

DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS  
APLICADO A UN REACTOR DE PLANTA PILOTO  
TIPO RISER

CARLOS ARMANDO SALCEDO ARDILA  
MEIRA LILIANA RUIDIAZ FIALLO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2007

DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS  
APLICADO A UN REACTOR DE PLANTA PILOTO  
TIPO RISER

CARLOS ARMANDO SALCEDO ARDILA  
MEIRA LILIANA RUIDIAZ FIALLO

Trabajo de grado para optar el título de  
Ingeniero Químico

Director

Aristóbulo Centeno Ph.D

Co-director

Luís Javier Hoyos Marín Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2007

## **AGRADECIMIENTOS**

Al ICP por darnos la oportunidad de trabajar con ellos.

Al Doctor Luís Javier Hoyos Marín por compartir sus conocimientos y guiarnos hasta al final de este proyecto.

Al profesor y Director de Proyecto Aristóbulo Centeno por su colaboración y guía en este trabajo.

A la escuela de Ingeniería Química, UIS y al director de Escuela por darnos la oportunidad de hacer parte de esta prestigiosa carrera.

## **DEDICATORIA**

Primero que todo dedico esta meta alcanzada a mi Dios, por darme la fortaleza que necesite para seguir adelante.

A mis padres y hermanos, por el esfuerzo y sacrificio que hicieron para la obtención de este título.

A mis familiares, por el apoyo que me brindaron.

A mi abuelito, que desde el cielo me acompaño.

A los que creyeron y no creyeron en mi, a los que fueron y a los que siguen siendo mis amigos, especialmente, a Luisa Orozco, Paola Ramos, Jhony Martelo, Carlos Salcedo, Johana Arango y familia, por el animo, el apoyo y por creer en mi como persona.

A todos gracias de corazón y que mi Dios los Bendiga.

**MEIRA LILIANA**

A mi Dios por permitirme vivir.

A mis papás y hermanas, por su amor, apoyo incondicional y paciencia, que me brindan en todo momento.

A mis demás familiares, por su amor y ánimo.

A mis amigos, por su colaboración, confianza y por estar conmigo en las buenas y en las malas.

A Meira, por ser una gran amiga y compañera.

**CARLOS ARMANDO**

## TABLA DE CONTENIDO

	Págs.
INTRODUCCION .....	1
OBJETIVOS .....	2
2. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 AGRUPAMIENTO DE COMPONENTES O “LUMPING” .....	4
2.2 ESQUEMAS CINÉTICOS.....	4
2.2.1 Modelo escogido (5 <i>lumps</i> ) .....	5
2.3 MODELOS DE RISER .....	7
2.4 MODELAMIENTO MATEMATICO DEL REACTOR TIPO RISER .....	7
2.4.1 Balance de molar del riser.....	8
2.4.2 Método para la estimación de los parámetros.....	9
2.5 CÁLCULO DE LA REGION DE CONFIANZA Y DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS. ....	9
2.5.1 Cálculo de la región de confianza .....	9
2.5.2 Diseño secuencial de experimentos.....	10
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	13
3.1.1 Simulación de un experimento de la planta piloto tipo riser .....	13
3.1.2 Cálculo de parámetros .....	14
3.1.3 Cálculo de la región de la confianza.....	15
3.1.4 Diseño secuencial .....	15
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	17
4.1 PRESENTACIÓN DE DATOS.....	17
4.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PRIMER CONJUNTO DE CONSTANTES CINÉTICAS .....	17
4.3 EXTENSIÓN DE LOS RESULTADOS A LOS DEMÁS CASOS.....	20
4.4 ANÁLISIS ESTADISTICO .....	20
5. CONCLUSIONES.....	22
6. RECOMENDACIONES .....	23
7. BIBLIOGRAFIA .....	24
ANEXO 1.....	26

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rangos Operativos de la planta piloto tipo riser. ....	16
Tabla 2. Grupos de constantes cinéticas y de desactivación.....	17
Tabla 3. Valores de las constantes cinéticas después de 10 experimentos simulados. ....	19
Tabla 4. Continuación 3. Valores de las constantes cinéticas después de 10 experimentos simulados.....	19
Tabla 5. Porcentaje de frecuencia de los experimentos.....	20
Tabla 6. Grupo de condiciones experimentales óptimas.....	21
Tabla 7. Constantes cinéticas estimadas del grupo 1 .....	21
Tabla 8. Constantes cinéticas estimadas del grupo 2 .....	21
Tabla 9. Constantes cinéticas estimadas del grupo 3 .....	21

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema cinético de 5 componentes.....	5
Figura 2. Visualización de la Matriz $X_k$ .....	10
Figura 3. Diagrama total del proceso de estimación y diseño secuencial.....	12
Figura 4. Hoja de cálculo “Generación Datos”.....	14
Figura 5. Hoja de Cálculo “Cálculo Ctes”.....	14
Figura 6a. Ventana principal del Solver.....	15
Figura 6b. Ventana Secundaria del Solver.....	15
Figura 7. Hoja de Cálculo “Análisis Estad”.....	15
Figura 8. Hoja de Cálculo “Diseño Secuencial”.....	16
Figura 9. Visualización de los Valores de $K_{12}$ .....	18
Figura 10. Visualización del progreso de la incertidumbre asociada a $K_{12}$ .....	18
Figura 11. Visualización del determinante de la matriz G en escala logarítmica.....	19

## RESUMEN

**TITULO: DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS APLICADO A UN REACTOR DE PLANTA PILOTO TIPO RISER.\***

**AUTORES: CARLOS ARMANDO SALCEDO ARDILA  
MEIRA LILIANA RUIDIAZ FIALLO\*\***

**PALABRAS CLAVES: diseño secuencial, plantas piloto, estimación, optimización, experimentos, riser.**

El uso de plantas pilotos de FCC juega un papel importante en el desarrollo de estudios de investigación aplicada. Aunque existen varios tipos de diseños de experimentos, el diseño secuencial de experimentos (DSE) se aplica cuando es necesario mejorar el rango de confianza de los parámetros cinéticos estimados por mínimos cuadrados. En este trabajo se estudio el uso de diseño secuencial de experimentos en este tipo de planta piloto, para ello se revisó la bibliografía sobre la técnica de agrupamiento de componentes o lumping, los esquemas cinéticos, los modelos del *riser*, el modelo matemático del reactor y los cálculos de la región de confianza por mínimos cuadrados.

Se desarrolló una herramienta computacional en Excel, una serie de macros y una función que permitió simular experimentos, estimar los parámetros del modelo, calcular el rango de confianza y las condiciones del nuevo experimento. El modelo matemático utilizado en este trabajo consta de cinco lumps: Carga, Gasolina, GLP, Gas seco y coque. Las velocidades de reacción se consideran de segundo orden para la conversión de la carga y de primer orden para la conversión de gasolina. La función de desactivación del catalizador usada es una variación de la ecuación original de Voorhies.

Se trabajó con tres grupos de constantes cinéticas reales, que cada una se le diseñó seis grupos de condiciones operativas aleatorias y cada grupo de condiciones operativas se le calculó 10 grupos de experimentales adicionales.

Se encontró que el diseño secuencial cambio el flujo de vapor de agua y de gas lift y manteniendo constante las demás variables en su valor mínimo dentro de las ventanas operativas de la planta piloto.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Aristóbulo Centeno.

## SUMMARY

**TITLE: SEQUENTIAL DESIGN OF EXPERIMENTS APPLIED TO A REACTOR OF PILOT PLANT TYPE RISER.\***

**AUTHORS: CARLOS ARMANDO SALCEDO ARDILA  
MEIRA LILIANA RUIDIAZ FIALLO\*\***

**KEY WORDS: Sequential design, pilot plants, estimation, optimization, experiments, riser.**

The use of pilot plants of FCC take plays an important status in the development of studies of applied research. Although there are several kinds of design of experiments, the sequential design of experiments (DSE) is applied when it is necessary to improve the confidence range of the kinetic parameters estimated by means of minimum squares. This project studied the use of sequential design of experiments in this kind of pilot plant; Reference sources about the technical grouping of components or lumping, the kinetic schemes, *Riser* models, mathematical model of the reactor and the calculations of the confidence region by means of minimum squares were reviewed.

A computational tool in Excel was developed, series of macros and a function that allowed the simulation of the experiments, to estimate the parameters of the model, to calculate the confidence range and the conditions of the new experiment. The mathematic model used in this research is compounded by five lumps: Charge, Gasoline, GLP, Dried gas and Coque. The reaction rates are considered as a function of second order to conversion of the charge and the first order to conversion of the gasoline. The function of deactivation of the catalyst is used in a variation of the original equation of VOORHIES.

Three groups of real kinetic constants were used, and six groups of operative random conditions were designed to each one of them, simultaneously, 10 groups of additional experiments were calculated to each operative condition.

Finally, was found that, the sequential design changed the water steam and gas lift flow and keeping constant the rest of the variables in the minimum value into the operative windows of the pilot plant.

---

\* Work of degree.

\*\* Faculty of physicochemical engineering. School of chemical engineering. Director: Aristóbulo Centeno.

## INTRODUCCION

El uso de plantas pilotos de FCC juega un papel importante en el desarrollo de estudios de investigación aplicada. Aunque existen varios tipos de diseños de experimentos, el diseño secuencial de experimentos (DSE) se aplica cuando es necesario mejorar el rango de confianza de los parámetros cinéticos estimados por mínimos cuadrados. El ICP esta interesado en estudiar la técnica de diseño secuencial de experimentos para su planta piloto de FCC que es de tipo *riser*.

En este trabajo se estudio el uso de diseño secuencial de experimentos en este tipo de planta piloto, para ello se revisó la bibliografía sobre la técnica de agrupamiento de componentes o lumping, los esquemas cinéticos, los modelos del *riser*, el modelamiento matemático del reactor y los cálculos de la región de confianza por mínimos cuadrados.

Se desarrollo una herramienta computacional en Excel, una serie de macros y una función que permitió simular experimentos, estimar los parámetros del modelo, calcular el rango de confianza y las condiciones del nuevo experimento; esta metodología se aplicó a tres grupos de constantes.

## 1. OBJETIVOS

### Objetivo general

- Determinar cual es el diseño de experimentos óptimo para utilizar en una planta piloto tipo *riser* según la metodología de diseño secuencial de experimentos.

### Objetivos específicos

- Seleccionar un modelo matemático de una planta piloto tipo *riser*.
- Desarrollar una herramienta para la estimación de los parámetros cinéticos del modelo matemático de la planta piloto tipo *riser* y de los rangos de confianza de estos parámetros.
- Desarrollar una herramienta para el cálculo de las condiciones de nuevos experimentos según la metodología de diseño secuencial.
- Aplicar la metodología de diseño secuencial a tres grupos de constantes seleccionadas.

## 2. REVISION BIBLIOGRAFICA

La desintegración catalítica (FCC, por sus siglas en ingles) es uno de los procesos catalíticos más importantes desde el punto de vista económico de una refinería de petróleo y es uno de los desarrollos técnicos más significativos del siglo XX, ya que en este proceso se obtiene una cantidad importante de combustibles de alta calidad por cada barril de gasóleo alimentado.

En FCC, las plantas piloto juegan un papel importante tanto en el desarrollo de estudios de investigación aplicada como en los programas de control de calidad. Ellas permiten la generación de información del proceso para su uso en el diseño y la optimización de plantas industriales, reduciendo el riesgo de pérdidas de materias primas, productos de alta calidad y por ende evitando desventajas económicas.

Estos trabajos de planta piloto requieren del desarrollo de programas experimentales que son costosos y están limitados por la disponibilidad de recursos (personal, productos de partida, etc.). Aunque los diseños de experimentos difieren unos de otros en muchos aspectos, existen diseños de estándar que se utilizan con mucha frecuencia. Algunos de los más utilizados son los siguientes; completamente aleatorizado, en bloques o con un factor bloque, con dos o más factores bloque, diseño secuencial de experimentos.

El ICP esta interesado en investigar métodos que permitan mejorar su experimentación en la planta piloto tipo *riser*, y ha decidido estudiar el diseño secuencial de experimentos como técnica de diseño de experimentos, ya que brinda la posibilidad de mejorar el rango de confianza de los parámetros cinéticos estimados por mínimos cuadrados.

La técnica explicada detalladamente en *Froment y Bischoff (1990)* consiste en la realización de nuevos experimentos de manera secuencial, cuyas condiciones experimentales se calculan mediante maximización del determinante de la matriz G.

A continuación se presentan los conceptos teóricos asociados al desarrollo de este trabajo; técnica de agrupamiento o *lumping*, modelos de *riser*, esquemas cinéticos utilizados en FCC,

estimación de parámetros por mínimos cuadrados, cálculo de rangos de confianza y la metodología del diseño secuencial de experimentos.

## **2.1 AGRUPAMIENTO DE COMPONENTES O “LUMPING”**

En el proceso de FCC, el uso de modelos cinéticos detallados ha sido limitado por tres razones fundamentales:

- La carga alimentada contiene una gran cantidad de especies reaccionantes.
- No existe la tecnología para obtener una caracterización química detallada de un gásoleo de vacío; si se utilizaran modelos cinéticos detallados, la cantidad de reacciones a modelar sería demasiado elevada.
- La capacidad de cálculo necesaria para obtener todos los parámetros de un modelo detallado sería muy alta.

Por lo tanto, daría lugar a métodos imprácticos desde el punto de vista industrial, la caracterización de la carga se simplifica mediante la técnica de *lumping* que consiste en agrupar moléculas con similitudes en sus propiedades fisicoquímicas y tratarlas como un único elemento (agregado o *lumps*), (Golikeri y Luss, 1972). Generalmente se agrupan aquellas especies que puedan ser reconocidas rápidamente, o que sean los productos finales del proceso, (Weekman, 1968). Cuanto mayor sea el número de *lumps* o agregados utilizados más precisos serían los cálculos pero esto implica una mayor dificultad tanto matemática como analítica.

## **2.2 ESQUEMAS CINÉTICOS**

En las reacciones del FCC hay gran cantidad de opciones de agrupamiento de estas especies, gracias a esto en la literatura encontramos una variedad de esquemas cinéticos que puede ser de tres o de más de veinte agregados o *lumps*. En el anexo 1 se muestra un resumen de los modelos principales.

## 2.2.1 Modelo escogido (5 lumps)

En este trabajo se utilizó el modelo de 5 *lumps* publicado por Ancheyta (2000), tiene la ventaja de separar los componentes livianos en gas seco y GLP y de requerir información analítica fácil de obtener en una refinería. El modelo caracteriza los componentes de reacción en: Carga (1), Gasolina (2), GLP (3), Gases Secos (4) y Coque (5). En la figura 1 se presenta el esquema cinético de reacción. En este trabajo se tuvo en cuenta la producción de coque por conversión de gasolina; aunque muchos autores en sus trabajos hayan considerado que la cantidad de este coque es pequeña en comparación con el coque producido por la carga, (*Vieira et al, 2004*). Se considera una cinética de segundo orden para la ruptura de la carga y una de primer orden para conversión de gasolina. La función de desactivación utilizada, corresponde a una adaptación de la ecuación original de Voorhies; (*Voorhies, 1945*), en donde el parámetro de desactivación depende de la cantidad de coque depositado en el catalizador y no del tiempo. En este trabajo se utilizó dos funciones de desactivación, una para las reacciones que producen coque y otras para las demás reacciones, *Sedran (1996)*.

$$\phi_i = \exp(-\alpha_i [Cc]) \quad [1]$$

Donde:

$\Phi_i$ : función de desactivación. i:2 para las reacciones que producen coque, i:1 para las demás reacciones

$\alpha_i$ : constante de desactivación, g catalizador/mol catalizador.

$Cc$ : concentración de coque, mol catalizador/g catalizador.

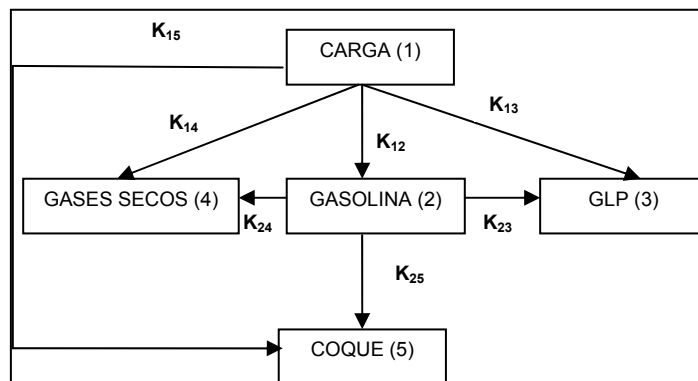


Figura 1. Esquema cinético de 5 componentes.

Con base en las suposiciones anteriores, las ecuaciones cinéticas son:

- **Velocidad de desaparición de la carga:**

$$r_1 = -(\phi_1 * (K_{12} + K_{13} + K_{14}) + \phi_2 * K_{15}) * C_1^2 \quad [2]$$

- **Velocidad neta de producción de gasolina:**

$$r_2 = (pm_1 / pm_2) * \phi_1 * K_{12} * C_1^2 - (\phi_1 * (K_{23} + K_{24}) + \phi_2 * K_{25}) * C_2 \quad [3]$$

- **Velocidad neta de producción de GLP:**

$$r_3 = \phi_1 * ((pm_1 / pm_3) * K_{13} * C_1^2 - (pm_2 / pm_3) * K_{23} * C_2) \quad [4]$$

- **Velocidad neta de producción de gas seco:**

$$r_4 = \phi_1 * ((pm_1 / pm_4) * K_{14} * C_1^2 - (pm_2 / pm_4) * K_{24} * C_2) \quad [5]$$

- **Velocidad neta de producción de coque:**

$$r_5 = \phi_2 * ((pm_1 / pm_5) * K_{15} * C_1^2 + (pm_2 / pm_5) * K_{25} * C_2) \quad [6]$$

Donde:

- $r_i$ , velocidad de reacción del seudo componente i, kmol/Kgcat\*h.
- $K_{ij}$ , Constante cinética del seudo componente i a seudo componente j.
- $Pm_i$ , peso molecular del seudo componente i, Kg/Kmol.
- $C_i$ , concentración del seudo componente i, Kg/mol/m<sup>3</sup>.
- $\Phi_i$ , función de desactivación.

Se consideran que las constantes cinéticas vienen dadas por la ecuación de *Arrhenius*:

$$k_{ij} = k_{ij0} * \exp(-E_{ij} / (Rg * T * Tref)) \quad [7]$$

Donde:

- $k_{ij}$ , constantes cinéticas de ruptura catalítica.
- $K_{ij0}$ , constantes cinéticas iniciales.
- $E_{ij}$ , energías de activación para cada constante cinética, hay una por cada constante cinética.
- $Rg$ , constante de los gases ideales.
- $T$ , temperatura del riser,
- $Tref$ , temperatura de referencia.

### **2.3 MODELOS DE RISER**

El artículo “Modelado y simulación de intermitencia severa (*severe slugging*) en sistemas *pipeline - riser*, aplicado a tecnología de petróleo”, (Baliño, 2003), presenta un modelo matemático y se muestran simulaciones numéricas de intermitencia severa en *risers* de geometría catenaria, comúnmente usada en instalaciones *off-shore*. En las simulaciones se utilizó agua y aire como fluidos circulantes, para comparación con resultados experimentales.

“Localización de fallas de un proceso químico mediante redundancia analítica”, (Plinio de León de Cantón et al, 2005), en este trabajo se considera el desarrollo de un esquema para el diagnóstico de fallas en los componentes de una Unidad Separadora con Fluido Catalítico (FCC).

“Desarrollo de una técnica de diagnóstico de FCC por gamagrafía”, (Emerson Alexandre de Oliveira Lima, 2006), se realizó medidas de parámetros fluido dinámicos en gas- sólido en un modelo experimental simplificado, simulando una unidad de FCC, utilizando una técnica de radiación gamma.

### **2.4 MODELAMIENTO MATEMATICO DEL REACTOR TIPO RISER**

En este trabajo se utilizó un modelo similar al de Secchi et al, (2001).

Las suposiciones básicas para el desarrollo del modelo son.

- El proceso es adiabático, por lo tanto la temperatura cambia a lo largo del reactor. No hay intercambio de energía con el ambiente.
- La presión es constante a lo largo del riser.
- La carga se evapora instantáneamente cuando se pone en contacto con el catalizador en la base del riser.
- El catalizador alimentado no contiene coque en la base del riser.
- La desactivación del catalizador solo ocurre por la acción del coque.
- El riser se encuentra en estado estable.
- No hay gradientes radiales de temperatura y concentración.

### 2.4.1 Balance de molar del riser.

La ecuación diferencial que describe el cambio de composición de la fase gaseosa viene dada por la ecuación (8). En el anexo 2 se desarrolló esta ecuación.

$$\frac{d(FC)_i}{dz} = L * A * \sum r_i * \rho_{cat} * (1 - \varepsilon_{vacía}) \quad [8]$$

Donde:

- $F_i$ : flujo molar del pseudo componente i, kgmol/h.
- $C_i$ : concentración del pseudo componente i, Kgmol/m<sup>3</sup>.
- $r_i$ : velocidad de reacción del pseudo componente i, kgmol/s\*m<sup>3</sup>.
- $L, A$ : longitud y área del riser, respectivamente.
- $i$ : 1 a 5 pseudo componentes.

La ecuación que describe el cambio en el contenido de coque en el catalizador a lo largo del riser es:

$$R_i = \frac{F_i}{\rho_B} \frac{dC_i}{dV} \quad [9]$$

Donde:

- $R_i$ : velocidad de reacción para formación de coque en base en el peso del catalizador, Kgmol/s\*m<sup>3</sup>.
- $F_i$ : densidad de aparente del catalizador, Kg/h.
- $C_i$ : concentración de coque, Kg coque / Kg cat.

Las velocidades de reacción vienen dadas por las ecuaciones [2] a [6]

El cálculo de la temperatura en la base del riser (T) se despeja del balance de energía inicial:

$$\left( \begin{array}{l} Fmas_{cat} * Cp_{cat} * T_{cat} + Fmas_{carga} * Cp_{cargaL} * T_{carga} \\ + Fmas_{glift} * Cp_{glift} * T_{glift} + Fmas_{H2O} * Cp_{H2O} * T_{H2O} \\ - Fmas_{carga} * \Delta H_{vap} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} T * (Fmas_{cat} * Cp_{cat} + Fmas_{carga} * Cp_{cargaV}) \\ + Fmas_{glift} * Cp_{glift} + Fmas_{H2O} * Cp_{H2O} \\ Fmas_{carga} * (Cp_{cargaL} - Cp_{cargaV}) \end{array} \right)$$

**Ecuación [10]. Balance de Energía inicial**

Entonces las ecuaciones [1] a [7] se integran a lo largo del riser. El procedimiento de resolución fue el método numérico de *Euler*. El código fuente que resuelve estas ecuaciones se desarrolló en Visual Basic para Excel y se presenta en el anexo 3.

## 2.4.2 Método para la estimación de los parámetros.

La estimación de los parámetros cinéticos se efectúa por mínimos cuadrados a través de la optimización de la función objetivo definida como la sumatoria de los errores al cuadrado entre los rendimientos experimentales y los calculados (Ancheyta y Sotelo, 2000) en cada uno de los experimentos, de acuerdo a la ecuación [11]:

$$ERROR = \sum_{i=1}^{\#experimentos} \sum_{j=i}^{\#seudocomponentes} \left( (rend)_{calculado,j} - (rend)_{experimental,i} \right)_i^2 \quad [11]$$

Esta función objetivo será resuelta utilizando un método de optimización no lineal basado en el ajuste de los parámetros cinéticos.

## 2.5 CÁLCULO DE LA REGION DE CONFIANZA Y DISEÑO SECUENCIAL DE EXPERIMENTOS.

### 2.5.1 Cálculo de la región de confianza

La teoría estadística para el cálculo de la región de confianza de los parámetros calculados por optimización en modelos no lineales se encuentra descrita por Froment y Bischoff (1990). Este cálculo requiere de resolver la ecuación [12]:

$$(b - \beta)^T \left( \sum_h \sum_k \delta^{hk} X^T X \right) (b - \beta) = \frac{P}{nv - p} S(b) F(p, nv; 1 - \alpha) \quad [12]$$

Siendo:

- I.  $(b - \beta)$ : Rango de la confianza del parámetro calculado por optimización.
- II.  $X_k$ : matriz jacobiana para cada seudo componente  $k$ , como se muestra en la figura 2.

$$X_k = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_k^1}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^1}{\partial b_9} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial S_k^h}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^h}{\partial b_9} \end{bmatrix}$$

**Figura 2.** Visualización de la Matriz  $X_k$

Donde:

- $S_k$ : Concentración del pseudo componente k, va de 1 a 5(carga (1), Gasolina (2), GLP (3), Gases (4) y Coque (5)).
- $b$ : parámetros de modelo, va de 1 a 9 ( $b_1:k1$ ;  $b_2:k2$ ;  $b_3:k3$ ;  $b_4:k4$ ;  $b_5:k5$ ;  $b_6:k6$ ;  $b_7:k7$ ;  $b_8:\alpha1$  y  $b_9: \alpha2$ )
- $h$ : número de experimentos alimentados a la estimación, parte de 1 y va hasta el número total de experimentos.

La matriz G se calcula con la ecuación [13]:

$$\sum_h \sum_k \delta^{hk} X^T X = \sum_h \sum_k \begin{bmatrix} \frac{\partial S_k^1}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^1}{\partial b_9} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial S_k^h}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^h}{\partial b_9} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} \frac{\partial S_k^1}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^1}{\partial b_9} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial S_k^h}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial S_k^h}{\partial b_9} \end{bmatrix}$$

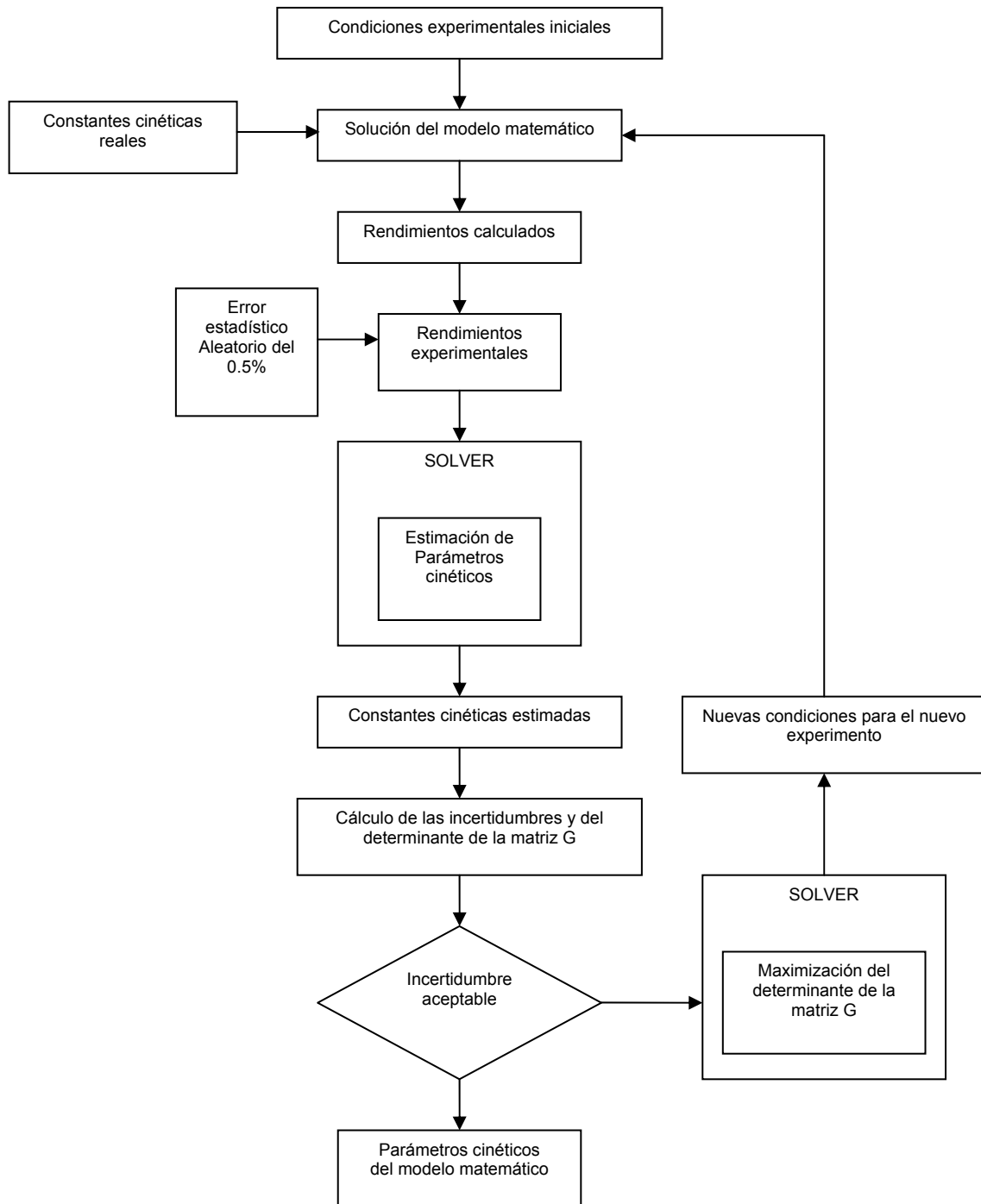
**Ecuación [13].** Visualización matriz G.

- III. Número de grados de libertad:  $p$ , número de parámetros del modelo (en este trabajo es 16), los grados de libertad  $v$ , se calculan a partir del número total de experimentos  $n$ , alimentados a la estimación de los parámetros.
- IV. Suma de residuos cuadrados: Sumatoria de los errores al cuadrado entre los rendimientos experimentales y los calculados en cada uno de los experimentos, de acuerdo a la ecuación [11].
- V. Distribución estadística de  $F$  (Box; Hunter, W y Hunter, J, 1989): el valor de la distribución  $F$  calculado a ( $p$ ) grados de libertad en el numerador ( $nv-p$ ) para el denominador y a un nivel de confianza ( $1- \alpha$ ).

### 2.5.2 Diseño secuencial de experimentos

La técnica del diseño secuencial de experimentos minimiza la incertidumbre cuyas condiciones experimentales maximizan el determinante de la matriz G. La figura 3 presenta el diagrama de flujo de la técnica de diseño secuencial de experimentos.

En la literatura se encuentra artículos sobre diseños secuencial de experimentos aplicados a FCC como “La decalina como nuevo modo de almacenamiento eficiente de energía” (David Sebastián Del Río, 2006), “Hidrogenólisis e Hidrotratamiento de residuos de vacío del petróleo tipo Maya” (Rodríguez, Juan, 2004), pero no existen trabajos relacionados con el diseño secuencial de experimentos aplicado a planta piloto tipo riser de FCC, aunque en el ICP se realizó un proyecto con colaboración de estudiantes de la UIS en un reactor MAT. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar lo que el diseño secuencial de experimentos recomienda sobre los diseños experimentales para una planta piloto tipo riser.



**Figura 3.** Diagrama total del proceso de estimación y diseño secuencial.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Dado que el diseño secuencial de experimentos requiere de la adición de nuevos experimentos de manera secuencial, como su nombre lo indica, el desarrollo experimental de esta técnica tomaría mucho tiempo. Sin embargo, dado que el diseño secuencial permite en principio generar diseños experimentales cuyos parámetros estimados por optimización tiene poca incertidumbre vale la pena encontrar una forma de resolver el inconveniente del tiempo. La manera encontrada consiste en utilizar la potencia del cálculo actual de los computadores y simular los experimentos en computador. Esto implica que se parte de un grupo de constantes como reales y de un grupo inicial de experimentos a partir de los cuales se generan los nuevos experimentos que se simulan en el computador. Las condiciones operativas del grupo inicial de experimentos fueron seleccionadas de manera aleatoria.

#### 3.1.1 Simulación de un experimento de la planta piloto tipo riser

Para la simulación de un experimento real en la planta piloto tipo riser se agrega un error estadístico aleatorio a las concentraciones de los productos calculados mediante la solución del sistema de ecuaciones que describen la planta piloto tipo riser y que se presentaron en la sección 2.2.1. Bing y Steven (2003) y Agarwal (1998) utilizaron una técnica similar para simular experimentos reales a partir de modelos de procesos de reacción. En este trabajo se utilizó un error aleatorio que seguía una distribución normal de media igual a cero y desviación estándar equivalente a 0.5%.

Para solucionar el sistema de ecuaciones que representan la planta piloto tipo riser se desarrolló una función definida por el usuario en Visual Basic en Excel y cuyo código se encuentra en el anexo 3. Esta función entrega las concentraciones de los agregados o lumps del sistema de reacción a la salida del riser en función del flujo y temperatura del catalizador, concentración de coque, flujo y temperatura de carga, flujo y temperatura vapor de agua y flujo de gas lift. En la hoja electrónica llamada *Generación Datos* (Figura 3) se encuentran las variables de entrada o condiciones experimentales, las constantes cinéticas reales, los valores de las concentraciones calculadas a la salida del riser, los errores aleatorios y los valores de las concentraciones calculadas que en este trabajo se toman como

experimentales.

G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
K25o	fdesa1												
9.903488	5.29832												
2.0E+04	200												
E7	fdesa2												
11.40756	6.21461												
30000	500												

Datos experimentales							Variables Calculadas						
FmasH2O	TH2O	Fmasglift	Carga	Gasolina	GLP	Gases Secos	Coque	Cc	T	Conversion	Gasolina	GLP	Gases seco
kg/h	K	kg/h						Kgcoque/Kcal	K	%	%	%	%
0,11	569,99	0,16	91,2	61,1	20,7	2,7	7,3	0,4%	801,4	90,6	60,4	20,7	1,9
0,08	523,78	0,21	78,2	57,2	17,3	1,0	3,9	0,6%	744,5	78,9	56,7	17,6	0,6
0,08	455,87	0,18	75,3	54,4	16,7	0,3	4,8	0,6%	713,5	75,6	54,1	16,6	0,5
0,08	489,70	0,14	94,4	62,0	22,3	2,7	7,2	0,5%	842,8	94,4	62,1	22,7	2,8
0,05	373,00	0,14	35,3	24,8	7,9	0,5	2,4	0,5%	589,4	34,5	24,7	7,5	0,2
0,05	373,00	0,14	85,1	59,9	18,2	1,4	5,2	0,5%	744,4	85,1	59,6	19,0	1,0
0,05	373,00	0,14	84,3	58,7	19,0	0,3	6,6	0,5%	744,1	85,0	59,5	19,0	1,0
0,05	373,00	0,14	78,1	55,4	16,9	0,3	5,7	0,5%	713,9	78,1	55,7	17,4	0,7
0,12	373,00	0,21	54,4	38,7	11,5	-0,5	4,5	0,4%	683,2	54,5	38,4	11,8	0,3
0,07	373,00	0,24	59,9	42,0	13,5	-0,7	4,3	0,41%	689,4	60,1	42,3	13,0	0,4
0,07	373,00	0,14	74,1	52,7	15,9	0,7	5,5	0,45%	710,3	74,9	52,8	16,4	0,6
0,12	373,00	0,24	62,5	44,9	12,8	2,0	0,9	0,39%	675,5	49,8	35,1	10,7	0,3

Figura 4. Hoja de cálculo "Generación Datos"

### 3.1.2 Cálculo de parámetros

Recurriendo al método de mínimos cuadrados, explicado en la sección 2.4.2, se estiman los parámetros a partir de las condiciones de operación de la planta piloto (flujo y temperatura del catalizador, concentración de coque, flujo y temperatura de carga, flujo y temperatura de agua y flujo de gas lift) y de las concentraciones obtenidas a la salida del riser. Para esto se creó una hoja de Excel llamada *Cálculo Ctes* (Figura 5). Esta hoja calcula los parámetros del modelo: factores preexponenciales y energías de activación del esquema de reacción utilizando el Solver de Excel. En este trabajo se utilizaron las opciones mostradas en las figuras 6a y 6b para el Solver de Excel.

G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
1	TH2O	Fmasglift	Datos experimentales				Cc	T	Conversion	Variables Calculadas				
2	K	kg/h	Carga	Gasolina	GLP	Gases Secos	Coque	Kgcoque/Kcal	K	%	Gasolina	GLP	Gases secos	Coque
3											%	%	%	%
4	569,99	0,16	91,21	61,08	20,71	2,71	7,35	0,37%	801,4	90,4	60,5	20,3	1,9	7,7
5	523,78	0,21	78,23	57,15	17,29	1,00	3,93	0,63%	744,6	78,4	56,7	17,1	0,3	4,3
6	455,87	0,18	75,28	54,36	16,73	0,25	4,78	0,58%	713,5	75,2	54,1	16,4	0,2	4,5
7	489,70	0,14	94,39	61,98	22,28	2,72	7,22	0,50%	842,8	94,2	62,0	22,3	3,1	6,8
8	373,00	0,14	35,3	24,8	7,9	0,5	2,4	0,54%	589,4	34,9	24,7	7,9	0,0	2,2
9	373,00	0,14	85,1	59,9	18,2	1,4	5,2	0,51%	744,5	84,8	59,6	18,7	0,8	5,8
10	373,00	0,14	84,3	58,7	19,0	0,3	6,6	0,51%	744,1	84,7	59,5	18,6	0,8	5,8
11	373,00	0,14	78,1	55,4	16,9	0,3	5,7	0,49%	713,9	78,0	55,6	17,2	0,5	5,6
12	373,00	0,21	54,43	38,74	11,53	-0,51	4,52	0,42%	683,2	54,5	38,4	11,7	0,1	4,2
13	373,00	0,24	59,93	42,03	13,51	-0,74	4,35	0,43%	689,4	60,0	42,3	12,9	0,2	4,6
14	373,00	0,14	74,09	52,69	15,91	0,73	5,47	0,47%	710,3	74,7	52,7	16,2	0,4	5,4
15														0
16														0
17														0
18														0
19														
20	K25o	fdesa1	Error	1,00E+01				N° Corridos						
21	9.938418545	5.298327963												
22	2,1E+04	2,0E+02												
23	E7	fdesa2						Prueba	* Libertad	Media	Residuos^2	División		
24	11,64	6,17												
25	113446,889	479,3012162						Sin Modelo	59,00	29,51	61823,14	1125,88		
26								Modelo	39,00	29,47	31,00	0,26		

Figura 5. Hoja de Cálculo "Cálculo Ctes"

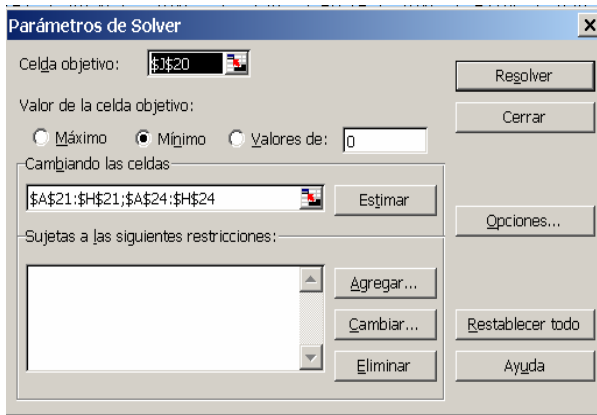


Figura 6a. Ventana principal del Solver.

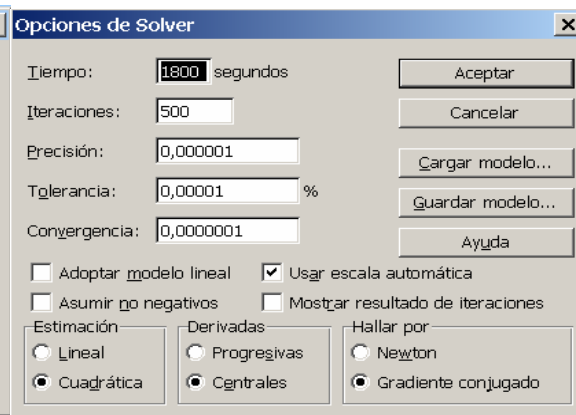


Figura 3b. Ventana Secundaria del Solver.

### 3.1.3 Cálculo de la región de la confianza

Se desarrolló una hoja de cálculo denominada *Análisis Estad.* Para calcular los rangos de confianza de los parámetros estimados. En esta hoja se resuelve la ecuación [11]. Como se acostumbra el cálculo de la región de confianza se hizo modificando una a una las variables. Esto implicó el desarrollo de varios macros en Excel que resuelven la ecuación [11] utilizando el Solver de Excel (Figura 7) y calculan la matriz G. En el anexo 6 se encuentran los códigos fuente.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
8	5	4.02	893.00	0.00	0.37	388.00	0.05	373.00	0.14		N. Carridas	11				
9	6	4.00	934.99	0.00	0.35	388.00	0.05	373.00	0.14							
10	7	4.00	934.99	0.00	0.35	388.00	0.05	373.00	0.14		Prueba	Libertad	Media	Residuos^2	División	
11	8	4.00	893.00	0.00	0.35	388.00	0.05	373.00	0.14		Sin Modelo	55	29.514135	61923.1397	1125.8753	
12	9	4	893.000003	0	0.35734169	388.0000926	0.12	373	0.2065069		Modelo	39	29.470336	10.0134018	0.2567539	
13	10	4.01836368	893.000019	0	0.37239734	388	0.07	373.000006	0.2373517		Delta	16	0	61913.1263	3869.5704	
14	11	4	893	0	0.35914344	388.0000543	0.07	373	0.14		F	15071.126	Fe	3.8251954	0	
15	12															
16	13															
17	14															
18	15															
19	MATRIZ G															
20	3.5E-16	-5.4E-16	-1.0E-17	-4.1E-16	-1.1E-12	-1.0E-12	-6.2E-15	-2.9E-10	9.3E-11	6.6E-14	6.6E-11	7.4E-12	5.1E-12	2.0E-14	-4.0E-09	1.0E-09
21	-5.4E-16	2.6E-15	2.0E-17	-8.0E-18	4.4E-12	2.5E-12	8.4E-15	4.4E-10	-4.5E-10	-1.3E-13	1.6E-12	-2.8E-11	-1.2E-11	-2.7E-14	-1.0E-09	-6.3E-11
22	-1.0E-17	2.0E-17	1.6E-18	1.4E-17	5.8E-14	1.2E-13	6.4E-16	8.5E-12	-3.5E-12	-9.3E-15	-2.2E-12	-3.7E-13	-5.8E-13	-2.0E-15	9.3E-11	-3.9E-11
23	-4.1E-16	-8.0E-18	1.4E-17	7.3E-16	2.1E-13	9.9E-13	8.5E-15	3.5E-10	1.6E-12	-8.9E-14	-1.2E-10	-1.6E-12	-4.9E-12	-2.8E-14	7.4E-09	-1.8E-09
24	-1.1E-12	4.4E-12	5.8E-14	2.1E-13	1.5E-08	9.9E-09	3.8E-11	8.9E-07	-7.2E-07	-3.4E-10	-3.6E-08	-9.5E-08	-4.6E-08	-1.2E-10	-1.5E-07	-5.7E-07
25	-1.0E-12	2.5E-12	1.2E-13	9.9E-13	9.9E-09	1.4E-08	7.1E-11	8.2E-07	-4.2E-07	-6.3E-10	-1.5E-07	-6.1E-08	-6.3E-08	-2.2E-10	5.8E-08	-2.4E-08
26	-6.2E-15	8.4E-15	6.4E-16	8.5E-15	3.8E-11	7.1E-11	4.7E-13	4.9E-09	-1.4E-09	-3.6E-12	-1.3E-09	-2.4E-10	-3.3E-10	-1.5E-12	6.5E-08	-2.0E-08
27	-2.9E-10	4.4E-10	8.5E-12	3.5E-10	8.9E-07	8.2E-07	4.9E-09	2.5E-04	-7.6E-05	-5.4E-08	-5.8E-05	-5.8E-06	-4.0E-06	-1.6E-08	3.5E-03	-8.6E-04
28	9.3E-11	-4.5E-10	-3.5E-12	1.6E-12	-7.2E-07	-4.2E-07	-1.4E-09	-7.6E-05	7.8E-05	2.3E-08	-3.6E-07	4.7E-06	4.7E-06	4.4E-09	1.7E-04	1.1E-05
29	6.6E-14	-1.3E-13	-9.3E-15	-8.9E-14	-3.4E-10	-6.8E-10	-3.6E-12	-5.4E-08	2.3E-08	5.5E-11	1.4E-08	2.1E-09	3.2E-09	1.1E-11	-5.9E-07	2.4E-07
30	6.6E-11	1.6E-12	-2.2E-12	-1.2E-10	-3.6E-08	-1.9E-07	-1.3E-09	-5.8E-05	-3.6E-07	1.4E-08	1.9E-05	2.6E-07	7.5E-07	4.2E-09	-1.2E-03	2.9E-04
31	7.4E-12	-2.9E-11	-3.7E-13	-1.6E-12	-3.5E-08	-6.1E-08	-2.4E-10	-5.8E-06	4.7E-06	2.1E-09	2.8E-07	5.9E-07	2.8E-07	7.3E-10	-1.4E-06	4.2E-06
32	5.1E-12	-1.2E-11	-5.8E-13	-4.9E-12	-4.6E-08	-6.3E-08	-3.3E-10	-4.0E-06	2.0E-06	3.2E-09	7.5E-07	2.8E-07	2.9E-07	1.0E-09	-2.9E-05	1.2E-05
33	2.0E-14	-2.7E-14	-2.0E-15	-2.8E-14	-1.2E-10	-2.2E-10	-1.5E-12	-1.6E-08	4.4E-09	1.1E-11	4.2E-09	7.3E-10	1.0E-09	4.5E-12	-2.2E-07	6.6E-08
34	-4.0E-09	-1.0E-09	9.3E-11	7.4E-09	-1.5E-07	5.6E-06	6.5E-08	3.5E-03	1.7E-04	-5.9E-07	-1.2E-03	-1.4E-06	-2.9E-05	-2.2E-07	7.9E-02	-1.9E-02
35	1.0E-09	-6.3E-11	-3.9E-11	-1.8E-09	-5.7E-07	-2.4E-06	-2.0E-08	-8.6E-04	1.1E-05	2.4E-07	2.9E-04	4.2E-06	1.2E-05	6.6E-08	-1.9E-02	4.6E-03
36																
37																
38																
39																
40	Constantes Cinéticas															
41	K12o	K13o	K14o	K15o	K23o	K24o	K25o	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	Idesa1	Idesa2
	5.1E+09	1.1E+09	3.6E+07	9.6E+08	4.2E+04	3.2E+04	2.1E+04	8.9E+04	8.7E+04	1.1E+05	8.8E+04	8.8E+04	8.6E+04	1.1E+05	2.0E+02	4.8E+02

Figura 4. Hoja de Cálculo "Análisis Estad".

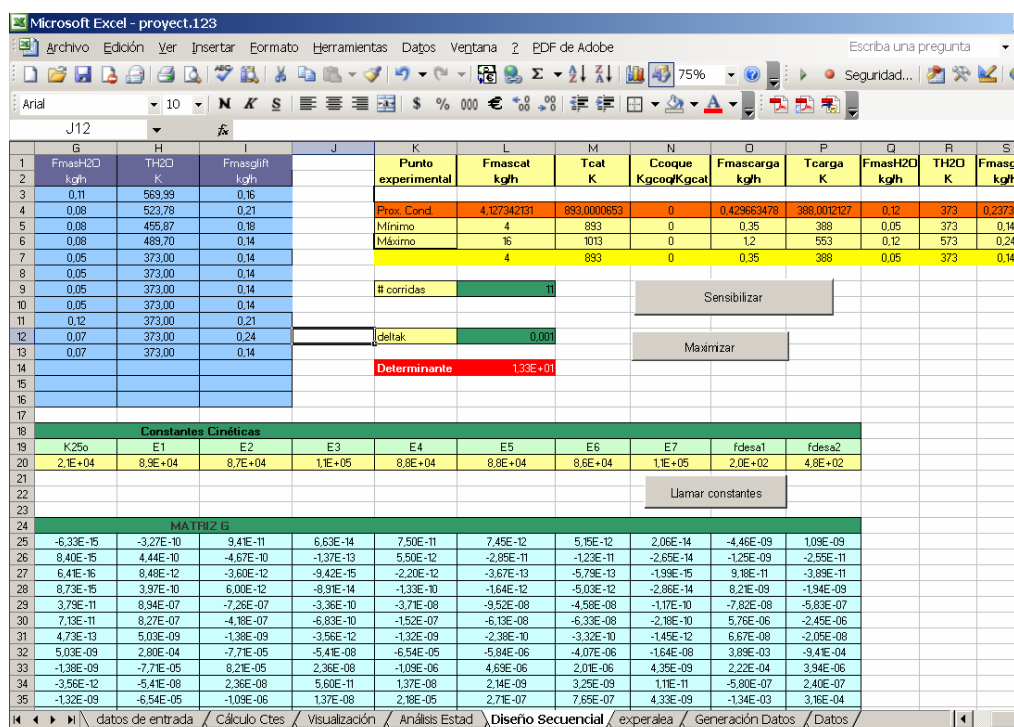
### 3.1.4 Diseño secuencial

Se diseñó una función definida como *diseño secuencial* (Anexo 5) la cual adiciona un nuevo experimento a las matrices jacobianas y recalcula la matriz G. En esta función toma como

argumentos el número de experimentos que se han realizado, la matriz de condiciones experimentales y los parámetros cinéticos actualizados. Fue necesario desarrollar un encadenamiento de macro para maximizar el determinante de la matriz G. Inicialmente se busca el punto inicial utilizando la macro SENSIBILIZAR y la optimización del determinante de la matriz G se lleva a cabo utilizando la macro MAXIMIZAR (figura 8), los códigos fuente de las macros se encuentran en el anexo 7. Los valores de las condiciones experimentales se encuentran dentro de un rango operativo tomado de una encuesta realizada al operador de planta piloto en el ICP, los cuales son mostrados en la tabla 1:

**Tabla 1.** Rangos Operativos de la planta piloto tipo riser.

	Fmascat	Tcat	Ccoque	Fmascarga	Tcarga	FmasH2O	TH2O	Fmasglift
	Kg/h	K	Kgcoq/Kgcat	Kg/h	K	Kg/h	K	Kg/h
<b>MÍNIMO</b>	4	893	0	0.35	388	0.05	373	0.14
<b>MÁXIMO</b>	16	1013	0	1.2	553	0.12	573	0.24



**Figura 5.** Hoja de Cálculo "Diseño Secuencial".

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 PRESENTACIÓN DE DATOS

En la tabla 2 se presenta los tres grupos de constantes cinéticas que se utilizaron en este trabajo

**Tabla 2.** Grupos de constantes cinéticas y de desactivación

<b>Grupos 1</b>							
<b>K<sub>12</sub></b>	<b>K<sub>13</sub></b>	<b>K<sub>14</sub></b>	<b>K<sub>15</sub></b>	<b>K<sub>23</sub></b>	<b>K<sub>24</sub></b>	<b>K<sub>25</sub></b>	<b>fdesa1</b>
1e9	4e8	8e6	2e8	4e4	4e4	2e4	200
<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b>	<b>E<sub>4</sub></b>	<b>E<sub>5</sub></b>	<b>E<sub>6</sub></b>	<b>E<sub>7</sub></b>	<b>Fdesa2</b>
9e4	9e4	9e4	9e4	9e4	9e4	9e4	500
<b>Grupo 2</b>							
<b>K<sub>12</sub></b>	<b>K<sub>13</sub></b>	<b>K<sub>14</sub></b>	<b>K<sub>15</sub></b>	<b>K<sub>23</sub></b>	<b>K<sub>24</sub></b>	<b>K<sub>25</sub></b>	<b>fdesa1</b>
3.6e9	7.3e8	1.6e7	3.6e8	1.05e5	4e4	1e4	333.33
<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b>	<b>E<sub>4</sub></b>	<b>E<sub>5</sub></b>	<b>E<sub>6</sub></b>	<b>E<sub>7</sub></b>	<b>fdesa2</b>
9.5e4	9.5e4	9.5e4	9.5e4	9.5e4	9.5e4	9.5e4	1000
<b>Grupo 3</b>							
<b>K<sub>12</sub></b>	<b>K<sub>13</sub></b>	<b>K<sub>14</sub></b>	<b>K<sub>15</sub></b>	<b>K<sub>23</sub></b>	<b>K<sub>24</sub></b>	<b>K<sub>25</sub></b>	<b>fdesa1</b>
3.6e9	5.5e8	4e7	1.6e8	4e4	8e4	1e4	200
<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b>	<b>E<sub>4</sub></b>	<b>E<sub>5</sub></b>	<b>E<sub>6</sub></b>	<b>E<sub>7</sub></b>	<b>Fdesa2</b>
8.5e4	8.5e4	8.5e4	8.5e4	8.5e4	8.5e4	8.5e4	500

Para cada grupo de constantes se diseñó secuencias de experimentos partiendo de seis grupos de condiciones de operación que fueron escogidas de manera aleatoria dentro de la ventana operativa del riser, definida en la Tabla 1.

### 4.2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PRIMER CONJUNTO DE CONSTANTES CINÉTICAS

En la figura 9 se muestra, como ejemplo, el valor de la constante  $K_{12}$  en función del número de experimentos calculados por diseño secuencial. El valor de la constante estimada por optimización se acerca al valor real a medida que el diseño de experimentos progresa.

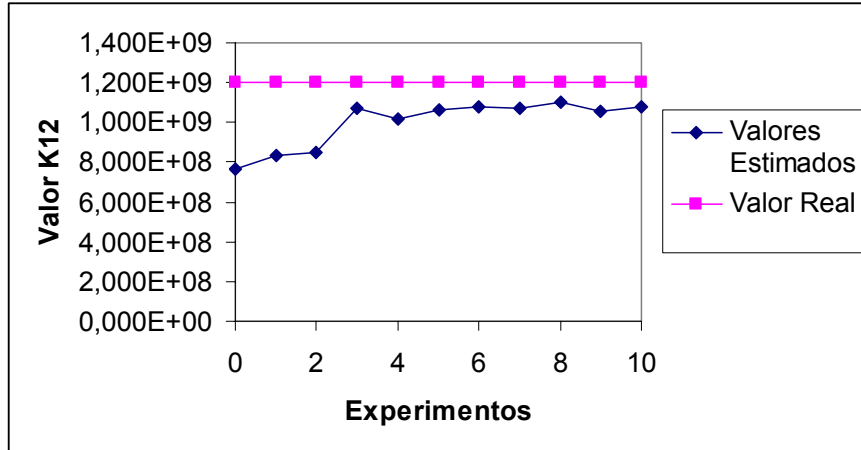


Figura 9. Visualización de los Valores de  $K_{12}$

La figura 10 presenta el comportamiento de la incertidumbre de la constante  $K_{12}$ . El rango de confianza disminuye significativamente a medida que aumenta el número de experimentos diseñados.

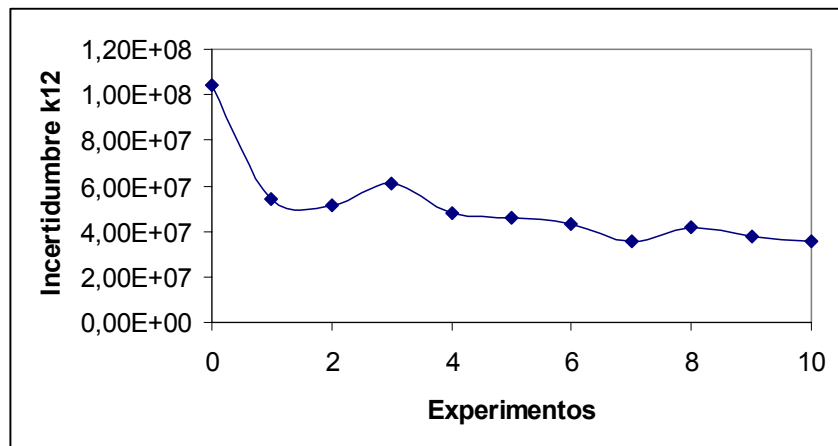
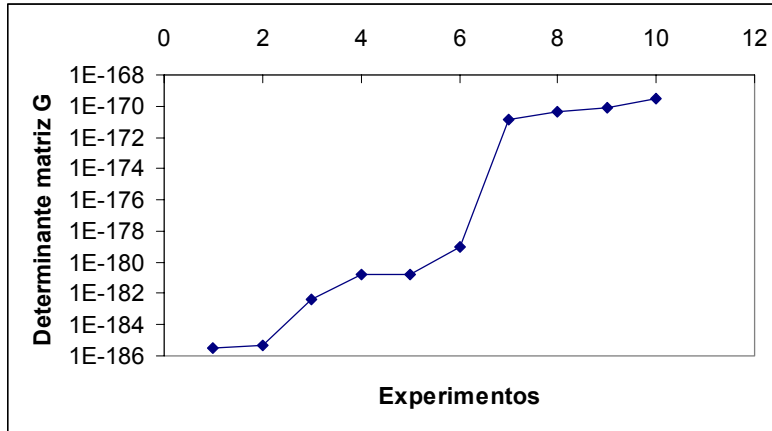


Figura 10. Visualización del progreso de la incertidumbre asociada a  $K_{12}$

Tanto para el valor de la constante  $K_{12}$  como para su rango de confianza los primeros cinco experimentos calculados por diseño secuencial son los que tienen mayor impacto.

El valor del determinante de la matriz  $G$  se muestra en la figura 11. De igual manera, los primeros cinco experimentos son los de mayor impacto.



**Figura 11.** Visualización del determinante de la matriz G en escala logarítmica.

Este mismo comportamiento se observó para todos los demás parámetros del modelo. Los valores de las constantes cinéticas se acercan hacia su valor real aunque no nunca logran este valor y su incertidumbre disminuye. Típicamente las constantes al final de diez experimentos, tuvieron un error máximo de  $\pm 10.83\%$ . Y el rango de confianza se situó en  $\pm 97.05\%$  del valor de la constante. Tabla 3 y 4.

**Tabla 3.** Valores de las constantes cinéticas después de 10 experimentos simulados.

Valor real	1,20E+09	3,64E+08	8,00E+06	2,40E+08	4,00E+04	4,00E+04	2,00E+04	2,00E+02
Condiciones operativas	K12o	K13o	K14o	K15o	K23o	K24o	K25o	fdesa1
1	8,55E+08	1,84E+08	8,99E+06	1,05E+08	5,75E+04	5,87E+04	1,95E+04	2,00E+02
2	1,08E+09	5,26E+08	8,44E+06	2,23E+08	3,52E+04	3,71E+04	2,18E+04	2,00E+02
3	1,40E+09	3,69E+08	8,42E+06	3,99E+08	3,63E+04	3,63E+04	3,00E+00	2,00E+02
4	1,47E+09	3,88E+08	8,64E+06	3,13E+08	3,72E+04	3,47E+04	2,13E+04	2,29E+02
5	1,07E+09	2,66E+08	8,26E+06	2,50E+08	3,28E+04	3,14E+04	2,17E+04	2,00E+02
6	1,80E+09	2,73E+08	8,04E+06	5,48E+08	3,55E+04	3,14E+04	2,16E+04	2,00E+02

**Tabla 4.** Continuación 3. Valores de las constantes cinéticas después de 10 experimentos simulados.

Valor real	9,00E+04	9,00E+04	9,00E+04	9,00E+04	9,00E+04	9,00E+04	9,00E+04	5,00E+02
Condiciones operativas	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	fdesa2
1	8,78E+04	8,58E+04	8,77E+04	8,28E+04	9,03E+04	9,25E+04	1,28E+05	6,33E+02
2	8,95E+04	9,23E+04	8,87E+04	9,02E+04	9,54E+04	8,96E+04	8,59E+04	5,00E+02
3	9,10E+04	9,03E+04	8,64E+04	9,36E+04	8,86E+04	9,06E+04	8,87E+04	4,69E+02
4	9,09E+04	8,99E+04	8,95E+04	9,12E+04	8,82E+04	8,86E+04	8,97E+04	5,55E+02
5	8,95E+04	8,84E+04	8,67E+04	9,13E+04	8,72E+04	8,93E+04	9,82E+04	4,86E+02
6	9,21E+04	8,83E+04	8,69E+04	9,24E+04	8,52E+04	8,85E+04	1,17E+05	6,40E+02

### 4.3 EXTENSIÓN DE LOS RESULTADOS A LOS DEMÁS CASOS

La extensión de los resultados a los dos conjunto de constantes restantes requirió de un tiempo total de cómputo de 180 horas llevando a cabo diez optimizaciones, estimaciones de parámetros y cálculo del nuevo experimento.

### 4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Después de realizar los cálculos de simulación de diseño secuencial de experimentos para los tres grupos de constantes cinéticas y de los seis grupos de experimentos iniciales, se observó que las condiciones de operación calculadas por el diseño secuencial eran las mismas en muchos casos. Se procedió entonces a realizar un análisis de distribución de frecuencias sobre los diferentes puntos experimentales predichos por el diseño secuencial.

La tabla 5 muestra el porcentaje de ocurrencia de los experimentos más frecuentes calculados por el diseño secuencial de experimentos para cada uno de los conjuntos de parámetros reales de los modelos cinéticos y el promedio de los tres grupos de constantes. La mayoría de los experimentos calculados se encuentran representados por cuatro condiciones de operación que representan entre el 73% y el 100% sobre el número total de experimentos calculados, dependiendo del conjunto de parámetros reales utilizados.

**Tabla 5.** Porcentaje de frecuencia de los experimentos.

Fmascat Kg/h	Tcat K	Ccoque Kgcoq/kg cat	Fmascarga Kg/h	Tcar ga K	FmasH2O Kg/h	TH2O K	Fmasglif t Kg/h	Distribución para el grupo de constantes			
								Total	Const. 1	Const. 2	Const. 3
4	893	0	0,35	388	0,05	373	0,14	68,33	56,67%	48,33%	100,00
4	893	0	0,35	388	0,12	373	0,14	5,56	5,00%	11,67%	0,00
4,03	893	0	0,38	388	0,09	373	0,16	5,56	6,67%	10,00%	0,00
4	893	0	0,39	388	0,08	373	0,24	4,44	5,00%	8,33%	0,00
								83,89	73,33%	78,33%	100,00

Teniendo en cuenta al análisis estadístico anterior podemos sugerir un grupo de diez experimentos que se considera que produce las mejores estimaciones de constantes por optimización. Tabla 6.

**Tabla 6.** Grupo de condiciones experimentales óptimas.

Fmascat	Tcat	Ccoque	Fmascarga	Tcarga	FmasH2O	TH2O	Fmasglift
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,05	373,00	0,14
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,05	373,00	0,14
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,05	373,00	0,14
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,05	373,00	0,14
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,12	373,00	0,14
4,00	893,00	0,00	0,35	388,00	0,12	373,00	0,14
4,03	893,00	0,00	0,38	388,00	0,09	373,00	0,16
4,03	893,00	0,00	0,38	388,00	0,09	373,00	0,16
4,00	893,00	0,00	0,39	388,00	0,08	373,00	0,24
4,00	893,00	0,00	0,39	388,00	0,08	373,00	0,24

En las tablas 7, 8 y 9 están los resultados obtenidos por el grupo de experimentos sugeridos para cada grupo de constantes cinéticas reales.

**Tabla 7.** Constantes estimadas del grupo 1.

	K12o	K13o	K14o	K15o	K23o	K24o	K25o
<b>VALOR REAL</b>	1,20E+09	3,64E+08	8,00E+06	2,40E+08	4,00E+04	4,00E+04	2,00E+04
<b>VALOR ESTIMADO</b>	1,51E+09	4,02E+08	8,89E+06	4,84E+08	3,99E+04	3,93E+04	2,22E+04

**Tabla 8.** Constantes estimadas del grupo 2.

	K12o	K13o	K14o	K15o	K23o	K24o	K25o
<b>VALOR REAL</b>	3,60E+09	7,28E+08	1,60E+07	3,60E+08	1,00E+05	4,00E+04	1,00E+04
<b>VALOR ESTIMADO</b>	2,49E+09	7,08E+08	1,46E+07	3,69E+08	1,01E+05	6,00E+04	1,00E+04

**Tabla 9.** Constantes estimadas del grupo 3.

	K12o	K13o	K14o	K15o	K23o	K24o	K25o
<b>VALOR REAL</b>	3,60E+09	5,46E+08	4,00E+07	1,60E+08	4,00E+04	8,00E+04	0,00E+00
<b>VALOR ESTIMADO</b>	3,29E+09	5,51E+08	4,00E+07	1,62E+08	5,96E+04	8,08E+04	1,01E+00

## 5. CONCLUSIONES

- En este trabajo se estudió el uso del diseño secuencial de experimentos como técnica de planeación para una planta piloto de FCC tipo riser. De la aplicación de esta metodología se concluye:
- El diseño secuencial de experimentos muestra que los parámetros estimados después de simular 10 experimentos son muy cercanos a los valores reales.
- El análisis estadístico de los experimentos seleccionados por el diseño secuencial de experimentos muestran que con cuatro experimentos se obtienen constantes cinéticas muy cercanas a los valores reales. Varios de estos cuatro experimentos requieren de repeticiones.
- El diseño secuencial cambia el flujo de vapor de agua y de gas lift y mantiene constante las demás variables (flujo y temperatura de catalizador, concentración de coque, flujo y temperatura de carga y temperatura de vapor de agua.) en su valor mínimo dentro de las ventanas operativas de la planta piloto.

## 6. RECOMENDACIONES

- ◆ Para poder establecer si la metodología de diseño secuencial de experimentos utilizada en este trabajo es adecuada recomendamos realizar las pruebas en planta piloto tipo riser bajo las condiciones experimentales obtenidas, y así comparar resultados prácticos y simulados.
- ◆ Realizar estas mismas pruebas simuladas con otros grupos de constantes cinéticas y de condiciones iniciales, así como también realizar un número mayor de corridas, para obtener más información teórica del proceso antes de realizar pruebas a escala evitando riesgos materiales y económicos.
- ◆ Probar el procedimiento utilizado en este trabajo de diseño secuencial de experimentos para la estimación de parámetro, incertidumbres y de nuevos experimentos, en otros tipos de planta piloto y/u otros esquemas cinéticos.

## 7. BIBLIOGRAFIA

ANCHEYTA, Jorge; and SOTELO, Rogelio. Estimation of kinetic constants of a five-lump model for fluid catalytic cracking process using simpler submodels. En: Energy & Fuels. 2000. N° 14. pp. 1226-1231

BING H, Chen and STEVEN P, Asprey. On the design of optimally informative dynamic experiments for model discrimination in multiresponse nonlinear situations. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. pp. 1379-1390.

BOX, G. E.; HUNTER, W.; and HUNTER, J. S. Estadística para investigadores. Barcelona: Revertè, 1989. pp. 123-125

CORELA, J; BILBAO, R y ARTIGAS, A. Proceso FCC de craqueo catalítico de gasoil a gasolina. Parte 1, Modelos cinéticos de craqueo, métodos de cálculo de sus constantes en diversos tipos de reactores. En: Ingeniería Química. N° 152. Noviembre de 1981. pp 87- 95

FROMENT, G. F. the kinetic of complex catalytic reaction. En: Chem. Eng. Sci. Vol. 42, N° 5. 1987. pp. 1073-1087

FROMENT, G.; and BISCHOFF, Kenneth. Chemical reactor analysis and design. 2 Ed. Singapore: WILEY. 1990. pp. 61-117

FROMENT, G.; and MEZAI, R. Optimal parameter estimation. En: Chem. Ing. Sci. Vol. 25. 1970. pp. 293-311

GOLIKERI, Sudhir V. and LUSS, Dan. Analysis of activation energy of grouped parallel reactions. En: AIChE J. Vol. 18 N° 2. Marzo de 1972. pp. 277-282.

JACOB, Salomón M. y Otros. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. En: AIChE J. Vol. 22, N° 4. Julio de 1976. pp. 701-713

NACE, Donald; VOLTZ, Sterling and WEEKMAN, Jr. Vern. Application of kinetic model for catalytic cracking: Effects of charge stock. En: Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. Vol.10, N°4. 1971. pp. 530-538

REINA, Mauricio; VEGA, Jorge. Modelamiento teórico de un reactor de lecho fijo en estado no estacionario para la ruptura catalítica y desactivación de cargas. En: Universidad Industrial de Santander. 2005. pp. 34-42-

VOORHIES, Alexis. Carbon formation in catalytic cracking. En: Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 37, N° 4. Abril de 1945. pp. 319-322

WEEKMAN Jr., Vern W. A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid – bed reactors. En: Chem. Process Des. Dev. Vol. 7 N° 1. 1968. pp. 90-95.

WEEKMAN Jr., Vern W. and NACE, Donald M. A model of catalytic cracking conversión in fixed, moving and fluid – bed reactors. En: AIChE J. Vol. 16 N° 3. 1970. pp. 397-404

VIEIRA, Roberta y Otros. Simulation of catalytic cracking in a fixedfluidizedbed unit. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43. 2004. pp. 6027-6034

VILLAFUERTE M, E. F.; AGUILAR L, R. y MAYA Y, R. Modelo matemático de reactores de desintegración catalítica de gasóleo. En: Revista Mexicana de Ing. Química. Vol. 2. 2003. pp. 89-94

YEN, Lewis; WRENCH, Richard E. and OMG, Andres S. Reaction Kinetic correlation equations predicts fluid catalytic cracking coke yields. En: Oil and Gas J. Vol. 86, N° 2. Enero 1988. pp. 67-70.

## ANEXO 1

### ESQUEMAS CINÉTICOS

#### ◆ Modelo de Weekman y Nace (3 pseudo componentes).

Estos autores resumieron el sinnúmero de especies reaccionantes y productos de FCC en tres grandes grupos (Weekman y Nace, 1970); (O) gasóleo ( $C_{20}^+$ ), (G) gasolina ( $C_5 - C_{11}$ ) y (D) formado por el coque y el gas seco ( $\leq C_4$ ) (Corela, Bilbao y Artigas, 1981); el esquema de reacción se presenta en la figura:

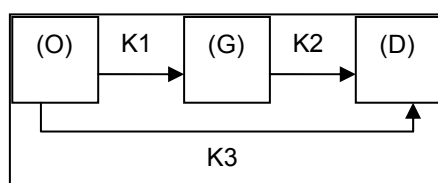


Figura 1. Esquema cinético de 3 componentes

Donde:

$K_0 = K_1 + K_3$ , constante de velocidad global para FCC.

$K_1$ , constante de velocidad para la formación de gasolina.

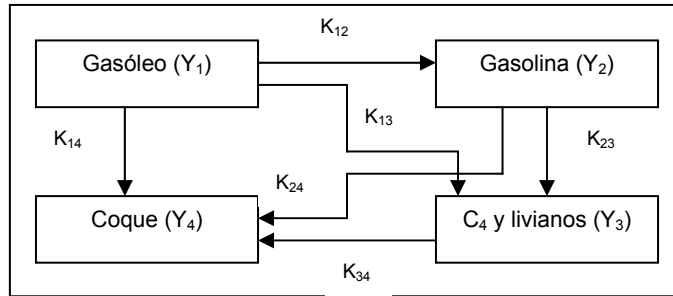
$K_2$ , constante de velocidad para la ruptura de gasolina.

$K_3$ , constante de velocidad para la formación de coque y gases livianos.

Este sistema sencillo facilita los cálculos y el control de las variables en distintas situaciones de operación pero el inconveniente radica en que las constantes cinéticas dependen de la composición de la carga y catalizador alimentado, los cuales deben ser determinados para cada caso, y además no presentan información de la distribución de productos, de tipos de gases y de la calidad de la gasolina.

#### ◆ Modelo de Yen y coautores (4 pseudo componentes).

Yen y coautores (Yen et al, 1988) desarrollaron una extensión al modelo de Weekman y Nace, haciendo énfasis en la predicción del rendimiento de coque. El coque producido afecta el proceso de desactivación del catalizador limitando la extensión de ruptura y el rendimiento de los productos primarios. El esquema cinético propuesto es el siguiente:



**Figura 2.** Esquema cinético de 4 componentes

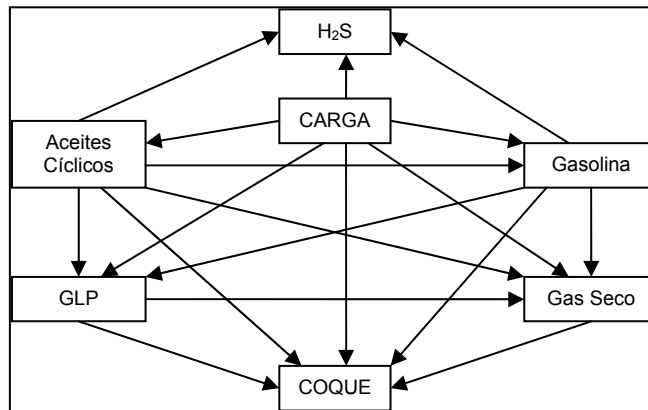
Donde:

Y, es la fracción en peso.

K, la constante de velocidad de ruptura y los subíndices 1, 2, 3, 4 corresponden al gasóleo, la gasolina, los componentes  $\leq C_4$  y el coque respectivamente.

♦ **Modelo de Jacob y coautores (7 seudo componentes).**

En este modelo (Jacob, 1976) se considera la desintegración de la carga en aceites cíclicos, gasolina, GLP, gas seco y coque. Adicionalmente, se considera la formación de gas amargo ( $H_2S$ ) a partir de la carga, debido a su importancia ambiental.



**Figura 3.** Esquema cinético de siete componentes.

## ANEXO 2

### DESARROLLO DEL BALANCE MOLAR DEL RISER

Como el sistema esta en estado estable el término de “velocidad de acumulación” es igual a cero y tomando un diferencial de longitud “ $dx$ ”, según como se muestra en la figura 4, se obtiene la siguiente ecuación:

$$F_0 C_{i0} \Big|_x - F_S C_{iS} \Big|_{x+dx} - A^* \sum r_i = 0 \quad (2)$$

Pasando la ecuación (2) a diferencial, tenemos:

$$\frac{d(FC_i)}{dx} = A^* \sum r_i \quad (3)$$

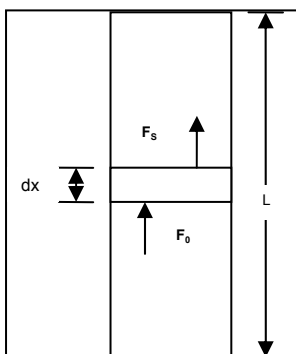


Figura 4. Esquemas del Flujo molar interno.

Donde:

$F_0, F_S$ , Flujo molares de entrada y salida respectivamente,  $mol/s$

$C_{i0}, C_{iS}$ , Concentración del seudo componente  $i$  de entrada y salida respectivamente,  $mol/m^3$

$r_i$ , Velocidad de reacción del seudo componente  $i$ ,  $mol/s \cdot m^3$

$A$ , Área transversal del riser,  $m^2$

$i$ , 1 = Carga, 2 = Gasolina, 3 = GLP, 4 = Gases secos y 5 = Coque

Si  $z = \frac{x}{L}$ ,  $z$  es la longitud adimensional del reactor riser, por lo tanto,  $Ldz = dx$  reemplazando en

la ecuación, tenemos:

$$\frac{d(FC_i)}{dz} = L^* A^* \sum r_i \quad (4)$$

El término  $\sum r_i$  esta en unidades de mol/Kg<sub>cat</sub>\*s, es preciso multiplicar este término por la densidad y fracción vacía del catalizador ( $\epsilon_{cat} = 1 - \epsilon_{vacía}$ ), para que la ecuación sea consistente en unidades, quedando finalmente la ec (4) así:

$$\boxed{\frac{d(F C_i)}{dz} = L * A * \sum r_i * \rho_{cat} * (1 - \epsilon_{vacía})} \quad (5)$$

## ANEXO 3

### CODIGO FUENTE DE LA FUNCION *RISER*

Function Riser(Fmascat, Tcat, Ccoque, Fmascarga, Tcarga, FmasH2O, TH2O, Fmasglift, K12o, K13o, K14o, K15o, K23o, K24o, K25o, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, fdesa1, fdesa2)

' Unidades de los argumentos

'Fmascat (Kg/h)

'Fmascarga (Kg/h)

'Fmasglift (Kg/h)

'FmasH2O (Kg/h)

'Tcarga (K)

'Tcat (K)

'Tglift (K)

'TH2O (K)

'Concoque (Kg coque/Kg cat)

'fdesa1,Aglobalensional

'flujos molares(kmol/h)

Dim fmolcarga As Double ' Carga

Dim fmolgasol As Double 'Gasolina

Dim fmolglp As Double ' GLP

Dim fmolgas As Double ' Gas seco

Dim fmolcoque As Double ' Coque

Dim fmolh2o As Double ' Agua

Dim fmolglift As Double ' Gas Lift

Dim fmoltotal As Double 'Total

'Condiciones de operación del Riser

Dim Priser As Double ' Presión (psia)

Dim T As Double 'Temperatura (K)

Dim Gs As Double ' Densidad de flujo masico de catalizador (kg/m<sup>2</sup>\*s)

'

'Dimensiones del Riser

Dim z As Double ' Longitud aglobalensional del Riser

Dim L1 As Double ' Longitud del Riser (m)

Dim D1 As Double ' Diámetro del Riser (m)

Dim Area As Double ' Areas seccional del Riser (m<sup>2</sup>)

'

'Velocidades de reacción (kgmol i/kgcat\*min)

Dim r1 As Double 'desaparición de la Carga

Dim r2 As Double ' aparición de gasolina

Dim r3 As Double 'aparición de GLP

Dim r4 As Double 'aparición Gases secos

Dim r5 As Double ' apariciónCoque

'

' Constantes cinéticas

Dim k12 As Double ' carga - gasolina

Dim k13 As Double ' carga - GLP

Dim k14 As Double ' carga - Gases secos

Dim k15 As Double ' carga - coque

Dim k23 As Double ' gasolina - GLP

Dim k24 As Double ' gasolina - Gases

Dim k25 As Double ' gasolina - coque

'

'PARÁMETROS MODELO

'

'Constantes

Dim Rg1 As Double ' De Gases Ideales(KJ/Kgmol\*K)

Dim Rg2 As Double ' De Gases Ideales (psia\*m<sup>3</sup>/Kgmol\*K)

Dim g As Double 'Gravedad (m/s<sup>2</sup>)

'Parámetros

Dim evacia As Double ' Fraccion vacia

Dim deng As Double 'Densidad del Gas (kg/m<sup>3</sup>)

Dim dencat As Double 'Densidad del Catalizador (kg/m<sup>3</sup>)

Dim viscog As Double 'Viscosidad del Gas

Dim dp As Double 'Diámetro de Partícula de catalizador (m)

'

' Velocidades (m/s)

Dim ug As Double 'Gas

Dim up As Double 'catalizador

Dim ut As Double 'terminal

Dim utf As Double 'transporte catalizador

Dim dp1 As Double ' Diametro de partícula (m)

Dim ut1 As Double 'Velocidad terminal auxiliar(m/s)

Dim esfericidad As Double ' Esfericidad de la particula (aglobalensional)

'

' Números aglobalensionales

Dim fslip As Double ' Slip factor

Dim Fr As Double

Dim Frt As Double ' Numeros de froude

Dim CD As Double ' Coeficiente Cd

'

'Concentraciones(kgmol/m<sup>3</sup>)

Dim c1 As Double 'Carga

Dim c2 As Double ' Gasolina

Dim c3 As Double ' GLP

Dim c4 As Double ' Gases secos

Dim cc As Double

Dim fmascoque As Double

' Fracción molar de cada componente

Dim y1 As Double 'Carga

Dim y2 As Double ' Gasolina

Dim y3 As Double ' GLP

Dim y4 As Double ' Gases secos

Dim y6 As Double ' Agua

Dim y7 As Double ' Gas Lift

'

'Temperaturas(K)

Dim Tref As Double ' Referencia

Dim Tvap As Double ' De vaporizacion de la carga

Dim Tglift As Double 'Temperatura del gas lift

Dim TminVap As Double 'Temperatura mínima de vaporización

'

'Pesos Moleculares(kg/kgmol)

Dim pm As Double ' mezcla

Dim pm1 As Double ' carga

Dim pm2 As Double ' gasolina

Dim pm3 As Double ' GLP

Dim pm4 As Double ' gases secos

Dim pm5 As Double ' coque

Dim pmh2o As Double ' Agua

Dim pmglift As Double ' Gas Lift

'

'Calores especificos (kJ/kg\*K)

Dim Cpcat As Double 'Catalizador

Dim Cpfl As Double ' Fase líquida mezcla reaccionante

Dim Cpfv As Double ' Fase líquida mezcla reaccionante

Dim Cpvh2o As Double 'Vapor de Agua

Dim Cpglift As Double 'Gas Lift

'

'Calores de reaccion, vaporizacion y perdidas (kJ/kg)

Dim deltahr As Double ' De reacción

```

Dim deltahvap As Double ' De Vaporización
Dim Hperdidas As Double ' Perdidas
'
'Relacion H/C en el Coque
Dim ppH2 As Double ' Porcentaje en peso de H2
Dim n As Double ' Relacion atomos H/C
'
'Derivadas
Dim deltaz As Double 'Delta de variación
Dim df1dz As Double ' Balance molar carga
Dim df2dz As Double ' Balance molar Gasolina
Dim df3dz As Double ' Balance molar GLP
Dim df4dz As Double ' Balance molar Gases secos
Dim df5dz As Double ' Balance molar Coque
Dim dTdz As Double ' Balance de Energía Riser
'
'funciones de desactivación
Dim fi1 As Double
Dim fi2 As Double
'
' LECTURA DE DATOS
'
' Constante gases ideales
'
Rg1 = Worksheets("datos de entrada").Cells(17, 3).Value
Rg2 = Worksheets("datos de entrada").Cells(19, 3).Value
'
' Densidades y viscosidad
dencat = Worksheets("datos de entrada").Cells(3, 3).Value
dp = Worksheets("datos de entrada").Cells(5, 3).Value
viscog = Worksheets("datos de entrada").Cells(7, 3).Value

```

esfericidad = Worksheets("datos de entrada").Cells(9, 3).Value

g = Worksheets("datos de entrada").Cells(11, 3).Value

Priser = Worksheets("datos de entrada").Cells(13, 3).Value

,

'Temperaturas

Tref = Worksheets("datos de entrada").Cells(23, 3).Value

Tvap = (Worksheets("datos de entrada").Cells(25, 3).Value) / Tref

Tglift = Worksheets("datos de entrada").Cells(27, 3).Value

TminVap = (Worksheets("datos de entrada").Cells(29, 3).Value) / Tref

,

' Pesos moleculares (Kg/kgmol) y porcentaje en peso H2 en el coque 6%

,

pm1 = Worksheets("datos de entrada").Cells(13, 1).Value

pm2 = Worksheets("datos de entrada").Cells(15, 1).Value

pm3 = Worksheets("datos de entrada").Cells(17, 1).Value

pm4 = Worksheets("datos de entrada").Cells(19, 1).Value

ppH2 = 6

,

n = (ppH2 / 100 \* 12) / (1 - ppH2 / 100)

pm5 = 12 + n

Worksheets("datos de entrada").Cells(21, 1).Value = pm5

pmh2o = Worksheets("datos de entrada").Cells(23, 1).Value

pmglift = Worksheets("datos de entrada").Cells(25, 1).Value

,

'Longitud y diametro del Riser (m)

z = 0

L1 = Worksheets("datos de entrada").Cells(3, 1).Value

D1 = Worksheets("datos de entrada").Cells(5, 1).Value

deltaz = Worksheets("datos de entrada").Cells(24, 5).Value

'Calores especificos (kJ/kg\*K)

```
'  
Cpcat = Worksheets("datos de entrada").Cells(3, 5).Value  
Cpfl = Worksheets("datos de entrada").Cells(5, 5).Value  
Cpfv = Worksheets("datos de entrada").Cells(7, 5).Value  
Cpvh2o = Worksheets("datos de entrada").Cells(9, 5).Value  
Cpglift = Worksheets("datos de entrada").Cells(11, 5).Value  
'
```

```
' Calores de reaccion y vaporizacion carga (kJ/kg)  
'
```

```
deltahr = Worksheets("datos de entrada").Cells(15, 5).Value  
deltahvap = Worksheets("datos de entrada").Cells(17, 5).Value  
Hperdidas = Worksheets("datos de entrada").Cells(19, 5).Value  
'
```

```
cc = Ccoque  
fmascoque = Ccoque * Fmascacat 'flujo másico de coque  
'
```

```
' Flujos molares en la carga (kgmol/h) condiciones inicial
```

```
fmolcarga = Fmascarga / pm1
```

```
fmolgasol = 0
```

```
fmolglp = 0
```

```
fmolgas = 0
```

```
fmolcoque = fmascoque / pm5 'flujo molar de coque
```

```
fmolh2o = FmasH2O / pmh2o
```

```
fmolglift = Fmasglift / pmglift
```

```
fmoltotal = (fmolcarga + fmolgasol + fmolglp + fmolgas + fmolh2o + fmolglift)
```

```
'MsgBox "fmoltotal=" & fmoltotal
```

```
'MsgBox "fmolcarga=" & fmolcarga
```

```
'MsgBox "fmolH2O=" & fmolH2o
```

```
'MsgBox "fmolglift=" & fmolglift
```

```
'MsgBox " fmolcoque=" & fmolcoque
```

```
'MsgBox " Cc=" & cc
```

```

'Calculo de la temperatura a la entrada del Riser
'fmascoque = cc * fmascat
T = (Fmascat * Cpcat * Tcat + Fmasglift * Cpglift * Tglift + FmasH2O * Cpvh2o * TH2O -
Fmascarga * Cpfl * (Tvap - Tcarga))
T = T + Fmascarga * Cpv * Tvap - (Fmascarga * deltahvap)
T = T / (Fmascat * Cpcat + Fmasglift * Cpglift + FmasH2O * Cpvh2o + Fmascarga * Cpv) / Tref
If T < TminVap Then MsgBox ("Experimento no ejecutable")
If T > TminVap Then
'
'MsgBox "T=" & T
'MsgBox "T*Tref (F)=" & (T * Tref - 273) * 1.8 + 32
'
'Calculo de las concentraciones iniciales de cada lump (kgmol/m^3)
c1 = (fmolcarga * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
c2 = (fmolgasol * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
c3 = (fmolglp * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
c4 = (fmolgas * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
'MsgBox "c1=" & c1
'MsgBox "c2=" & c2
'MsgBox "c3=" & c3
'MsgBox "c4=" & c4
'
' Calculo del area circular del riser (m^2)
Area = 3.1416 * D1 ^ 2 / 4
'
'Calculo de la velocidad de los gases en el Riser (m/s)
'
ug = (fmoltotal / Area * Rg2 * T * Tref) / Priser / 3600
'
End If

```

```
'Calculos en el Riser
```

```
z = 0 ' Condiciones a la entrada del Riser
```

```
Do While z <= 1
```

```
Area = 3.1416 * D1 ^ 2 / 4
```

```
'MsgBox "Area=" & Area
```

```
'Calculo fracción molar de cada componente en la fase gas
```

```
fmoltotal = (fmolcarga + fmolgasol + fmolglp + fmolgas + fmolh2o + fmolglift)
```

```
y1 = fmolcarga / fmoltotal
```

```
y2 = fmolgasol / fmoltotal
```

```
y3 = fmolglp / fmoltotal
```

```
y4 = fmolgas / fmoltotal
```

```
y6 = fmolh2o / fmoltotal
```

```
y7 = fmolglift / fmoltotal
```

```
'y1 = 1 - (y2 + y3 + y4 + y6 + y7)
```

```
' Calculo del peso molecular promedio en el Riser
```

```
pm = y1 * pm1 + y2 * pm2 + y3 * pm3 + y4 * pm4 + y6 * pmh2o + y7 * pmglift
```

```
'Calculo de las concentraciones iniciales de cada lump (kgmol/m^3)
```

```
c1 = (fmolcarga * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
```

```
c2 = (fmolgasol * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
```

```
c3 = (fmolglp * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
```

```
c4 = (fmolgas * Priser) / (fmoltotal * Rg2 * T * Tref)
```

' Densidad del gas (kg/m<sup>3</sup>)

$$\text{deng} = (\text{Priser} * \text{pm}) / (\text{Rg2} * \text{T} * \text{Tref})$$

'Calculo de la velocidad de los gases en el Riser (m/s)

$$\text{ug} = (\text{fmoltotal} / (\text{Area} * \text{deng})) / 3600$$

'Calculo velocidad terminal (m/s)

$$\text{dp1} = \text{dp} * ((\text{deng} * (\text{dencat} - \text{deng}) * \text{g}) / (\text{viscog} * \text{viscog})) ^ (1 / 3)$$

$$\text{ut1} = 1 / ((18 / (\text{dp1} * \text{dp1})) + ((2.335 - 1.744 * \text{esfericidad}) / \text{Sqr}(\text{dp1})))$$

$$\text{ut} = \text{ut1} * ((\text{viscog} * (\text{dencat} - \text{deng}) * \text{g}) / (\text{deng} * \text{deng})) ^ (1 / 3)$$

'Calculo numero froude y el factor slip

$$\text{Fr} = \text{ug} / (\text{g} * \text{D1}) ^ (1 / 2)$$

$$\text{Frt} = \text{ut} / (\text{g} * \text{D1}) ^ (1 / 2)$$

$$\text{fslip} = (1 + (5.6 / \text{Fr}) + (0.47 * (\text{Frt}) ^ (0.41)))$$

'Calculo de la velocidad del catalizador(m/s)

$$\text{Gs} = (\text{Fmascat} / \text{Area}) / 60$$

$$\text{evacia} = 1 - ((\text{Gs} * \text{fslip}) / (\text{ug} * \text{dencat} + \text{fslip} * \text{Gs}))$$

$$\text{up} = \text{Gs} / (\text{dencat} * (1 - \text{evacia}))$$

'Calculos de las velocidades de reacción

$$\text{fi1} = \text{Exp}(-\text{fdesa1} * \text{cc})$$

$$\text{fi2} = \text{Exp}(-\text{fdesa2} * \text{cc})$$

$$\text{k12} = \text{K12o} * \text{Exp}(-\text{E1} / (\text{Rg1} * \text{T} * \text{Tref}))$$

$$k_{13} = K_{13o} * \text{Exp}(-E_2 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

$$k_{14} = K_{14o} * \text{Exp}(-E_3 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

$$k_{15} = K_{15o} * \text{Exp}(-E_4 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

$$k_{23} = K_{23o} * \text{Exp}(-E_5 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

$$k_{24} = K_{24o} * \text{Exp}(-E_6 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

$$k_{25} = K_{25o} * \text{Exp}(-E_7 / (R_{g1} * T * T_{ref}))$$

'Cálculo de las velocidades de reacción en mol/kgcat\*h

'velocidad neta de desaparición de la carga

$$r_1 = -(f_{i1} * (k_{12} + k_{13} + k_{14}) + f_{i2} * k_{15}) * c_1^2$$

'velocidad neta de producción de gasolina

$$r_2 = p_{m1} / p_{m2} * k_{12} * f_{i1} * c_1^2 - (f_{i1} * (k_{23} + k_{24}) + f_{i2} * k_{25}) * c_2$$

'velocidad neta de producción de glp

$$r_3 = f_{i1} * (p_{m1} / p_{m3} * k_{13} * c_1^2 + p_{m2} / p_{m3} * k_{23} * c_2)$$

'velocidad neta de producción de gas seco

$$r_4 = f_{i1} * (p_{m1} / p_{m4} * k_{14} * c_1^2 + p_{m2} / p_{m4} * k_{24} * c_2)$$

'velocidad neta de producción de coque

$$r_5 = f_{i2} * (p_{m1} / p_{m5} * k_{15} * c_1^2 + p_{m2} / p_{m5} * k_{25} * c_2)$$

'Balances molar de componentes

$$df_1dz = L_1 * \text{Area} * r_1 * \text{dencat} * (1 - \text{evacia})$$

$$df_2dz = L_1 * \text{Area} * r_2 * \text{dencat} * (1 - \text{evacia})$$

$$df_3dz = L_1 * \text{Area} * r_3 * \text{dencat} * (1 - \text{evacia})$$

$$df_4dz = L_1 * \text{Area} * r_4 * \text{dencat} * (1 - \text{evacia})$$

$$df_5dz = L_1 * \text{Area} * r_5 * \text{dencat} * (1 - \text{evacia})$$

'Balance de energía

$$dTdz = (1 / T_{ref}) * (df_1dz * p_{m1} * \text{deltahr} - H_{perdidas})$$

$$dTdz = dTdz / (F_{mascat} * C_{pcat} + F_{masglift} * C_{pglift} + F_{masH_2O} * C_{pvh_2o} + F_{mascarga} * C_{pfv})$$

```
'Integración con Euler
```

```
fmolcarga = fmolcarga + df1dz * deltaz  
fmolgasol = fmolgasol + df2dz * deltaz  
fmolglp = fmolglp + df3dz * deltaz  
fmolgas = fmolgas + df4dz * deltaz  
fmolcoque = fmolcoque + df5dz * deltaz  
cc = fmolcoque * pm5 / Fmascat  
T = T + dTdz * deltaz  
z = z + deltaz
```

```
Loop ' RISER
```

```
Dim vectorresp(7)  
vectorresp(0) = cc  
vectorresp(1) = T * Tref  
vectorresp(2) = 100 - fmolcarga * pm1 / Fmascarga * 100  
vectorresp(3) = fmolgasol * pm2 / Fmascarga * 100  
vectorresp(4) = fmolglp * pm3 / Fmascarga * 100  
vectorresp(5) = fmolgas * pm4 / Fmascarga * 100  
vectorresp(6) = fmolcoque * pm5 / Fmascarga * 100  
Riser = vectorresp()
```

```
End Function
```

## ANEXO 4

### CODIGO FUENTE DE LA FUNCIÓN *MATRIZ G*

Function matrizg( Numerodatos)

'

'Cálculo de la matriz G con los experimentos ya realizados

'

Dim k(16) As Double ' Vector de constantes de reacción

Dim Fmascat() As Double ' Vector de Flujo másico de catalizador en cada corrida

Dim Tcat() As Double ' Vector de Temperatura de catalizador en cada corrida

Dim Ccoque() As Double ' Vector de Concentración de coque en el catalizador en cada corrida

Dim Fmascarga() As Double ' Vector de Flujo de carga en cada corrida

Dim Tcarga() As Double ' Vector de Temperatura de carga en cada corrida

Dim Fmash2O() As Double ' Vector de Flujo de vapor de agua en cada corrida

Dim TH2O() As Double ' Vector de Temperatura de vapor Agua en cada corrida

Dim Fmasglift() As Double ' Vector de Flujo de gas lift en cada corrida

Dim rendimiento As Variant ' Vector de rendimientos de los pseudocomponentes

Dim rendimiento1 As Variant ' Vector de rendimiento con variación de las ctes cinéticas

Dim deltak As Double ' Definición delta de cambio parametros

'

Dim jacobcarga() As Double ' Matriz jacobiano de carga

Dim jacobgasolina() As Double ' Matriz jacobiano de gasolina

Dim jacobglp() As Double ' Matriz jacobiano de GLP

Dim jacobgases() As Double ' Matriz jacobiano de Gases secos

Dim jacobcoque() As Double ' Matriz jacobiano de gases secos

'

Dim jacobcargat() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de carga

Dim jacobgasolinat() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de gasolina

Dim jacobglpt() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de GLP

```

Dim jacobgasest() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de Gases secos
Dim jacobcoquet() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de coque
'
Dim jacobcargac() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de carga por su transpuesta
Dim jacobgasolinac() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de gasolina por su
transpuesta
Dim jacobglpc() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de GLP por su transpuesta
Dim jacobgasesc() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de gases por su transpuesta
Dim jacobcoquec() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de coque por su
transpuesta
'
Dim sumajab() As Double ' Definición matriz G (suma de la multiplicación de jacobianos)
'
'Variables operacionales
Dim j As Integer
Dim i As Integer
Dim l As Integer
'
'Lectura del valor delta desde la hoja
'
deltak = Worksheets("Análisis Estad").Cells(4, 12).Value
'
'Redimensionamiento de variables
'
ReDim Fmascat(umerodatos) As Double
ReDim Tcat(umerodatos) As Double
ReDim Ccoque(umerodatos) As Double
ReDim Fmascarga(umerodatos) As Double
ReDim Tcarga(umerodatos) As Double
ReDim Fmash2O(umerodatos) As Double
ReDim TH2O(umerodatos) As Double

```

```

ReDim Fmasglift(nerodatos) As Double
'
' Redimensionamiento de variables
'
ReDim jacobcarga(nerodatos, 16) As Double
ReDim jacobgasolina(nerodatos, 16) As Double
ReDim jacobglp(nerodatos, 16) As Double
ReDim jacobgases(nerodatos, 16) As Double
ReDim jacobcoque(nerodatos, 16) As Double
'
ReDim jacobcargat(16, nerodatos) As Double
ReDim jacobgasolinat(16, nerodatos) As Double
ReDim jacobglpt(16, nerodatos) As Double
ReDim jacobgases(16, nerodatos) As Double
ReDim jacobcoquet(16, nerodatos) As Double
'
ReDim jacobcargac(16, 16) As Double
ReDim jacobgasolinac(16, 16) As Double
ReDim jacobglpc(16, 16) As Double
ReDim jacobgasesc(16, 16) As Double
ReDim jacobcoquec(16, 16) As Double
ReDim sumajab(16, 16) As Double
'
'CALCULO DE LOS RENDIMIENTOS PARA LAS PRUEBAS YA REALIZADAS
'Verificado
'
'Lectura de los datos
For I = 0 To nerodatos - 1
    Fmasc(I) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(I + 4, 2).Value
    Tcat(I) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(I + 4, 3).Value
    Ccoque(I) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(I + 4, 4).Value

```

```
Fmascarga(l) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(l + 4, 5).Value
```

```
Tcarga(l) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(l + 4, 6).Value
```

```
FmasH2O(l) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(l + 4, 7).Value
```

```
TH2O(l) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(l + 4, 8).Value
```

```
Fmasglift(l) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(l + 4, 9).Value
```

```
'Calculo de los rendimientos en las variaciones de las Constantes cinéticas para cada  
seudocomponente
```

```
For i = 0 To 15
```

```
    k(i + 1) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(41, i + 1).Value
```

```
Next i
```

```
'Cálculo del rendimiento en el caso base de los jacobianos
```

```
rendimiento = Riser(Fmascarga(l), Tcat(l), Ccoque(l), Fmascarga(l), Tcarga(l), FmasH2O(l),  
TH2O(l), Fmasglift(l), k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14),  
k(15), k(16))
```

```
For i = 0 To 15
```

```
    For j = 0 To 15
```

```
        If j = i Then
```

```
            k(j + 1) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(41, j + 1).Value + deltak
```

```
        Else
```

```
            k(j + 1) = Worksheets("Análisis Estad").Cells(41, j + 1).Value
```

```
        End If
```

```
    Next j
```

```
rendimiento1 = Riser(Fmascarga(l), Tcat(l), Ccoque(l), Fmascarga(l), Tcarga(l), FmasH2O(l),  
TH2O(l), Fmasglift(l), k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14),  
k(15), k(16))
```

```
'CALCULO DE LOS JACOBIANOS PARA CADA PSEUDOCOMPONENTE
```

```
jacobcarga(l, i) = (rendimiento1(0) - rendimiento(0)) / deltak
```

```
jacobgasolina(l, i) = (rendimiento1(1) - rendimiento(1)) / deltak
```

```

    jacobglp(l, i) = (rendimiento1(2) - rendimiento(2)) / deltak
    jacobgases(l, i) = (rendimiento1(3) - rendimiento(3)) / deltak
    jacobcoque(l, i) = (rendimiento1(4) - rendimiento(4)) / deltak
Next i
Next l
'
'TRANSPOSICION DE JACOBIANOS
'
'Cálculo de transpuestas de los jacobianos de los diferentes pseudocomponentes
For i = 0 To 15
    For j = 0 To numerodatos - 1
        jacobcargat(i, j) = jacobcarga(j, i)
        jacobgasolinat(i, j) = jacobgasolina(j, i)
        jacobglpt(i, j) = jacobglp(j, i)
        jacobgasest(i, j) = jacobgases(j, i)
        jacobcoquet(i, j) = jacobcoque(j, i)
    '
Next j
Next i
'
'MULTIPLICACIÓN DE TRANSPUESTAS POR MATRICES
'
'Inicialización de jacobianos cuadrados
For i = 0 To 15
    For j = 0 To 15
        jacobcargac(i, j) = 0
        jacobgasolinac(i, j) = 0
        jacobglpc(i, j) = 0
        jacobgasesc(i, j) = 0
        jacobcoquec(i, j) = 0
    Next j
Next i

```

```

Next i
'
'Multiplicación de jacobianos
For i = 0 To 15
  For j = 0 To 15
    For l = 0 To numerodatos - 1
      jacobcargac(i, j) = jacobcargac(i, j) + jacobcargat(i, l) * jacobcarga(l, j)
      jacobgasolinac(i, j) = jacobgasolinac(i, j) + jacobgasolinat(i, l) * jacobgasolina(l, j)
      jacobglpc(i, j) = jacobglpc(i, j) + jacobglpt(i, l) * jacobglp(l, j)
      jacobgasesc(i, j) = jacobgasesc(i, j) + jacobgaseset(i, l) * jacobgases(l, j)
      jacobcoquec(i, j) = jacobcoquec(i, j) + jacobcoquet(i, l) * jacobcoque(l, j)
    Next l
  Next j
Next i
'
'CÁLCULO DE LA MATRIZ "G" (o matriz de las suma de las multiplicaciones matriz por
transpuesta)
For i = 0 To 15
  For j = 0 To 15
    sumajab(i, j) = jacobcargac(i, j) + jacobgasolinac(i, j) + jacobglpc(i, j) + jacobgasesc(i, j) +
jacobcoquec(i, j)
  Next j
Next i
matrizg = sumajab()
'
End Function

```

## ANEXO 5

### CODIGO FUENTE DE LA FUNCIÓN *DISEÑO SECUENCIAL*

Function diseñosecuencial(Fmascatn, Tcatn, Ccoquen, Fmascargan, Tcargan, FmasH2On, TH2On, Fmasglifn, numerodatos)

'numerodatos es el número de experimentos que ya se han hecho

,

Dim k(16) As Double ' Vector de constes de reacción

Dim rendimiento As Variant ' Vector de rendimientos de los pseudocomponentes

Dim rendimiento1 As Variant ' Vector de rendimiento con variación de las ctes cinéticas

Dim deltak As Double ' Definición delta de cambio

Dim Fmascatz() As Double

Dim Tcatz() As Double

Dim Ccoqued() As Double

Dim Fmascarg() As Double

Dim Tcarg() As Double

Dim FmasH2Oa() As Double

Dim TH2Oa() As Double

Dim Fmasglif() As Double

Dim jacobcarga() As Double ' Matriz jacobiano de la carga

Dim jacobgasolina() As Double ' Matriz jacobiano de la gasolina

Dim jacobglp() As Double ' Matriz jacobiano del GLP

Dim jacobgases() As Double ' Matriz jacobiano de los gases

Dim jacobcoque() As Double ' Matriz jacobiano del coque

,

Dim jacobcargat() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de la carga

Dim jacobgasolinat() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de la gasolina

Dim jacobglpt() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano del GLP

Dim jacobgasesest() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano de los gases

Dim jacobcoquet() As Double ' Matriz transpuesta del jacobiano del coque

,

```

Dim jacobcargac() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de carga por su transpuesta
Dim jacobgasolinac() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de gasolina por su
transpuesta
Dim jacobglpc() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de GLP por su transpuesta
Dim jacobgasesc() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de gases por su
transpuesta
Dim jacobcoquec() As Double ' Matriz de la multiplicación de matriz de coque por su
transpuesta
'
Dim sumajab() As Double ' Definición matriz G (suma de la multiplicación de jacobianos)
'
' Variables Operacionales
'
Dim i As Integer
Dim j As Integer
Dim l As Integer
'
'Lectura del valor delta desde la hoja
'
deltak = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(12, 12).Value
'
' Redimensionamiento de variables
'
ReDim Fmascatz(umerodatos) As Double
ReDim Tcatz(umerodatos) As Double
ReDim Ccoqued(umerodatos) As Double
ReDim Fmascarg(umerodatos) As Double
ReDim Tcarg(umerodatos) As Double
ReDim Fmash2Oa(umerodatos) As Double
ReDim TH2Oa(umerodatos) As Double
ReDim Fmasglif(umerodatos) As Double

```

```
' LECTURA DE LOS DATOS DE LAS CONDICIONES ANTERIORES QUE SE REALIZARON
```

```
'Verificado
```

```
For i = 0 To numerodatos - 1
```

```
    Fmascatz(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 2).Value
```

```
    Tcatz(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 3).Value
```

```
    Ccoqued(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 4).Value
```

```
    Fmascarg(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 5).Value
```

```
    Tcarg(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 6).Value
```

```
    Fmash2Oa(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 7).Value
```

```
    TH2Oa(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 8).Value
```

```
    Fmasglif(i) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(i + 3, 9).Value
```

```
Next i
```

```
' Redimensionamiento de variables
```

```
ReDim jacobcarga(numerodatos, 16) As Double
```

```
ReDim jacobgasolina(numerodatos, 16) As Double
```

```
ReDim jacobglp(numerodatos, 16) As Double
```

```
ReDim jacobgases(numerodatos, 16) As Double
```

```
ReDim jacobcoque(numerodatos, 16) As Double
```

```
ReDim jacobcargat(16, numerodatos) As Double
```

```
ReDim jacobgasolinat(16, numerodatos) As Double
```

```
ReDim jacobglpt(16, numerodatos) As Double
```

```
ReDim jacobgasest(16, numerodatos) As Double
```

```
ReDim jacobcoquet(16, numerodatos) As Double
```

```
ReDim jacobcargac(16, 16) As Double
```

```
ReDim jacobgasolinac(16, 16) As Double
```

ReDim jacobglpc(16, 16) As Double

ReDim jacobgasesc(16, 16) As Double

ReDim jacobcoquec(16, 16) As Double

ReDim sumajab(16, 16) As Double

,

'CÁLCULO DE LOS JACOBIANOS PARA LOS EXPERIMENTOS YA REALIZADOS

'Verificado

,

For l = 0 To numerodatos - 1

'Cálculo de rendimientos en el punto inicial de cada experimento

For i = 0 To 15

k(i + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, i + 1).Value

Next i

rendimiento = Riserct(Fmascatz(l), Tcatz(l), Ccoqued(l), Fmascarg(l), Tcarg(l), FmasH2Oa(l), TH2Oa(l), Fmasglif(l), k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14), k(15), k(16))

,

'Calculo de los jacobianos en las variaciones de las Constantes cinéticas para cada pseudocomponente

,

For i = 0 To 15

For j = 0 To 15

If j = i Then

k(j + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, j + 1).Value + deltak

Else

k(j + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, j + 1).Value

End If

Next j

rendimiento1 = Riserct(Fmascatz(l), Tcatz(l), Ccoqued(l), Fmascarg(l), Tcarg(l), FmasH2Oa(l), TH2Oa(l), Fmasglif(l), k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14), k(15), k(16))

```

    jacobcarga(l, i) = (rendimiento1(0) - rendimiento(0)) / deltak
    jacobgasolina(l, i) = (rendimiento1(1) - rendimiento(1)) / deltak
    jacobglp(l, i) = (rendimiento1(2) - rendimiento(2)) / deltak
    jacobgases(l, i) = (rendimiento1(3) - rendimiento(3)) / deltak
    jacobcoque(l, i) = (rendimiento1(4) - rendimiento(4)) / deltak
Next i
Next l
'
'CALCULO DE LA ÚLTIMA FILA DE LOS JACOBIANOS
'
'Cálculo de rendimientos en el punto inicial de cada experimento
For i = 0 To 15
    k(i + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, i + 1).Value
Next i
rendimiento = Riserct(Fmascatn, Tcatn, Ccoquen, Fmascargan, Tcargan, FmasH2On, TH2On,
Fmasgliftn, k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14), k(15),
k(16))
'
'Calculo de los jacobianos en las variaciones de las Constantes cinéticas para cada
seudocomponente
'
For i = 0 To 15
    For j = 0 To 15
        If j = i Then
            k(j + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, j + 1).Value + deltak
        Else
            k(j + 1) = Worksheets("Diseño Secuencial").Cells(20, j + 1).Value
        End If
    Next j
Next i

```

```
rendimiento1 = Riserct(Fmascatn, Tcatn, Ccoquen, Fmascargan, Tcargan, FmasH2On,  
TH2On, Fmasgliftn, k(1), k(2), k(3), k(4), k(5), k(6), k(7), k(8), k(9), k(10), k(11), k(12), k(13), k(14),  
k(15), k(16))
```

```
jacobcarga(nerodatos, i) = (rendimiento1(0) - rendimiento(0)) / deltak
```

```
jacobgasolina(nerodatos, i) = (rendimiento1(1) - rendimiento(1)) / deltak
```

```
jacobglp(nerodatos, i) = (rendimiento1(2) - rendimiento(2)) / deltak
```

```
jacobgases(nerodatos, i) = (rendimiento1(3) - rendimiento(3)) / deltak
```

```
jacobcoque(nerodatos, i) = (rendimiento1(4) - rendimiento(4)) / deltak
```

```
Next i
```

```
,
```

```
'TRANSPOSICION DE JACOBIANOS
```

```
,
```

```
'Cálculo de transpuestas de los jacobianos de los diferentes pseudocomponentes
```

```
,
```

```
For i = 0 To 15
```

```
For j = 0 To nerodatos
```

```
jacobcargat(i, j) = jacobcarga(j, i)
```

```
jacobgasolinat(i, j) = jacobgasolina(j, i)
```

```
jacobglpt(i, j) = jacobglp(j, i)
```

```
jacobgaseset(i, j) = jacobgases(j, i)
```

```
jacobcoquet(i, j) = jacobcoque(j, i)
```

```
Next j
```

```
Next i
```

```
,
```

```
,
```

```
'MULTIPLICACIÓN DE TRANSPUESTAS POR MATRICES
```

```
,
```

```
'Inicialización de jacobianos cuadrados
```

```
,
```

```
For i = 0 To 15
```

```
For j = 0 To 15
```

```

    jacobcargac(i, j) = 0
    jacobgasolinac(i, j) = 0
    jacobglpc(i, j) = 0
    jacobgasesc(i, j) = 0
    jacobcoquec(i, j) = 0
Next j
Next i
'
'Multiplicación de jacobianos
'
For i = 0 To 15
    For j = 0 To 15
        For l = 0 To numerodatos
            jacobcargac(i, j) = jacobcargac(i, j) + jacobcargat(i, l) * jacobcarga(l, j)
            jacobgasolinac(i, j) = jacobgasolinac(i, j) + jacobgasolinat(i, l) * jacobgasolina(l, j)
            jacobglpc(i, j) = jacobglpc(i, j) + jacobglpt(i, l) * jacobglp(l, j)
            jacobgasesc(i, j) = jacobgasesc(i, j) + jacobgasest(i, l) * jacobgases(l, j)
            jacobcoquec(i, j) = jacobcoquec(i, j) + jacobcoquet(i, l) * jacobcoque(l, j)
        Next l
    Next j
Next i
'
' CÁLCULO DE LA MATRIZ "G" (o matriz de las suma de las multiplicaciones matriz por
transpuesta)
'
'
For i = 0 To 15
    For j = 0 To 15
        sumajab(i, j) = jacobcargac(i, j) + jacobgasolinac(i, j) + jacobglpc(i, j) + jacobgasesc(i, j) +
jacobcoquec(i, j)
    Next j

```

Next i

,

diseño secuencial = sumajab()

,

End Function

## ANEXO 6

```
Private Sub CommandButton2_Click()
Llamar2
End Sub
Private Sub CommandButton3_Click()
Dim numero As Double
Cells(45, 1).Value = Cells(41, 1).Value
Cells(58, 5).Value = Cells(41, 1).Value
Cells(45, 2).Value = 0
Cells(45, 3).Value = 0
Cells(45, 4).Value = 0
Cells(45, 5).Value = 0
Cells(45, 6).Value = 0
Cells(45, 7).Value = 0
Cells(45, 8).Value = 0
Cells(45, 9).Value = 0
Cells(45, 10).Value = 0
Cells(45, 11).Value = 0
Cells(45, 12).Value = 0
Cells(45, 13).Value = 0
Cells(45, 14).Value = 0
Cells(45, 15).Value = 0
Cells(45, 16).Value = 0
numero = Cells(53, 2).Value
SolvOk SetCell:="$b$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="$a$45"
SolverSolve
Cells(58, 6).Value = Cells(45, 1).Value

Cells(45, 2).Value = Cells(41, 2).Value
Cells(59, 5).Value = Cells(41, 2).Value
```

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$b\$45"

SolverSolve

Cells(59, 6).Value = Cells(45, 2).Value

Cells(45, 3).Value = Cells(41, 3).Value

Cells(60, 5).Value = Cells(41, 3).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$c\$45"  
SolverSolve  
Cells(60, 6).Value = Cells(45, 3).Value

Cells(45, 4).Value = Cells(41, 4).Value  
Cells(61, 5).Value = Cells(41, 4).Value  
Cells(45, 1).Value = 0  
Cells(45, 2).Value = 0  
Cells(45, 3).Value = 0  
Cells(45, 5).Value = 0  
Cells(45, 6).Value = 0  
Cells(45, 7).Value = 0  
Cells(45, 8).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$d\$45"  
SolverSolve

Cells(61, 6).Value = Cells(45, 4).Value

Cells(45, 5).Value = Cells(41, 5).Value

Cells(62, 5).Value = Cells(41, 5).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$e\$45"

SolverSolve

Cells(62, 6).Value = Cells(45, 5).Value

Cells(45, 6).Value = Cells(41, 6).Value

Cells(63, 5).Value = Cells(41, 6).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0  
Cells(45, 8).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$f\$45"  
SolverSolve  
Cells(63, 6).Value = Cells(45, 6).Value  
  
Cells(45, 7).Value = Cells(41, 7).Value  
Cells(64, 5).Value = Cells(41, 7).Value  
Cells(45, 1).Value = 0  
Cells(45, 2).Value = 0  
Cells(45, 3).Value = 0  
Cells(45, 4).Value = 0  
Cells(45, 5).Value = 0  
Cells(45, 6).Value = 0  
Cells(45, 8).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$g\$45"  
SolverSolve  
Cells(64, 6).Value = Cells(45, 7).Value

Cells(45, 8).Value = Cells(41, 8).Value  
Cells(65, 5).Value = Cells(41, 8).Value  
Cells(45, 1).Value = 0  
Cells(45, 2).Value = 0  
Cells(45, 3).Value = 0  
Cells(45, 4).Value = 0  
Cells(45, 5).Value = 0  
Cells(45, 6).Value = 0  
Cells(45, 7).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$h\$45"  
SolverSolve  
Cells(65, 6).Value = Cells(45, 8).Value

Cells(45, 9).Value = Cells(41, 9).Value  
Cells(66, 5).Value = Cells(41, 9).Value  
Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$i\$45"

SolverSolve

Cells(66, 6).Value = Cells(45, 9).Value

Cells(45, 10).Value = Cells(41, 10).Value

Cells(67, 5).Value = Cells(41, 10).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$j\$45"  
SolverSolve  
Cells(67, 6).Value = Cells(45, 10).Value

Cells(45, 11).Value = Cells(41, 11).Value  
Cells(68, 5).Value = Cells(41, 11).Value  
Cells(45, 1).Value = 0  
Cells(45, 2).Value = 0  
Cells(45, 3).Value = 0  
Cells(45, 4).Value = 0  
Cells(45, 5).Value = 0  
Cells(45, 6).Value = 0  
Cells(45, 7).Value = 0  
Cells(45, 8).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 15).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$k\$45"  
SolverSolve

Cells(68, 6).Value = Cells(45, 11).Value

Cells(45, 12).Value = Cells(41, 12).Value

Cells(69, 5).Value = Cells(41, 12).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

Solve SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$I\$45"

SolverSolve

Cells(69, 6).Value = Cells(45, 12).Value

Cells(45, 13).Value = Cells(41, 13).Value

Cells(70, 5).Value = Cells(41, 13).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$m\$45"

SolverSolve

Cells(70, 6).Value = Cells(45, 13).Value

Cells(45, 14).Value = Cells(41, 14).Value

Cells(71, 5).Value = Cells(41, 14).Value

Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

Cells(45, 16).Value = 0  
numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$n\$45"  
SolverSolve  
Cells(71, 6).Value = Cells(45, 14).Value

Cells(45, 15).Value = Cells(41, 15).Value  
Cells(72, 5).Value = Cells(41, 15).Value  
Cells(45, 1).Value = 0  
Cells(45, 2).Value = 0  
Cells(45, 3).Value = 0  
Cells(45, 4).Value = 0  
Cells(45, 5).Value = 0  
Cells(45, 6).Value = 0  
Cells(45, 7).Value = 0  
Cells(45, 8).Value = 0  
Cells(45, 9).Value = 0  
Cells(45, 10).Value = 0  
Cells(45, 11).Value = 0  
Cells(45, 12).Value = 0  
Cells(45, 13).Value = 0  
Cells(45, 14).Value = 0  
Cells(45, 16).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value  
SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$o\$45"  
SolverSolve  
Cells(72, 6).Value = Cells(45, 15).Value

Cells(45, 16).Value = Cells(41, 16).Value  
Cells(73, 5).Value = Cells(41, 16).Value  
Cells(45, 1).Value = 0

Cells(45, 2).Value = 0

Cells(45, 3).Value = 0

Cells(45, 4).Value = 0

Cells(45, 5).Value = 0

Cells(45, 6).Value = 0

Cells(45, 7).Value = 0

Cells(45, 8).Value = 0

Cells(45, 9).Value = 0

Cells(45, 10).Value = 0

Cells(45, 11).Value = 0

Cells(45, 12).Value = 0

Cells(45, 13).Value = 0

Cells(45, 14).Value = 0

Cells(45, 15).Value = 0

numero = Cells(53, 2).Value

SolvOk SetCell:="\$b\$52", MaxMinVal:=3, ValueOf:=numero, ByChange:="\$p\$45"

SolverSolve

Cells(73, 6).Value = Cells(45, 16).Value

End Sub

## ANEXO 7

Sub sensibilizar()

,

'Esta rutina busca el punto donde el determinante de la matriz G es maximo para arrancar.

'-.-.-

Dim i, j, k, l, m, n, o, p As Integer

Dim a, b, c, d, e, f, g, h As Integer

Dim det, det1 As Double

Dim matg As Variant

Dim Fmascatn, Tcatn, Ccoquen, Fmascargan, Tcargan, FmasH2On, TH2On, Fmasgliftn As Double

Dim numerocorridas As Double

Dim celda As Double

numerocorridas = Cells(9, 12).Value

det = 1E-200

celda = 85

Worksheets("Diseño Secuencial").Activate

For i = 0 To 1

    For j = 0 To 1

        For k = 0 To 1

            For l = 0 To 1

                For m = 0 To 1

                    For n = 0 To 1

                        For o = 0 To 1

                            For p = 0 To 1

                                Fmascatn = Cells(5 + i, 12).Value

                                Tcatn = Cells(5 + j, 13).Value

                                Ccoquen = Cells(5 + k, 14).Value

                                Fmascargan = Cells(5 + l, 15).Value

                                Tcargan = Cells(5 + m, 16).Value

```

FmasH2On = Cells(5 + n, 17).Value
TH2On = Cells(5 + o, 18).Value
Fmasgliftn = Cells(5 + p, 19).Value
numerodatos = Cells(9, 12).Value
Range("$A$43:$P$58").Value = diseñosecuencial(Fmascatn, Tcatn, Ccoquen, Fmascargan,
Tcargan, FmasH2On, TH2On, Fmasgliftn, numerocorridas)
If Cells(3, 21).Value <= celda Then
    det1 = Cells(60, 1).Value
    If det1 > det Then
        det = det1
        a = i
        b = j
        c = k
        d = l
        e = m
        f = n
        g = o
        h = p
    Else
    End If
Else
End If
Next p
Next o
Next n
Next m
Next l
Next k
Next j
Next i

```

Cells(7, 12) = Cells(5 + a, 12)

Cells(7, 13) = Cells(5 + b, 13)

Cells(7, 14) = Cells(5 + c, 14)

Cells(7, 15) = Cells(5 + d, 15)

Cells(7, 16) = Cells(5 + e, 16)

Cells(7, 17) = Cells(5 + f, 17)

Cells(7, 18) = Cells(5 + g, 18)

Cells(7, 19) = Cells(5 + h, 19)

End Sub