. *Technometrics* 1965, 7, 307.
30. Chapra, Steven; Canale, Raymond. Métodos numéricos para ingenieros. Mc Graw Hill. Cuarta edición. México 2003.
31. Marquardt, Donald W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11:431-41, 1963.

32. Marquardt, Donald W. Solution of nonlinear chemical engineering models. Chemical Engineering Progress. Vol 55, N° 6. 1959.
33. Rello, Martín. Algoritmos Genéticos. Introducción, métodos de búsqueda y optimización. Dpto. Electrónica I+D, Orbis Tecnología Eléctrica.
34. Tolmos Piedad. Introducción a los algoritmos genéticos y sus aplicaciones. Madrid.
35. <http://www.lsi.upc.es/~iea/transpas/9-geneticos/sld001.htm>
36. [http://www.doc.ic.ac.uk/~nd/surprise\\_96/journal/vol4/tcw2/report.htm#Application](http://www.doc.ic.ac.uk/~nd/surprise_96/journal/vol4/tcw2/report.htm#Application)
37. [http://www.doc.ic.ac.uk/~nd/surprise\\_96/journal/vol1/tcw2/article1.htm](http://www.doc.ic.ac.uk/~nd/surprise_96/journal/vol1/tcw2/article1.htm)
38. <http://www.cs.colostate.edu/~genitor/>
39. <http://www.mathworks.com/access/helpdesk/help/toolbox/optim/quadprog.html>
40. Coleman, T.F. and Y. Li, "A Reflective Newton Method for Minimizing a Quadratic Function Subject to Bounds on some of the Variables," SIAM Journal on Optimization, Vol. 6, Number 4, pp. 1040-1058, 1996.
41. Gill, P. E. and W. Murray, and M.H. Wright, Practical Optimization, Academic Press, London, UK, 1981
42. Pérez, L. Matlab y sus Aplicaciones en las Ciencias y la Ingeniería, Pearson Educación S.A., Madrid, 2002
43. Froment, G; Depauw, G; Vanrysselberghe, V. Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of oil Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994,33,2975-2988.
44. Himmelblau, D. Bischoff, K. Process analysis and Simulation Deterministic Systems. Jhon Wiley and son, Inc. NY, London, Sydney. 1968
45. Rodríguez, M. Ancheyta, J. Modeling of Hydrodesulfurization (HDS) Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HAD) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater, *Energy & Fuels*, 2004, 18, 789 – 794
46. Korsten, H. Hoffmann, U. Three-Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle-Bed Reactors, *AIChE Journal*, May 1996, Vol. 42 No. 5.

## ANEXO I APLICACIONES DEL DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS

Mediante este tipo de diseño se han desarrollado diversas aplicaciones en el área de la Ingeniería Química; específicamente en el estudio de la cinética de las reacciones químicas. Durante décadas, muchos autores han enfocado sus estudios hacia el diseño secuencial buscando técnicas que faciliten el desarrollo del método y a la vez permita orientar su investigación con mayor precisión. [Box y Hill (1967); Box y Henson (1969); Hosten y Froment (1976), Box y Lucas (1959); Froment y Mezaki (1970), Reilly (1970); Podolski y Kim (1974); Pritchard y Bacon (1974); Froment, (1975);Dumez et al. (1977); Hosten (1978); Mandler et al. (1983)]

Aunque la discriminación de modelos y la estimación de parámetros están enlazados durante el diseño secuencial, estos métodos pueden ser aplicados independientemente en estudios donde no se requiere de ambos procedimientos.

La discriminación de modelos, ha sido estudiada por muchos investigadores y aplicadas a diferentes procesos, uno de estos fue desarrollado por Annette Burke (1997)<sup>[7]</sup> quien aplicó métodos de discriminación estadísticos de modelos para el modelamiento de la copolimerización cinética para mejorar la habilidad de escoger correctamente entre modelos en competencia.

Por otra parte, la estimación de parámetros ha cobrado vital importancia en muchos estudios cinéticos; Ancheyta et al (1997)<sup>[3]</sup> propusieron una estrategia para estimar las constantes cinéticas agrupadas en las reacciones

de cracking catalítico fluidizado (FCC). Rutzler (1987)<sup>[4]</sup> propuso métodos no lineales y adaptativos para la estimación de parámetros en reactores tubulares. Espie et al. (1988)<sup>[5]</sup> consideraron transformaciones para la estimación de parámetros no lineales. Tatirajus et al. (1998)<sup>[6]</sup> diseñaron un estimador de parámetros con aplicación a un reactor químico. Oliveira & Biscaia (1989)<sup>[15]</sup> propusieron cuatro modelos cinéticos para la estimación de parámetros y la evaluación de los modelos en el proceso del cracking catalítico de gasolina, basados en los modelos de desactivación de catalizadores presentes en la literatura.

Además de la utilización de muchos autores de métodos numéricos para la estimación de los parámetros de los modelos, en su mayoría aplicados a estudios cinéticos, algunos autores han enfocado sus estudios hacia la determinación de un criterio de diseño óptimo para la estimación de parámetros.

Box et al. (1959, 1965) abrieron camino a la investigación de un criterio de diseño secuencial de experimentos por medio del cual se seleccionan experimentos y sus condiciones para brindar las estimaciones más precisas de los parámetros. Esto se logró minimizando el volumen de la región de confianza de las estimaciones del parámetro.

Han sido reportados en la literatura dos criterios de diseño desarrollados con objetivos específicos. Pritchard & Bacon (1978)<sup>[20]</sup> optaron por reducir la correlación entre las estimaciones del parámetro. Hosten (1974)<sup>[17]</sup> buscó hacer la región de confianza de las estimaciones tan esférico como fuera posible.

Agarwal & Brisk (1985)<sup>[10]</sup> compararon los criterios de diseño, enfocándose a su desempeño en la precisión de parámetros estimados para un modelo de velocidad.

Luego de realizar la comparación entre los diferentes criterios de diseño Agarwal & Brisk obtuvieron un mejor comportamiento en casi todos los

aspectos al utilizar el criterio de mínimo volumen. De esta manera, éste se ha convertido en el criterio comúnmente más aplicado en el desarrollo del diseño secuencial.

Por otra parte, las aplicaciones del diseño secuencial como una estrategia de optimización de los procesos, ha sido cada vez más común en los desarrollos experimentales.

En su artículo “Cinética de Hidrodesulfurización sobre un catalizador de CoMo \  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cinética de Hidrogenólisis del Benzotiofeno”, Van Parijs et al. (1986)<sup>[2]</sup> usaron un programa de diseño secuencial de experimentos para la discriminación de modelos y la estimación de parámetros. En este estudio el procedimiento de discriminación secuencial junto con un análisis estadístico de los datos permitió una selección del modelo cinético entre 16 modelos rivales con un máximo de 10 experimentos, 5 de los cuales fueron diseñados. La estimación de parámetros, se realizó con no más de 4 experimentos adicionales.

Por su parte, los autores Graham & Stevenson (1972)<sup>[13]</sup> estudiaron la influencia del error experimental en la precisión y la convergencia de la estimación de parámetros dentro del proceso de Clorinación del oxiclورو de Niobio con Fosgeno. Analizaron qué tanto influía el error introducido a drede en la estimación de los parámetros. En sus resultados obtuvieron la mejor estimación para los valores más pequeños del error experimental impuesto. Además, en un estudio posterior al mismo proceso, aplicaron el diseño secuencial de experimentos y encontraron que aproximadamente tres experimentos adicionales (a los realizados preliminarmente según el número de parámetros) escogidos adecuadamente fueron suficiente para obtener los parámetros estimados precisos.

Aquí se ven claramente las ventajas que puede ofrecer un diseño de experimentos secuencial con buenos resultados mediante un pequeño número de experimentos.

Pero la precisión en la estimación de parámetros es reducida si existe una alta correlación entre ellos, además de la presencia de ruido en los datos experimentales <sup>[9]</sup>. Para disminuir esta dificultad, se han propuesto dos técnicas que facilitan la estimación cuando están presentes estas características.

La primera de ellas fue estudiada por Agarwal & Brisk (1985)<sup>[9]</sup> quienes enfocaron su trabajo en reducir estos problemas acoplando un modelo reparametrizado, originalmente sugerido por Box (1960)<sup>[23]</sup> y subsecuentemente recomendada por otros (Draper & Smith (1966)<sup>[24]</sup>; Mezaki & Kittrell (1967)<sup>[26]</sup>; Pritchard & Bacon (1975)<sup>[27]</sup>)

En el trabajo de Agarwal & Brisk, se compararon dos modelos cinéticos para examinar el efecto de la reparametrización sobre la precisión de la estimación de parámetros cuando se utiliza el criterio de diseño de mínimo volumen en el diseño secuencial de experimentos. Ellos observaron una mejor estimación de parámetros usando el modelo de reparametrización (RP). Surgieron comentarios al respecto, pues Agarwal & Brisk (1985)<sup>[9]</sup> describían cómo la reparametrización puede usarse para mejorar la precisión de la estimación de parámetros y la efectividad de un procedimiento de diseño secuencial de experimentos. Sin embargo, es conocido que el volumen de la región de confianza de los parámetros es invariante a pesar de las transformaciones del parámetro (Federov (1972)). Entonces se podía notar que el valor “verdadero” del parámetro reportado por Agarwal y Brisk para el modelo no-RP y los modelos RP no son exactamente consistentes con el procedimiento de la transformación reportado.

Finalmente se llegó a la conclusión de que el uso de la reparametrización, debido a que da una buena oportunidad de éxito en las etapas de la estimación del parámetro, lleva finalmente a un diseño secuencial más eficaz. En los casos de ruido experimental alto, o convergencia inadecuada de las etapas de ajuste del parámetro, la reparametrización ayuda. No hace y no puede afectar las etapas del diseño como tal, pero proporciona un acercamiento más robusto al problema de diseño combinado de estimación de parámetro cuando no se tiene el éxito total con las rutinas de optimización.

La segunda técnica es la separación de parámetros propuesta por Dovi et al. (1994)<sup>[12]</sup>, como una herramienta conveniente para la optimización del diseño de experimentos, principalmente en la estimación de los parámetros cinéticos.

Esta técnica posee la ventaja adicional de reducir el número de parámetros independientes.

El método de separación de parámetros conduce, a la localización del mínimo global con un número modesto de evaluaciones de la función objetivo. Así el beneficio que se obtiene de parte de los modelos separables son dos.

- (a) Después de cada experimento la información disponible se usa eficazmente para la estimación de los parámetros. Esto puede evitar experimentos adicionales innecesarios.
- (b) Los arreglos globales óptimos son determinados después de cada paso de la regresión, para que cada nuevo experimento proporcione la cantidad más grande de información.

A diferencia de lo presentado por los diferentes autores; Petrov et al. (1991)<sup>[11]</sup> encontraron y dieron a conocer las dificultades que presenta el uso

de métodos de diseño secuencial de experimentos. Ellos aplicaron la discriminación de modelos cinéticos y la estimación de parámetros, basados en los datos de la oxidación desinhibida de  $C_2H_4O$  sobre un catalizador de Ag. Usaron el algoritmo de Box & Hill (1967)<sup>[28]</sup> y el criterio generalizado de Box, Hill, y Wichern.

En su estudio observaron que la aplicación de los métodos de diseño secuencial de experimentos no lleva a una disminución esencial en el trabajo experimental. Se requiere un mayor tiempo de cómputo y mayor precisión en los parámetros. En contraste con estas desventajas la confiabilidad del modelo cinético seleccionado y su correspondiente mecanismo del proceso es notablemente superior. Estos métodos operan eficaz y confiablemente sólo en la discriminación de un número pequeño de modelos. En la discriminación de un gran número de posibles modelos, el funcionamiento del programa llega a ser inestable y a menudo esto lleva a una selección accidental de un modelo erróneo.

Por estas y otras desventajas se considera que el diseño secuencial de experimentos se ha convertido en una herramienta complicada de manejar en muchos procesos cinéticos.

Como se mencionó anteriormente se han publicado un gran número de estudios en el que se han propuesto diferentes variaciones al método de diseño secuencial de experimentos para la discriminación entre los modelos cinéticos y para la estimación de parámetros [Agarwal & Brisk, (1985), Box & Hill, (1967); Box & Hunter, (1965); Box & Lucas, (1959); Froment & Hosten, (1981); Hosten & Froment, (1976); Hsiang & Reilly, (1971); Box & Hunter, (1963); Hunter et al, (1969); Hunter & Reiner, (1965), Kafarov et al. (1974); Reilly, (1970); Reilly & Blau, (1974)].

Sin embargo, estos métodos se han aplicado a datos experimentales reales solo en pequeños estudios [Bibin, (1987); Rozycki, (1987); Dumez &

Froment, (1976); Dumez et al. (1977); Eckert et al. (1973); Kamenski et al. (1987); Pirard & Kalitventzeff, (1978); Wong et al. (1974)] a pesar de las grandes ventajas que ellos ofrecen. Las razones principales para esto son las dificultades experimentales y los requerimientos para la alta precisión de los datos experimentales.

## ANEXO II TIPOS DE OPTIMIZACIÓN APLICADAS AL DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS

Un problema de programación matemática u optimización generalmente se puede establecer como:

Determine  $x$ , que minimiza o maximiza  $f(x)$  sujeto a <sup>[30]</sup>

$$\begin{aligned}d_i(x) &\leq a_i \text{ con } i = 1 \dots m \\e_i(x) &= b_i \text{ con } i = 1 \dots p\end{aligned} \quad (\text{A2.1})$$

Donde  $x$  es un vector de diseño  $n$ -dimensional,  $f(x)$  es la función objetivo;  $d_i(x)$  son las restricciones de desigualdad;  $e_i(x)$  son las restricciones de igualdad, y  $a_i$   $b_i$  son constantes.

Los problemas de optimización se clasifican considerando la forma de  $f(x)$ :

- Si  $f(x)$  y las restricciones son lineales, tenemos un problema de programación lineal.
- Si  $f(x)$  es cuadrática y las restricciones son lineales, tenemos un problema de programación cuadrática.
- Si  $f(x)$  no es lineal ni cuadrática y/o las restricciones no son lineales tenemos un problema de programación no lineal.

Se dice también que, cuando las ecuaciones (A2.1) se incluyen, se tiene un problema de optimización restringido, de otra forma, se trata de un problema de optimización no restringido.

## Optimización No-Restringida

Ya que las técnicas de optimización utilizadas para la estimación dependen de la relación existente entre la función y los parámetros, se debe tener claridad en cuanto al concepto de modelo lineal y no-lineal con respecto a los parámetros. La linealidad o no-linealidad de un modelo describe la manera en la cual los parámetros desconocidos se presentan en la expresión algebraica.

Consideremos la siguiente forma como representación de un modelo.

$$\vec{\eta} = \vec{F}(\vec{z}, \vec{\theta}) \quad (\text{A2.2})$$

Donde

$\vec{\eta}$  Vector de Variables de Salida (Output)

$\vec{F}$  Función Vectorial

$\vec{z}$  Vector de Variables de Entrada (Input)

$\vec{\theta}$  Vector de Parámetros Desconocidos

Para determinar si el modelo es Lineal o No-Lineal con respecto a los parámetros se toma la derivada de la función  $i$  con respecto al parámetro  $i$ , si el resultado obtenido depende del parámetro, entonces el modelo es no-lineal con respecto a los parámetros.

Es decir,

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \theta_i} = g(\theta)_i \quad (\text{A2.3})$$

De acuerdo a la dependencia lineal o no lineal del modelo con respecto a los parámetros se utilizan los métodos descritos a continuación.

### Método de Mínimos Cuadrados Lineales

A través del método de mínimos cuadrados lineales se puede ajustar tres tipos de funciones a los datos obtenidos, a saber: regresión lineal simple, polinomial y lineal múltiple.

$$y = a_0 z_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + \dots + a_m z_m + e \quad (\text{A2.4})$$

Donde  $z_0, z_1, \dots, z_m$  son  $m+1$  funciones diferentes.

La terminología “Lineal” se refiere sólo a la dependencia del modelo sobre sus parámetros. Como en el caso de la regresión polinomial, las mismas funciones llegan a ser altamente no-lineales.

La ecuación (2.4) se expresa en notación matricial como:

$$\{Y\} = [Z]\{A\} + \{E\} \quad (\text{A2.5})$$

Donde  $[Z]$  es una matriz de los valores calculados de las funciones  $z$  en los valores medidos de las variables independientes.

$$[Z] = \begin{bmatrix} z_{01} & z_{11} & \dots & z_{m1} \\ z_{02} & z_{12} & \dots & z_{m2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ z_{0n} & z_{1n} & \dots & z_{mn} \end{bmatrix}$$

Donde  $m$  es el número de variables en el modelo y  $n$  es el número de datos.

El vector columna  $\{Y\}$  contiene los valores observados de la variable dependiente

$$\{Y\}^T = [y_1 \ y_2 \dots \ y_n]$$

El vector columna  $\{A\}$  contiene los parámetros desconocidos

$$\{A\}^T = [a_0 \ a_1 \dots \ a_m]$$

Y el vector columna  $\{E\}$  contiene los residuos

$$\{E\}^T = [e_1 \ e_2 \ \dots \ e_n]$$

La suma de los cuadrados de los residuos en este modelo se definen como

$$S_r = \sum_{i=1}^n \left( y_i - \sum_{j=0}^m a_j z_{ji} \right)^2 \quad (A2.6)$$

Donde  $z_i$  son funciones,  $a_i$  los parámetros y  $y_i$  el valor observado de la variable.

Esta cantidad se minimiza tomando las derivadas parciales con respecto a cada uno de los parámetros e igualando a cero la ecuación resultante. El resultado de este proceso son las ecuaciones normales, que se expresan en forma matricial como:

$$[ [Z]^T [Z] ] \{A\} = \{ [Z]^T \{Y\} \} \quad (A2.7)$$

### Método de Marquardt

El método de Marquardt es útil para problemas no lineales de mínimos cuadrados. Este usa el método del descenso de máxima inclinación cuando el parámetro estimado está lejos del valor óptimo, y el método de Newton cuando el parámetro está cerca de un óptimo. Esto se puede lograr modificando la diagonal del hessiano

$$\tilde{H}_i = H_i + \alpha_i I \quad (A2.8)$$

Donde  $\alpha_i$  es una constante positiva e  $I$  es la matriz identidad. Al inicio del procedimiento, se supone que  $\alpha_i$  es grande y

$$\tilde{H}_i^{-1} \approx \frac{1}{\alpha_i} I \quad (\text{A2.9})$$

La cual reduce la ecuación al método del ascenso de máxima inclinación. Conforme se continúan las iteraciones,  $\alpha_i$  se aproxima a cero y el método se convierte en el de Newton.

Así, el método de Marquardt ofrece lo mejor de los procedimientos; comienza en forma confiable a partir de valores iniciales pobres y luego acelera en forma rápida cuando se aproxima al óptimo. Tiene como dificultad, que el método requiere la evaluación del hessiano y la inversión matricial en cada paso.

Recordemos que la hessiana de  $f$  está definida como

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{bmatrix} \quad (\text{A2.10})$$

Lo cual proporciona un medio para discriminar si una función ha alcanzado el óptimo.

El método de Levenberg-Marquardt es una alternativa popular al método del Gauss-Newton de encontrar el mínimo de una función  $F(x)$  que sea una suma de los cuadrados de funciones no lineales,

$$F(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m [f_i(x)]^2 \quad (\text{A2.11})$$

El Jacobiano de  $f_i(x)$  es denotado  $J_i(x)$ , después las búsquedas del método de Levenberg-Marquardt en la dirección dada por la solución  $p$  a las ecuaciones

$$(J_k^T J + \lambda_k I) p_k = -J_k^T f_k \quad (\text{A2.12})$$

donde  $\lambda_k$  son escalares no negativos e  $I$  es la matriz de identidad. El método tiene la característica que, para un cierto escalar  $\Delta$  relacionado con  $\lambda_k$ , el vector  $p_k$  es la solución del subproblema restringido de la minimización de  $\|J_k p + f_k\|_2^2 / 2$  a  $\|p\|_2 \leq \Delta$  (Gill y colaboradores 1981, p. 136).

## Optimización Restringida

Son aquellas funciones que solo se pueden optimizar teniendo en cuenta unas restricciones que pueden ser de igualdad, desigualdad o ambas.

Dentro de esta optimización se ubican técnicas modernas como los algoritmos genéticos que describiremos más adelante y la Programación Cuadrática Secuencial.

### Programación Cuadrática Secuencial

La programación cuadrática se utiliza cuando la función objetivo puede incluir expresiones y productos cuadráticos de las variables independientes. Es decir,  $x_j^2$  y  $x_j x_k$  ( $j$  diferente de  $k$ ). Además la función objetivo está sujeta a restricciones de tipo lineal.

La programación cuadrática puede ser cóncava o convexa o ninguna de las dos, dependiendo de la forma de la función objetivo.

Cualquier forma cuadrática es decir, una función con términos de segundo orden en todas las variables, puede ser escrita como una suma o diferencia de los cuadrados de las expresiones lineales homogéneas e independientes.

Es evidente, que si se tiene una forma de  $n$  variables, puede ser transformada en una suma de  $n$  cuadrados con coeficientes positivos, entonces la función puede ser cero solamente si todas las  $x_i=0$ .

De lo contrario es positivo. Tal función es llamada *positiva definida*.

Si puede ser transformada en una suma de menos de  $n$  cuadrados, todos con coeficientes positivos, entonces no puede tener valores negativos, pero puede ser cero aunque no todas las variables sean cero al tiempo. Esta función es llamada *positiva semidefinida*.

Similarmente, una forma cuadrática es *negativa definida* o *negativa semidefinida* si puede ser transformada en una suma de  $n$ , o menos, cuadrados con coeficientes negativos.

Una forma cuadrática positiva semidefinida es convexa, y una positiva definida es estrictamente convexa.

## **Herramientas modernas de optimización**

Desde los años 60's, se estuvo trabajando en la aplicación de la teoría de Darwin sobre la evolución a una técnica que incorporara la idea a un programa de computadora. Surgieron así, lo que hoy se conoce como "Algoritmos Genéticos" como un modelamiento del fenómeno natural de la herencia genética y la teoría de evolución.

### **Algoritmos Genéticos**

Son una herramienta matemática que se utiliza para resolver problemas asociados a la optimización y a la búsqueda de soluciones óptimas. El objetivo principal de un algoritmo genético, es el de evolucionar a partir de una población de soluciones para un determinado problema, intentando producir nuevas generaciones de soluciones mejores que la anterior. A cada solución se le llama individuos y son representados por una cadena de bits de longitud fija  $L$ . Pueden estar formados por un único gen o por varios. Un

gen es cada parámetro que caracteriza a un individuo. Todos los genes diferentes que caracterizan a todos los individuos de la población se llaman genoma y los genes de un individuo específico se llama genotipo.

#### Clases de Algoritmos Genéticos

##### Algoritmos genéticos generacionales

Es semejante a la reproducción de los insectos, donde una generación pone huevos se aleja o muere y es sustituida. También se conocen como algoritmos genéticos canónicos.

##### Algoritmos genéticos de estado fijo

En este esquema coexisten padres y descendientes generando una posterior competencia entre ellos. En este modelo se seleccionan los individuos que serán eliminados para dar espacio a nuevos descendientes.

##### Algoritmos genéticos paralelos

En la naturaleza no solo evoluciona una población, sino varias normalmente aislada. Esto origina dos modelos que utilizan múltiples poblaciones

- ◆ Modelo de Islas: Se tiene una población de individuos y se divide en sub-poblaciones que evolucionan independientemente. Se producen migraciones entre ellas permitiendo el intercambio de material genético.
- ◆ Modelo celular: Coloca a cada individuo en una matriz, donde cada uno busca reproducirse con los individuos que tenga a su alrededor.

#### Descripción del algoritmo

#### Pasos previos

- a) Selección de la estructura de datos

Se emplea un cromosoma que es una cadena binaria para representar los valores en el dominio de las variables independientes en la función a ser optimizada. Para asociar un valor en el dominio a cada número binario de L bits, se hace una partición de  $2^L$  porciones. En el caso de una variable  $v \in [v_1, v_2]$  el dominio es

$$v = \left( j + \frac{1}{2} \right) \frac{v_2 - v_1}{2^L} \quad (\text{A2.13})$$

Donde j es el valor decimal de un número binario de longitud L.

b) Selección de la función de desempeño  $f(v)$

La función a maximizar debe ser positiva en todos los puntos del dominio. Se debe tener especial cuidado en esta consideración, ya que si la función no cumple esto se le debe sumar una constante positiva bastante grande. Si lo que se desea es minimizar la función se maximiza su negativo.

En ocasiones se ha empleado un reescalado lineal o una ley de potencias para determinar la probabilidad de selección y en estos casos se evalúa  $f'(v)$  en lugar de  $f(v)$ .

$$f'(v) = a * f(v) + b \quad (\text{A2.14})$$

$$f'(v) = (f(v))^k \quad (\text{A2.15})$$

Donde k puede ser un parámetro fijo ( $>1$ ) o variar según la generación.

c) Selección de parámetros

El número de cromosomas en cada generación y las tasas de cruce (0.3-0.6), mutación ( $\sim 0.05$ ) e inversión ( $\sim 0.05$ ) deben estar establecidos previamente. El número de individuos por generación debe ser par por facilidad.

d) Selección de la estrategia de reemplazo

En cada iteración se seleccionan los cromosomas de la nueva generación. Típicamente es un proceso generacional. Otras técnicas son: Reemplazo en

estado estable, operaciones en un solo individuo por generación. El elitismo, los cromosomas mejores se conservan.

#### e) Selección de la condición de finalización

Se puede fijar un valor mínimo para que la ejecución se detenga. Puede también evaluarse el cambio en el desempeño por generación y detenerse cuando las variaciones sean pequeñas. Puede finalizarse el proceso según las limitaciones económicas del mismo.

### Pasos a seguir

#### a) Inicialización

La población inicial es generada aleatoriamente en el dominio o si se conocen algunas posibles soluciones se incluyen en la población original. Se escogen tantos puntos como individuos habrá en la población y se codifican los cromosomas.

#### b) Evaluación del desempeño

Se realiza la evaluación de desempeño para seleccionar los individuos más aptos para formar una población intermedia que se encargará del cruce y la reproducción. Este proceso se realiza iterativamente teniendo en cuenta el desempeño neto de la población y la probabilidad de selección de cada individuo.

#### e) Cruce

Se combinan parejas para crear descendientes. Para realizar el cruce de los individuos es necesario establecer un punto de cruce aleatorio. A partir de aquí, se combinan los bits que están a cada lado del punto de cruce de los individuos generando de esta manera los descendientes.

#### f) Mutación

Actúa bit por bit. Por cada bit se produce un número al azar, si es menor que la probabilidad de mutación el valor del bit se invierte. Esto se utiliza para desestabilizar los individuos estancados en óptimos locales y que pueden seguir evolucionando a soluciones más óptimas.

#### g) Evaluación de la condición de finalización

Se evalúa el cumplimiento de la condición de finalización seleccionada.

### Ventajas de los Algoritmos Genéticos

Algunas ventajas que se obtienen del uso de estos algoritmos son:

- ◆ Requiere poca información para resolver el problema.
- ◆ Puede optimizar funciones con una gran cantidad de variables.
- ◆ Son ampliamente aplicados a una gran variedad de problemas.
- ◆ Los costos de desarrollo y aplicación son bajos en relación con otras técnicas.
- ◆ Es fácil incorporar otros métodos como las redes neuronales.
- ◆ Provee muchas soluciones alternativas al mismo problema.
- ◆ Ofrece una buena alternativa de optimización que no requiere de mucho conocimiento sobre el dominio.
- ◆ Corre iterativamente y acomoda soluciones hasta encontrar el valor deseado.

### Desventajas de los Algoritmos Genéticos

Podemos encontrar también algunas desventajas

- ◆ Requiere un tiempo de procesamiento alto cuando los problemas son muy complejos.

- ◆ Se requiere de mucho tiempo para alcanzar un óptimo.
- ◆ Puede llegarse a un mínimo local en lugar de uno global.
- ◆ Se requiere de un gran número de evaluaciones de la función.

## Software de Optimización

El desarrollo del diseño secuencial de experimentos propuesto en este trabajo, es realizado mediante el uso del lenguaje de programación “MATLAB”, por esto se mencionan a continuación algunas de la herramientas más importantes de optimización con que cuenta este lenguaje.

### Programación Cuadrática

En MATLAB se encuentran diversas herramientas para la optimización de funciones. Una de estas utiliza la Programación Cuadrática para encontrar los valores óptimos de funciones cuadráticas con restricciones lineales.

$$\begin{aligned} \min_x \quad & \frac{1}{2} x^T H x + f^T x \\ \text{Sujeta a:} \quad & \\ & A \cdot x \leq b \\ & A_{eq} \cdot x = b_{eq} \\ & lb \leq x \leq ub \end{aligned} \tag{A2.16}$$

Donde H, A, y Aeq son matrices, y f, b, beq, lb, ub, y x son vectores.

### Sintaxis

```
x = quadprog(H,f,A,b)
x = quadprog(H,f,A,b,Aeq,beq)
x = quadprog(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub)
x = quadprog(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub,x0)
x = quadprog(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub,x0,options)
```

[x,fval] = quadprog(...)  
 [x,fval,exitflag] = quadprog(...)  
 [x,fval,exitflag,output] = quadprog(...)  
 [x,fval,exitflag,output,lambda] = quadprog(...)

## Descripción

$x = \text{quadprog}(H,f,A,b)$  devuelve un vector  $x$  que minimiza  $\frac{1}{2}x^T Hx + f^T x$  sujeta a  $A \cdot x \leq b$

$x = \text{quadprog}(H,f,A,b,Aeq,beq)$  resuelve el problema anterior satisfaciendo adicionalmente la restricción de igualdad  $Aeq \cdot x = beq$ .

$x = \text{quadprog}(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub)$  define un conjunto de límites inferior y superior de las variables de diseño,  $x$ , de tal forma que la solución está en el rango  $lb \leq x \leq ub$

$x = \text{quadprog}(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub,x0)$  ajusta un punto de inicio para  $x0$

$x = \text{quadprog}(H,f,A,b,Aeq,beq,lb,ub,x0,options)$  minimiza con las opciones de optimización especificadas en las opciones de estructura.

[x,fval] = quadprog(...) regresa el valor de la función objetivo a  $x$ :  $fval = \frac{1}{2}x^T Hx + f^T x$

[x,fval,exitflag] = quadprog(...) devuelve el valor exitflag que describe la condición de salida de quadprog.

[x,fval,exitflag,output] = quadprog(...) devuelve una estructura de salida que contiene información acerca de la optimización.

[x,fval,exitflag,output,lambda] = quadprog(...) devuelve una estructura lambda cuyos campos contienen los multiplicadores de Lagrange de la solución  $x$ .

## Ejemplo

Encuentre los valores de  $x$  que minimicen la función

$$f(x) = \frac{1}{2}x_1^2 + x_2^2 - x_1x_2 - 2x_1 - 6x_2$$

Sujeta a

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &\leq 2 \\ -x_1 + 2x_2 &\leq 2 \\ 2x_1 + x_2 &\leq 3 \\ 0 \leq x_1, \quad 0 \leq x_2 \end{aligned}$$

Primero, note que esta función puede ser escrita en notación matricial

$$f(x) = \frac{1}{2}x^T Hx + f^T x$$

donde

$$H = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix}, \quad f = \begin{bmatrix} -2 \\ -6 \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

Ingrese los coeficientes de esta matriz

$$H = [1 \ -1; \ -1 \ 2]$$

$$f = [-2; \ -6]$$

$$A = [1 \ 1; \ -1 \ 2; \ 2 \ 1]$$

$$b = [2; \ 2; \ 3]$$

$$lb = \text{zeros}(2,1)$$

Luego, llame la rutina de programación cuadrática.

$$[x, fval, \text{exitflag}, \text{output}, \text{lambdas}] = \text{quadprog}(H, f, A, b, [], [], lb)$$

Esto genera la solución

```
x =  
    0.6667  
    1.3333  
fval =  
   -8.2222  
exitflag =  
     1  
output =  
    iterations: 3  
    algorithm: 'medium-scale: active-set'  
    firstorderopt: []  
    cgiterations: []  
lambda.ineqlin  
ans =  
    3.1111  
    0.4444  
     0  
lambda.lower  
ans =  
     0
```

## Programación Cuadrática Secuencial

Este método hace una aproximación del Hessiano en cada iteración importante, usando un método cuasi-Newton. Se genera, así, un subproblema de programación cuadrática que se utiliza para establecer la dirección del procedimiento de búsqueda. La solución del subproblema QP (Programación cuadrática) se utiliza para formar una nueva iteración.

Las funciones `fmincon`, `fminimax`, `fgoalattain` y `fseminf` utilizan SQP. Para describir la implementación de las funciones de optimización SQP en MATLAB, describiremos a continuación la función **fmincon**.

Encuentre un mínimo de la función multivariable no lineal restringida:

$$\min_x f(x) \quad \text{Sujeta a} \quad (\text{A2.17})$$

$$\begin{aligned} c(x) &\leq 0 \\ ceq(x) &= 0 \\ A \cdot x &\leq b \\ Aeq \cdot x &= beq \\ lb &\leq x \leq ub \end{aligned}$$

Donde  $x$ ,  $b$ ,  $beq$ ,  $lb$ , y  $ub$  son vectores,  $A$  y  $Aeq$  son matrices,  $c(x)$  y  $ceq(x)$  son funciones que devuelven vectores, y  $f(x)$  es una función que devuelve un escalar.  $f(x)$ ,  $c(x)$ , y  $ceq(x)$  pueden ser funciones no lineales.

### Sintaxis

```
x = fmincon(fun,x0,A,b)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon)
x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon,options)
[x,fval] = fmincon(...)
```

`[x,fval,exitflag] = fmincon(...)`  
`[x,fval,exitflag,output] = fmincon(...)`  
`[x,fval,exitflag,output,lambda] = fmincon(...)`  
`[x,fval,exitflag,output,lambda,grad] = fmincon(...)`  
`[x,fval,exitflag,output,lambda,grad,hessian] = fmincon(...)`

## Descripción

`fmincon` intenta hallar el mínimo restringido de una función escalar de varias variables que comienzan en una estimación inicial.

`x = fmincon(fun,x0,A,b)` Comienza en `x0` e intenta encontrar un mínimo `x` a la función descrita en `fun` sujeta a las desigualdades lineales  $A \cdot x \leq b$ . `x0` puede ser un escalar, un vector, o una matriz.

`x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq)` minimiza `fun` sujeta a las igualdades lineales  $Aeq \cdot x = beq$  así como  $A \cdot x \leq b$ . Ajuste `A=[ ]` y `b=[ ]` si no existen desigualdades.

`x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub)` define un sistema de límites inferiores y superiores en las variables de diseño en `x` de modo que la solución esté siempre en el rango  $lb \leq x \leq ub$ . Ajuste `Aeq=[ ]` y `beq=[ ]` si no existen igualdades.

`x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon)` sujeta la minimización a las desigualdades no lineales `c(x)` o igualdades `ceq(x)` definido en `nonlcon`. `fmincon` optimiza tales que  $c(x) \leq 0$  y  $ceq(x) = 0$ . Ajuste `lb=[ ]` y/o `ub=[ ]` si no existen límites.

`x = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon,options)` minimiza con las opciones de la optimización especificadas en la estructura `options`. Use `optimset` para fijar estas opciones. Ajuste `nonlcon=[ ]` si no hay restricciones no lineales de la desigualdad o de la igualdad.

`[x,fval]=fmincon(...)` devuelve el valor de la función objetivo `fun` en la solución `x`.

`[x,fval,exitflag]=fmincon(...)` devuelve un valor `exitflag` que describe la condición de salida de `fmincon`.

`[x,fval,exitflag,output]=fmincon(...)` devuelve una estructura `output` con la información sobre la optimización.

`[x,fval,exitflag,output,lambda]=fmincon(...)` devuelve una estructura `lambda` cuyos campos contienen los multiplicadores de Lagrange en la solución `x`.

`[x,fval,exitflag,output,lambda,grad]=fmincon(...)` devuelve el valor del gradiente de `fun` en la solución `x`.

`[x, fval, exitflag, output, lambda, grad, hessian]=fmincon(...)` devuelve el valor del Hessiano en la solución  $x$ .

### Ejemplo

Encuentre los valores de  $x$  que minimizan  $f(x) = -x_1x_2x_3$ , comenzando en el punto  $x = [10; 10; 10]$  y sujeto a la restricción

$$0 \leq x_1 + 2x_2 + 2x_3 \leq 72$$

Primero, escriba un m-file que regrese un valor escalar de  $f$  al evaluar la función en  $x$

```
function f = myfun(x)
```

```
f = -x(1) * x(2) * x(3);
```

Reescriba las restricciones ambas como menores que o iguales a una constante,

$$-x_1 - 2x_2 - 2x_3 \leq 0$$

$$x_1 + 2x_2 + 2x_3 \leq 72$$

Puesto que ambas restricciones son lineales, fórmúelos como una desigualdad de la matriz  $A \cdot x \leq b$  donde

$$A = \begin{bmatrix} -1 & -2 & -2 \\ 1 & 2 & 2 \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} 0 \\ 72 \end{bmatrix}$$

Luego, reemplace el punto inicial y llame una rutina de optimización

```
x0 = [10; 10; 10]; % Starting guess at the solution
```

```
[x,fval] = fmincon(@myfun,x0,A,b)
```

Después de 66 evaluaciones de la función, la solución es

```
x =  
24.0000
```

12.0000  
12.0000

donde el valor de la función es:

fval =  
-3.4560e+03

Y las restricciones de la desigualdad evaluada son menores o iguales a cero

$A*x-b=$   
-72  
0

### Algoritmos genéticos

Los algoritmos genéticos solucionan problemas de optimización utilizando los principios de la evolución biológica, modificando en varias ocasiones una población de puntos individuales, usando las reglas modeladas en combinaciones del gen en la reproducción biológica. Debido a su naturaleza al azar, el algoritmo genético mejora la forma de encontrar una solución global.

El “Genetic Algorithm and Direct Search Toolbox” es una herramienta que permite un acceso más sencillo a la tecnología de optimización a través de interfaces gráficas de usuario y herramientas estructuradas para la línea de comandos. Los usuarios pueden aprender rutinas de optimización o generar las propias según sus necesidades.

El Genetic Algorithm and Direct Search Toolbox proporciona dos categorías de funciones:

- Algoritmo genético
- Búsqueda directa

### Algoritmo Genético

<b>Función</b>	<b>Descripción</b>
<u>ga</u>	Encuentra el mínimo de una función usando el algoritmo genético
<u>gaoptimget</u>	Consigue los valores de un algoritmo genético, opciones, estructura
<u>gaoptimset</u>	Crea un algoritmo genético, opciones, estructura
<u>gatool</u>	Abre la herramienta genética del algoritmo

### Búsqueda directa

<b>Función</b>	<b>Descripción</b>
<u>patternsearch</u>	Encuentra el mínimo de una función usando una búsqueda del patrón
<u>psoptimget</u>	Consigue los valores de una búsqueda del patrón, opciones, estructura
<u>psoptimset</u>	Crea una búsqueda del patrón, opciones, estructura
<u>psearchtool</u>	Abre la herramienta de la búsqueda del patrón

Para mostrar un ejemplo del uso de una de las funciones de la herramienta de algoritmos genéticos utilizaremos la función **ga**

### Función **ga**

Encuentra el mínimo de una función usando el algoritmo genético

#### Sintaxis

`x = ga(fitnessfun, nvars)`

`x = ga(fitnessfun, nvars, options)`

`x = ga(problem)`

`[x, fval] = ga(...)`

`[x, fval, reason] = ga(...)`

`[x, fval, reason, output] = ga(...)`

`[x, fval, reason, output, population] = ga(...)`

`[x, fval, reason, output, population, scores] = ga(...)`

### Descripción

`ga` pone el algoritmo genético en ejecución en la línea de comando para reducir al mínimo una función objetivo.

`x = ga(fitnessfun, nvars)` aplica el algoritmo genético a un problema de la optimización, donde `fitnessfun` es la función objetivo a reducir al mínimo y `nvars` es la longitud del vector de la solución `x`, el mejor individuo encontrado.

`x = ga(fitnessfun, nvars, opciones)` aplica el algoritmo genético a un problema de la optimización, usando los parámetros en `opciones` estructura.

`x = ga(problem)` encuentra el mínimo para `problem`, una estructura que tiene tres campos:

- `fitnessfcn` -- función de la aptitud
- `nvars` -- número de las variables independientes para la función de la aptitud
- `opciones` -- estructura de las opciones creada con `gaoptimset`

`[x, fval] = ga(...)` vuelve a `fval`, el valor de la función de la aptitud en `x`.

`[x, fval, reason] = ga(...)` vuelve `razón` una secuencia que contiene la razón que el algoritmo para.

### ANEXO III DESCRIPCION PLATA PILOTO HDT

La planta piloto de hidrotratamiento opera mediante un flujo continuo y siguiendo el esquema descrito a continuación:

El flujo de hidrógeno que ingresa se controla por medio de una válvula apoyada por un sensor másico ( $\bar{F}$ ) y el flujo de carga se regula mediante una bomba de desplazamiento positivo. La mezcla hidrógeno-carga atraviesa el reactor que contiene el lecho catalítico, el cual se calienta externamente mediante un horno de resistencias eléctricas. La mezcla producto se separa inicialmente en un recipiente caliente de donde se retira la corriente líquida producida a través de un control de nivel. Los gases pasan a un separador frío y luego salen a la atmósfera por medio de un sistema de control de presión ( $\bar{P}$ ).

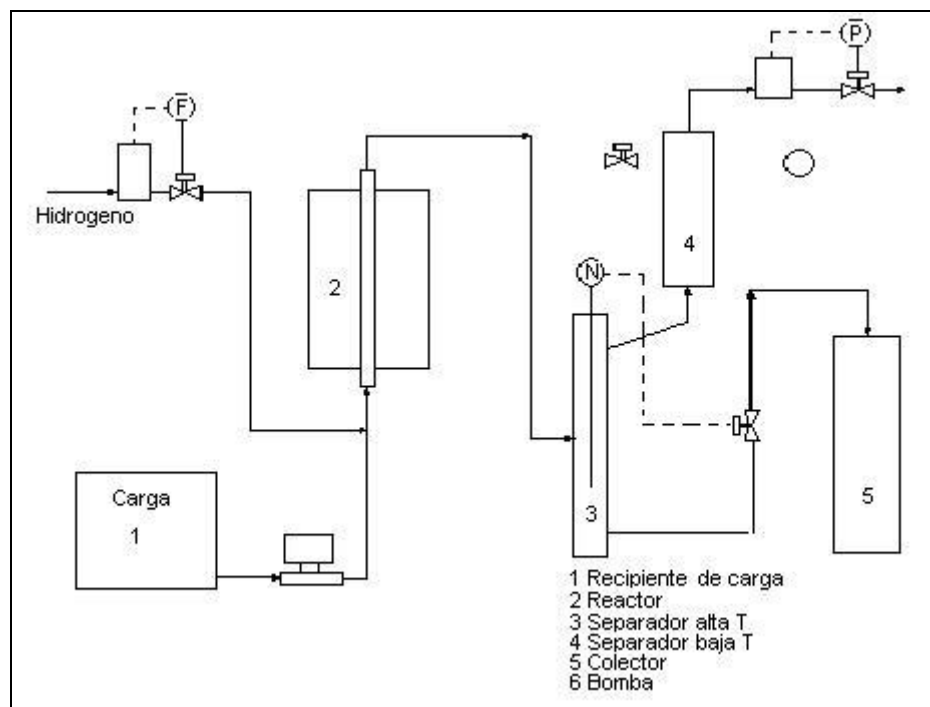


Figura 27. Planta piloto de hidrotratamiento

## Descripción del Catatest

Es un equipo diseñado para evaluar catalizadores bajo las condiciones de operación de reactores tipo Trickle Bed.

Tabla 4. Condiciones límites de operación del Catatest

Presión máx. (atm)	Temperatura máx. (°C)	Flujo líquido máx. (cc/h)	Flujo gaseoso máx. (ln/h)
150	550	250	300

## Componentes principales del catatest

### Reactor (R1)

Equipo tubular con longitud de 73.5 cm y diámetro interno de 19 mm. En su interior se encuentra el catalizador que entra en contacto con la mezcla gas-líquido.

### Separador de alta presión caliente (V2)

Es el encargado de realizar la primera separación de las fases líquida y gaseosa a la salida del reactor.

### Separador flash (V3)

Es un separador de vidrio al cual llega la fase líquida decantada en el separador de alta presión caliente mediante control de nivel por la válvula LCV1. En este separador a baja presión se separan los gases remanentes.

### Separador frío de alta presión (V2)

Se encarga de la separación del líquido arrastrado por los gases, a través de un serpentín de refrigeración (E2) que los condensa. Se permite la salida de los gases a la atmósfera mediante una válvula que actúa bajo control de presión (PCV1).

### ***Sistema de alimentación líquida***

Consta de dos depósitos, uno externo para la recepción del alimento a las condiciones ambientales ( $T_o$ ) y otro interno para la recepción del alimento a la temperatura necesaria para bajar la viscosidad del fluido. A este último llega el fluido por gravedad a través de un tubo caliente con un filtro en su extremo inferior.

Está integrado, además, por una bomba de engranaje (P1) que trabaja bajo control de nivel para transportar el líquido a un depósito transparente utilizado para calibración de la bomba dosificadora mediante la medición visual de la variación de nivel. Y una bomba dosificadora de desplazamiento positivo (P2) de flujo variable hasta 250 cc/h y con una presión de descarga de más de 1500 psia.

### ***Sistema de alimentación de gas***

Los gases llegan al equipo a una presión superior a la de operación y son alimentados a través de una válvula (FCV1) que actúa bajo control de flujo. Antes de llegar a la válvula el fluido pasa por un capilar ( $R_o$ ) que amortigua el impacto inicial debido a los cambios de presión y luego pasa por un filtro. La corriente gaseosa se une a la líquida inmediatamente antes de entrar al reactor.

### ***Sistema de salida de gases***

Las corrientes gaseosas se unen y luego salen a través de un sistema toma-muestras y un medidor húmedo (FT1) para luego ser descargados a la atmósfera.

### ***Sistema de salida de líquidos***

Del separador Flash se extraen los productos líquidos por medio de una bomba (P3).

## ***Facilidades y Accesorios***

### *Cabina termostataada*

El sistema de alimentación al igual que los separadores caliente y flash se encuentran dentro de una cabina que se mantiene caliente a una temperatura sin superar los 90 °C. Esta temperatura permite mantener la fluidez de la carga líquida y facilita la separación de las fases del producto

### *Horno del reactor*

El reactor es calentado por medio de un horno eléctrico conformado por cuatro módulos de calentamiento a lo largo del reactor y dos módulos de aislamiento en los extremos. Cada módulo de calentamiento posee su sistema de medición y control (TIC 1, 2, 3, 4).

### *Sistema de calentamiento de la cabina*

En la parte inferior de la cabina se encuentran dos resistencias F1 y F2 con su sistema de medición y control (TIC5).

### *Sistema de alivio*

El equipo posee una válvula de alivio (TSV1) con presión ajustable para evitar sobrepresionamiento.

### *Filtros*

Para impedir el taponamiento de los instrumentos de control y medición, se encuentran instalados filtros que garanticen un buen funcionamiento. Igualmente en el sistema de alimentación de la corriente líquida se encuentran filtros que protegen la bomba de desplazamiento positivo. Los filtros para líquidos están identificados con el número 5 y tienen un tamaño de poro entre 40 y 55 micrones y los filtros para gases con el número 1 y tamaño de poro entre 2 y 5 micrones.

## ANEXO IV CORRELACIONES

*Ecuación de Mohunta*

$$k_l \cdot a_v = 0.0025 \left( \frac{L^3 \cdot a_v^3 \cdot \mu_L}{\Omega^3 \cdot g^2 \cdot \rho_L} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left( \frac{\rho_L \cdot D_L}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{g \cdot \rho_L}{a_v \cdot \mu_L} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( \frac{\rho_L \cdot g^2}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{9}}$$

(A4.1)

Restricciones

Velocidad de Flujo Másico (360 – 151200 kg/(m<sup>2</sup>\*h))

Diámetro de Partícula [Dp] (0.001 – 0.05 m)

Viscosidad de Líquido [ $\mu_L$ ] (2.62 – 5.33 kg/(m\*h))

L: Flujo de Líquido [m<sup>3</sup>/s]

$a_v$ : Área Específica [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

$\Omega$ : Sección Transversal del reactor [m<sup>2</sup>]

g: Gravedad [m/s<sup>2</sup>]

$\rho_L$ : Densidad de Líquido [kg/m<sup>3</sup>]

D: Difusividad [m<sup>2</sup>/s]

*Difusividad*

$$D_i^L = 8.93e - 8 \cdot \left( \frac{v_L^{0.267}}{v_i^{0.433}} \right) \cdot \left( \frac{T}{\mu_L} \right) \quad (A4.2)$$

T: Temperatura [K]

$\mu_L$ : Viscosidad Líquido [mPa\*s]

D: Difusividad [cm<sup>2</sup>/s]

v: Volumen Molar [cm<sup>3</sup>/mol]

### *Viscosidad*

$$\mu_L = 3.141e10 \cdot (T - 460)^{-3.444} \cdot [\log_{10}(API)]^a \quad (A4.3)$$

$$a = 10.313 \cdot [\log_{10}(T - 460)] - 36.447 \quad (A4.4)$$

T: Temperatura [°R]

$\mu_L$ : Viscosidad Líquido [g/(m\*s)]

### *Volumen Molar*

$$v = 0.285 \cdot v_c^{1.048} \quad (A4.5)$$

$$v_c^m = 7.5214e - 3 \cdot (T_{MeABP}^{0.2896}) \cdot (d_{15.6}^{-0.7666}) \quad (A4.6)$$

v: Volumen Molar [cm<sup>3</sup>/mol]

T<sub>MeABP</sub>: Temperatura de ebullición promedio [°R]

d<sub>15.6</sub>: Gravedad específica a 15.6 °C

v<sub>c</sub><sup>m</sup>: Volumen Específico Crítico [ft<sup>3</sup>/lb]

*Coeficiente de Transferencia de Masa Líquido – Sólido*

$$\frac{k_i^s}{D_i^L \cdot a_s} = 1.8 \cdot \left( \frac{\rho_L \cdot L}{a_s \cdot \mu_L \cdot \Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_i^L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A4.7})$$

$$a_s = \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (\text{A4.8})$$

L: Flujo de Líquido [m<sup>3</sup>/s]

a<sub>s</sub>: Área Específica [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

Ω: Sección Transversal del reactor [m<sup>2</sup>]

ρ<sub>L</sub>: Densidad de Líquido [kg/m<sup>3</sup>]

D: Difusividad [m<sup>2</sup>/s]

ε: Fracción de Vacío de Lecho Catalítico

d<sub>p</sub>: Diámetro de partícula equivalente [m]

μ<sub>L</sub>: Viscosidad de Líquido [ kg/(m\*s) ]

*Coeficiente de Henry*

$$H_i = \frac{v_n}{\lambda_i \cdot \rho_L} \quad (\text{A4.9})$$

ρ<sub>L</sub>: Densidad de Líquido [kg/m<sup>3</sup>]

v: Volumen Molar [m<sup>3</sup>/mol]

λ: Solubilidad [m<sup>3</sup>/(kg\*Pa)]

Las ecuaciones reportadas fueron tomadas de las referencias [45] y [46].