



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA OPERACIÓN DINÁMICA ÓPTIMA
MULTIOBJETIVO PARA EL SISTEMA REACTOR-REGENERADOR DE
LA PLANTA FCC**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LEONARDO DANIEL VAZQUEZ SORIA



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MANUEL VAZQUEZ ISLAS

VOCAL: JOSE FERNANDO BARRAGAN ARROCHE

SECRETARIO: MARTIN RIVERA TOLEDO

1er. SUPLENTE: ERNESTO JOSE CALDERON CASTILLO

2° SUPLENTE: ILEANA RODRIGUEZ CASTAÑEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. MARTIN RIVERA TOLEDO

SUSTENTANTE:

LEONARDO DANIEL VAZQUEZ SORIA

Del agradecimiento y las dedicatorias.

Posible lector, si te sirve mi advertencia te sugeriría que pasaras de largo y utilices lo que te pudiera servir de este trabajo. Si al contrario, te gana la curiosidad y te atreves a leer esto; no me hago responsable de posibles sentimientos de enojo por haber perdido el tiempo. Terminó mi advertencia con una frase que me agrada mucho: No es traidor el que avisa...

“De niño me daba una sensación rara al ver a personas ciegas, no podría describirla con claridad pero recuerdo muy bien que me recorría la espalda. Era entre querer seguir viendo y no seguir viendo ojos grises o cuencas vacías. Ver los párpados cerrados o pegados, y una línea que se formaba entre los párpados que denotaba la ausencia de ojos, me erizaba la piel. Siempre creí que entre más tiempo pasara viendo esas personas se me iba a pegar su ceguera. Así que miraba y volteaba a otro lado, miraba y volteaba. Ahora que lo recuerdo con estas líneas, caigo en la cuenta de que me daba mucha curiosidad la ceguera y entre que lo entendía o no, yo jugaba a no quedarme ciego...”

De las posibles virtudes que pudiese tener la que más valoro y con la cual trataré de definirme es la sinceridad, por eso escribo lo siguiente:

Al estar leyendo las tesis que leí tanto para la realización de este trabajo, como de otras, tuve la curiosidad de leer a quien agradecían o a quien se la dedicaban. Para algunos no les bastaban las palabras y a otros les sobraban los nombres. Algunas personas francamente se me hacían muy parcas y otras rayaban en el paroxismo del agradecimiento al casi agradecerle al señor de los tacos de canasta por el valioso apoyo de alimentarlo durante la tesis.

En realidad estoy exagerando, pero créanme si les escribo que poco faltaba para llegar hasta ese punto. Lo cual no tiene nada reprochable, sin embargo a mí me resultaba gracioso. Pues me imagino escribiendo mi agradecimiento a Don Pablo y a la Sra. Margarita, por inspirarme varias ocurrencias durante el desarrollo de la tesis.

Por eso me cuestiono: ¿A quién debo agradecer? ¿A quién debo dedicar? Y me respondo: He escrito y borrado líneas con el fin de cumplir el objetivo de dedicar y agradecer. Pero ya no estoy en ánimos de inspirarme para eso, pues todo ha cambiado. Por eso mejor me dejo llevar por esta otra inspiración que me anima a escribir lo siguiente:

Por razones que no menciono, ahora entiendo por qué estudié Ingeniería Química; he tenido una constante curiosidad por entender distintas cosas: La reacción química que genera una emoción, la que genera un producto de valor comercial o la que me causa mareo; se me ocurren otras cosas, pero me suenan ñoñas. Por lo que continúo escribiendo: Para mí la Ingeniería Química me ayuda a entender lo que sucede a mí alrededor, me mantiene con la curiosidad de seguir aprendiendo.

No obstante reconozco que he perdido el tiempo y divagado en muchas cosas que ha formado una masa sin forma ni sustancia aparente. Por lo que no he sentido una verdadera sensación de hacer

algo con todo mi esfuerzo. De poder decir que lo que logré me costaron uno y la mitad de otro, más los de reserva.

Ya para concluir estas líneas: Tiempo ha que ya no pretendo ser un parido por Dios, lo que pretendo es dejar fluir y moverme para encontrar mi camino. De manera que este trabajo signifique las cenizas de las cuales surja lo que es, lo que será. Escribiendo muy rimbombante, sería la redención para encontrar mi destino. Sea lo que sea, lo quiero vivir y compartir (como lo pudiese decir el Dr. Wagner Jr.) con mi gente.

Como dijera Selena (Selina pa los chicanos) no me queda más que cerrar con: Gracias a mi familia, gracias a mi asesor y gracias a Francisco Anguiano por ayudarme con esta tesis. Ya me las ingeniaré para externarles mi agradecimiento...

“Cuando camino, me siento como si estuviera escribiendo. La tierra es el papel donde mis pies dejan huella; pudiera seguir haciendo asociaciones e inventando metáforas que ya se han hecho, pero solo soy un aficionado. Caminar me relaja, me embriaga y me encanta. Solo, me hace sentir un vagabundo. Acompañado, me sirve para conocer a la otra persona; de alguna forma a cada paso que damos, vamos dejando atrás cualquier barrera que podamos poner y nos mostramos tal cual somos. Sé que disfruto de caminar con alguien cuando no me tengo que ocupar de estar hablando, simplemente fluye lo que levanta los pies...”

“... y cuando crees que escribes desde el corazón, cuando crees que desnudas tu alma y además te sonrojas de hacerlo. Aún con todo la sinceridad del mundo. ¿Lo puedes considerar una buena creación? Que sucede si crees que te esmeraste y no es lo que esperabas. ¿Pierde valor? ¿Pierde sentido? Unir las palabras, unir los átomos. Para armar frases, para armar moléculas. Y con eso armar ideas, armar compuestos. Veo bosquejos, veo cuerpos difuminados en mi mente, veo recuerdos cadenciosos y la sustancia adquiere una forma. Lo que enlazan las palabras es de la misma naturaleza que la que enlaza mis ideas. Quedarme atrapado entre palabras, entre objetivos. Sin pretensión y con cinismo poder escribir. Es traducir las emociones, las ideas en palabras...

{Entre más leo, más me sacudo el polvo y aún en polvo se reconoce, que leo. Pero leo, que no me reconozco. Entre más leo y aun así no me reconozco. Acaso porque leo me dicen; y leo y no contesto...}

...que signifiquen que dices la verdad y nada más que la verdad ante ti, donde tú eres juez. Con la absoluta ausencia de discursos baratos, de pláticas motivacionales y sin apuntar a las estrellas. Solamente con la intención literaria de hablar de ellas y con ellas. Un mero ejercicio literario, tal vez siendo pretensioso, intentando expresarme como mis autores favoritos. Los que me sacuden el polvo, los que me inspiran, los que vivo y los que escribo....

Valiente lector si llegas hasta este punto, celebro tu morbo; me han dicho que todo es analizable, también que se necesita de un buen final. Pero no se me ocurre como terminar, no hay fuente que me inspire. Me imagino que será porque el final todavía no llega...

Contenido

Lista de Figuras.	1
Lista de Tablas.	2
Nomenclatura:	2
Objetivo:	4
Resumen:	4
Capítulo 1: De las generalidades.	5
1.1 De la introducción.	5
1.2 De los modelos del proceso de desintegración catalítica.	10
1.3 Descripción del proceso de desintegración catalítica fluidizada.	13
1.4 De las reacciones químicas de desintegración catalítica fluidizada.	29
1.5 De los mecanismos de reacción.	33
Capítulo 2: De los esquemas de reacción y modelos cinéticos.	37
2.1 Del modelo de tres especies.	38
2.2 De los modelos de cuatro especies y cinco especies.	40
2.3 Del modelo de múltiples especies.	44
2.4 De las características del catalizador.	51
2.5 De la comparación y criterios de selección.	54
Capítulo 3: De los fundamentos de la optimización multiobjetivo y otros conceptos útiles para fines de este trabajo.	60
3.1 De la introducción.	60
3.2 De conceptos básicos de la optimización multiobjetivo.	61
3.3 De la optimización de funciones con restricciones.	70
3.4 De las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo.	73
3.5 De los métodos de optimización multiobjetivo.	78
3.6 Del Método de Diferencias Finitas.	88
3.7 Del algoritmo de Gradiente Reducido Generalizado.	91
Capítulo 4: Del modelo de optimización para el reactor-regenerador de la FCC.	96
4.1 De la introducción:	96
4.2 Del modelo para el reactor y el regenerador.	97

4.3 Del Modelo multiobjetivo.....	106
4.4 Algoritmo de solución.	110
Capítulo 5: De los resultados y su discusión.	112
Capítulo 6: De las conclusiones.	123
Anexos.....	126
Del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos.	126
Del método de Programación Cuadrática Secuencial.	128
Bibliografía:.....	130

Lista de Figuras.

Figura 1. Uno de los primeros modelos de la unidad FCC (Shinnar, 1995).	15
Figura 2. Esquema del proceso de lecho fijo de Houdry.	18
Figura 3. Esquema del proceso de la unidad Air-lift TCC.	20
Figura 4. Esquema del proceso de la unidad Houdrifiow.	21
Figura 5. Esquema del proceso de la unidad Houdresid.	22
Figura 6. Esquema del proceso de la unidad Suspensoid.	22
Figura 7. Esquema del proceso del Modelo IV	25
Figura 8. Esquema del Modelo B del proceso Orthoflow.	26
Figura 9. Esquema del Modelo C del proceso Orthoflow.	26
Figura 10. Esquema para el proceso de desintegración catalítica de Shell.	28
Figura 11 Esquema para el proceso de desintegración catalítica de UOP.	29
Figura 12. Ejemplos de reacciones comunes que ocurren en el proceso de desintegración catalítica fluidizada.	32
Figura 13 Esquema de tres "lumps".	39
Figura 14 Esquema de 4 "lumps".	40
Figura 15. Esquema de cinco "lumps".	42
Figura 16. Esquema de reacción para múltiples especies.	44
Figura 17. Esquema de reacción para el modelo de 10 especies.	46
Figura 18. Matriz de coeficientes cinéticos [K] [Jacob (1976)]	50
Figura 19. Representación de la unidad básica para la síntesis de zeolita.	52
Figura 20. Representación de la estructura poliédrica de un catalizador.	52
Figura 21. . Ejemplo de las funciones discontinua y con derivada indefinida.	63
Figura 22. Ejemplo de las funciones unimodal y multimodal.	64
Figura 23 Función convexa y cóncava.	65
Figura 24. Segundas derivadas de la función convexa y cóncava.	65
Figura 25. Conjunto convexo y conjunto no convexo.	66
Figura 26. Ejemplo de un Frente de Pareto.	69
Figura 27. Ejemplo del vector objetivo ideal.	70
Figura 28. Soluciones óptimas del problema de la restricción ϵ	86
Figura 29. Gráfica $f_2(x)$ vs $f_1(x)$ donde se ejemplifica las soluciones óptimas de ambas funciones.	87
Figura 30. Gráfica $f_2(x)$ vs $f_1(x)$ donde se muestra la idea básica del Método NBI.	88

Lista de Tablas.

Tabla 1. Características típicas del proceso FCC (Zens & Othmer-1960).	14
Tabla 2. Principales reacciones que se llevan a cabo en la desintegración catalítica de gasóleos.....	30
Tabla 3 Esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica.	35
Tabla 4. Coeficientes cinéticos a 1000°F [Ancheyta (1997)]......	43
Tabla 5. Energías de activación (BTU/LB) a 1000°F [Ancheyta (1997)]	43
Tabla 6 Valores de coeficientes cinéticos para [K] A 1000°F [Jacob (1976)]	49
Tabla 7. Valores de energías de activación y calor de reacción para el modelo de 10 especies [Jacob (1976)].	49
Tabla 8. Composición y diámetro de poro para zeolitas comunes.....	53
Tabla 9. Comparación en la selectividad para SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Y Zeolita X.	54
Tabla 10. Criterios para la selección de catalizadores de la unidad FCC (Farrauto, 1997).....	55
Tabla 11. Signos asignados a la forma cuadrática C a partir del valor de los Eigenvalores.	74
Tabla 12. Parámetros para el modelo del sistema reactor-regenerador.	103
Tabla 13. Variables independientes del modelo del sistema reactor-regenerador.	103

Nomenclatura:

y_f	fracción másica de gasóleo
y_g	fracción másica de gasolina
y_c	fracción másica de coque
T_{reg}	temperatura del regenerador K
T_r	temperatura del riser K
T_{sep}	temperatura del separador K
C_{rgc}	Concentración de coque en el regenerador kg coque/kg catalizador
T_{boil}	temperatura de ebullición del gasóleo K
ΔH_{vap}	Calor de vaporización del gasóleo J/kg
ΔH_f	Calor de desintegración del gasóleo J/kg
Φ	Desactivación del catalizador
Alphar	Constante de desactivación del catalizador 1/s
C_{pair}	Capacidad calorífica del aire kJ/kg-K
C_{pcat}	Capacidad calorífica del catalizador kJ/kg-K
C_{poil}	Capacidad calorífica del gasóleo alimentado kJ/kg-K
dH_f	Calor de desintegración kJ/kg
E_{cf}	Energía de activación para la formación de coque kJ/kmol

Ef	Energía de activación para la desintegración del gasóleo kJ/kmol
Eg	Energía de activación para la desintegración de la gasolina kJ/kmol
Ea1	Energía de activación cal/mol
Ea2	Energía de activación cal/mol
Ea3	Energía de activación cal/mol
k10	Coeficiente cinético 1/s
k20	Coeficiente cinético 1/s
k30	Coeficiente cinético 1/s
kc	Constante de la rapidez de formación del coque 1/s
kcb	Constante de la rapidez de combustión del coque 1/s
kd	Coeficiente cinético 1/s
lambda	Relación másica de dispersión de vapor para alimentar aceite.
Mair	Peso molecular del aire kg/kmol
Mc	Peso molecular del coque kg/kmol
Oin	Fracción molar de oxígeno en el aire al regenerador
Rg	Constante universal de los gases ideales kJ/kmol-K
Rge	Constante universal de los gases ideales cal/kmol-K
tc	Tiempo de residencia del catalizador en el riser s
T10	Temperatura K
T20	Temperatura K
T30	Temperatura K
Ecb	Energía de activación para la combustión de coque kJ/kmol
Fair	Flujo de aire kg/s
Ffeed	Flujo de gasóleo alimentado kg/s
Fcat	Flujo de catalizador kg/s
COR	Relación catalizador/gasóleo alimentado
Tair	Temperatura del aire K
Tfeed	Temperatura de alimentación K
W	Soporte de catalizador en el regenerador kg
Wa	Soporte molar de aire en el regenerador kmol
Wst	Soporte de catalizador en el separador kg

Objetivo:

Encontrar el perfil óptimo de las variables de control $u(t)$ de la desintegración catalítica fluidizada que permite maximizar la gasolina y al mismo tiempo minimizar los flujos de dióxido y monóxido de Carbono (CO_2 y CO).

Resumen:

En este trabajo se presenta el trabajo realizado para lograr la optimización multiobjetivo del proceso de la desintegración catalítica fluidizada. Dicha optimización se hizo desde el enfoque de la programación matemática, es decir, en un software matemático (GAMS) se implementaron dos métodos matemáticos: El método de Intersección Normal Límite y el método de ε -restringida, los cuales permiten generar el conjunto de valores óptimos de las funciones objetivo que se contraponen en un problema (también conocido como frente de Pareto). En el presente trabajo se definió una función objetivo en términos de la producción de gasolina y la otra se definió en términos de la producción de coque. Para simular el proceso de la desintegración catalítica se empleó el modelo presentado por Loeblein y Perkins (1999). Entre las principales características de este modelo es que considera solo tres "pseudocomponentes" que intervienen en la reacción química de la desintegración, a saber: El gasóleo que se desintegra para generar gasolina y coque. Además establece un conjunto de ecuaciones diferenciales que corresponden a los balances de materia y energía de los principales equipos del proceso, los cuales son el riser (reactor de flujo pistón), el regenerador y el separador. Ya que GAMS solo resuelve ecuaciones algebraicas, para poder resolver todo el conjunto de ecuaciones en este software, se recurrió a emplear un método de colocación ortogonal para convertir las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas no lineales.

Además se realiza una discusión de resultados en la cual se compara los resultados generados por cada método multiobjetivo, de manera que se muestre la conveniencia de emplear o bien el método de Intersección Normal Límite o el método de ε -restringida.

Capítulo 1: De las generalidades.

1.1 De la introducción.

La desintegración catalítica es un proceso de conversión de hidrocarburos en productos de alto valor agregado, como la gasolina y olefinas. Su principal característica es hacer uso de un catalizador para modificar el mecanismo de ruptura de los enlaces entre átomos de carbono y aumentar la velocidad de transformación. Además, el catalizador reduce la severidad de las condiciones de reacción, aumentando así la eficiencia del proceso, pues disminuyen las reacciones secundarias que generan los compuestos no deseados. La desintegración catalítica puede ser aplicada para procesar diversos tipos de petróleo crudo, sin embargo el presente trabajo se enfocará en la desintegración de gasóleo, el cual se puede definir como una mezcla de hidrocarburos pesados. Cabe resaltar que este proceso catalítico surgió de la necesidad de incrementar los suministros de gasolina, así como el incrementar el octanaje de la misma.

Desde el punto de vista económico, se considera que la desintegración catalítica es uno de los logros más importantes del siglo XX, debido a que produce y obtiene una gran fracción de combustibles de alta calidad por cada barril de gasóleo alimentado. Los principales productos obtenidos son la gasolina y las olefinas (C3's y C4's), estas últimas pueden ser utilizadas en la producción de gasolinas ultra limpias (C7-C8 alquilatos). Por esto es uno de los desarrollos técnicos más significativos y eficientes del siglo XX.

De los diversos procesos de refinación de hidrocarburos, la desintegración térmica de fracciones pesadas de petróleo crudo se comenzó a usar a principios del año 1910. El proceso Burton de la compañía Standard Oil, patentado por el Dr. W.M. Burton, era un proceso por lotes que se realizaba en destiladores horizontales. Cuyas condiciones de operación eran una temperatura de alrededor de los 400°C (752°F) y una presión de entre 5 a 7 kg/cm² (71.1 a 99.56 psig). Pasado cierto tiempo, el proceso se modificó para hacerlo de manera continua. Una de las variantes que emergieron a partir de este proceso fue la desintegración térmica

en fase vapor, la cual gozo de gran interés durante la primera guerra mundial. Sin embargo dicho proceso tenía grandes dificultades de operación, que fueron sorteadas al elevar la temperatura de operación del proceso. Unos años después, la desintegración térmica se dio en fase mixta, es decir tanto en fase líquida como en fase vapor. Uno de los motivos por implementar este tipo de desintegración fue debido a que la gasolina que se obtenía, era una de calidad antidetonante.

Las primeras experiencias de transformación de hidrocarburos en presencia de catalizadores, parecen remontarse a finales del siglo XIX. No obstante el proceso de desintegración catalítica selectiva, como tal, fue introducido en 1915 por Almer M. McAfee de la Gulf Refining Company; este proceso utilizaba cloruro de aluminio (AlCl_3) como catalizador. La idea de usar tal compuesto, se basa en que al ser un ácido de Lewis puede abstraer electrones de los alcanos generando carbocationes y así iniciar reacciones iónicas en cadena para la desintegración de las fracciones pesadas. El problema radicó en que el proceso no era viable debido al costo del cloruro de aluminio. En 1923 el ingeniero francés Eugene Houdry descubrió, mientras experimentaba con catalizadores para extraer el azufre del vapor de crudo, que los catalizadores podían regenerarse quemando el carbón acumulado. Empezó los estudios que conducirían a otro proceso catalítico introducido en el año de 1928, el cual consistía de una alimentación continua a reactores de lecho fijo. El catalizador que se empleo estaba compuesto por alúmina natural con partículas de sílice y los productos obtenidos fueron probados en autos de carreras Bugatti. La primera planta comercial de lecho fijo fue construida en Marcus Hook, Pennsylvania en la refinería de la Sun Oil Company por la Houdry Process Corporation e inició operaciones en 1936. No obstante, a pesar de ser un avance tecnológico fundamental, aun no era capaz de producir gasolina a gran escala. Otra desventaja que tenía este proceso era la combinación del lecho fijo y un catalizador de gran tamaño que restringía la eficiencia del proceso de Houdry. A pesar de todo, este proceso marcó un nuevo giro en la transformación del petróleo crudo en gasolina. Pues provocó el abandono progresivo de la desintegración térmica debido a las numerosas ventajas del

proceso catalítico que, en condiciones menos severas de temperatura y presión permitía obtener más gasolina de mejor calidad.

Fue alrededor del inicio de la década de los 40 que se dio el cambio de operación de lecho fijo a lecho fluido continuo y con la regeneración del catalizador. Ya que a principios de 1941 la compañía Socony-Vacuum (actualmente Mobil Oil Corporation), puso en marcha la desintegración catalítica Thermoform (T.C.C por sus siglas en inglés) en el que el catalizador era izado por un par de elevadores a la parte alta del reactor o del regenerador a través de los cuales descendía por gravedad, pues los investigadores reconocieron que para tener un proceso continuo y efectivo, el catalizador debería tener un movimiento más efectivo entre las zonas de reacción y regeneración.

La elevada temperatura no fue obstáculo para el correcto funcionamiento de los elevadores, sin embargo el transporte meramente mecánico del catalizador limitaba la circulación del mismo. Para superar este problema se continuó el desarrollo de la unidad de la desintegración catalítica Thermoform donde una corriente de aire elevaba el catalizador regenerado desde la base del regenerador hasta una tolva situada en el tope de la estructura en donde se separaba del aire. A continuación caía en el reactor para luego volver a caer en el regenerador situado debajo del reactor.

En el proceso Houdriform, de la Houdry Process Corporation, los humos de la combustión se aumentaban su presión con un eyector de vapor y se utilizaban como gas transportador.

Las investigaciones de la compañía Esso Research and Engineering que comenzaron poco antes de la segunda guerra mundial, condujeron al proceso de desintegración "fluidizada". Donde el aire de regeneración transportaba los vapores de hidrocarburos y el catalizador en forma de polvo finamente dividido. En la primera unidad industrial llamada modelo I o Upflow, el catalizador atraviesa de abajo a arriba el reactor y el regenerador. Después unos ciclones lo separan de los gases que lo arrastran y se almacena en tolvas para su posterior empleo. Al continuar con las investigaciones sobre la dinámica de los sólidos fluidificados, lanzaron el modelo II, también conocido como Down flow en donde la mejora

radica en que en esta unidad se estableció una fase densa y otra fase diluida separadas por una interfase, como la de un líquido en ebullición. La fase densa está suficientemente fluidizada como para circular como un líquido en los conductos de circulación entre reactor y regenerador. También se aumentó considerablemente el flujo de circulación del catalizador; de manera que se pudo eliminar el sistema de refrigeración del regenerador, ya que el catalizador no soportaba elevadas temperaturas, y así establecer un balance “térmico” entre reactor y regenerador. De tal suerte que esto se consideraría como el inicio del proceso fluidizado.

En el año de 1942 fue la empresa Davison Chemical Company la que produjo el primer catalizador sintético para uso comercial (ahora Grace Davison), y hasta el momento de haber hecho este escrito, la compañía continúa con investigaciones que permiten mejorar la eficiencia de los catalizadores al igual que otras compañías.

La zeolita fue y es uno de los compuestos más importantes que hacen al catalizador más eficiente; debido a lo anterior es pertinente decir que la zeolita es un mineral aluminosilicato cristalino microporoso que tiene una gran variedad de aplicaciones, de entre las cuales se pueden mencionar la potabilización del agua, el tratamiento de aguas residuales, etc. Sin embargo; para su uso como catalizador, se descubrió que tenía una alta actividad para usarla directamente en las unidades de desintegración catalítica, de modo que se desarrollaron los catalizadores con zeolita.

La introducción de los catalizadores de zeolitas para la desintegración catalítica fue aproximadamente en 1962, esto permitió un incremento considerable en la actividad catalítica y una mayor selectividad hacia la gasolina. Tan solo en ese año las unidades de desintegración catalítica fluidizada procesaron en Estados Unidos cuatro veces más destilados de petróleo que todas las unidades de los demás procesos. Al comparar la capacidad de procesamiento de las unidades, la capacidad de la tecnología Thermofor (T.C.C) era menor a la quinta parte de la capacidad de las unidades F.C.C. Los procesos Houdry ya fuera lecho fijo o móvil representaba un veintavo del total del procesamiento.

En 1986 se dio un desarrollo significativo con la aplicación de la zeolita ZSM-5 para mejorar el octanaje en la gasolina. Actualmente, se consumen más de aproximadamente 1400 millones de toneladas por día de catalizador para este proceso en todo el mundo, procesándose más de alrededor de doce millones de barriles por día de gasóleo.

En el transcurrir de este texto se ha mencionado que la zeolita y la alúmina natural con partículas de sílice se usaron como catalizadores en el proceso de la desintegración catalítica, sin llegar a profundizar en el tema se debe enfatizar y precisar en que el catalizador usado para la desintegración catalítica es un material que mejora la velocidad y selectividad de las reacciones químicas y durante el proceso se va regenerando continuamente. Este catalizador no solo es zeolita o alúmina, está formado por varios compuestos de entre los cuales los principales son:

- La zeolita, que en realidad el término apropiado es faujasita, es el compuesto primordial del catalizador ya que la naturaleza y calidad de la zeolita son factores que influyen de una manera muy importante en la eficiencia del catalizador. En palabras llanas, la zeolita promueve en gran medida el rompimiento de las cadenas de hidrocarburos e influye en que este rompimiento de cadenas produzca los compuestos deseados o esperados. Dicho de una manera más formal, promueve la selectividad hacia los productos deseados.
- La matriz es otro componente del catalizador que puede ser de sílica, alúmina o una mezcla de ambas, además se define que la matriz son los compuestos con actividad catalítica excepto la zeolita. El principal compuesto de una matriz activa es la alúmina, generalmente la matriz no tiene una forma determinada y su principal función es realizar un primer fraccionamiento de las cadenas más largas pues debido al tamaño de éstas, no pueden entrar con facilidad a los poros de las zeolitas. Una vez que han reducido su tamaño, pueden ingresar a los poros de las zeolitas y continuar con la desintegración catalítica.

- El relleno, en el catalizador se refiere a una arcilla que se incorpora al mismo cuya función es la de diluir su actividad catalítica. El compuesto más usado es el Kaolin ($\text{Al}_2(\text{OH})_2$, Si_2O_5).
- El adhesivo es el compuesto que sirve para que permanezcan unidos todos los compuestos del catalizador. El relleno y el adhesivo proporcionan las características físicas del catalizador: Densidad, resistencia al desgaste, distribución de tamaño de partícula, etc. Además de que por medio del relleno y el adhesivo se da la transferencia de calor.
- Los aditivos son materiales que se añaden al catalizador con el fin de mejorar el octanaje de las gasolinas, de promover la combustión del monóxido de carbono (CO), de reducir la emisión de los compuestos SO_x así como ser un filtro para los metales que envenenan al catalizador como son el vanadio (V), níquel (Ni), etc.

Para concluir estas líneas sobre los catalizadores se debe escribir que en el mercado existen más de 250 diferentes tipos de catalizadores que pretenden cubrir los diversos requerimientos o especificaciones de las más de aproximadamente 360 unidades de desintegración catalítica que existen alrededor del mundo.

1.2 De los modelos del proceso de desintegración catalítica.

Al escuchar la palabra modelo tal vez se pueda caer en la tentación de evocar imágenes sugerentes. Sin embargo cuando se utiliza ésta palabra para hablar en términos de la Ingeniería Química se le debe agregar el mote de “matemático” y el concepto adquiere otro significado. De igual manera, a la palabra proceso se le debe añadir el mote de “químico”. Una primera aproximación, tal vez no tan formal de lo que se entiende por proceso químico y modelo matemático es que el proceso químico es una serie de operaciones que tiene la finalidad de transformar cierta materia prima en un producto de valor agregado, como por ejemplo la transformación del gasóleo en gasolina y olefinas. El modelo matemático es un conjunto de ecuaciones matemáticas, valga la redundancia, que permiten

representar una fracción de la realidad. Siendo menos ambiguos, el modelo matemático permite representar equipos u operaciones que al sumarse o mejor dicho que en su conjunto forman el proceso químico en cuestión. De tal suerte que se puede establecer que la desintegración catalítica de gasóleos es el proceso químico y los equipos principales como lo son el reactor, el regenerador y el separador (ver Figura 1) estarán representados por medio de modelos matemáticos. Todo esto con la finalidad de obtener una guía de comportamiento del proceso.

El desarrollo de modelos matemáticos útiles para la desintegración catalítica es un aspecto especialmente complejo y de suma importancia pues se involucran demasiadas variables, por no decir miles de variables que complican su correcta definición.

Al escribir que es difícil definir un modelo matemático nos referimos, por ejemplo, a cuestiones que suceden en los equipos como es la transferencia de masa del flujo del reactor hacia el seno del catalizador (y viceversa) o como también pudiera ser el establecer las ecuaciones cinéticas que mejor representen las reacciones químicas de desintegración del gasóleo.

El incremento en la capacidad y velocidad de las computadoras ha posibilitado contar cada vez con mejores modelos que permiten predecir con suficiente detalle las propiedades de los productos o predecir las mejores condiciones de operación que maximizan los productos deseados.

A continuación mencionaremos algunos de los modelos más comunes que se han desarrollado, estos son:

El modelo de tres especies desarrollado a finales de 1960 (Weekman, 1968) se puede describir como un sistema complejo de reacción que considera tres especies (gasóleo, gasolina y coque más gas seco) caracterizado por:

- Cada especie está definido en términos de su rango de ebullición o tipo de compuesto.
- Considera una cinética de segundo orden.

- La caracterización del gasóleo y de los productos está definida principalmente por sus puntos de ebullición, limitando así el número y detalle de las especies.

El modelo de 10 especies desarrollado a mediados de los 70's (Jacob, Gross y Weekman, 1976) adiciona más especies con subcategorías en el rango de ebullición algunas de sus características son:

- Dio una mayor precisión para la caracterización de los diversos tipos de gasóleo.
- Era más preciso pues entre las especies que se adiciono están los carbonos en anillos aromáticos, los anillos aromáticos con cadenas laterales. Ya que cada especie reacciona de manera diferente.

El modelo de mezcla continua desarrollado a finales de los 80's (Krambreck, 1991) define las especies de acuerdo al punto de ebullición de los productos con mayor interés comercial se caracteriza principalmente por:

- Requerir de correlaciones empíricas para estimar la constante de rapidez respecto al punto de ebullición.
- No provee suficiente información acerca de la composición y propiedades de los productos.

No queda por demás escribir que de los modelos más recientes no se puede encontrar información en la literatura pues es información clasificada de las refinerías, sin embargo si se puede decir que el enfoque que se está dando es utilizar las numerosas y poderosas técnicas analíticas como pudieran ser la cromatografía líquida o la espectroscopia de masas de ionización de campo para proporcionar la mejor y más adecuada cantidad de especies, de forma que las propiedades predichas de los productos puedan ser utilizadas por las diversas refinerías existentes.

1.3 Descripción del proceso de desintegración catalítica fluidizada.

Existen varias maneras para describir el proceso de desintegración catalítica fluida. Una manera que se ha manejado tanto en la literatura como en trabajos de tesis es en la que la desintegración catalítica la dividen en varias etapas, que son: El precalentamiento del gasóleo, la sección de reacciones de desintegración, la sección del regenerador (recuperación del catalizador y el calor), la fraccionadora principal, planta de gas y sección de tratamiento. No obstante el presente trabajo pretenderá describir este proceso a través de algunos de los procesos comerciales que han existido, pues se cree firmemente que para hacer la descripción del proceso de desintegración catalítica fluida se debe tener en cuenta que la desintegración catalítica ha ido variando a través del tiempo. Debido a esta constante evolución que ha tenido la desintegración catalítica, es pertinente hacer una revisión de algunas de las modificaciones que ha sufrido este proceso catalítico.

Ya que al describir los diversos procesos comerciales que han existido se pretende exponer como la desintegración catalítica pasó de un proceso en el que el catalizador estaba fijo (en una especie de cama) a un proceso en el que el catalizador actúa como un fluido líquido. No sobra decir que la desintegración catalítica es uno de los procesos de conversión más importantes que han existido en la industria petrolera y por lo anterior, se iniciará por describir otros aspectos generales que describen la desintegración catalítica para evitar posibles omisiones. Para después continuar con la descripción de una de las unidades más recientes de desintegración catalítica fluida que se pudo encontrar y por último describir diferentes procesos en los que se pueden notar las diferentes modificaciones que ha sufrido dicho proceso.

La desintegración catalítica de gasóleo para la producción de gasolina se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 525°C , el contenido de coque en el catalizador es aproximadamente de 1 a 2% en peso, el cual es regenerado por medio de aire hasta alcanzar entre 0.4 a 0.8 %. Uno de los primeros modelos se

encuentra en la figura 1.1 (Zens & Othmer-1960) y algunas de las características típicas son mostradas en la tabla 1

Capacidad media	15,000 barriles/día, 2390 m ³ /día
Diámetro de catalizador de silica-alúmina	20-80 μ m
Inventario total de catalizador	250 Toneladas
Cantidad de catalizador en el regenerador	100 toneladas
Densidad del catalizador kg/m ³	
Reactor y regenerador	320-560
Agotador	480-640
Flujo de catalizador	24 ton/min
Flujo de catalizador hacia ciclones	7 ton/min
Pérdidas de catalizador	2 ton/día
Velocidad superficial en el reactor y regenerador	0.5 – 1.3 m/s

Tabla 1. Características típicas del proceso FCC (Zens & Othmer-1960).

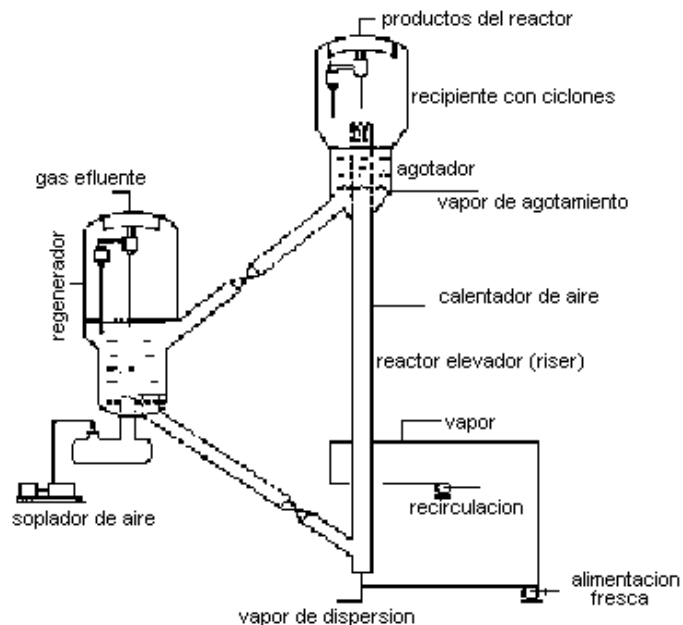


Figura 1. Uno de los primeros modelos de la unidad FCC (Shinnar, 1995).

Además de lo anterior es importante agregar, que las unidades más recientes de desintegración catalítica se han diseñado para lograr o cumplir con lo siguiente:

- Tener un corto tiempo de contacto y un flujo tipo pistón en el reactor.
- Una rápida separación entre el catalizador y productos.
- Un efectivo control de la temperatura del regenerador.

Ya que las investigaciones han demostrado las ventajas que supone el operar a altas temperaturas con un corto tiempo de contacto pues permiten un incremento en la cantidad y calidad de los productos. De igual forma el flujo tipo pistón ha mostrado ser eficaz para promover en el reactor las reacciones primarias (las reacciones que producen la gasolina, por ejemplo) e inhibir las reacciones secundarias (las reacciones que producen el coque por ejemplo).

Como comentario adicional se debe mencionar que las unidades de desintegración más antiguas se han tenido que modificar para incluir las nuevas mejoras que se han encontrado, pues sale más económico que una unidad nueva.

Sin embargo las unidades más recientes, están siendo diseñadas con las últimas tecnologías disponibles en la industria petrolera.

Unidad Flexicracking de Exxon.

Una de las unidades más recientes de las que se podido acceder a la información (suele ser difícil obtener información por cuestiones de patente) es la unidad Flexicracking de Exxon donde el gasóleo es alimentado por el fondo del reactor (que por sus características en inglés se denomina mejor como riser) y se encuentra con el catalizador regenerado (o activado como se le quiera llamar). Alrededor del riser existe un arreglo de múltiples boquillas que están diseñadas para producir pequeñas gotas y así lograr una rápida evaporación de las mismas al entrar en contacto con el catalizador activado pues, como también se mencionará más adelante, la combustión del coque en el regenerador genera una cantidad calor que se transfiere a las partículas de catalizador y que puede ser suficiente para evaporar el gasóleo alimentado al riser. También se alimenta al riser vapor que ayuda en la dispersión de la alimentación. Otra ventaja de alimentar vapor es que la presión parcial del vapor en el riser, reduce la presión parcial de los reactivos lo cual reduce las reacciones secundarias que producen el coque. En pocos segundos se forma gasolina, gases ligeros y coque depositado en la superficie del catalizador, los cuales emergen del riser a un ciclón donde se separan rápidamente los vapores y el catalizador.

Los productos dejan el ciclón y el catalizador baja a través de la sección de agotamiento del ciclón, por medio de vapor. Esta sección de agotamiento cuenta con baffles y es lo suficientemente larga para facilitar que el vapor pueda desorber los hidrocarburos tanto de la superficie como de los poros del catalizador.

El catalizador desactivado fluye por una tubería hacia el regenerador en donde el aire es distribuido a través de un distribuidor en forma de plato. La presión del regenerador es más alta que la del riser porque una presión alta en el regenerador favorece la rápida combustión del coque, mientras que una baja presión en el riser aumenta el rendimiento y la selectividad de los productos. Se

reporta que el regenerador típicamente opera a una presión de 25 psig (1.76 kg/cm²) y el riser opera a una presión de 15 psig (1.05 kg/cm²).

El aire pasa a través del regenerador y provoca la combustión del coque. La velocidad del gas es de alrededor de 1 a 3.5 ft/s (0.3 a 1.1 m/s aproximadamente) generando así un flujo turbulento que permite tener una mayor capacidad de combustión. Para iniciar la combustión del coque se hace recircular una parte del catalizador regenerado, por el fondo del regenerador, que se encuentra a una temperatura de alrededor de 1350 °F (732°C) donde se mezcla con el catalizador desactivado que se encuentra a una temperatura de 970°F (521°C). Gracias a este procedimiento se incrementa la velocidad de regeneración.

La temperatura de operación del regenerador generalmente se encuentra en el intervalo de 1350 a 1400°F (732 a 760°C), este rango de temperatura requiere que el regenerador este hecho con partes de acero inoxidable.

Una vez escrito lo anterior, recordemos que se pretende describir las modificaciones que se han hecho al proceso de desintegración catalítica. Al referirnos a estos cambios queremos recalcar que de entre las diferentes innovaciones al proceso, una de las más importantes es la disposición o arreglo del catalizador en el reactor. Pues primero existieron los procesos de lecho fijo (el catalizador está fijo en el reactor), después los procesos de lecho móvil (el catalizador se mueve entre los equipos por medio de equipos mecánicos) y por último, los más recientes, los procesos de lecho fluidizado (las propiedades del catalizador permiten que actúe como un fluido líquido).

Procesos de Lecho Fijo.

Los procesos diseñados por la compañía de Houdry fueron los primeros procesos de lecho fijo. Usaban un lecho estático de catalizador en varios reactores, lo que permitía un flujo continuo de alimentación. Así de forma general el proceso consistía de:

1. El flujo de alimentación a través del lecho de catalizador.
2. Interrupción del flujo de alimentación y la remoción del coque producido por combustión.

3. Puesta en marcha, del reactor.

En los procesos de lecho fijo el catalizador en forma de pellets, se disponía en cuatro o más contenedores llamados convertidores. La alimentación se evaporaba a una temperatura de alrededor de 840°F (450°C) y una presión menor de entre los 7 a 15 psi, se pasaba a través de uno de los convertidores donde se daban las reacciones de desintegración. Después de un corto tiempo el catalizador se desactivaba por la formación del coque, usando un sistema sincronizado de válvulas se hacía pasar la corriente de alimentación a otro convertidor, mientras que en el primer convertidor se quemaba cuidadosamente el coque con aire, regenerando así el catalizador. Después de 10 minutos, estaba listo para volver a usarse. El esquema del proceso se puede ver en la figura 2.

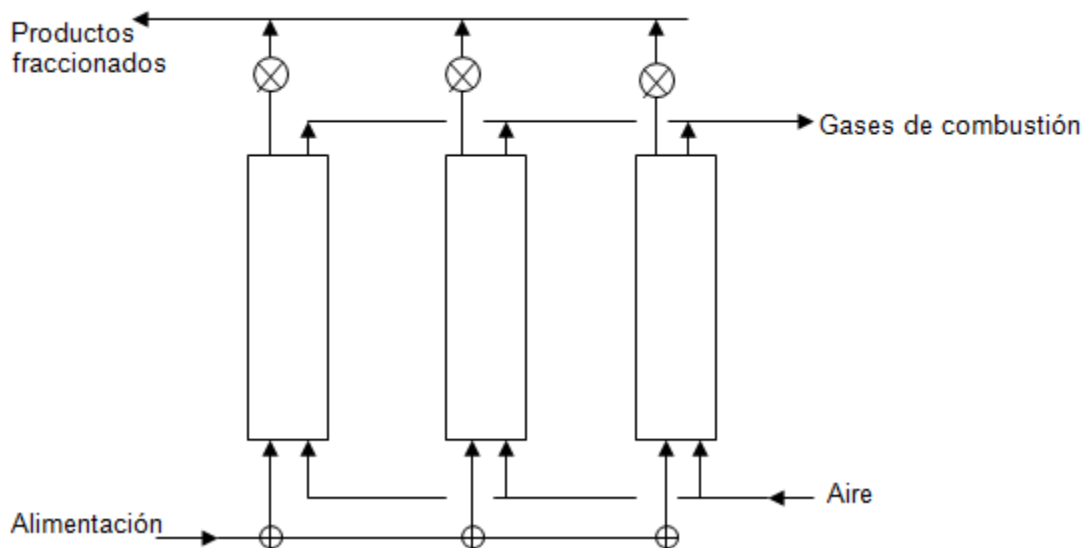


Figura 2. Esquema del proceso de lecho fijo de Houdry.

Procesos de lecho móvil.

Básicamente estos procesos usaban un tanque de reacción en donde se realiza la desintegración y un horno (regenerador) en el cual el catalizador desactivado es regenerado, en la literatura mencionan los siguientes procesos:

La unidad Air-lift TCC (Thermofor Catalytic Cracking) de la compañía Socony.

Era un proceso continuo para la conversión de gasóleo pesado en gasolinas ligeras de alta calidad y aceites ligeros, donde el reactor esta encima del regenerador (para este proceso al regenerador también se denomina como horno). Se alimentaba en el domo del reactor una mezcla líquido-vapor de gasóleo fluyendo hacia abajo a través del mismo. Al mismo tiempo, la mezcla de gasóleo entraba en contacto con el catalizador activado. En el fondo del reactor se separaba el catalizador con vapor y por gravedad entraba al regenerador donde se activa con aire alimentado en el fondo del mismo. Aproximadamente el 70% del coque en el catalizador era quemado en la zona superior del regenerador y el resto en la zona inferior. El catalizador activado se transportaba por medio de un elevador a una tolva que se encuentra por arriba del reactor en donde se alimentaba aire de baja presión para transportar el catalizador hacia el reactor. El esquema del proceso se puede ver en la figura 3.

El proceso de desintegración catalítica "Houdrifiow".

Esta era un proceso continuo, de lecho móvil que empleaba una sola unidad integrada por el reactor y el horno regenerador. La alimentación ya sea dulce o amarga, podía ser cualquier fracción del crudo entre la nafta y el asfalto blando. El catalizador era transportado desde la parte inferior de la unidad a la parte superior empleando gases de combustión y vapor. La alimentación y catalizador del reactor pasaban simultáneamente a través de la zona del reactor a una sección, en la que los vapores son separados y dirigidos a un sistema de fraccionamiento convencional.

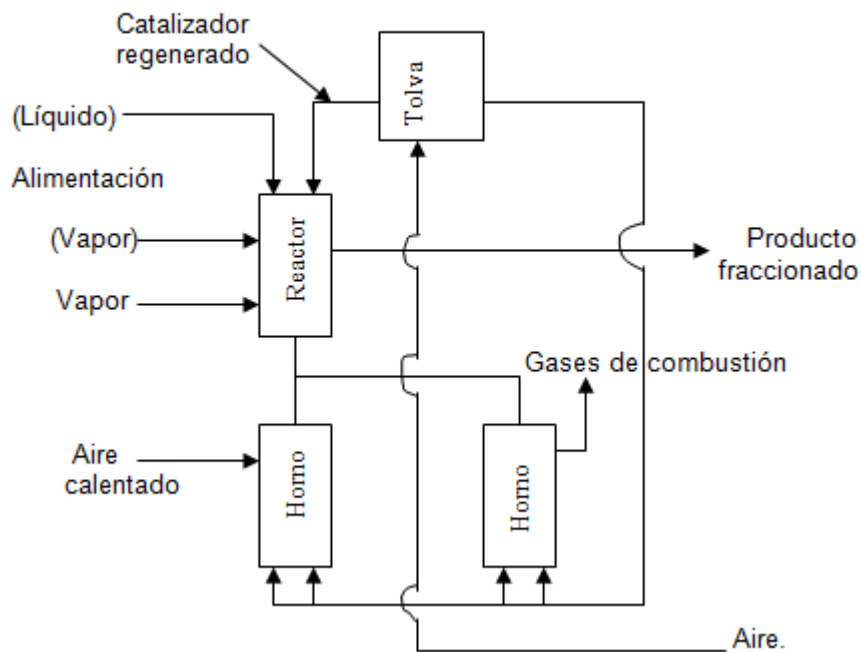


Figura 3. Esquema del proceso de la unidad Air-lift TCC.

El catalizador gastado, que ha sido purgado de vapor de aceite residual, fluye en el horno para la regeneración, después de lo cual el vapor y los gases de combustión se utilizan para transportar el catalizador al reactor. El esquema del proceso se puede ver en la figura 4.

El proceso de desintegración catalítica "Houdresid".

Este proceso utilizaba una variación de lecho de catalizador de movimiento continuo cuyo fin de diseño era obtener altos rendimientos de gasolina de alto octanaje y destilados ligeros de la reducción de carga de crudo. Tanto el reactor como el regenerador están contenidos en una sola unidad. En el domo de esta unidad se alimentaba el gasóleo fresco, el gasóleo de recirculación y vapor formando así una mezcla líquido-vapor.

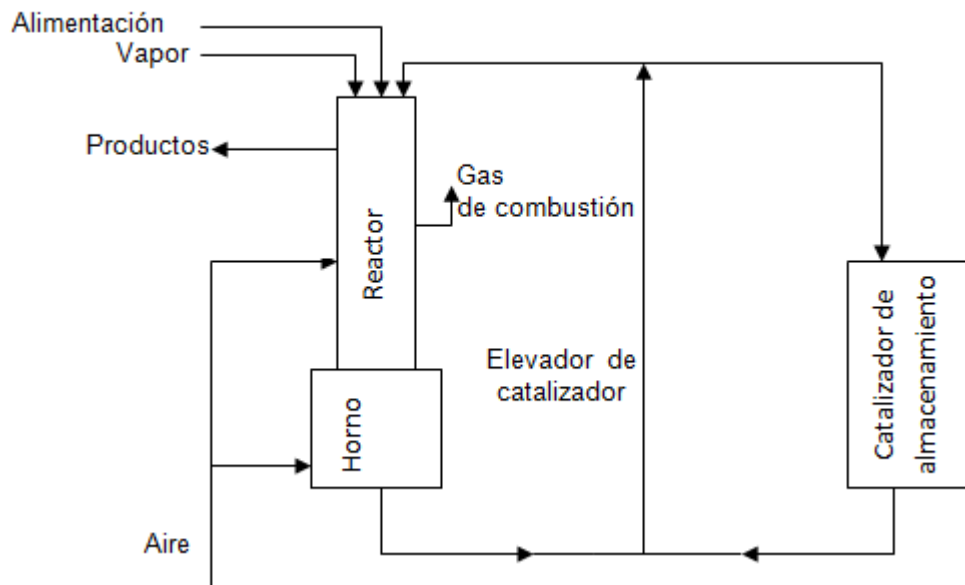


Figura 4. Esquema del proceso de la unidad Houdrifiow.

Este proceso podía procesar el gasóleo extrapesado incluyendo el que tiene un alto contenido en azufre (S) o nitrógeno (N).

El equipo usado en este proceso era similar al usado en el proceso Houdrifiow, no obstante las innovaciones en el proceso Houdresid permitían eliminar los efectos adversos sobre el catalizador y la selectividad del producto debido al contenido de metales como hierro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu) y vanadio (V) que estaban presentes en el combustible. El esquema del proceso se puede ver en la figura 5.

El proceso de desintegración catalítica Suspensoid.

Este proceso se desarrolló a partir de un proceso de desintegración térmica que constaba de unidades de tubos y tanques. Se mezclaba pequeñas cantidades de catalizador en polvo con la alimentación y esta mezcla se bombeaba a través de un horno de desintegración. La desintegración se lograba a una temperaturas de entre 550-610 °C (1022-1130 °F) y una presión de entre 200 a 500 psi. Después de salir del horno, la corriente de salida entraba en una torre de destilación donde en el domo salía la gasolina y gases, mientras que el producto de fondo era lo que se conoce como combustóleo y el catalizador.

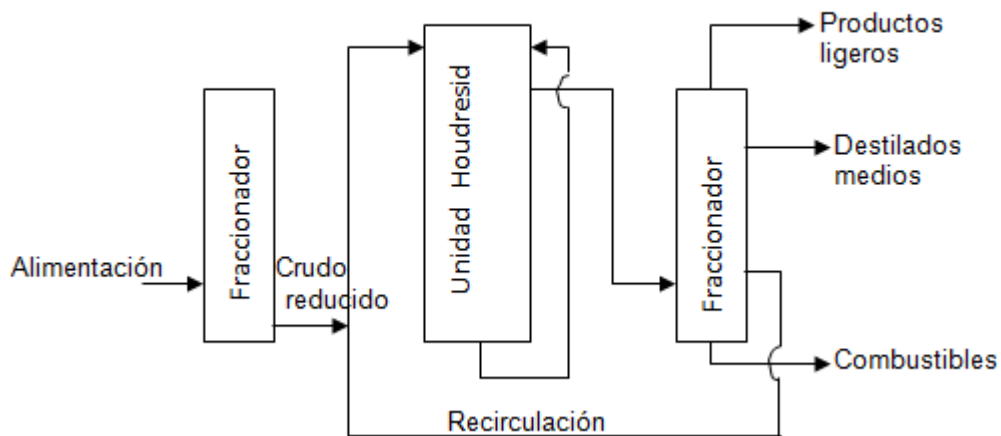


Figura 5. Esquema del proceso de la unidad Houdresid.

Este proceso es una mezcla entre la desintegración catalítica y desintegración térmica, pues el catalizador permite una temperatura de desintegración más alta y ayuda a mantener la acumulación de coque en las paredes de los tubos. El esquema del proceso se puede ver en la figura 6.

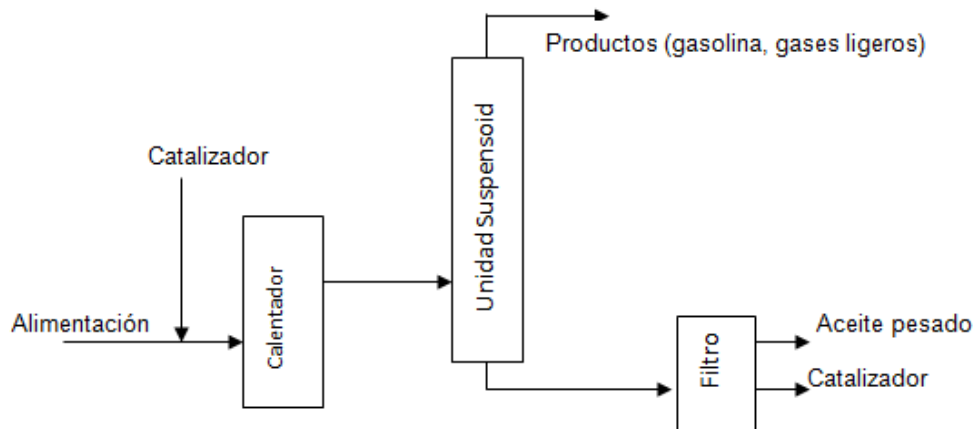


Figura 6. Esquema del proceso de la unidad Suspensoid.

Procesos de lecho fluidizado.

El término de lecho fluidizado significa que el catalizador circula como un fluido a lo largo del proceso pues las partículas del catalizador son de un tamaño tal, que se comporta como un líquido que puede moverse a través de tuberías cuando entra en contacto con aire o con la alimentación en estado vapor. Así el gasóleo vaporizado y el catalizador entran al reactor donde se lleva a cabo las reacciones de desintegración.

Debido a la distribución de flujo uniforme del catalizador y debido a su alto calor específico, en relación al calor específico de las reacciones, se puede mantener a una temperatura notablemente constante y un corto tiempo de residencia en el reactor.

Una vez pasado por el reactor, los vapores craqueados pasan a través de ciclones situados arriba del reactor, separando así el catalizador de los vapores por acción centrífuga.

El catalizador desactivado fluye del separador, por medio de una corriente de aire al regenerador, donde el coque se elimina por combustión controlada. Como la combustión del coque es una reacción exotérmica, se libera una gran cantidad de calor. La mayor parte de este calor de la combustión es absorbido por el catalizador regenerado, y puede ser suficiente para vaporizar la alimentación fresco que entra en el reactor.

Los procesos de lecho fluidizado difieren principalmente en el diseño mecánico de los equipos; y en el "reglo" del reactor y del regenerador, es decir si el reactor va arriba o abajo del regenerador. Puede procesar diferentes tipos de petróleo crudo, como las Naftas por ejemplo. Otra cosa que se debe destacar es que la alimentación al proceso de desintegración catalítica debe de pasar por un tratamiento para remover compuestos metálicos o compuestos no volátiles de alto peso molecular, lo más común es hacerlo por medio de la hidrosulfuración, la destilación al vacío, la desintegración térmica, de la extracción con furfural (aldehído aromático) o el desasfaltado con propano.

El nombre de unidad de desintegración catalítica fluida se llega a abreviar como "unidad de FCC" (por sus siglas en Inglés), son plantas químicas a gran escala que llegan a procesar aproximadamente de 10.000 a 130.000 barriles por día con una velocidad de circulación del catalizador de 7-130 toneladas por minuto. Algunos retos importantes que se tiene que enfrentar en el diseño mecánico de la unidad de desintegración catalítica fluida son los grandes flujos de circulación de calor que se dan en el proceso, de igual forma debido a las condiciones de operación el catalizador puede llegar a ser abrasivo para los equipos. Cuestiones como las anteriormente mencionadas son a las que enfrentan las compañías licenciadoras de tecnologías, de entre las cuales se puede mencionar que las más grandes o importantes compañías son: ABB Lummus Global, Exxon Research of Engineering, Kellog Brown & Root, Shell Oil Company, Stone & Webster Engineering Corporation y Universal Oil Product que han desarrollado la gran mayoría de los procesos que se han descrito anteriormente y también los que a continuación se mencionan, que son algunos de los más relevantes procesos comerciales.

El modelo IV de la unidad FCC.

En esta unidad el reactor y regenerador están montados lado a lado y el catalizador fluye entre el reactor y el regenerador por medio de codos en U.

La velocidad de flujo del catalizador se puede variar en relación con la cantidad de aire inyectado en una de las conexiones en forma de U y el aire para quemar el coque entra en el regenerador a través de una rejilla. Este diseño fue precedido por el diseño del Modelo III de presión equilibrada, el Modelo II donde el flujo era descendente, y el Modelo I, diseño original donde el flujo era ascendente. El esquema del proceso se puede ver en la figura 7

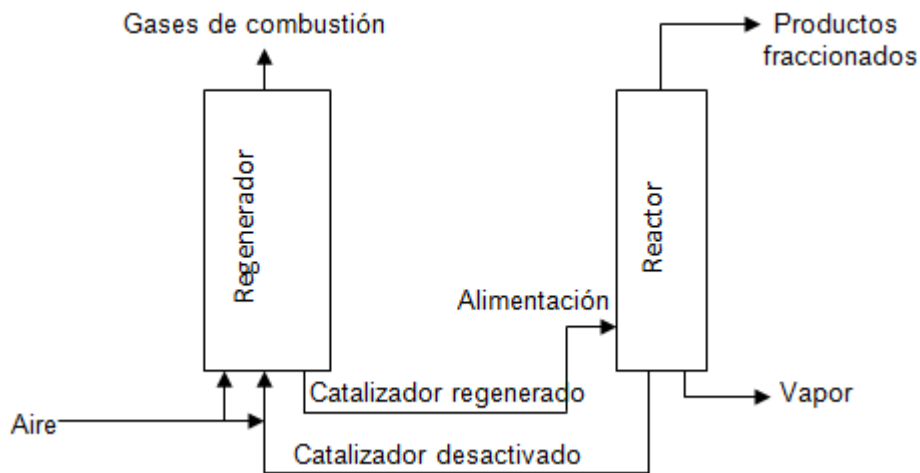


Figura 7. Esquema del proceso del Modelo IV

La unidad Orthoflow.

Este proceso cuenta con un tanque unitario de diseño que provee un flujo de catalizador de línea directa que minimiza la erosión en los codos de tubería. Existen tres tipos de modelos comerciales que se distinguen por el arreglo o la disposición de los equipos; en los modelos A y C el regenerador se ubica por debajo del reactor, el modelo B tiene el regenerador arriba del reactor. En los tres modelos la sección de “agotamiento del catalizador” se encuentra entre el regenerador y el reactor, además para resolver los balances de materia y energía del proceso en el diseño de los modelos A, B y C se incorporó la relación entre el flujo de gasóleo fresco y la recirculación de gasóleo desintegrado. Los esquemas del proceso se pueden ver en las figuras 8 y 9.

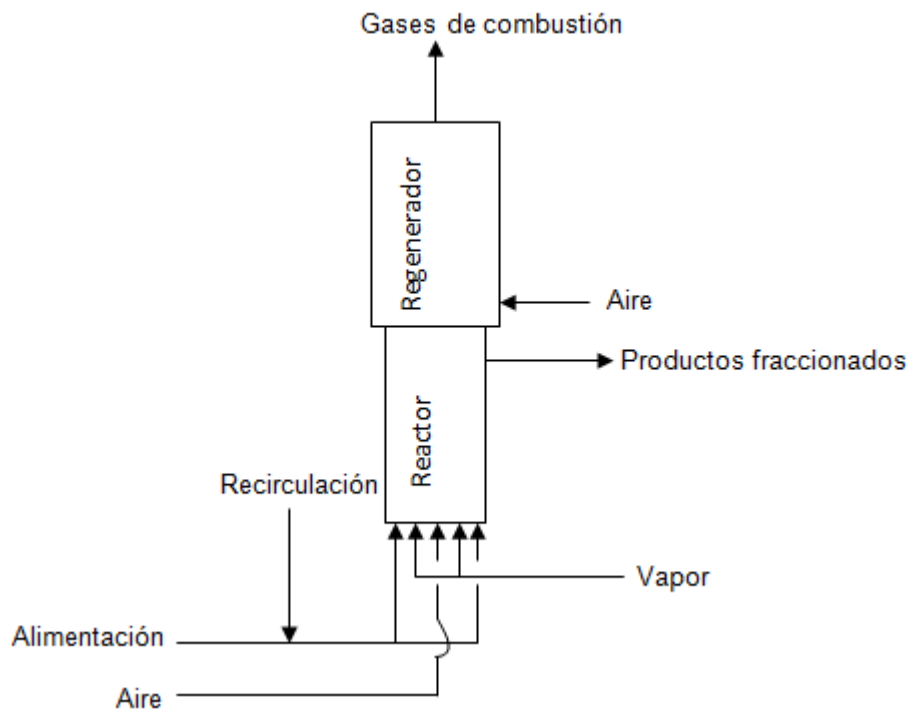


Figura 8. Esquema del Modelo B del proceso Orthoflow.

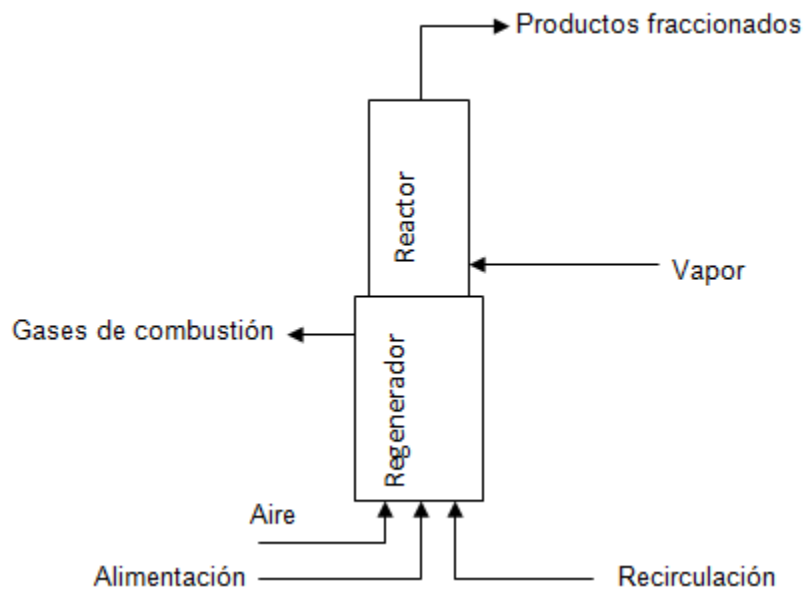


Figura 9. Esquema del Modelo C del proceso Orthoflow.

El proceso de desintegración catalítica de dos etapas de Shell.

Este proceso de desintegración catalítica en dos etapas fue ideado para permitir que se produjera una variedad de productos de acuerdo a la demanda requerida. Así pues, el gasóleo entra en contacto con el catalizador en una primera etapa que es un primer reactor o riser como se le define en inglés. El reactor tipo riser es un tubo en el que se alimentan al mismo tiempo el catalizador fluidizado y el gasóleo vaporizado en el fondo del mismo y ascienden a través del riser donde se llevan a cabo las reacciones de desintegración. En este proceso o para ser más precisos en la primera etapa de este proceso, el tiempo de contacto es tan solo de unos segundos además se emplean altas temperaturas que van de 470 a 565°C (878a 1049°F) para reducir el indeseado efecto de que se deposite coque en el catalizador. La presión de este primer riser es de 16 psi y la relación de catalizador/alimentación varía en el rango de 3:1 a 50:1 (es decir por cada unidad de gasóleo alimentado se alimentan 3 unidades de catalizador), la conversión en volumen para el primer riser se ha reportado que esta entre un 20% y un 70%.

A la segunda etapa, otro reactor, se alimenta todo o una parte del gasóleo que no se desintegró o que está parcialmente desintegrado. Las condiciones de operación de este segundo reactor son: Una temperatura en el intervalo de 480 a 540°C (896 a 1004°F), una presión de 16 psi y una relación de catalizador/ alimentación en el intervalo de 2:1 a 12:1.

En este segundo reactor la conversión varía entre un 15% y un 70%. Se ha reportado que la conversión total puede variar entre un 50% y un 70%. El esquema del proceso se puede ver en la figura 10.

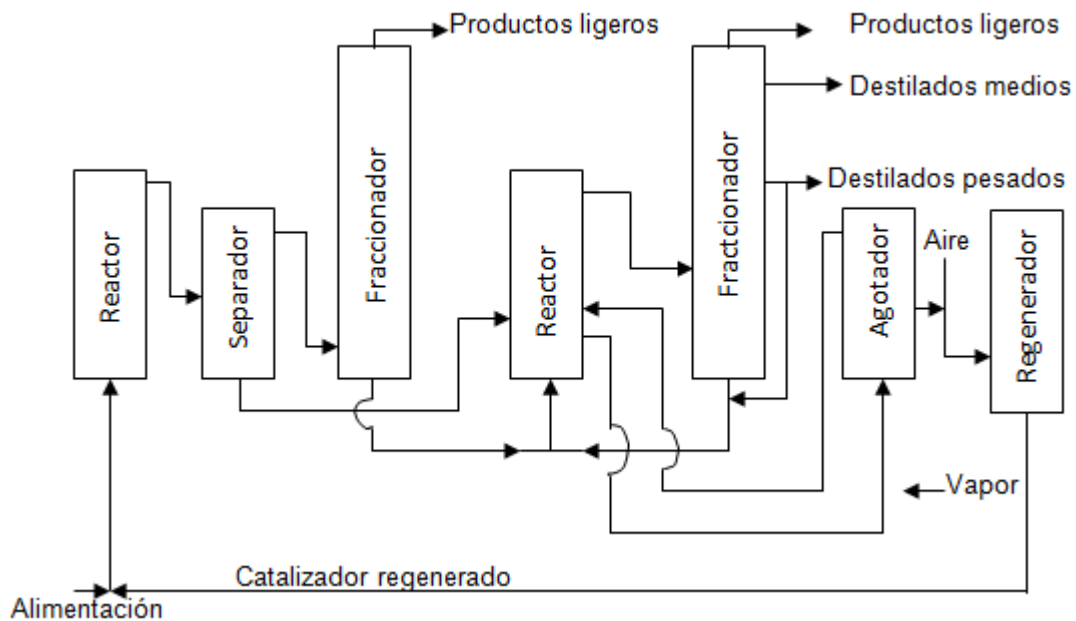


Figura 10. Esquema para el proceso de desintegración catalítica de Shell.

El proceso de desintegración catalítica de Universal Oil Products (UOP).

Este proceso se puede adaptar a los requerimientos tanto de grandes y pequeñas refinerías. Y básicamente consiste en las mismas operaciones que otros procesos que ya se han mencionado.

Las importantes características que lo distinguen son: La eliminación de considerables estructuras de acero, la reducción de tamaño del regenerador y de la línea de aire por medio de usar una presión de operación de 15 a 18 psi en el regenerador. El esquema del proceso se puede ver en la figura 11.

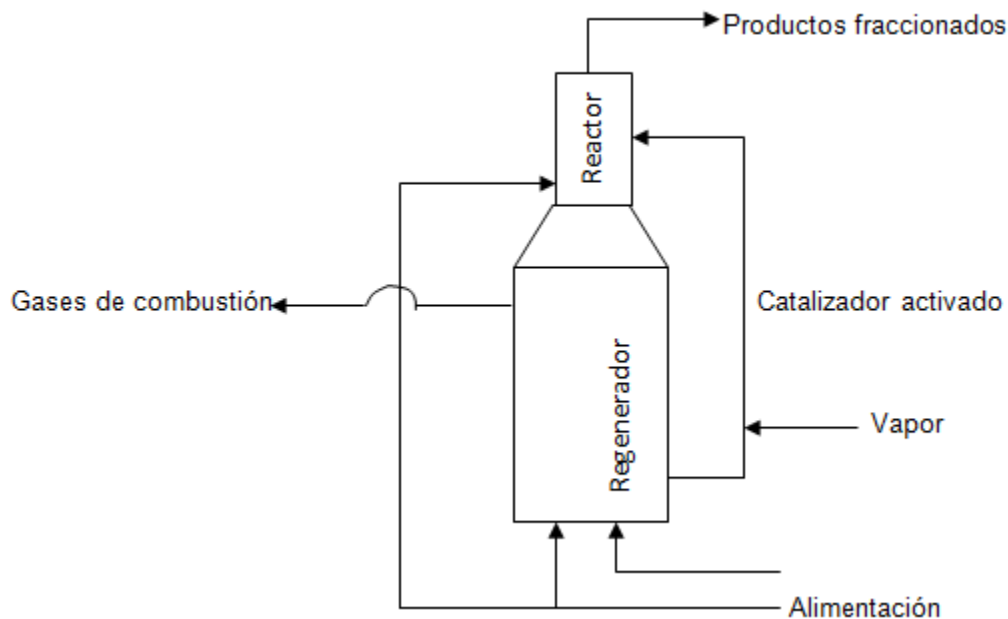


Figura 11 Esquema para el proceso de desintegración catalítica de UOP.

1.4 De las reacciones químicas de desintegración catalítica fluidizada.

Al referirnos al término de reacción química, forzosamente aludimos a los términos que implican una reacción: El reactivo y el producto. Dicho lo anterior, parece oportuno resaltar que el gasóleo es uno de los reactivos de las reacciones de desintegración catalítica que se define como las fracciones contenidas entre C20-C40 con un intervalo de temperatura de ebullición entre 350-550°C. Y que la gasolina es uno de los productos de las reacciones ya mencionadas, que se puede especificar como una fracción de componentes del petróleo contenidos entre C5-C10 con un intervalo de ebullición de 70 a 220°C. Debido a la permanente demanda mundial de gasolinas u otros combustibles para transporte, la desintegración catalítica fluidizada (FCC por sus siglas en inglés) es un proceso que sirve para la desintegración de las fracciones pesadas del petróleo crudo, como el gasóleo o los residuos de una destilación a vacío (fracciones mayores a C40 con temperaturas de ebullición mayores a 550°C) y formar cadenas de hidrocarburos contenidas en el intervalo de la gasolina (C5-C10). Dicho de otra

forma las reacciones de desintegración catalítica generan compuestos de bajo peso molecular en relación a los reactivos utilizados.

Las reacciones de desintegración a nivel industrial no se permiten llegar al equilibrio químico, pues si así fuera los únicos productos serían carbono e hidrógeno, de aquí la necesidad de un tiempo corto de reacción en el reactor. Además una característica de estas reacciones es que son reacciones endotérmicas, esto explica la necesidad de temperaturas de operación relativamente elevadas.

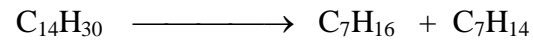
Las principales reacciones que se llevan a cabo durante la desintegración catalítica están resumidas en la tabla 2 y los ejemplos de reacciones comunes están ilustrados en la figura 12.

Reactivo	Reacción	Productos
Alcanos	Desintegración	Alcanos + Alquenos
Alquenos	Desintegración Ciclización Isomerización Transferencia de H Condensación y deshidrogenación	Alquenos LPG Naftenos Alquenos ramificados— Alcanos ramificados Alcanos Coque (hidrocarburo pobre en hidrógeno)
Naftenos	Desintegración Deshidrogenación	Alquenos Cicloalquenos --Aromáticos
Aromáticos	Isomerización Desintegración de cadena lateral Transalquilación Deshidrogenación	Naftenos con diferentes anillos Aromáticos no sustituidos + Alquenos Alquilaromático diferente Poliaromáticos --- Coque

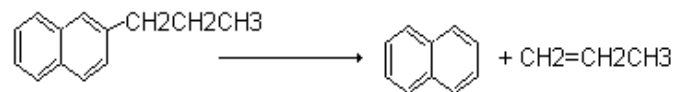
Tabla 2. Principales reacciones que se llevan a cabo en la desintegración catalítica de gasóleos.

A. Desintegración de alcano

ALCANO DE CADENA LARGA \longrightarrow ALCANO Y ALQUENO DE CADENA CORTA



B. Dealquilación de aromáticos ramificados.



C. Desintegración de naftenos.



D. Transferencia de hidrógeno.

NAFTENO + ALQUENO \longrightarrow AROMATICO + ALCANOS



E. Isomerización.



F. Formación de coque.

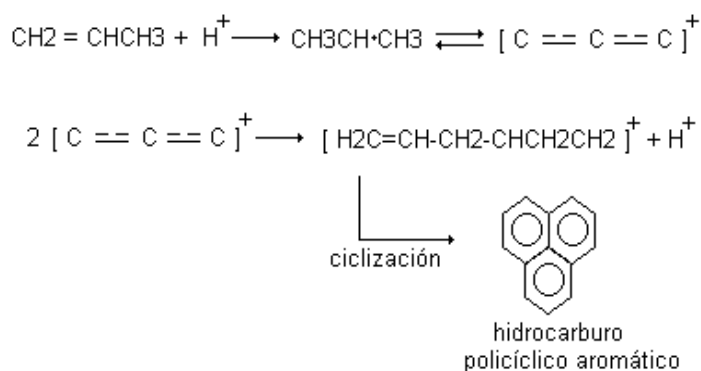


Figura 12. Ejemplos de reacciones comunes que ocurren en el proceso de desintegración catalítica fluidizada.

La desintegración de una cadena larga de un alcano produce un alcano de una cadena más corta y un alqueno (reacción A). Los aromáticos policíclicos ramificados son frecuentemente dealquilados hacia su correspondiente aromático de origen como se muestra en la reacción B. Los naftenos policíclicos son convertidos a naftenos monocíclicos y alquenos (reacción C). En las reacciones de transferencia de hidrógeno, como la D, los alquenos son reducidos a alcanos por naftenos, los cuales a su vez son convertidos a aromáticos. Los alcanos de cadena recta se transforman en alquenos ramificados (reacción E) por medio de las reacciones de isomerización ácido catalizadas. Finalmente, las reacciones de

deshidrogenación y ciclización en sitios ácidos fuertes llevan a la formación de hidrocarburos polinucleares, los cuales se adsorben fuertemente en los sitios ácidos, provocando pérdidas de actividad y/o la formación de múltiples capas de coque, las cuales ocluyen los sitios activos del catalizador (reacción F); la formación de coque es catalizada por los sitios ácidos y metálicos de la deposición de metales. Además, el coque pirolítico puede formarse térmicamente debido a la alta temperatura de operación del proceso de desintegración catalítica.

El efecto global de estas reacciones es la desintegración primaria de los hidrocarburos pesados que tiene como producto a los hidrocarburos del intervalo de la gasolina, seguido por la desintegración secundaria que produce los indeseables gases ligeros, además se deposita alrededor del 0.8 % al 1 % de coque sobre el catalizador.

1.5 De los mecanismos de reacción.

Las reacciones de desintegración involucran la ruptura de enlaces C—C lo cual genera carbocationes (iones carbenio y carbonio) catalizados por sitios ácidos en un sólido ácido que está compuesto de $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas. Un ion carbenio es un átomo de carbono tricoordinado cargado positivamente, como por ejemplo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}^+\text{H—CH}_3$, mientras que un ion carbonio es un átomo de carbono pentacoordinado cargado positivamente, como por ejemplo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}^+\text{H}_3\text{—CH}_3$. Estos carbocationes se forman en los sitios ácidos de Bronsted y Lewis del catalizador de desintegración. Un esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica con un ion carbenio como intermedio se muestra en la tabla 3 (mecanismo A), involucra la iniciación de un sitio ácido de Bronsted o Lewis por protonación o eliminación de H^+ , respectivamente (ecuaciones A y B). La propagación ocurre por la transferencia del hidruro y la desintegración por la β -escisión (reacciones C y D), también pueden ocurrir por la reacción de un alcano con un sitio ácido de Bronsted para formar un ion carbonio, el cual puede reaccionar vía β -escisión para formar un alcano más pequeño y un ion carbenio o experimentar la eliminación de H_2 para

producir un ion carbenio grande (mecanismo B, ecuación E). Las reacciones de terminación para los mecanismos A y B involucran la reacción de un ion carbenio con una base de Bronsted para formar un alqueno mientras se reforma un sitio ácido de Bronsted, y una base de Lewis para formar un alcano y reformar un ácido de Lewis, o un ion hidruro del coque para formar un alcano.

Mecanismo A (reacción a través del ion carbenio)

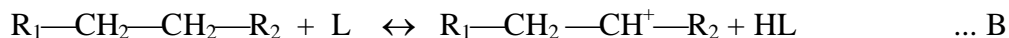
Paso de iniciación

PROTONACIÓN



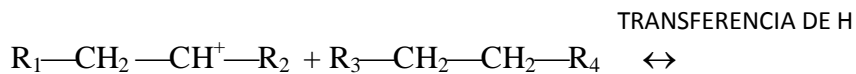
ALQUENO	SITIO DE BRONSTED	ION CARBENIO
---------	-------------------------	--------------

ELIMINACIÓN DE H

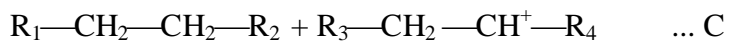


ALCANO	SITIO DE LEWIS	ION CARBENIO
--------	----------------------	--------------

Paso de propagación (transferencia del híbrido)

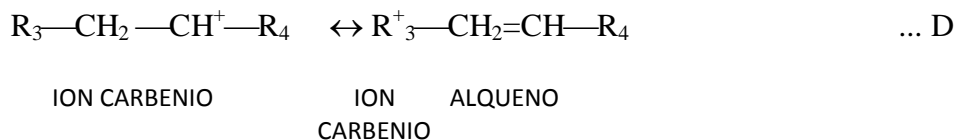


ION CARBENIO	ALCANO
--------------	--------



ALCANO	ION CARBENIO
--------	--------------

Paso de desintegración (β -escisión)



Mecanismo B (iniciación y desintegración del alcano a través del ion carbonio)

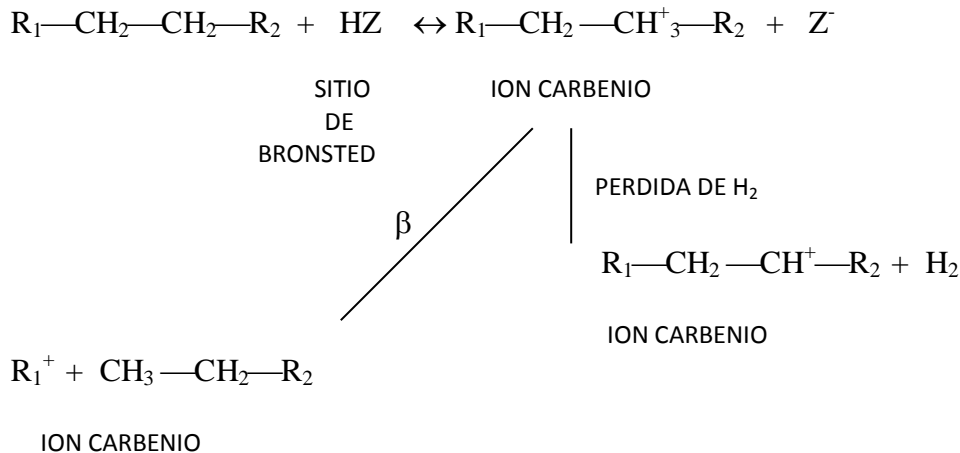
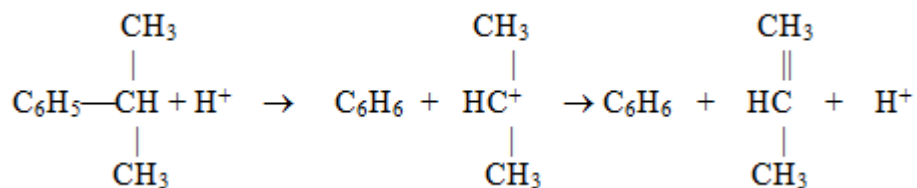


Tabla 3 Esquema del mecanismo convencional para la desintegración catalítica.

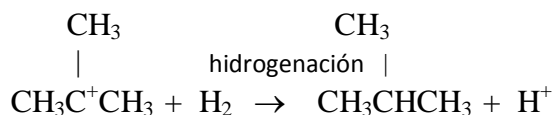
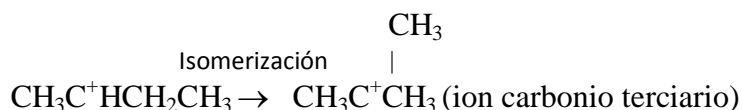
Además de las reacciones de la desintegración primaria de la tabla 3 hay un número de reacciones secundarias que se llevan a cabo durante la desintegración de hidrocarburos, como son la isomerización estructural y/o cis-trans, la alquilación de aromáticos, la ramificación, ciclización y polimerización.

Algunos mecanismos propuestos para otras reacciones importantes en la desintegración catalítica de gasóleo son:

i. Dealquilación ácido catalizada y formación de alqueno



ii. Isomerismo ácido-catalizada.



La isomerización estructural de alcanos y alquenos son reacciones importantes que permiten incrementar el número de octano para los hidrocarburos contenidos en el intervalo de la gasolina, se ven favorecidos por la inestabilidad de los iones carbenio primarios, los cuales isomerizan a iones carbenio secundarios y terciarios, ya que la estabilidad se incrementa en el orden de primario, secundario y terciario.

Capítulo 2: De los esquemas de reacción y modelos cinéticos.

El presente capítulo se enfoca en exponer el conjunto de reacciones de desintegración que originan productos tales como la gasolina, el coque, etc. Al igual que mostrar algunos conjuntos de parámetros que permiten cuantificar conceptos que definen y forman parte de las reacciones, como la energía de activación, etc.

Las reacciones de desintegración pueden ser clasificadas como:

- Reacciones primarias de las moléculas de gasóleo.
- Reacciones secundarias, es decir otra desintegración de los productos de las reacciones primarias o un reacomodo de estos mismos productos.

Es un hecho que en su conjunto, estas reacciones son complejas por la razón de que el gasóleo es una mezcla de hidrocarburos conformada, principalmente, por carbono (C), hidrógeno (H) y en mucho menor cantidad metales como: vanadio(V), níquel(Ni), hierro(Fe), magnesio(Mg), cromo(Cr), titanio(Ti), cobalto(Co), potasio(K), calcio(Ca), sodio (Na) y otros.

Esta mezcla de hidrocarburos llega a tener un peso molecular que oscila entre 300 y 100. A continuación se enumera tan solo un aproximado de los compuestos que conforman dicha mezcla:

- Alcanos macromoleculares $C_n H_{2n+2}$.
- Cicloalcanos mono y policíclicos con cadenas de alcanos laterales largas o cortas desde $C_n H_{2n}$ hasta $C_n H_{2n-10}$.
- Arenos mono y policíclicos con cadena de alcanos laterales desde $C_n H_{2n-6}$ hasta $C_n H_{2n-36}$.
- Cicloalcanos-arenos policíclicos mixtos (híbridos) con cadenas de alcanos laterales desde $C_n H_{2n-8}$ hasta $C_n H_{2n-22}$.
- Diversos compuestos orgánicos de carácter policíclico híbrido cuyas moléculas constan de anillos, de ciclos puramente carbonados que contienen heteroátomos: azufre y , a veces, oxígeno o nitrógeno, así como de cadenas de alcanos largas o cortas

- Sustancias resino-asfálticas que son las más complejas en estructura, se caracterizan por la estructura policíclica y por la presencia obligatoria de oxígeno, en éstas se concentra también la masa principal de nitrógeno y de metales.

Estos compuestos pueden generar una variedad de productos, y a su vez estos productos pueden volver a reaccionar o reacomodarse para generar otro tipo de compuestos.

Debido a la complejidad de estas reacciones, se propuso el concepto de pseudocompuesto (lump en inglés). El pseudocompuesto reúne un conjunto de especies químicas con características similares.

Existen pseudocompuestos que tienen una característica física en especial y cada especie química se asigna solamente a ese grupo. Otros tienen cierto comportamiento cinético observado, los pseudocompuestos semipropios conglomeran a las especies químicas que se involucran en reacciones monomoleculares y cuando no se involucran reacciones monomoleculares se les llama pseudocomponentes impropios.

Estos conjuntos de especies químicas conforman lo que se conoce como esquema de reacción. Se han desarrollado para ayudar en el estudio de las reacciones de desintegración y a continuación se presentan de forma simplificada:

2.1 Del modelo de tres especies

Weekman (1968) hace una propuesta de modelo que se basa en tres conjuntos o "lumps" de especies químicas similares donde se toma en cuenta la desactivación del catalizador durante su uso. Este modelo considera una reacción en paralelo del gasóleo para producir gasolina y coque más gases ligeros (figura 13). Se definieron estos "lumps" por el rango de ebullición de los compuestos químicos de cada conjunto. En el trabajo presentado por Weekman

se define la conversión como la fracción de la alimentación que ha sido desintegrada en el rango del peso molecular de la gasolina o de gases ligeros.

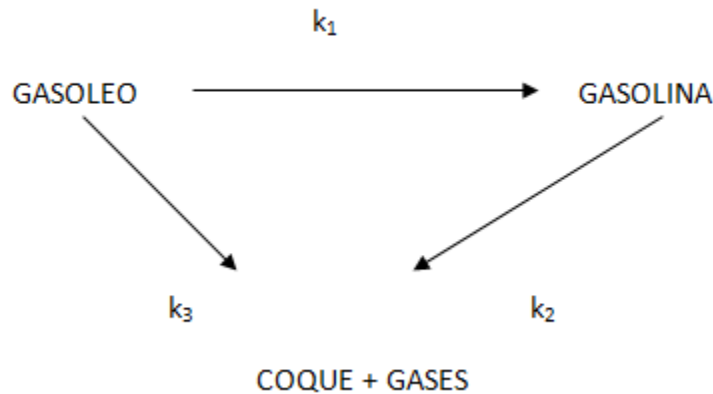


Figura 13 Esquema de tres "umps".

Para este modelo se consideró una reacción de segundo orden con respecto al gasóleo (especie 1) y de primer orden para la gasolina (especie 2). La razón de estas consideraciones se debe a que las primeras moléculas en desintegrarse tienen una velocidad de reacción mucho más rápida que las moléculas subsecuentes. Además puesto que las constantes de velocidad decrecen por el coque depositado se propuso incorporar la velocidad de decaimiento del catalizador, usando la expresión propuesta por Voorhies (1945) donde se relaciona la desactivación del catalizador como una función del tiempo, las expresiones de rapidez de reacción siguientes:

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_0 y_1^2 \phi \quad \frac{dy_2}{dt} = (k_1 y_1^2 - k_2 y_2) \phi \quad \frac{dy_3}{dt} = (k_3 y_1^2 + k_2 y_2) \phi$$

donde $k_0 = k_1 + k_3$

ϕ es la función de decaimiento del catalizador dada por $\phi = e^{-k_d t}$

Este modelo ha sido ampliamente utilizado pues ha sido capaz de correlacionar un amplio rango de condiciones de operación y es el modelo que se utilizó para llevar a cabo la optimización multiobjetivo.

2.2 De los modelos de cuatro especies y cinco especies

Yen (1987) y Lee (1989) propusieron el modelo de cuatro “umps” ya que se considera por separado el coque (especie 3) de los gases ligeros (especie 4), el esquema está representado en la figura 14, las expresiones de rapidez para las especies 1 y 2 son semejantes a las del modelo de Weekman(1968) con los coeficientes cinéticos dados por las relaciones siguientes:

$$k_0 = k_1 + k_3$$

$$k_3 = k_{31} + k_{32}$$

$$k_2 = k_{21} + k_{22}$$

y las expresiones de rapidez para el gas (especie 3) y el coque (especie 4) son

$$\frac{dy_3}{dt} = (k_{31}y_1^2 + k_{21}y_2)\phi \quad \frac{dy_4}{dt} = (k_{32}y_1^2 + k_{22}y_2)\phi$$

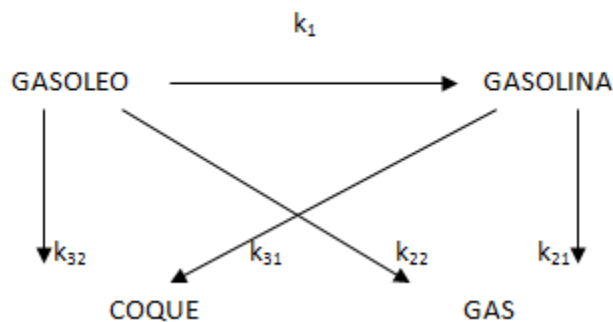


Figura 14 Esquema de 4 “umps”.

Este modelo puede ser representativo, sin embargo se desarrollaron modelos con mayor número de "umps".

Ancheyta y López Isunza (1997) consideraron que era necesario predecir el rendimiento de gas seco (hidrógeno, metano, etano y etileno) por separado del gas LPG (propano, propileno, n-butano, isobutano y butenos) lo cual permitió presentar el esquema de cinco especies (figura 2.3). Este modelo involucra siete constantes cinéticas y una para la desactivación del catalizador, también se considera una cinética de segundo orden para el gasóleo y de primer orden para el resto de "umps". La expresión de rapidez para el gasóleo es similar a las anteriores solamente que:

$$k_0 = k_1 + k_3$$

$$k_3 = k_{31} + k_{32}$$

$$k_{31} = k_{311} + k_{312}$$

y para la gasolina es la misma, solamente que:

$$k_2 = k_{21} + k_{22}$$

$$k_{21} = k_{211} + k_{222}$$

Para el gas LPG (especie 3") y para el gas seco (especie 5) se tiene:

$$\frac{dy_3'}{dt} = (k_{311}y_1^2 + k_{211}y_2 - k_4y_3'')\phi$$

$$\frac{dy_5}{dt} = (k_{312}y_1^2 + k_{212}y_2 - k_4y_3')\phi$$

La expresión de rapidez para la formación de coque es equivalente a los esquemas anteriores.

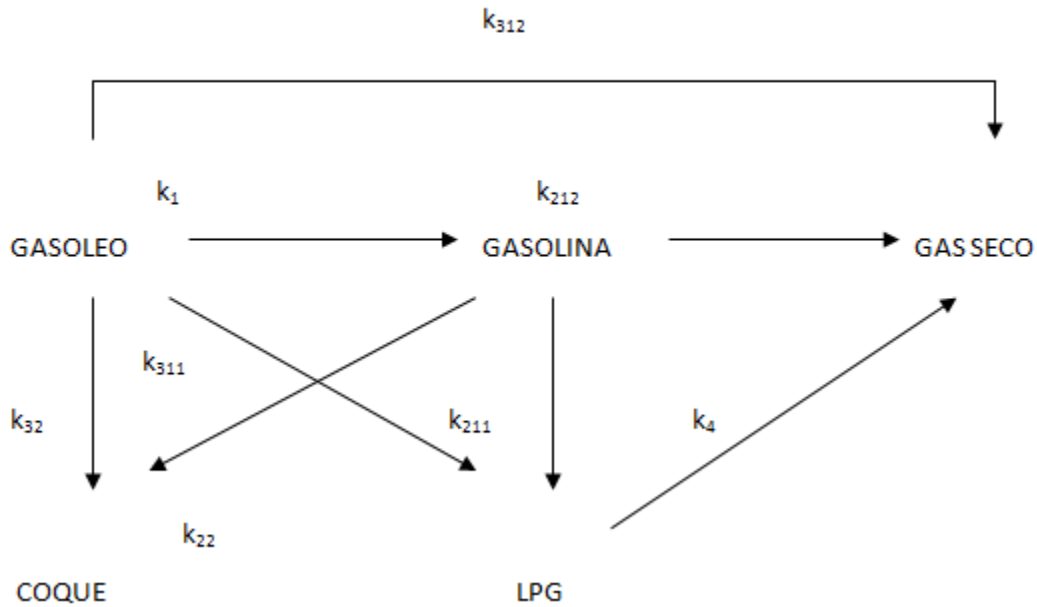


Figura 15. Esquema de cinco "lumps".

Los valores de los coeficientes cinéticos y las energías de activación para los esquemas anteriores están resumidos en las tablas 4 y 5, respectivamente, y corresponden a la temperatura de 1000°F (Los datos fueron tomados de Corella (1986) y Ancheyta (1997)).

COEFICIENTE	REACCION	3 LUMPS	4 LUMPS	5 LUMPS
k_1	GASOLEO → GASOLINA	0.1942	0.1947	0.1942
k_2	GASOLINA → GAS + COQUE	0.0093		
k_{21}	GASOLINA → GAS		0.0089	
k_{211}	GASOLINA → LPG			0.0061
k_{212}	GASOLINA → GAS SECO			0.0032

k ₂₂	GASOLINA→COQUE		1x10 ⁻⁸	
k ₃	GASOLEO→GAS+COQUE	0.0488		
k ₃₁	GASOLEO→GAS		0.0365	
k ₃₁₁	GASOLEO→LPG			0.0357
k ₃₁₂	GASOLEO→GAS SECO			0.0001
k ₃₂	GASOLEO→COQUE		0.0140	0.0140
k ₄	LPG→GAS SECO			0.0020
k _d		0.0874	0.0875	0.0875

Tabla 4. Coeficientes cinéticos a 1000°F [Ancheyta (1997)].

ENERGIA DE ACTIVACION	REACCION	3 LUMPS	4 LUMPS	5 LUMPS
Ea ₁	GASOLEO→GASOLINA	13.7	13.7	13.7
Ea ₂	GASOLINA→GAS+COQUE	15.7		
Ea ₂₁	GASOLINA→GAS		15.7	
Ea ₂₁₁	GASOLINA→LPG			17.5
Ea ₂₁₂	GASOLINA→GAS SECO			10.8
Ea ₂₂	GASOLINA→COQUE		15.9	15.9
Ea ₃	GASOLEO→GAS+COQUE	11.1		
Ea ₃₁	GASOLEO→GAS		12.6	
Ea ₃₁₁	GASOLEO→LPG			12.5
Ea ₃₁₂	GASOLEO→GAS SECO			11.8
Ea ₃₂	GASOLEO→COQUE		7.6	7.6
Ea ₄	LPG→GAS SECO			9.5

Tabla 5. Energías de activación (BTU/LB) a 1000°F [Ancheyta (1997)]

Maya Yescas y López Isunza (1997) usaron el modelo de tres y cinco especies para simular el comportamiento de la unidad de desintegración catalítica fluidizada, concluyeron que la complejidad de estos modelos puede variar en un rango muy amplio. Sin embargo dependiendo de los resultados deseados, tienen un poco de flexibilidad cuando se escoge de entre las opciones disponibles de simulación.

2.3 Del modelo de múltiples especies.

Se han publicado esquemas que contemplan un mayor número de especies, por ejemplo, el trabajo reportado por Wojciechowski y Pachovsky (1972) el cual no toma en cuenta aromáticos polinucleares (figura 16).

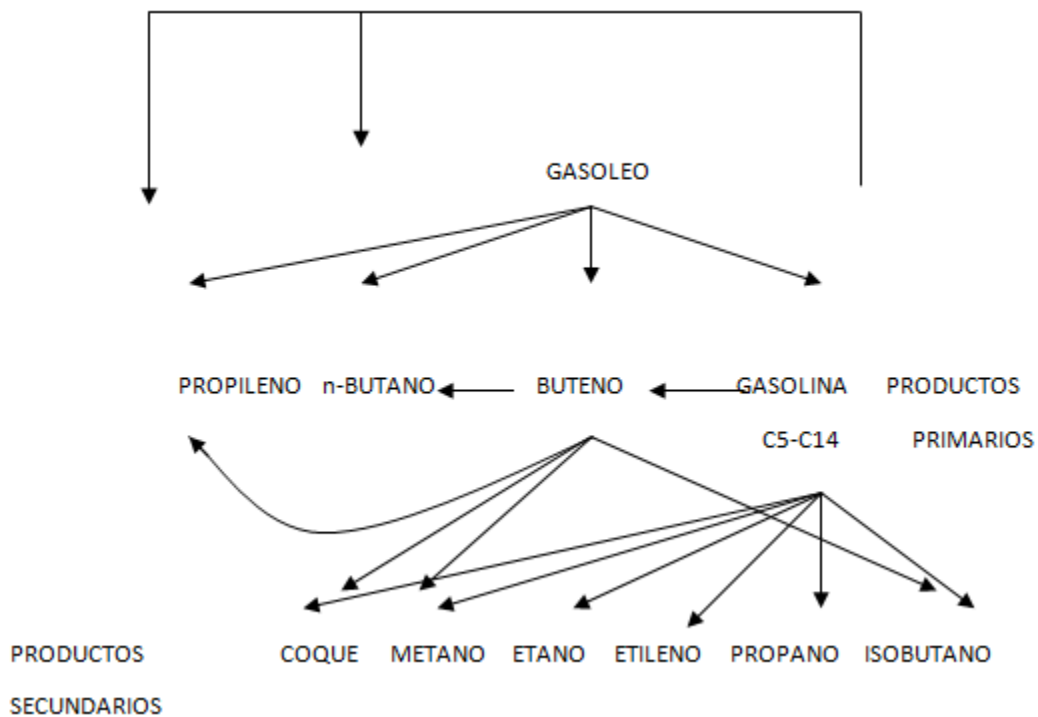


Figura 16. Esquema de reacción para múltiples especies.

El modelo de diez especies

Jacob, Gross, Voltz y Weekman Jr (1976) publicaron el esquema de reacción de 10 especies. Este toma en cuenta la presencia de especies parafínicas, nafténicas, anillos aromáticos y grupos sustituyentes aromáticos para las fracciones ligeras y pesadas del gasóleo. El modelo cinético incorpora el efecto de envenenamiento por nitrógeno, la adsorción de anillos aromáticos y la dependencia con el tiempo para el decaimiento del catalizador, el esquema se puede ver en la figura 17.

Donde:

PI = Fracción en peso de los componentes parafínicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F (221°-343°C).

NI = Fracción en peso de los componentes nafténicos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F (221°-343°C).

RI = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F (221°-343°C).

AI = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos contenidos en un intervalo de ebullición entre 430°-650°F (221°-343°C).

Ph = Fracción en peso de los componentes parafínicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (343°C).

Nh = Fracción en peso de los componentes nafténicos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (343°C).

Rh = Fracción en peso de los componentes con anillos aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (343°C).

Ah = Fracción en peso de los componentes con grupos sustituyentes aromáticos que presentan puntos de ebullición mayores a 650°F (343°C).

G = Fracción en peso de la gasolina que son componentes contenidos en el intervalo de la gasolina con un punto de ebullición aproximadamente de 430°F (221°C).

C = Fracción en peso de coque (componentes en el intervalo de C₁-C₄ más el coque).

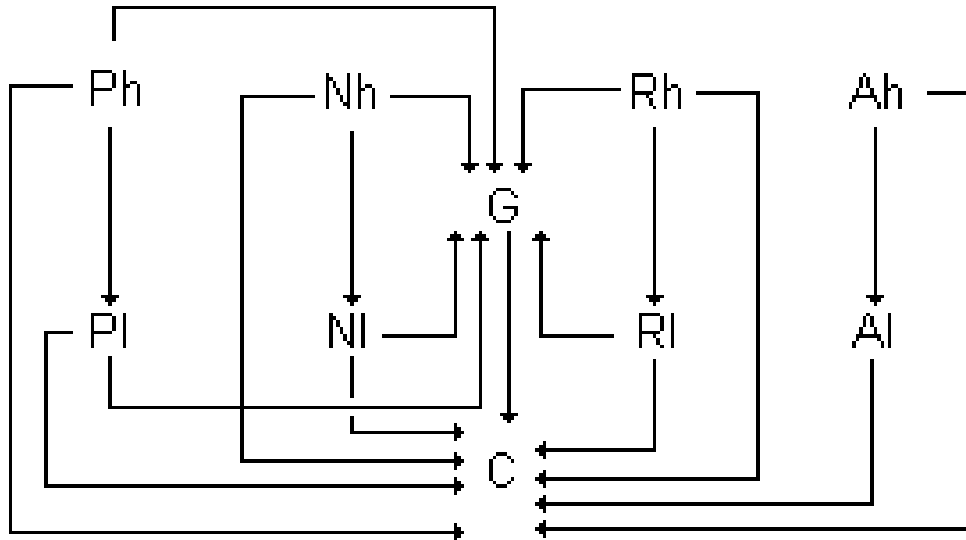


Figura 17. Esquema de reacción para el modelo de 10 especies.

Este modelo se basó en la estructura molecular de las especies químicas y considera que las constantes de rapidez de reacción son independientes de la alimentación. Una de las ventajas por las cuales se ha trabajado mucho con este modelo es que se puede estimar la conversión y se puede estimar la rapidez de producción de algunos productos de interés. A continuación se presenta como se conforma este modelo de 10 especies:

- La especie G agrupa los componentes de la gasolina, hidrocarburos desde C₅ hasta los que alcanzan una temperatura de ebullición de 430°F (221°C).
- La especie C contiene al H₂, H₂S, los componentes ligeros C₁-C₄ y el coque.
- Una especie que representa la fracción ligera del gasóleo, reúne los compuestos que tienen un intervalo de ebullición entre 430 y 650°F como son: Componentes parafínicos (-PI-), nafténicos (-NI-), componentes de anillos aromáticos (-RI-) y componentes de sustituyentes aromáticos (-AI-).

- Una especie que representa la fracción pesada del gasóleo, reúne los compuestos que tienen un punto de ebullición mayor a los 650°F (343°C) como son: Componentes parafínicos (-Ph-), nafténicos (-Nh-), de anillos aromáticos (-Rh-) y de sustituyentes aromáticos (-Ah-).

La figura 17 nos muestra que:

- Un componente parafínico(--Ph-) de la fracción pesada de gasóleo (HFO) formará compuestos parafínicos de la fracción ligera de gasóleo (LFO), compuestos en la especie de la gasolina (G) y compuestos en la especie del coque (C). Es decir se puede dar alguno de los casos siguientes:

Ph → Pl.

Ph → G.

Ph → C.

- Un componente parafínico (--Pl-) de la fracción ligera de gasóleo (LFO) formará compuestos en la especie de la gasolina (G) y formará compuestos en la especie del coque (C). Es decir:

Pl → G.

Pl → C.

- Un componente nafténico (--Nh) de la fracción pesada de gasóleo (HFO) formará componentes nafténicos (-Nl) de la fracción ligera de gasóleo (LFO), formará compuestos en la especie de la gasolina (G) y en la especie del coque (C). Es decir:

Nh→Nl.

Nh → G.

Nh → C.

Para este esquema se dice que no hay interacción entre los grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos, sin embargo, las cadenas laterales de los anillos nafténicos atacan a los anillos aromáticos para reaccionar, el cual se puede considerar en el paso Ph → RI. Los anillos aromáticos en el HFO (Rh) y LFO (RI) no forman gasolina, pero su producto se manifiesta en el “lump” del coque (C). Los componentes con anillos aromáticos sencillos en el LFO no pueden formar gasolina, sin embargo, un anillo aromático al reaccionar con un grupo sustituyente si lo podrá hacer y/o puede formar también componentes del grupo C. En este caso, el anillo aromático asociado puede caer en el grupo de la fracción de la gasolina (debido a que posee un bajo valor en su punto de ebullición). En el modelo cinético, este efecto está incluido en los coeficientes cinéticos del grupo de sustituyentes. El coeficiente cinético para RI → G tiene un valor de cero, por lo que los anillos aromáticos por si mismos no pueden formar gasolina, pero la pueden formar si un grupo sustituyente asociado es removido. El modelo no hace distinción entre las moléculas de parafina, nafteno o aromáticos en la fracción de la gasolina, por lo que todas las especies se describen en un “lump”.

La matriz de coeficientes cinéticos (figura 18) corresponde a una triangular inferior y es una consecuencia del postulado de la red de desintegración, sus valores están en la tabla 6 y los valores de las energías de activación para el esquema de reacción están en la tabla 7

COEFICIENTES PARA LA FORMACION DE GASOLINA (LUMP G)	lb catalizador/ ft ³ s
k _{RIg}	320.522
k _{RhG}	1091.508
k _{NIg}	1146.084
k _{NhG}	1467.472
k _{PIg}	413.214
k _{PhG}	952.904
COEFICIENTES PARA LA FORMACION DE COQUE (LUMP C)	
k _{RIc}	62.892

K_{RhC}	592.533
K_{NiC}	141.723
K_{NhC}	257.111
K_{PiC}	163.553
K_{PhC}	136.005
K_{AlC}	17.326
K_{AhC}	253.473
REACCION DE CRACKING PARA GASOLINA	
K_{GC}	76.232
REACCIONES DE FORMACION PARA LFO	
K_{RhRI}	329.185
K_{NhNI}	389.824
K_{PhPI}	358.638
K_{AhAI}	101.528
K_{RhAI}	866.277

Tabla 6 Valores de coeficientes cinéticos para [K] A 1000°F [Jacob (1976)]

	E_a [BTU/lbmol]	ΔH_R [BTU/lb]
FORMACION DE GASOLINA (G) A PARTIR DE Ph, PI, Nh, NI	9908	65
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE Ph, PI, Nh, NI	15313	200
FORMACION DE GASOLINA (G) A PARTIR DE Rh, RI	26123	65
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE Rh, RI, Ah, Al	31528	225
FORMACION DE COQUE (C) A PARTIR DE GASOLINA (G)	36032	160
FORMACION DE LFO A PARTIR DE Ph, Nh, Rh, Ah	14593	25

Tabla 7. Valores de energías de activación y calor de reacción para el modelo de 10 especies [Jacob (1976)].

	Ph	Nh	Rh	Ah	PI	NI	RI	AI	G	C
Ph	- $(k_{PhPI} + k_{Ph})$									
Nh		- $(k_{NhNI} + k_{NI})$								
Rh			- $(k_{RhRI} + k_{RhG} + k_{RhAI} + k_{RhPI})$							
Ah				- $(k_{AhAI} + k_{Ah})$						
PI	$v_{hi} k_{PhPI}$				- $(k_{PIG} + k_{PIC})$					
NI		$v_{hi} k_{NhNI}$				- $(k_{NIG} + k_{NIC})$				
RI			$v_{hi} k_{RhRI}$				- $(k_{RIG} + k_{RIC})$			
AI			$v_{hi} k_{RhAI}$	$v_{hi} k_{RhRI}$				- k_{AIC}		
G	$v_{hG} k_{PhG}$	$v_{hG} k_{NhG}$	$v_{hG} k_{RhG}$	0	$v_{hG} k_{PIG}$	$v_{hG} k_{NIG}$	$v_{hG} k_{RIG}$	$v_{hG} k_{AIG}$	- k_{GC}	
C	$v_{hC} k_{PhC}$	$v_{hC} k_{NhC}$	$v_{hC} k_{RhC}$	$v_{hC} k_{AhC}$	$v_{hC} k_{PIC}$	$v_{hC} k_{NIC}$	$v_{hC} k_{RIC}$	$v_{hC} k_{AIC}$	$v_{hC} k_{GC}$	0

Figura 18. Matriz de coeficientes cinéticos [K] [Jacob (1976)]

2.4 De las características del catalizador.

Los catalizadores de desintegración son sólidos ácidos que se componen esencialmente de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas-Y. Estos catalizadores en un principio fueron preparados a base de hidrólisis de soluciones de Na_2SiO_4 con ácido, seguido de la adición de sales de aluminio. De este proceso se obtenía geles poliméricos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con partículas de alrededor de 5 nm de diámetro, estas partículas primarias generaban aglomerados amorfos cuyos diámetros eran de alrededor de 3 μm y con áreas superficiales entre 200 y 600 m^2/g . A principio de los 70's estos materiales se combinaron de forma tal, que generaron las zeolitas sintéticas. Las zeolitas o aluminosilicatos cristalinos tienen poros de dimensiones moleculares que ocurren naturalmente en rocas de lava de basalto (Hawaii, Islandia y Nueva Escocia), también se han encontrado en depósitos volcánicos en lechos salinos y lagos alcalinos. Las zeolitas tienen estructuras cristalinas bien definidas y orientadas de enlaces -O-Si-O-Al-O- que forman canales abiertos accesibles llamados aperturas que poseen una dimensión aproximada entre 3 y 8 Å. Una de las más importantes propiedades de las zeolitas es su acidez superficial asociada con los cationes de Aluminio(Al).

La fórmula general de las zeolitas o aluminosilicatos es $\text{M}_v(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y\text{zH}_2\text{O}$ su estructura está hecha de tetraedros de aluminio y silicón, cuyos sitios catiónicos los ocupan los cationes metálicos o de hidrógeno (M). Además la zeolita contiene un bloque tetraédrico, conformado por las especies AlO_2 y SiO_2 . Este bloque es la unidad fundamental para la celda unitaria en la zeolita.

La síntesis de zeolitas a partir de su unidad básica está representada en la figura 19, donde se muestra la formación de tres zeolitas comunes a partir de sus unidades primarias tetraédricas SiO_4 y AlO_4 a través de una combinación de unidades secundarias con forma de anillos. Aunado a esto se muestran diferentes mezclas de poliedros terciarios, notase que los tres productos utilizan la misma estructura poliédrica (cubo octaédrico) en la construcción final.

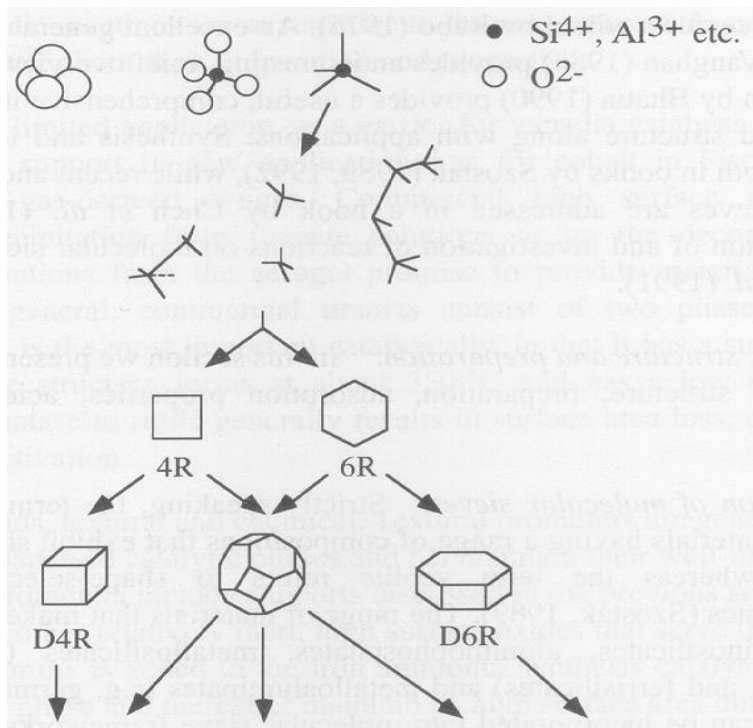


Figura 19. Representación de la unidad básica para la síntesis de zeolita.

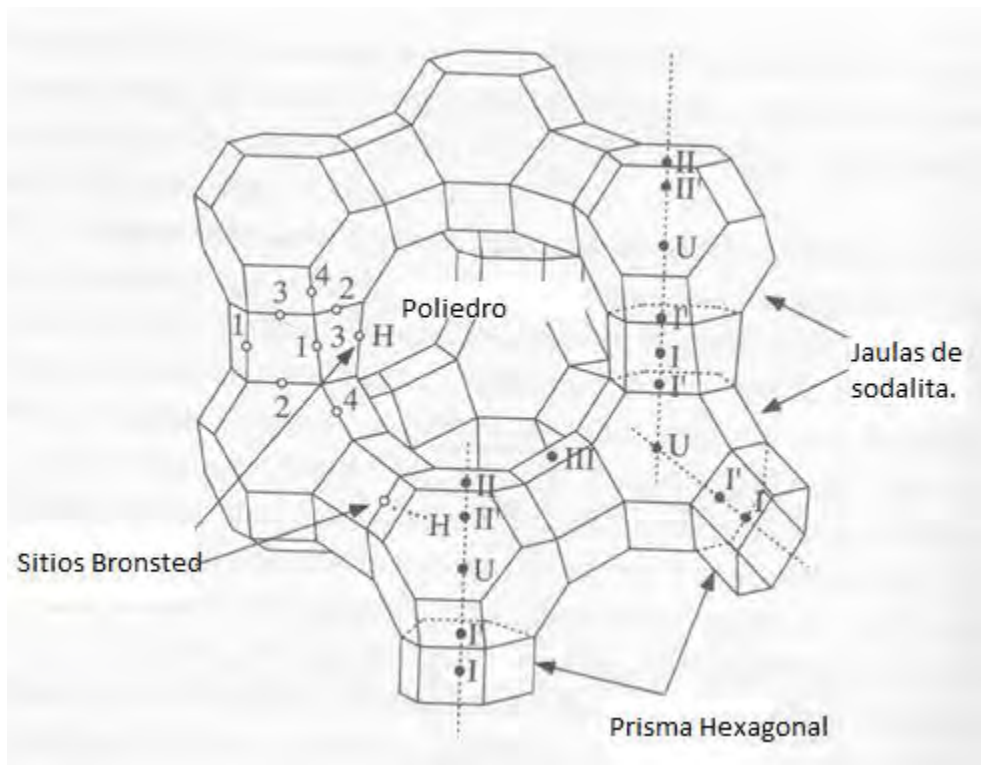


Figura 20. Representación de la estructura poliédrica de un catalizador.

Para el proceso de desintegración catalítica fluidizada (FCC), se ha producido sintéticamente la faujasita que tiene una relación atómica de Si a Al de 1 a 3, esto permite generar una alta concentración de sitios ácidos de aluminio (Al). Se le conoce como zeolita-X cuando la relación de Si:Al es de 1-1.5 y cuando la relación de Si-Al está entre 1.5-3 se refiere a la zeolita-Y. La composición química de las celdas unitarias de la zeolita-Y es $\text{Na}_{56} (\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}$. Ambas estructuras de la faujasita tienen canales tridimensionales o poros en forma de malla con una apertura de 7.4 Å y una cavidad interna de 12 Å formando un pequeño poliedro (Figura 20). En la tabla 8 se especifican la composición y dimensión de la apertura de poros para diferentes tipos de zeolitas.

Tipo		Composición	por celda	unitaria	Apertura [Å]
	Na	AlO ₂	SiO ₂	H ₂ O	
A	12	12	12	27	4.2
Faujasita X	86	86	106	264	8.0
Faujasita Y	56	56	136	264	8.0
Erionita	4.5	9	27	27	4.4
Mordenita	8	8	40	24	6.6
Pentasil (ZSM-5)	9	9	87	16	5.5
Pentasil (Silicato)	0	0	96	16	5.5

Tabla 8. Composición y diámetro de poro para zeolitas comunes.

2.5 De la comparación y criterios de selección.

La tabla 9 muestra una comparación en la distribución de productos para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una faujasita (zeolita X), de dicha comparación resalta que la zeolita-X es mejor que la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la selectividad para alcanos y aromáticos y la reducción en la selectividad para los alquenos. El hecho de que la zeolita incremente la producción de aromáticos, significa que hay más hidrógeno disponible para hidrogenar alquenos y así producir alcanos. Puesto que los alquenos son precursores de la formación de coque, la disminución en la generación de alquenos tiene como consecuencia que se deposite menos coque en la superficie de la zeolita y permite una vida más larga de la misma. La zeolita también mejora el octanaje debido al incremento en el rendimiento de aromáticos, los beneficios globales de la aplicación de la tecnología de las zeolitas da como resultado un incremento de 1.5 veces más gasolina que con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Hidrocarburo	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Zeolita X
Alcanos	12.0	21.8
Cicloalcanos	9.5	13.4
Alquenos	42.8	19.0
Aromáticos	35.8	45.9

Tabla 9. Comparación en la selectividad para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y Zeolita X.

El típico catalizador comercial es una mezcla de zeolita y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que generalmente es preparada al mezclar una solución de sílica, la cual sirve como soporte, con zeolita y alumina; ésta mezcla se lava y seca para producir partículas esféricas, finalmente el catalizador se incorpora, por medio de intercambio iónico,

con tierras raras como por ejemplo: La³⁺ y Ce³⁺ (en el caso de faujasita Y en un 3 a 25%). Alternativamente, para proveer estabilidad térmica se trata con vapor de agua para producir una zeolita Y ultraestable (zeolita USY) y por último se tiene un paso de calcinación. El balance final de la mezcla es una matriz de SiO₂-Al₂O₃, la cual es similar a los catalizadores de desintegración amorfos y es lo suficientemente ácida para fragmentar las moléculas de hidrocarburo alimentadas con un tamaño finamente selecto al difundirse en los canales de la zeolita. La matriz, además, tiene la función de proteger la zeolita de algunos materiales contaminantes y también ofrece una resistencia al desgaste mecánico en el proceso de transporte fluidizado. Las partículas finales poseen un diámetro entre 40 y 100 μm. Algunos criterios importantes para la selección de catalizadores están listados en la tabla 10.

CRITERIO	INTERVALO DE VALORES	VALORES PREFERIDOS
Propiedades físicas y fisicoquímicas		
Resistencia al desgaste mecánico	No disponible	No disponible
Estabilidad térmica e hidrotérmica	No disponible	No disponible
Distribución de tamaño de poro (nm)	5-20	6-10
Distribución de tamaño de partícula (μm)	10-150	50-100
Área superficial (m ² /g)	100-600	100-400
Densidad de masa (g/cm ³)	0.3-0.9	0.3-0.5
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.1-0.9	0.3-0.5
Propiedades catalíticas		
Actividad(Conversión %volumen)	68-80	73-80
Selectividad para la fracción C5-C10 (%vol.)	58-69	60-65
Producción de coque(%peso)	2-5	2-3
Producción de gas(%volumen)	10-30	10-12
Número de investigación de octano(ROn)	85-95	90-93

Tabla 10. Criterios para la selección de catalizadores de la unidad FCC (Farrauto, 1997).

Generalmente el catalizador está formado de microesferas que tienen diámetros de 40-110 μm , un volumen de poro del 50% y una densidad de partículas de 1.4 g/cm^3 . Los catalizadores consisten de:

- 20% de zeolita USY que posee una composición de $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\cdot 4\cdot 8\text{SiO}_2$, con un área superficial de 600 m^2/g y un diámetro de abertura de poro de 0.75 nm.
- 77% de matriz de aluminosilicato amorfo con un área superficial de 40-350 m^2/g y un diámetro promedio de poro 6-12 nm.
- 3% de aditivos que incluyen ZSM-5, Pt, Sb, CeO_2 -MgO.

Los criterios de selección para los catalizadores de desintegración pueden ser divididos en dos categorías:

- Propiedades físicas y químicas importantes.
- Propiedades de selectividad – actividad.

Las propiedades físicas y químicas importantes incluyen: La resistencia al desgaste mecánico, la estabilidad hidrotérmica, el tamaño de distribución de volumen y tamaño de poro, área superficial y la distribución de tamaño de partículas de catalizador. Tanto la estructura, la acidez de las zeolitas así como la composición del catalizador en función de la matriz y los aditivos son propiedades importantes, aunque no se listan en la tabla 10. La resistencia al desgaste mecánico es una propiedad clave debido a que:

- Determina la rapidez de adición de catalizador nuevo y de este modo afecta económicamente al proceso.
- influye en el tamaño de distribución de partícula y por consiguiente en la fluidez del catalizador.

El desgaste mecánico mayoritariamente depende del tipo de matriz y del contenido de zeolita, Puesto que el desgaste se incrementa con el contenido

de zeolita, generalmente el contenido de zeolita se limita a un 35% (Scherzer, 1990).

No obstante, los catalizadores preparados por cristalización in situ de zeolitas en matrices de aluminosilicatos tienen una buena resistencia mecánica y permiten ser agregados hasta en un 70% (Brown, 1985). La resistencia al desgaste también se relaciona a otras propiedades, por ejemplo, aumenta al incrementar la densidad de masa y disminuye con el incremento del volumen de poro. Los catalizadores comerciales comúnmente tienen tamaño de poro en el intervalo de 8-10 nm con alguna macroporosidad adicional para facilitar el acceso difusional de los reactivos hacia el interior de la partícula de catalizador y el volumen de poro está entre 0.3-0.5 cm³/g. Las áreas superficiales de las zeolitas corresponden a 600-800 m²/g, sin embargo, el área superficial de la matriz de aluminosilicatos puede variar de 100 m²/g para una arcilla no activa, hasta 300-400 m²/g para aluminosilicatos sintéticos activos.

Los aditivos para la desintegración catalítica se agregan en cantidades no mayores al 5% de sólidos, pero influyen primordialmente en el mejoramiento y distribución de productos. Generalmente, se utilizan cuatro tipos de aditivos como son:

- Materiales que aumentan el octanaje, por ejemplo la zeolita ZSM-5 o similares.
- Estabilizador de metales.
- Agentes reductores de SO_x.
- Catalizadores para la oxidación de CO.

Cuando se adiciona la zeolita ZSM-5 en pequeñas cantidades (1-3%) permite separar una partícula o incorporarla con la matriz, lo anterior provoca que aumente el número de octano y al mismo tiempo hace que disminuya la producción de gasolina líquida. Por cada unidad que incrementa el número de octano, se disminuye en un 2% la producción de gasolina, aproximadamente. Este hecho se debe a la desintegración de las moléculas pequeñas de cadena lineal y alcanos

ramificados. Otro aspecto importante para resaltar es que en muchas refinerías el gasóleo alimentado tiene ciertas cantidades de metales como níquel (Ni) y Vanadio (V). Por eso se debe hacer un pretratamiento a la alimentación para ajustar las concentraciones de metales de níquel (Ni) y vanadio (V) en 10 y 25 ppm, respectivamente. Pues el níquel (Ni) incrementa la formación de gases y la selectividad hacia coque, mientras que el vanadio (V) destruye los sitios activos de las zeolitas. Ya que estos son efectos indeseables se recurre a la adición de compuestos de antimonio o bismuto en la alimentación de vapor. Estos compuestos reaccionan selectivamente con el níquel (Ni) para formar aleaciones de Ni-Sb inactivas catalíticamente, o bien especies Ni-Bi. Estos compuestos son comúnmente adicionados como soluciones organometálicas al proceso de producción de vapor [Krishna (1991)]. En el caso del vanadio (V) es estabilizado al reaccionar con materiales que lo capturan como el ortosilicato de magnesio, el cual es adicionado como partículas sólidas o en solución para producir un compuesto lábil y comprimido de $MgO-V_2O_5-SiO_2$.

Debido al incremento en las restricciones para las emisiones, además de contar con fracciones pesadas del petróleo crudo con altas concentraciones de azufre como alimentación, se ha requerido un mayor control en la generación de compuestos de SO_x que produce el proceso FCC. Una medida altamente efectiva ha sido la adición de un aditivo en el catalizador que captura al SO_3 formado durante la regeneración del catalizador en un exceso de aire, el cual posteriormente es reducido en el reactor de desintegración, liberándose el azufre como H_2S . Luego este compuesto se captura en la unidad de agotamiento. Se ha encontrado que los componentes $Ce_2O_3/MgO-MgAl_2O_4$ en 25/500 ppm son efectivos en la captura del SO_3 durante la regeneración del catalizador para formar $Ce_2(SO_4)_3$ y $MgSO_4$ en el regenerador y liberándose el azufre como H_2S en el reactor (Scherzer, 1990). En algunos casos también se adicionan pequeñas cantidades de Pt/Al_2O_3 (comúnmente en 300-800 ppm de Pt en Al_2O_3) en el catalizador para FCC para incrementar la conversión del exceso de CO a CO_2 producido durante la regeneración del catalizador, adicionalmente el Pt cataliza la

conversión de SO_2 hacia SO_3 el cual es capturado por el $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, como se mencionó anteriormente.

Entre las propiedades catalíticas de un catalizador se pueden mencionar la actividad, la selectividad hacia gasolina, la producción de gas y coque, y el número de investigación de octano (RON). Un catalizador óptimo se supondría que debe:

- Maximizar la conversión de gasóleo.
- Producir gasolina con un alto número de investigación de octano (RON).
- Producir el mínimo de gas y coque.

Desafortunadamente, las relaciones entre la producción y rendimiento de productos han demostrado que la conversión a gasolina alcanza un máximo para luego disminuir, mientras que para el aceite cíclico pesado disminuye y la producción de gas y coque crece extremadamente, de manera que dependiendo de la mezcla alimentada, se llega a lograr una conversión óptima entre el 70-75%.

Capítulo 3: De los fundamentos de la optimización multiobjetivo y otros conceptos útiles para fines de este trabajo.

3.1 De la introducción.

No sería descabellado escribir que la optimización multiobjetivo, es una variante de la optimización como tal, pues nos referimos a la optimización de varias funciones objetivo. Sin embargo, si existen ciertos conceptos propios de la optimización multiobjetivo que cambian ligeramente la percepción que se tiene del término optimizar.

La forma en cómo se expondrán los conceptos matemáticos en este capítulo, será como si fuera un rompecabezas. Es decir, definir todas las piezas de información para después unir las y así conformar el problema que trataremos en el siguiente capítulo.

A manera de preámbulo se hará la siguiente pregunta: ¿Qué es la optimización? Una definición con la que coincide el que escribe, es que la optimización es el proceso de encontrar las condiciones que maximicen el beneficio deseado o minimicen el esfuerzo requerido de una función, la cual representa una situación real (Rao, 2009). Como se podrá apreciar más adelante y como ya se ha mencionado, esta definición difiere tan solo un poco de lo que se entiende por optimización multiobjetivo (según la opinión del que escribe).

El tema de la optimización es ampliamente estudiado y debido a esto tiene varios enfoques. Estos enfoques son: la programación matemática, el enfoque computacional, la búsqueda de operaciones y el enfoque hacia la ingeniería.

La programación matemática está dirigida a asegurar los siguientes aspectos:

- La existencia de soluciones factibles.
- La convergencia de algoritmos.
- La estabilidad y rapidez de convergencia.

El enfoque computacional de la optimización se refiere principalmente a:

- El desarrollo computacional de los algoritmos, rutinas, etc.

La búsqueda de operaciones esencialmente se dirige a:

- La formulación del problema de optimización
- Búsqueda de estrategias de solución al problema de optimización formulado.

La optimización enfocada a la ingeniería implica que se defina de una manera más robusta y precisa, los problemas de la vida real. Así como un análisis más concienzudo de la solución de dichos problemas, ponderando la solución hallada con la eficiencia de los métodos aplicados.

Escrito lo anterior, consideramos conveniente escribir a manera de contexto, cuestiones acerca de la optimización multiobjetivo, que nos permita abordar el problema del proceso de desintegración catalítica fluidizada. Pero que al final de cuentas aplica tanto si se tienen varias funciones objetivo como en el caso de que no se tengan.

3.2 De conceptos básicos de la optimización multiobjetivo.

Funciones y continuidad de funciones.

Una función f es una regla de correspondencia que asocia a cada objeto x en un conjunto, denominado dominio un solo valor $f(x)$ de un segundo conjunto. El conjunto de todos los valores así obtenidos se denomina rango de la función (Purcell).

Generalmente utilizamos la palabra *continuo* para describir procesos que siguen sin cambios abruptos. Al referirnos a las funciones continuas es necesario definir lo siguiente:

Sea f definida en un intervalo abierto que contiene a c . Decimos que f es continua en c si:

$$\lim_{x \rightarrow c} f(x) = f(c) \quad (3.1)$$

Con esta definición queremos decir que para que una función sea continua se requieren de tres condiciones:

1. Que $\lim_{x \rightarrow c} f(x)$ exista.
2. Que $f(c)$ exista, es decir que c esté en el dominio de f .
3. Que $\lim_{x \rightarrow c} f(x) = f(c)$.

Si cualquiera de estas tres condiciones no se cumple, entonces decimos que f es una función discontinua. Es importante tener en mente que la discontinuidad de una función puede o no afectar en la optimización y a continuación se verá el por qué. Primero recordemos aquel teorema que dice: Si existe la derivada $f'(c)$, entonces f es continua en c . De lo anterior se puede deducir que no existe la derivada $f'(c)$, si la función f es discontinua en el punto c . El hecho de que una función sea discontinua en un punto dado, y por lo tanto que no exista la derivada en ese punto, afecta en la optimización porque algunos métodos de optimización usan las derivadas de las funciones involucradas para encontrar la solución óptima. Al no existir o estar indefinidas las derivadas, el método pudiera no encontrar una respuesta satisfactoria.

Así cuando se tiene una función f en un punto dado, pero no existe o no está definida la derivada en ese punto, también fallaría el método para encontrar una solución óptima al emplear técnicas basadas en programación matemática. La razón por la que no está definida la derivada en un punto dado es que los límites por izquierda y por derecha en ese punto son diferentes (para una demostración formal de lo escrito anteriormente, favor de remitirse a cualquier libro de cálculo).

La figura 21 ejemplifica las funciones discontinuas.

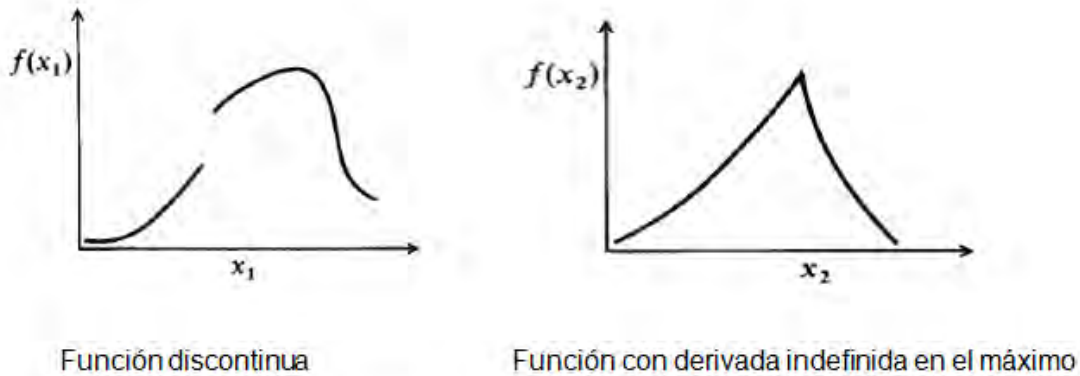


Figura 21. Ejemplo de las funciones discontinua y con derivada indefinida.

Función unimodal y multimodal

Supongamos que tenemos un intervalo de valores x y una función f dada. A dicha función se le asignará un valor $f(x)$ dependiendo del valor de x . Por lo que la función podrá tener:

- Uno o varios valores máximos.
- Uno o varios valores mínimos.

Ya sea el valor de la función máximo o mínimo, estos puntos se consideran puntos estacionarios pues la derivada en ese punto es $f'(x) = 0$. Esto se debe tener muy en cuenta, ya que más adelante lo retomaremos al mencionar los conceptos de convexo y cóncavo así como las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo.

Una vez escritas las líneas de arriba, sería aceptable mencionar que la función unimodal es una función que tiene un solo valor máximo o mínimo en un intervalo para x . Mientras que la función multimodal puede tener varios valores mínimos o máximos(o una mezcla de ambos), todo dependerá del tipo de función con el que se disponga. La figura 22 nos ejemplifica la función unimodal y la función multimodal.

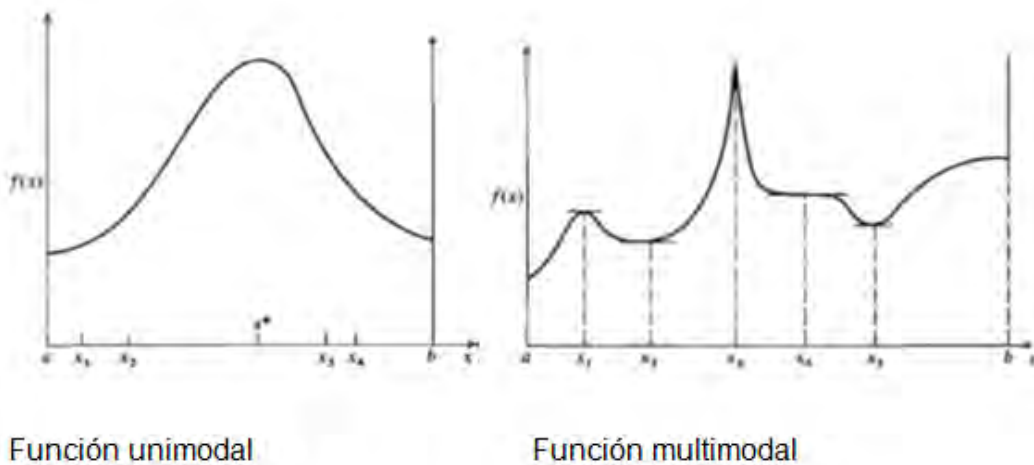


Figura 22. Ejemplo de las funciones unimodal y multimodal.

Definiciones de Concavidad y convexidad.

Una función $\Phi(\vec{x})$ es llamada convexa sobre el dominio de \mathbb{R} si para 2 vectores cualesquiera \vec{x}_1 y $\vec{x}_2 \in X \subset \mathbb{R}$,

$$\Phi(\theta \vec{x}_1 + (1 - \theta) \vec{x}_2) \leq \theta \Phi(\vec{x}_1) + (1 - \theta) \Phi(\vec{x}_2) \quad (3.2)$$

donde θ es un escalar en el rango $0 \leq \theta \leq 1$.

La función $\Phi(\vec{x})$ es estrictamente convexa si, para $\vec{x}_1 \neq \vec{x}_2$, el signo \leq de la ecuación (3.2) puede ser remplazado con $<$.

Una función convexa no puede tener ningún valor mayor que los valores de la función obtenidos mediante interpolación lineal entre $\Phi(\vec{x}_1)$ y $\Phi(\vec{x}_2)$.

Si la desigualdad de (3.2) se cumple la función es cóncava. De tal forma la función $\Phi(\vec{x})$ es cóncava (estrictamente cóncava). Si $-\Phi(\vec{x})$ es convexa (estrictamente convexa).

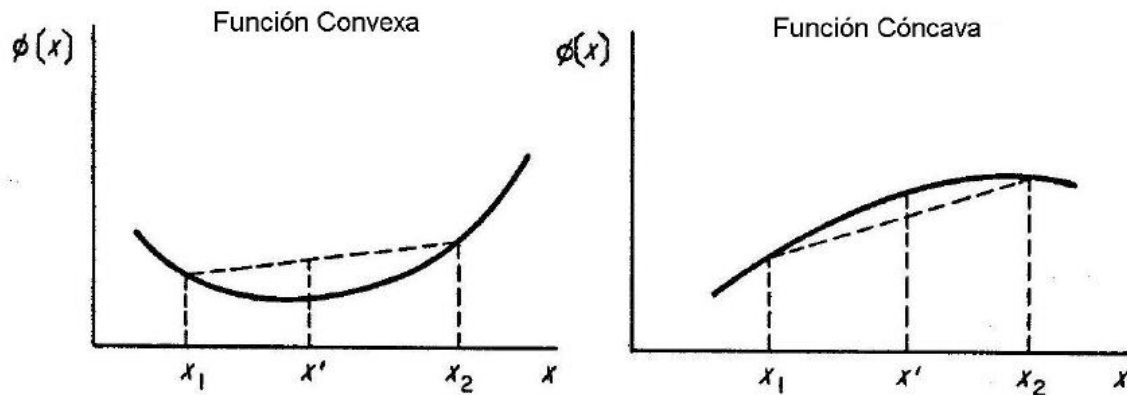
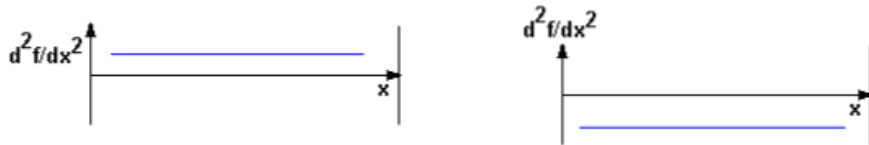


Figura 23 Función convexa y cóncava.

Haciendo un esfuerzo por ser más claros, se puede definir si una función es convexa o cóncava a partir de segunda derivada de la función:

- Si la segunda derivada $f''(x) > 0$, la función es estrictamente convexa.
- Si la segunda derivada $f''(x) < 0$, la función es estrictamente cóncava.

La figura 24 ejemplifica lo anterior.



Segunda derivada de la función convexa

Segunda derivada de la función cóncava

Figura 24. Segundas derivadas de la función convexa y cóncava.

Conjunto convexo y conjunto no convexo:

Un conjunto (o región) de puntos se define como un conjunto convexo en un espacio n-dimensional si, para todos los pares de puntos \vec{x}_1 y \vec{x}_2 en el conjunto, el segmento rectilíneo que los une está también enteramente dentro del conjunto.

De tal forma, todo punto \vec{x} , donde

$$\vec{x} = \theta \vec{x}_1 + (1 - \theta) \vec{x}_2, \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

está también en el conjunto.

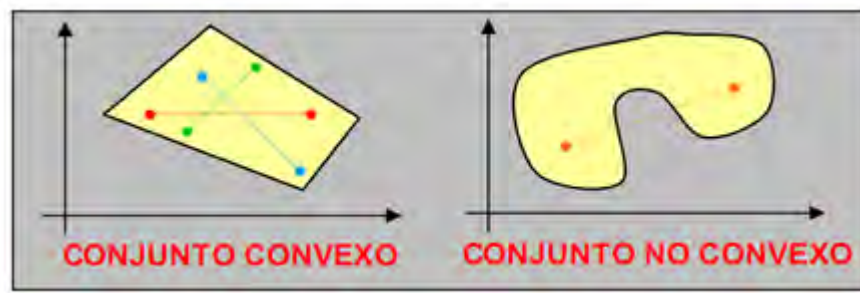


Figura 25. Conjunto convexo y conjunto no convexo.

A continuación mencionaremos conceptos propios de la optimización multiobjetivo, como se mencionó al principio de este capítulo.

El Problema de Optimización Multiobjetivo (POM):

El Problema de Optimización Multiobjetivo (POM) general se define formalmente de la manera siguiente:

Encontrar el vector $\vec{x}^* = [x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*]^T$ que satisfagan las restricciones de desigualdad:

$$g_i(\vec{x}) \leq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (3.3)$$

Las p restricciones de igualdad:

$$h_i(\vec{x}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (3.4)$$

Y optimice la función vectorial:

$$\vec{f}(\vec{x}) = [f_1(\vec{x}), f_2(\vec{x}), \dots, f_k(\vec{x})]^T \quad (3.5)$$

Definición de Optimalidad de Pareto.

El óptimo de Pareto es un concepto que en un principio se empleó en la Economía para estudiar la distribución de la riqueza en una población. No obstante también tiene aplicaciones en la Ingeniería y por supuesto es una de las

bases de este trabajo. Hablar tan solo del óptimo de Pareto como concepto y percepción, bastaría para hacer otro trabajo de tesis. Sin embargo sería desviarnos del objetivo del presente trabajo. Baste escribir que para nuestro trabajo el óptimo de Pareto es una solución factible que implica mejorar una función objetivo en detrimento de otra función objetivo. En otras palabras o dicho más sencillo, en los problemas donde están involucradas dos funciones objetivo se mejora una función objetivo a costa de empeorar la otra. Escrito en lenguaje matemático es:

Si \vec{x}^* es un punto factible para la ecuación (3.5) se dice que es un óptimo de Pareto si y solo si no existe otro punto factible (\vec{x}) tal que $f_r \leq f_r(\vec{x}^*) \forall r \in \mathbb{R}^n$ y $f_r < f_r(\vec{x}^*)$ para al menos un índice $r \in \mathbb{R}^n$.

Los vectores \vec{x}^* correspondientes a las soluciones incluidas en el conjunto de óptimos de Pareto son llamados no dominados. La gráfica de las funciones objetivo cuyos vectores no dominados se encuentran en el conjunto de óptimos de Pareto se denominan frente de Pareto.

A continuación se mencionan otras definiciones:

Punto utopía:

El punto utopía es el punto dado por la solución x_i^u con coordenadas $f_r(x_i^u)$ en el espacio objetivo. Las coordenadas están dadas por el $\min f_r(x)$ y sujeto a las restricciones $h(x) = 0$, $g(x) \leq 0$, $x \in R^l$ para $x \in R^n$. Es necesario remarcar que el punto utopía es un valor que no se puede alcanzar pues las funciones objetivo generalmente se encuentran en conflicto.

Solución compromiso:

La solución compromiso es un punto, x^s valuado en el objetivo $f(x^s)$ dado por la solución del problema de distancia mínima, por lo general es la distancia euclidiana:

$$\min_x \left\{ \sum_{r \in R^n} [f_r(x) - f_r(x_i^u)]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

No obstante ya que las funciones objetivo tienen diferentes unidades, es decir no conmensurables esta distancia euclidiana se vuelve insuficiente para que sea matemáticamente representativa. Por lo que se deben normalizar para evitar el aspecto de unidades diferentes. Una forma puede ser: $f_r^{dl}(x) = (f_r(x) - f_i^{min}) / (f_i^{max} - f_i^{min})$. Donde $f_r^{dl}(x)$ generalmente tiene un valor entre 0 y 1 dependiendo de la precisión del método que determinó f_i^{min} y f_i^{max} .

Dominancia de Pareto:

Un vector $\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_k)$ domina a otro $\vec{v} = (v_1, v_2, \dots, v_k)$. Si y solo si u es parcialmente menor a v . Es decir:

$$\text{i.e., } \forall i \in \{1, \dots, k\}, u_i \leq v_i \wedge \exists i \in \{1, \dots, k\} : u_i < v_i. \quad (3.7)$$

Conjunto de Óptimos de Pareto:

Para un problema multiobjetivo dado $\vec{f}(x)$ el conjunto de óptimos de Pareto se define como:

$$\mathcal{P}^* := \{x \in \Omega \mid \neg \exists x' \in \Omega \vec{f}(x') \preceq \vec{f}(x)\}. \quad (3.8)$$

Frente de Pareto.

Para un problema multiobjetivo dado $\vec{f}(x)$ y un conjunto de óptimos de Pareto, el frente de Pareto se define como:

$$\mathcal{PF}^* := \{\vec{u} = \vec{f} = (f_1(x), \dots, f_k(x)) \mid x \in \mathcal{P}^*\}. \quad (3.9)$$

Dicho de otra forma el frente de Pareto es la gráfica de los vectores no dominados de las funciones objetivo. Entiéndase como vector no dominado aquel vector de soluciones incluidas en el conjunto de óptimos de Pareto.

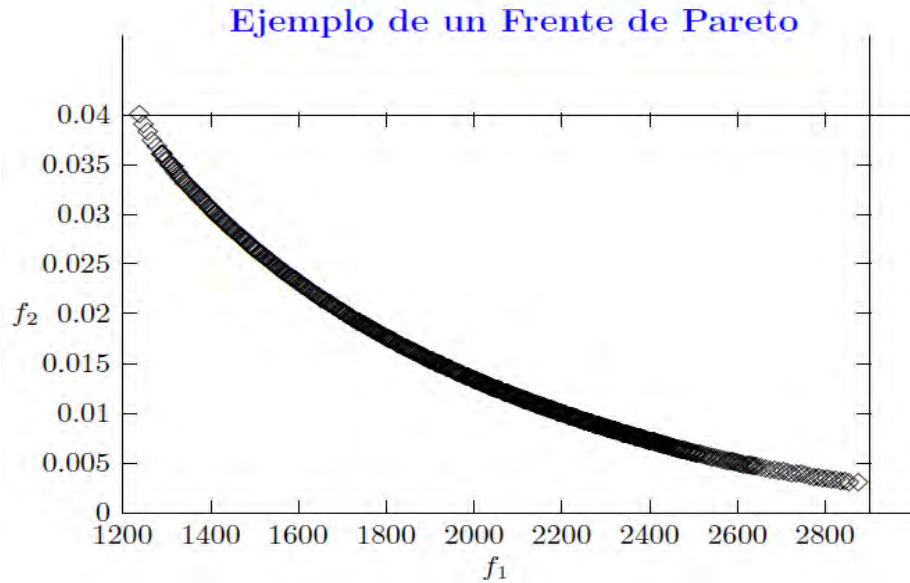


Figura 26. Ejemplo de un Frente de Pareto.

No Dominancia Débil:

Un punto $\vec{x}^* \in \Omega$ es una solución débilmente no dominada si no hay $\vec{x} \in \Omega$ tal que

$$f_i(\vec{x}) < f_i(\vec{x}^*) \text{ para } i = 1, \dots, k \quad (3.10)$$

Esto se puede interpretar, como la posibilidad de que existan otras soluciones óptimas, es decir, el óptimo de Pareto puede ser susceptible de no ser la única solución.

No Dominancia Fuerte:

Un punto $\vec{x}^* \in \Omega$ es una solución fuertemente no dominada si no hay $\vec{x} \in \Omega$ tal que $f_i(\vec{x}) \leq f_i(\vec{x}^*)$ para $i = 1, \dots, k$ y para al menos un valor que i $f_i(\vec{x}) < f_i(\vec{x}^*)$.

En general, no es fácil encontrar una expresión analítica de la línea o superficie que representa los valores de los vectores no dominados en el espacio de las funciones objetivo y, en la mayor parte de los casos, resulta simplemente imposible obtenerla. El procedimiento normal para generar el frente de Pareto es calcular todos los puntos factibles y obtener sus valores correspondientes $f(\Omega)$.

Cuando se cuenta con un número suficiente de estos puntos, es posible determinar los puntos no dominados de entre el conjunto de puntos factibles.

Vector Objetivo Ideal.

Vector de variables de decisión correspondientes a los óptimos (factibles) considerando a cada una de las funciones objetivo del problema como aisladas. Nótese que el vector ideal es inalcanzable, excepto en el caso en que no existe ningún conflicto entre las funciones objetivo del problema.

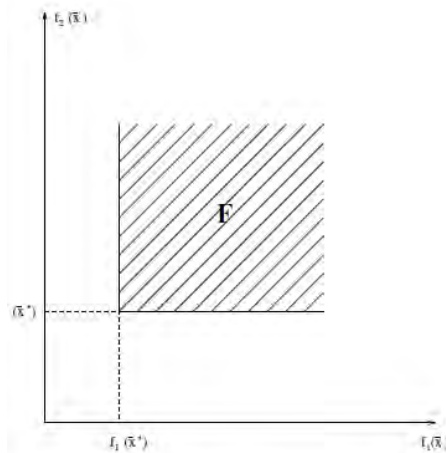


Figura 27. Ejemplo del vector objetivo ideal.

El vector ideal es utilizado por algunos métodos de programación matemática en donde generalmente se trata de minimizar la distancia (en el espacio de las funciones de objetivo) entre una solución dada y el vector ideal. Suele ser fácil determinar el vector objetivo ideal excepto cuando las funciones objetivo (vistas por separado) presentan multimodalidad.

3.3 De la optimización de funciones con restricciones.

Este apartado comienza con la siguiente pregunta: ¿Cómo podemos optimizar una función? O dicho de otra forma: ¿Cómo encontrar las condiciones que

maximicen el beneficio deseado o minimicen el esfuerzo requerido de una función que representa una situación real? Para contestar esta pregunta es necesario hacerlo desde un enfoque, digamos ingenieril por así decirlo. Es decir, trataremos de definir el problema que se esté presentando, definir y entender las partes que conforman el problema; para luego aplicar la teoría que nos pudiera ayudar a resolverlo, haciendo uso de las herramientas disponibles.

Para hacer lo anterior, supongamos que ya tenemos un problema dado. Este problema de optimización se compone de al menos una función objetivo y de un modelo predictivo, asociado a las restricciones del sistema.

La función objetivo es una expresión matemática compuesta de variables y parámetros, que contiene la información encaminada a encontrar las mejores condiciones que resuelven el problema. Es decir que nos proporciona una cantidad que se puede minimizar (como el costo de un producto) o maximizar (como la ganancia del mismo producto) y así encontrar la mejor solución posible al problema.

En cuanto al modelo predictivo, éste describe el comportamiento del sistema o proceso del problema en cuestión. Es un conjunto de ecuaciones, de entre las cuales algunas son restricciones. Estas restricciones pueden ser de igualdad o de desigualdad que definen los límites del comportamiento del sistema.

Además el modelo contiene variables que deben ser modificadas para satisfacer estas restricciones, formando así un conjunto de variables de decisión que en Ingeniería Química se pueden interpretar como los grados de libertad del proceso.

Definir tanto la función objetivo como el modelo predictivo puede llegar a ser una tarea bastante difícil por lo que se sugieren algunas —reglas de dedo” (Levy, 2009):

- Mantenerlo simple: Usar expresiones tan simples como lo permita el problema.
- Mantenerlo compacto: Es recomendable, cuando sea posible por supuesto, juntar restricciones, ya que así se puede evitar las dificultades que representa tener varias restricciones.

- Mantenerlo continuo: Siempre que se pueda se deben usar variables continuas (Como se mencionó antes, la discontinuidad complica el encontrar una solución).

Otra cosa que es importante señalar es que el problema puede ser o bien de optimización estática o bien de optimización dinámica.

La optimización estática solo depende de los valores elegidos de las variables de decisión en un tiempo dado. Es decir que se realiza en un periodo de tiempo. Mientras que la optimización dinámica se realiza en varios periodos donde las condiciones iniciales de cada periodo, pueden ser o no las condiciones iniciales; es decir cada periodo podría tener sus propias condiciones iniciales. Lo interesante, según el que escribe, es que el concepto de periodo puede implicar tanto intervalos de tiempo como también puede implicar etapas de algún proceso. Por ejemplo; en el caso de la producción de etileno a partir de la desintegración del eteno, el tiempo no es la variable relevante sino que es la longitud del reactor la variable importante y por lo tanto se definen periodos de distancia.

De manera que en la optimización dinámica se abordan problemas de control óptimo que matemáticamente se definen como:

$$F\left(x, \frac{dx}{dt}, u(t), p, t\right); h((x), (u)) = 0 \quad (3.11)$$

Dónde $x(t)$ es un vector de n variables de estado. La ecuación diferencial $\frac{dx}{dt}$ es una ecuación de estado que describe la “trayectoria” o dinámica evolutiva de la variable de estado.

El término $u(t)$ representa un vector de m variables de control que tienen cierta dominancia sobre la variable de estado. El término p son parámetros del sistema independientes del tiempo y el término $h((x), (u))$ se refiere a las restricciones del problema.

Por facilidad el problema anterior (3.11) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{dz}{dt} = f(z(t), y(t), u(t), p) \quad (3.12)$$

$$z(0) = z_0$$

$$g(z(t), y(t), u(t), p) = 0$$

El fin de la optimización dinámica es encontrar el perfil óptimo de la variable de control que permita o maximizar o minimizar el valor de la o las funciones objetivo. De tal suerte que se pueda encontrar el valor deseado, léase óptimo (x^*), de la variable.

Este valor óptimo de la variable de estado tiene algunas definiciones:

- El valor de x^* es un mínimo global si $f(x^*) \leq f(x)$ para todo $x \in F$.
- El valor de x^* es un mínimo local si $f(x^*) \leq f(x)$ para todo $x \in N(x^*) \cap F$.
Donde $N(x^*) = \{x \mid \|x - x^*\| < \epsilon, \epsilon > 0\}$.
- El valor de x^* es un mínimo estrictamente local si $f(x^*) < f(x)$ para todo $x \in N(x^*) \cap F$.

3.4 De las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo.

Pudiera sonar redundante y tal vez salga sobrando, pero es importante recalcar que las condiciones necesarias y suficientes son los requerimientos que debe cumplir el vector de soluciones para que se pueda considerar como óptimo.

Para definir y comprender estos requerimientos primero se debe mencionar algunos conceptos básicos que facilitan la comprensión de las condiciones necesarias y suficientes.

Eigenvalores:

Los eigenvalores son las soluciones de la ecuación:

$$|A - \lambda I| = 0 \quad (3.13)$$

La ecuación anterior se puede expresar como:

$$\lambda^n + \alpha_1 \lambda^{n-1} + \alpha_2 \lambda^{n-2} + \dots + \alpha_{n-1} \lambda + \alpha_0 = 0 \quad (3.14)$$

La cual tiene n raíces λ .

Formas cuadráticas de las matrices:

La forma cuadrática C es una cantidad escalar a partir de una matriz A :

$$C = x^T A x \quad (3.15)$$

Por ejemplo:

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$
$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$$

La ecuación 3.15 resulta:

$$C = [x_1 \quad x_2] \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

El signo de C se determina a partir de los eigenvalores de A , por ejemplo la forma cuadrática de C siempre será positiva si la matriz A solo tiene valores positivos de Eigenvalues. La tabla 11 resume los posibles resultados:

Eigenvalores(signo)	A	C
+	Definida positiva	Positiva
-	Definida negativa	Negativa
0 y +	Semidefinida positiva	No negativa
0 y -	Semidefinida negativa	No positiva

Tabla 11. Signos asignados a la forma cuadrática C a partir del valor de los Eigenvalores.

Esto es de gran ayuda pues se puede determinar el signo de C a pesar de los valores asumidos de x . Lo cual es importante para definir las condiciones necesarias y suficientes.

Otro concepto básico es el de la derivada; recordemos nuestras clases de cálculo donde nos enseñan que una de las aplicaciones de la derivada, es para encontrar máximos y mínimos de una función.

La primera derivada de una función nos ayuda a encontrar un máximo o un mínimo porque la derivada se puede entender como la pendiente de la recta tangente; dada una función, si en un punto x la derivada de esa función es $f'(x) = 0$, a ese punto x lo llamamos punto estacionario. Este nombre proviene del hecho de que un punto estacionario se coloca en una trayectoria horizontal, puesto que la recta tangente es horizontal (y las líneas horizontales tienen una pendiente de cero).

Además nos enseñaban el criterio de la segunda derivada, con el cual distinguíamos un máximo local de un mínimo local. Así podemos resumir lo siguiente:

- Si $f'(x) = 0$, la función puede tener un valor mínimo o máximo.
- Si $f''(x) < 0$, $f(x)$ es un valor máximo de la función.
- Si $f''(x) > 0$, $f(x)$ es un valor mínimo de la función.

La razón por la que no se hace una demostración rigurosa de lo anterior es la siguiente: Solo se quiere mostrar que la primera y la segunda derivada son base de los postulados o teorías que definen con mayor rigor y amplitud los requerimientos para considerar un mínimo. En los párrafos siguientes, ahora sí nos referimos a las condiciones necesarias y suficientes para un mínimo:

Condiciones necesarias para encontrar un mínimo sin restricciones:

Dada una función $I(x_1, x_2, \dots, x_n)$ suponer que existe un vector óptimo de valores

$$x^* = \begin{bmatrix} x_1^* \\ x_2^* \\ \vdots \\ x_n^* \end{bmatrix}$$

que es el máximo buscado. Y existe otro punto: $x = x^* + \delta x$ que está ligeramente desplazado de x^* , ya que x^* es el máximo relativo. Si la función $I(x_1, x_2, \dots, x_n)$ se expresa en forma diferencial, para un mínimo debe cumplir con:

$$\delta I = I(x^* + \delta x) - I(x^*) \geq 0 \quad (3.16)$$

Donde $\delta x = \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \end{bmatrix}$

Si la expresión anterior se expande en series de Taylor queda:

$$\delta I = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial I}{\partial x} \right)_{x^*} \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \delta x_j \left(\frac{\partial^2 I}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x^*} \delta x_i + 0(\delta x^3) \quad (3.17)$$

Si se consideran desplazamientos pequeños $|\delta x_i| < \epsilon$, se desprecia el término de la derivada de 2° orden quedando:

$$\delta I = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial I}{\partial x} \right)_{x^*} \delta x_i + 0(\delta x^3) \quad (3.18)$$

La única manera para que $\delta I \geq 0$ pueda contener todos los valores pequeños de δx es para

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x} \right)_{x^*} = 0, i = 1, 2, \dots, n \quad (3.19)$$

Si la ecuación (arriba) se sustituye en la ecuación (suma) queda:

$$\delta I = \frac{1}{2} \partial x^T (H)_{x^*} \partial x + 0(\delta x^3) \quad (3.20)$$

Donde H es la matriz Hessiana simétrica, esto es la matriz de segundas derivadas parciales. Esto en semejanza a:

$$C = x^T A x$$

$$\delta I = \delta x^T (H)_{x^*} \delta x + 0(\delta x^3)$$

Si la Hessiana es definida positiva estaremos con las condiciones necesarias para un mínimo:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x} \right)_{x^*} = 0 \quad (3.21)$$

$$\partial x^T (H)_{x^*} \geq 0 \quad (3.22)$$

Condiciones necesarias y suficientes para un mínimo con restricciones:

Si tenemos un problema dado por:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = f(x, u), x(0) = x_0 \quad (3.23)$$

Se quiere encontrar el vector de variables de control $u(t)$, $0 \leq t \leq t_f$ tal que minimice:

$$I[u(t)] = G(x(t_f)) + \int_0^{t_f} F(x, u) dt \quad (3.24)$$

Donde la parte izquierda de la ecuación (3.24) se denomina funcional, que es la transformación de una función en un valor de I .

La condición necesaria para que el vector de variables de control minimice el funcional es:

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial u} = 0 \quad (3.25)$$

El principio del máximo dice que si existe el vector óptimo $u^*(t)$, que es solución al problema. Existen funciones $\lambda(t)$ continuamente diferenciables de forma que definiendo a H como el Hamiltoniano:

$$H \equiv F(x, u) + \lambda^T f(x, u) \quad (3.26)$$

Y λ^T es el vector de multiplicadores de Lagrange.

Los objetos (u^*, x^*, t) satisfacen además de (3.25):

$$\frac{\partial \lambda^T}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad y \quad \lambda_i t_f = \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad (3.27)$$

Y además, con el fin de que un control $u(t)$ que está en un conjunto de restricciones ω sea el óptimo es necesario que el Hamiltoniano H deba ser constante a lo largo de la trayectoria óptima (Principio del máximo fuerte). Serán condiciones necesarias y suficientes para un mínimo.

3.5 De los métodos de optimización multiobjetivo.

Cualquier persona en algún momento de su vida, tendrá que enfrentarse a situaciones en las que se involucren aspectos tales como la toma de decisiones o la búsqueda de opciones, con el afán de conseguir objetivos específicos. Estas situaciones pueden ser tan diversas que van desde, la elección de un coche hasta el lanzamiento o producción de un nuevo producto, por lo que generalmente dicha persona intentará tomar la mejor decisión y contar con la mejor opción que satisfaga la o las metas propuestas tanto como las circunstancias así lo permitan.

La dificultad de lo antes mencionado, radica en que en la gran mayoría de las situaciones existe la posibilidad de conflicto entre las metas u objetivos propuestos; o dicho de otra forma, los intereses se contraponen de tal forma que se torna difícil decidirse por la opción adecuada.

En algunos problemas donde coexisten dos o más objetivos por cumplir, para resolverlos se hace uso de la intuición, del sentido común y a veces una combinación de ambos aspectos. En áreas tales como la ingeniería o la economía, la complejidad del problema es tal que se debe hacer uso de la modelación matemática, de la programación y de las herramientas disponibles o conocidas. A veces esto no es suficiente, debido a que varios fenómenos son de naturaleza no lineal. Generando así la necesidad de buscar nuevas ideas, nuevos conceptos y nuevos métodos con el fin de obtener la solución a un problema dado. La optimización multiobjetivo es uno de los conceptos que se han ido desarrollando para lograr resolver los problemas con múltiples objetivos y/o criterios. La definición generalmente aceptada del problema multiobjetivo es la de Osyczka (1985) que define al problema multiobjetivo como: —**b** vector de variables de decisión que satisfagan un cierto conjunto de restricciones y optimice un conjunto de funciones objetivo. Estas funciones forman una descripción matemática de los

criterios de desempeño que suelen estar en conflicto unos con otros y que se suelen medir en unidades diferentes”.

Habr  de notarse que el término “optimizar” adquiere un significado ligeramente diferente desde la perspectiva multiobjetivo. Pues no solo consiste en encontrar una solución única; si no encontrar buenos compromisos, conocidos en inglés como trade-offs, los cuales todos son soluciones factibles del problema multiobjetivo. Sin embargo se mantiene la idea básica de encontrar la o las mejores soluciones posibles a un problema.

Existe una gran variedad de métodos de optimización para dar solución a los problemas multiobjetivo, no se puede decir que alguno de ellos es mejor que los demás. Pues para seleccionar el método de solución se debe considerar las características específicas del problema en cuestión y otros criterios tales como la simplicidad y la eficiencia de dicho método.

Antes de abundar en la clasificación de los métodos de optimización multiobjetivo es útil señalar que en lo que se refiere al aspecto de programación matemática existen dos tipos de método de optimización: Los métodos directos y los indirectos.

Los métodos directos construyen una secuencia de puntos $x_1, x_2, x_3, \dots, x^*$ tal que la función objetivo se minimiza de manera que $F(x_1) > F(x_2) > F(x_3) > F(x^*)$. Es decir compara los valores de la función objetivo.

Los métodos indirectos calculan la pendiente $F'(x)$ y decide si es lo suficientemente cercana a cero. Generalmente las técnicas computacionales requieren de una técnica de discretización y un método de optimización o también puede depender del software que se emplee.

Los métodos de optimización multiobjetivo se han clasificado de diversas formas, de acuerdo al criterio de cada autor. Algunos autores como Cohon (1985) los clasifica en dos conjuntos relativamente diferentes: Los métodos de generación y los métodos basados en las preferencias. En los métodos de generación, las

soluciones óptimas son generadas por el que toma la decisión quien luego elige una de las alternativas de solución. En los métodos basados en la preferencia, como su nombre lo indica, se tomará como solución óptima aquella que tome en consideración o que cumpla con la predilección del que toma las decisiones.

Rosenthal (1985) los clasifica en tres categorías diferentes. La primera es Métodos de generación parcial de soluciones óptimas, otra es la maximización de la función de valor explícitos y por último esta la maximización de funciones interactivas de valor implícito.

Carmichael (1981) clasifica los métodos multiobjetivo de acuerdo a las funciones objetivo del problema. Es decir, si se tiene una sola función objetivo, si es una función objetivo con restricciones o varias funciones con restricciones.

Una de las clasificaciones más difundidas es la presentada por Hwang y Masud (1979) en donde los autores clasifican los métodos en función de la participación del que toma las decisiones en el proceso de solución. Estas clases son:

1.- Métodos de no preferencia: Donde no se utiliza ninguna articulación de información de preferencia o dicho de otra forma: En estos métodos la opinión de la persona que toma las decisiones no se toma en consideración y el problema de optimización multiobjetivo es resuelto por medio de un método relativamente sencillo. El uso de este tipo de métodos es adecuado para las circunstancias en las que el que toma las decisiones no tiene un interés en particular por la solución y acepta alguna de las soluciones óptimas obtenidas. Así pues, se deja entrever que con este tipo de métodos es poco probable obtener una solución que vaya de acuerdo a las expectativas del que toma las decisiones. Algunos métodos de esta clase por ejemplo son el Método de Criterio Global.

2.- Métodos a posteriori: Donde se utiliza la articulación de información de preferencia, esto significa que los métodos de esta clase generan las soluciones óptimas de Pareto. Después de ser generadas. El tomador de decisiones tendrá que escoger la más conveniente de entre el conjunto de las soluciones. Esta clase de métodos tiene los inconvenientes de ser computacionalmente caro el

proceso de generación de las soluciones y a veces la selección de las mismas vuelve complicada debido a la forma en cómo se despliega o presenta el conjunto de alternativas. Además si el problema tiene más de dos funciones objetivo, se torna más complicado la implementación y la solución de dicho problema.

A su vez esta clase se puede dividir en dos. En la primera están los métodos donde pueden encontrar todas las soluciones óptimas de Pareto y en la segunda clase están los métodos donde solo se encuentran los extremos de las soluciones óptimas de Pareto.

Dos métodos básicos de esta clase son el método de suma de pesos y el método de ϵ -restringida. Estos métodos mencionados anteriormente han sido ampliamente usados en infinidad de problemas y son base de otros métodos más desarrollados.

3.- Métodos a priori: Donde se basan en una articulación preliminar de preferencias. Es decir, al usar este tipo de métodos el tomador de decisiones debe especificar sus preferencias u opiniones. La complicación de estos métodos radica en el hecho de que no necesariamente existe conocimiento previo o de que tan realista es la opinión o preferencia del tomador de decisiones.

El método de función de valor y la programación por metas son ejemplos de esta clase de métodos.

4.- Métodos interactivos: Donde se tiene una articulación progresiva de preferencias. Lo cual se puede interpretar de la siguiente manera: Esta clase de métodos es la más desarrollada de las antes mencionados por que los resultados que arroja son los más satisfactorios y por la manera en que aborda y soluciona el problema multiobjetivo. Pues se establece una interacción entre el tomador de decisiones y el analista (o algún programa de computación). Básicamente esto consiste en un ciclo que inicia al encontrar una solución inicial factible al problema, para después darse esta interacción con el fin de obtener un nuevo conjunto de soluciones. Si las soluciones encontradas son aceptables se detiene

el —cio”, de lo contrario se debe continuar con la búsqueda de soluciones hasta que sean aceptadas por el tomador de decisiones. A lo dicho anteriormente, se debe añadir dos conceptos en los cuales se pueden clasificar estos métodos interactivos: La búsqueda y el aprendizaje. Algunos métodos buscan la solución a partir de una secuencia de propuestas con la información provista, la cual debe ser consistente. Y otros métodos exploran las diferentes propuestas de solución permitiendo así el proceso de prueba y error.

En la actualidad existen diversos métodos de optimización multiobjetivo en la literatura (Rao, 2009). Estos se aplican en temas que van desde la investigación de operaciones hasta la agricultura. Sin embargo, muchos de estos métodos se limitan a generar frentes de Pareto con ciertas características como por ejemplo que las funciones sean convexas. Suelen requerir un punto inicial de búsqueda y suelen imponer restricciones adicionales las cuales suelen ser que las funciones objetivo sean diferenciables.

Adicionalmente, los algoritmos de programación matemática suelen generar una sola solución por ejecución.

Otro apartado son los métodos evolutivos o también conocidos como algoritmos genéticos (Miettinen). Los cuales son métodos estocásticos de búsqueda global que imita la evolución biológica natural. Se opera sobre una población de posible solución y se aplica el principio de la supervivencia del más apto para producir aproximaciones cada vez mejores a una solución. En cada generación, un nuevo conjunto de aproximaciones es creado por el proceso de selección de los individuos. En función de su nivel de condición física, en el dominio del problema, etc. Usando operadores tomados de la genética natural.

Esto se remonta o se desarrolló a partir de la tesis doctoral de Rosenberg (1967), el cual indicó la posibilidad de usar algoritmos genéticos. Pues en su tesis expone la idea de usar propiedades (por ejemplo alguna composición química específica) múltiples en su simulación de la genética y la química de una población de organismos unicelulares.

Un aspecto importante que debe remarcar es que las clasificaciones de los métodos multiobjetivo antes mencionadas son solo una guía; más que concentrarse en este tema, para poder resolver un problema de optimización multiobjetivo, primero se debe hacer énfasis en aspectos tales como las características del problema ya que los métodos usados son factibles de clasificarse en más de una categoría o pertenecer a diferentes categorías.

Dejando a un lado las clasificaciones de los métodos multiobjetivo, otro aspecto importante que hay que mencionar es que existen diferentes problemas de optimización multiobjetivo, aquellos donde:

- Se minimizan todas las funciones objetivo.
- Se maximizan todas las funciones objetivo.
- Minimizar algunas funciones y maximizar otras.

Para fines de simplificar el problema. Es frecuente que todas las funciones se conviertan a un problema o bien de maximización o bien de minimización. De tal suerte que se puede expresar:

$$\max f_i(\hat{x}) = \min(-f_i(\hat{x})) \quad (3.28)$$

Este tipo de problemas usualmente se resuelven por medio de la escalarización. La escalarización es un término que puede entenderse como la transformación del problema en una o varias funciones objetivo para poder resolverlo de una manera más accesible matemáticamente hablando pues de esta forma permite el uso de otros conceptos y métodos que contribuyen a la solución del problema.

Siendo un poco más rigurosos la escalarización consiste en la formulación de uno o varios objetivos que se relacionan con el problema de optimización multiobjetivo por medio de una función de valor real. La cual se denomina función escalarizada, dicha función depende de algunos parámetros. Esto permite hacer uso de la teoría y los métodos de la programación no lineal para encontrar las soluciones al problema multiobjetivo.

Los métodos utilizados para el desarrollo del presente trabajo que utilizan este aspecto de la escalarización son el método de suma de pesos, el método de ε -restringida y el método de la Intersección Normal Límite (NBI).

Método de suma de pesos.

Es el método más simple para resolver los problemas multiobjetivo. La idea principal consiste en asociar a cada objetivo con un coeficiente “ponderado” y minimizar esta suma de objetivos ponderados. Es decir se resuelve:

$$\min_{x \in X} \sum_{k=1}^p \lambda_k f_k(x) \quad (3.29)$$

El problema de suma de pesos (3.29) usa el vector de pesos: $\lambda \in R^p \geq 0$ como parámetro. Este método generalmente da soluciones eficientes para problemas convexos, mediante la variación λ . Para problemas no convexos o cuando la función es discontinua este método no es conveniente, pues la variación del parámetro λ no logra superar estas cuestiones.

Para el método de suma de pesos se enuncia las siguientes premisas:

1.- Sea $\hat{x} \in X$ una solución óptima de (3.29).

- Si $\lambda > 0$, entonces \hat{x} pertenece al conjunto de soluciones factibles.
- Si $\lambda \geq 0$, entonces \hat{x} pertenece al conjunto de soluciones débilmente eficientes.
- Si $\lambda \geq 0$ y \hat{x} es solución única y óptima de (3.29), entonces \hat{x} pertenece al conjunto de soluciones estrictamente eficientes.

2.- Sea X un conjunto convexo y $f_k, k = 1, \dots, p$ sean funciones convexas.

- Si \hat{x} pertenece al conjunto de soluciones factibles. Entonces hay alguna $\lambda > 0$ tal que \hat{x} es una solución óptima de (3.29)
- Si \hat{x} pertenece al conjunto de soluciones estrictamente eficientes. Entonces hay alguna $\lambda > 0$ tal que \hat{x} es una solución óptima de (3.29)

El método de suma de pesos es la forma más simple de generar diferentes soluciones óptimas de Pareto. La optimalidad de Pareto está garantizada si los coeficientes ponderados son positivos o la solución es única.

Método de ε -restringida.

El método de ε -restringida es probablemente la mejor técnica conocida, además del método de suma de pesos, para resolver los problemas multiobjetivo. Pues no se agregan más funciones objetivos a las del problema. En lugar de esto, solo se minimiza una de las funciones objetivo originales, mientras que las otras funciones objetivo se transforman en restricciones. Este método fue Introducido por Haimes en 1971.

El problema de la restricción épsilon se define como:

$$\begin{aligned} \min_{x \in X} f_j(x) & \quad (3.30) \\ \text{"sujeta a"} \quad f_k(x) & \leq \varepsilon_k \quad k = 1, \dots, p \quad k \neq j, \\ h_i(\vec{x}) & = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \\ g_i(\vec{x}) & \leq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \end{aligned}$$

Dos aspectos se deben considerar: La función a minimizar debe ser la más importante del problema y se debe conocer los valores mínimo y máximo que pueden tomar las funciones objetivo (que son las restricciones de desigualdad). Pues en este intervalo definido por los valores máximo y mínimo, se debe variar el parámetro ε_k . Ya que para cada valor de ε_k se debe minimizar la función objetivo y así obtener el frente de Pareto. Teniendo en cuenta que al mismo tiempo se deben cumplir con las otras posibles restricciones del problema.

La figura 28 ilustra un problema de dos objetivos, donde el límite superior de la restricción está puesta en $f_1(x)$. Esta figura también nos muestra que las restricciones $f_j(x) \leq \varepsilon_k$ pueden ser o no una solución óptima de (3.30).

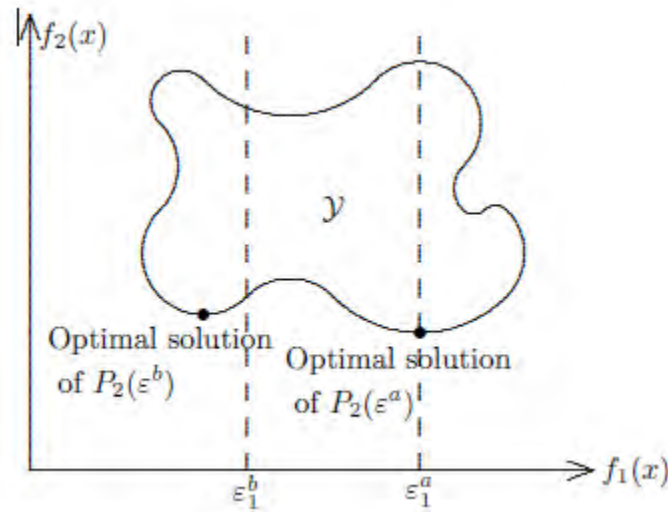


Figura 28. Soluciones óptimas del problema de la restricción ϵ .

Método de Intersección Normal Límite.

El método de Intersección Normal Límite (NBI por sus siglas en inglés) es un método para generar la frontera de Pareto desarrollado por Das I. y Dennis J. E. (1998). Si bien este método puede aplicarse a más de dos funciones objetivos. La explicación se hace más asequible con solo dos funciones objetivo.

Suponiendo que se cuenta con dos funciones cualesquiera que se pretenden minimizar y también que estas funciones están sujetas a restricciones de igualdad y de desigualdad; si se aplica el método de intersección Normal Límite, el problema de minimizar dos funciones, ahora se convierte en uno solo donde se maximiza el parámetro t :

$$\max_{x,t} t \tag{3.31}$$

"sujeta a" $\Phi\beta + t\eta = F(x) - F^*$

$$h(\vec{x}) = 0$$

$$g(\vec{x}) \leq 0$$

$$a \leq \vec{x} \leq b$$

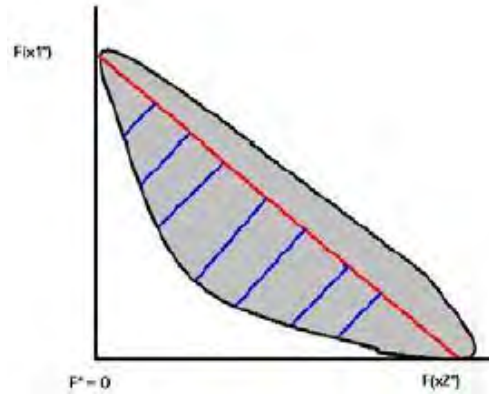


Figura 30. Gráfica $f_2(x)$ vs $f_1(x)$ donde se muestra la idea básica del Método NBI.

Retomando la ecuación $\Phi\beta + t\eta = F(x) - F^*$ podemos escribir que:

- $\Phi\beta$ es el término que representa un punto de la línea utopía
- η es el término que representa el vector normal que apunta al origen.

Por eso se busca maximizar el término t , pues se busca maximizar la distancia del vector normal para estar más cerca del punto utopía.

3.6 Del Método de Diferencias Finitas.

El Método de Diferencias Finitas consiste en una aproximación de las derivadas parciales, por expresiones algebraicas con los valores de la variable dependiente en un limitado número de puntos seleccionados. Como resultado de esta aproximación, la ecuación diferencial parcial que describe el problema es reemplazada por un número finito de ecuaciones algebraicas, en términos de los valores de la variable dependiente en puntos seleccionados.

Los valores de los puntos seleccionados se convierten en las incógnitas. El sistema de ecuaciones algebraicas debe ser resuelto y puede llevar un número largo de operaciones aritméticas.

Para poder mostrar el método debemos primero escribir sobre la expansión en series de Taylor:

Expansión en Series de Taylor.

Sea $f(x)$ una función definida en (a, b) que tiene hasta la k -ésima derivada, entonces la expansión de $f(x)$ usando series de Taylor alrededor del punto x_i contenido en el intervalo (a, b) será:

$$f(x) = f(x_i) + \frac{(x - x_i)}{1!} \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} + \frac{(x - x_i)^2}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x_i} + \dots + \frac{(x - x_i)^k}{k!} \left. \frac{d^k f}{dx^k} \right|_{\varepsilon}$$

donde $\varepsilon = x_i + \theta(x - x_i)$ y $0 < \theta < 1$. (3.32)

Aproximación de la Primera Derivada.

Existen diferentes formas de generar la aproximación a la primera derivada las más comunes son:

Diferencias Progresivas.

Considerando la ecuación 3.32 con $k = 2$ y $x = x_i + \Delta x$, tenemos:

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + \Delta x \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} + \frac{\Delta x^2}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{\varepsilon_p} \quad (3.33)$$

De 3.33 obtenemos la siguiente expresión para la aproximación de la primera derivada:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} - \frac{\Delta x}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{\varepsilon_p} \quad (3.34)$$

En este caso la aproximación de $f'(x)$ mediante diferencias progresivas es de primer orden, o sea $O(\Delta x)$. Es común escribir la anterior expresión como:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} - O_p(\Delta x) \quad (3.35)$$

Siendo $O(\Delta x)$, el error local de Truncamiento, Que se define como:

$$O_p(\Delta x) = -\frac{\Delta x^2}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{\epsilon_p} \quad (3.36)$$

Diferencias Regresivas.

Considerando la ecuación 3.32 con $k = 2$ y $x = x_i - \Delta x$, tenemos:

$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - \Delta x \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} + \frac{\Delta x^2}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{\epsilon_r} \quad (3.37)$$

De 3.37 obtenemos la siguiente expresión para la aproximación de la primera derivada.

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = \frac{f(x_i) - f(x_i - \Delta x)}{\Delta x} - \frac{\Delta x^2}{2!} \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{\epsilon_r} \quad (3.38)$$

En este caso la aproximación de $f'(x)$ mediante diferencias regresivas es de primer orden, o sea $O(\Delta x)$. Es común escribir la anterior expresión como:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i} = \frac{f(x_i) - f(x_i - \Delta x)}{\Delta x} + O_r(\Delta x) \quad (3.39)$$

3.7 Del algoritmo de Gradiente Reducido Generalizado.

El algoritmo de Gradiente Reducido Generalizado es una popular técnica para la optimización con restricciones que puede tratar con restricciones de desigualdad, sin embargo este método solo incluye restricciones de igualdad.

Para incluir las restricciones de desigualdad en el algoritmo, estas se transforman en restricciones de igualdad por medio de una variable lineal como las empleadas en los problemas de programación lineal. El problema general de optimización queda como:

$$\min_{x \in X} f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.40)$$

$$\text{"sujeta a"} \quad h_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, l$$

$$g_j(x_1, x_2, \dots, x_n) + x_{n+j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m$$

$$x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$x_{n+j} \geq 0 \quad j = 1, 2, \dots, m$$

El número total de variables es $n + m$. Se asume que es posible definir o escoger un subconjunto de $(n - l)$ variables independientes del conjunto de $(l + m)$ restricciones de igualdad. Una vez que estas variables son establecidas, las variables dependientes $(l + m)$ pueden ser recuperadas a través de las restricciones. El número de variables independientes están basadas en las

variables y restricciones de igualdad originales del problema. De manera que podemos presentar el siguiente desarrollo:

El conjunto de variables de diseño $[X]$ se divide en un conjunto independiente $[Z]$ y en un conjunto dependiente $[Y]$.

$$X = \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}$$

Las restricciones están acumuladas como:

$$H = \begin{bmatrix} h \\ g \end{bmatrix}$$

La ecuación (3.40) puede ser reescrita como:

$$\min_{x \in X} f(Z, Y) \quad (3.41)$$

$$\text{"sujeta a"} \quad H(Z, Y) = 0$$

$$z_i^l \leq z_i \leq z_i^u \quad i = 1, 2, \dots, n - l$$

En el método de GRG el objetivo linearizado se minimiza sujeto a la restricción linearizada alrededor del diseño X^i

$$\text{Minimizar} \quad \tilde{f}(\Delta Z, \Delta Y) = f(X^i) + \nabla_Z f(X^i)^T \Delta Z + \nabla_Y f(X^i)^T \Delta Y \quad (3.42)$$

$$\text{"sujeta a"} \quad \tilde{H}_k(\Delta Z, \Delta Y) = \tilde{H}_k(X^i) + \nabla_Z \tilde{H}_k(X^i)^T \Delta Z + \nabla_Y \tilde{H}_k(X^i)^T \Delta Y = 0$$

Si el algoritmo de gradiente reducido generalizado comienza en un punto factible entonces $H(X^i)=0$, las restricciones linearizadas también son cero. Esto implica que las ecuaciones linearizadas en H determinan el conjunto de ecuaciones lineales en ΔZ y en ΔY .

Si consideramos el vector $[H]$ se puede escribir la siguiente ecuación lineal:

$$[A]\Delta Z + [B]\Delta Y = 0 \quad (3.43)$$

Donde:

$$[A] = \begin{bmatrix} \nabla_Z H_1^T \\ \nabla_Z H_2^T \\ \vdots \\ \nabla_Z H_{l+m}^T \end{bmatrix}; [B] = \begin{bmatrix} \nabla_Y H_1^T \\ \nabla_Y H_2^T \\ \vdots \\ \nabla_Y H_{l+m}^T \end{bmatrix}$$

De la ecuación (3.43) se puede despejar la variable dependiente ΔY para tener una ecuación que esté en términos de las variables independientes como:

$$\Delta Y = -[B]^{-1}[A]\Delta Z \quad (3.44)$$

Si sustituimos (3.44) en (3.42) obtenemos un problema sin restricciones en la variable independiente ΔZ .

$$\tilde{f}(\Delta Z) = f(X^i) + \nabla_Z f(X^i)^T \Delta Z - \nabla_Y f(X^i)^T [B]^{-1}[A]\Delta Z \quad (3.45)$$

$$\tilde{f}(\Delta Z) = f(X^i) + \left\{ \nabla_Z f(X^i)^T - \nabla_Y f(X^i)^T [B]^{-1}[A] \right\} \Delta Z$$

$$\tilde{f}(\Delta Z) = f(X^i) + \left\{ \nabla_Z f(X^i)^T - ([B]^{-1}[A])^T \nabla_Y f(X^i)^T \right\} \Delta Z$$

$$\tilde{f}(\Delta Z) = f(X^i) + [G_R]^T \Delta Z$$

El término $[G_R]$ es el gradiente reducido de la función $f(X)$ y proporciona la dirección de búsqueda del óptimo. El tamaño de paso α es encontrado por los requerimientos que los cambios en ΔY , correspondientes a los cambios en ΔZ (αS), determinan un diseño factible. Esto es implementado a través del método de Newton, que más abajo se describe. Ya que las funciones son lineares, no hay convergencia cuadrática asociada a esta opción y las iteraciones comienzan con un vector factible de diseño $[X^i] = [Z^{iT} Y^{iT}]$.

Obtención del tamaño de paso α

Paso 1. Encontrar G_R , $S = -G_R$; Seleccionar valor de α

Paso 2. $q = 1$

$$\Delta Z = \alpha S; \quad Z = Z^i + \Delta Z;$$

$$\Delta Y^q = -[B]^{-1}[A]\Delta Z$$

Paso 3. $Y^{q+1} = Y^q + \Delta Y^q$

$$X^{i+1} = \begin{bmatrix} Z \\ Y^{q+1} \end{bmatrix}$$

Si $[H(X^{i+1})] = 0$; Parar, Converge

Si no $q \leftarrow q + 1$

$$\Delta Y^q = -[B]^{-1}[H(X^{i+1})]$$

Ir a Paso 3.

En el algoritmo anterior nótese que el término ΔZ es responsable de la disminución en la función, mientras que el término ΔY es responsable de la factibilidad de la misma. Usualmente este algoritmo es ejecutado para dos valores de α . Una interpolación cuadrática entre tres puntos ($\alpha=0$ está disponible de la iteración anterior) se emplea para determinar el tamaño de paso óptimo.

El algoritmo de Gradiente Reducido Generalizado es el siguiente:

Paso 1. Elegir X^l (debe ser factible)

N_s (no. of iterations),

ε_i 's(para convergencia y paro)

$p = 1$ (contador de iteraciones)

Paso 2. Identificar Z, Y

Calcular $[A], [B]$

Calcular $[G_R]$

Calcular el tamaño de paso óptimo α^* (ver algoritmo de arriba)

Calcular X^{p+1}

Paso3. Convergencia para el método GRG

Si $h_k = 0$, para $k = 1, 2, \dots, l$;

Si $g_j \leq 0$, para $j = 1, 2, \dots, m$;

Si se cumplen las condiciones necesarias y suficientes.

Entonces converge, parar

Criterios de paro

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X}^{p+1} - \mathbf{X}^p$$

Si $\Delta \mathbf{X}^T \Delta \mathbf{X} \leq \varepsilon_l$: Parar (diseño no esta cambiando)

Si $p = N_s$: Parar (Se alcanzó el máximo de iteraciones)

Continuar

$$p \leftarrow p + 1$$

Ir a Paso 2.

Capítulo 4: Del modelo de optimización para el reactor-regenerador de la FCC.

4.1 De la introducción:

A manera de preámbulo, en los capítulos 1 y 2 se expusieron generalidades acerca del proceso de desintegración, mientras que en el capítulo 3 se establecieron los conceptos básicos de la optimización multiobjetivo, así como los métodos multiobjetivo utilizados en este trabajo. Escrito lo anterior, ahora ya contamos con las suficientes piezas de información para plantear el problema de la optimización dinámica multiobjetivo del proceso de desintegración catalítica.

Para lograr nuestro cometido de plantear de manera clara el problema de optimización es necesario describir los modelos del reactor, del regenerador y del separador que conforman este proceso de desintegración. De manera somera podemos decir que los modelos antes mencionados están conformados por un conjunto de ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de masa y energía de cada equipo y además cada modelo se definió bajo ciertas premisas que posibilitan realizar los ya mencionados balances. Al resolver estas ecuaciones diferenciales podremos tener una guía del comportamiento del proceso en el tiempo, dadas las condiciones iniciales.

Una cuestión, tal vez de las más importantes a recalcar, es que el proceso de desintegración catalítica fluidizada es un sistema altamente complejo en cuanto a la dinámica y control del mismo, pues es un proceso no lineal. Entiéndase por proceso no lineal, todo aquel proceso cuyo modelado se conforma por ecuaciones no lineales (por ejemplo derivadas de orden superior, ecuaciones de 2° grado, etc.) que representan la compleja naturaleza del proceso. En los procesos que se representan por ecuaciones diferenciales, se puede dar el caso de tener múltiples soluciones. Dicho de otra forma, las ecuaciones diferenciales que conforman el modelo tienen varias soluciones que definen distintos comportamientos del proceso. Para complicar más el asunto, dichas soluciones pueden ser estables o no; es decir las variables de salida o bien ya no varían en el tiempo o bien el

proceso puede oscilar de una solución a otra. Otro aspecto a considerar es que el número de variables que requieren ser controladas es mayor que el número de variables disponibles para implementar el control del proceso.

Lo escrito arriba apenas es un mero esbozo de la complejidad del proceso, para una mejor y más amplia explicación de lo anterior, remitirse a Arbel, Rinard y Shinnar (1995).

Para concluir estos párrafos, notemos que existe una interacción entre el proceso de optimización y el diseño de esquemas de control pues primero se optimiza el proceso y luego se diseña el esquema que permite controlar el proceso para generar los resultados optimizados.

Retomando la idea de cómo se desarrollará el presente capítulo, iniciaremos (como ya se escribió arriba) por describir los modelos del reactor, del regenerador y del separador. Para luego pasar a describir al modelo multiobjetivo donde se establecen nuestras funciones objetivo, y demás pormenores, y por último mencionaremos el algoritmo de solución empleado para nuestro problema.

4.2 Del modelo para el reactor y el regenerador.

El modelo usado para realizar la optimización multiobjetivo es el presentado por Loeblein y Perkins (1999), dicho modelo, tomó en cuenta los mismos “lumps” que el modelo de Weekman (1968). Recordemos que el proceso consta de un reactor (riser), donde se promueve la desintegración del gasóleo por medio de un catalizador. El modelo del reactor está basado en las siguientes premisas:

- El riser se considera como un reactor de flujo pistón.
- El riser opera en un estado cuasi-estacionario.
- Se asume que el tiempo de residencia en el riser es de unos pocos segundos.
- El catalizador se desactiva en pocos segundos, debido al coque depositado en el mismo.
- Las reacciones de desintegración catalítica son endotérmicas.
- No son tomados en cuenta los efectos de presión en el riser.

- Las especies o “lumps” que se consideran son el gasóleo, la gasolina y el coque.
- La desintegración catalítica del gasóleo se considera como una reacción que sigue una cinética de 2° orden, mientras que la conversión de gasolina a coque sigue una cinética de primer orden.
- Se considera que los fluidos se comportan como gas ideal.

Luego el efluente del reactor, pasa a un separador en donde se recupera el catalizador por medio de tolvas y vapor de arrastre; el separador se considera como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR por sus siglas en inglés).

Después se envía a un regenerador donde se hace pasar aire y el oxígeno que contiene el aire quema el coque que se depositó en el catalizador durante su paso por el reactor. Es de suma importancia resaltar que el regenerador está diseñado para reactivar el catalizador, por ello se considera que este equipo es un lecho fluidizado compuesto de dos fases: Una fase densa, donde la mayor parte del catalizador se encuentra y una fase diluida, donde prácticamente no hay catalizador. Algunos autores dividen la fase densa en dos: La fase de emulsión, que tiene el comportamiento como de un reactor de tanque agitado y la fase de burbuja que se asemeja un reactor de flujo pistón. Sin embargo en el presente trabajo solo considera una fase densa en el regenerador; debido a que así está considerado en el modelo empleado. Además se considera que la presión en el regenerador es constante.

Las ecuaciones que conforman el modelo son:

1.-El balance de energía a la entrada del reactor (riser):

$$F_{cat}C_{p,cat}(T_{reg} - T_{ris}(0)) = F_{feed}[C_{p,oil}(T_{boil} - T_{feed})] + \Delta H_{vap} C_{p,og}(T_{ris}(0) - T_{boil}) \quad (4.1)$$

Despejando $T_{ris}(0)$ queda:

$$T_{ris}(0) = \frac{F_{cat}C_{p,cat}T_{reg} - F_{feed}[C_{p,oil}(T_{boil} - T_{feed}) + \Delta H_{vap} - C_{p,og}T_{boil}]}{F_{cat}C_{p,cat} + F_{feed}C_{p,og}} \quad (4.2)$$

El balance de energía a lo largo del riser queda:

$$\frac{dT_{ris}}{dz} = \frac{F_{feed}\Delta H_f\left(\frac{dy_f}{dz}\right)}{F_{feed}C_{p,oil} + F_{cat}C_{p,cat}} \quad (4.3)$$

En el reactor, como ya se mencionó, solo se considera el gasóleo y la gasolina.

El balance de materia para el gasóleo es:

$$\frac{dy_f}{dz} = -K1y_f^2C_{owr}\Phi t_c, \quad y_f(z=0) = 1 \quad (4.4)$$

Donde K1 es la rapidez total de reacción de desintegración del gasóleo. Las ecuaciones de la cinética que siguen la ecuación de Arrhenius son para el consumo de gasóleo:

$$K1 = k1 \exp\left(-\frac{Eaf}{RT_{ris}}\right) \quad (4.5)$$

El balance de materia para la gasolina es:

$$\frac{dy_g}{dz} = (K2y_f^2 - K3y_g)C_{owr}\Phi t_c, \quad y_g(z=0) = 0 \quad (4.6)$$

Donde K2 es la rapidez de reacción de la producción de gasolina y K3 es la rapidez de reacción de desintegración de la gasolina:

$$K2 = k2 \exp\left(-\frac{Eag}{RT_{ris}}\right) \quad (4.7)$$

$$K3 = k3 \exp\left(-\frac{Eag}{RT_{ris}}\right) \quad (4.8)$$

La ecuación que representa la desactivación del catalizador a lo largo del reactor, es:

$$\phi = (1 - mC_{coke,reg}) \exp(-\alpha t_c z C_{owr}) \quad \text{con } C_{owr} = \frac{F_{cat}}{F_{feed}} \quad (4.9)$$

La cantidad de coque producida se estima a partir de la siguiente correlación:

$$C_{coke,prod} = k_c \sqrt{t_c \exp\left(-\frac{Eacf}{RT_{ris}(1)}\right)} \quad (4.10)$$

La concentración de coque que sale del reactor es por lo tanto:

$$C_{coke,ris}(1) = C_{coke,prod} + C_{coke,reg} \quad (4.11)$$

El modelo del regenerador consiste en las ecuaciones de balance para el coque y el oxígeno, así como el balance de energía. Este modelo asume una combustión parcial de coque.

Un primer balance de masa nos da la variación de coque en el regenerador:

$$\frac{dC_{coke,reg}}{dt} = \frac{F_{cat}(C_{coke,sep} - C_{coke,reg}) - r_{cb}}{m_{cat,sep}} \quad (4.12)$$

La rapidez de combustión del coque (kg/s) es igual a:

$$r_{cb} = k_{cb} \exp\left(-\frac{E_{acb}}{RT_{reg}}\right) x_{O_2} C_{coke,reg} m_{cat,reg} \quad (4.13)$$

Un segundo balance nos da la variación de la fracción de oxígeno:

$$\frac{dx_{O_2}}{dt} = \frac{1}{m_{air,reg}} \left[\frac{F_{air}}{M_{w,air}} (x_{O_2,in} - x_{O_2}) - \frac{1 + 1.5\sigma}{(1 + \sigma)} \frac{r_{cb}}{M_{w,coke}} \right] \quad (4.14)$$

La relación σ de CO₂ a CO es introducido como relaciones empríricas:

$$\sigma = 0.000953 \left(\frac{\exp 5585}{T_{reg}} \right) \quad \text{si } T_{reg} < 803 \quad (4.15)$$

$$\sigma = 1 + (T_{reg} - 803)0.00142 \quad \text{si } 803 < T_{reg} < 873$$

$$\sigma = 1.1 + (T_{reg} - 873)0.0061 \quad \text{si } 873 < T_{reg}$$

El balance de energía nos da la variación de la temperatura:

$$\frac{dT_{reg}}{dt} = \frac{1}{m_{cat,reg} C_{p,cat}} [F_{cat} C_{p,cat} T_{sep} + F_{air} C_{p,air} T_{air} - (F_{cat} C_{p,cat} + F_{air} C_{p,air}) T_{reg} - \left(\Delta H_{CO} + \frac{\sigma}{1 + \sigma} \Delta H_{CO_2} \right) \frac{r_{cb}}{M_{w,coke}}] \quad (4.16)$$

Los calores de reacción ΔH_{CO} y ΔH_{CO_2} están dados por las siguientes correlaciones empíricas:

$$\Delta H_{CO} = -361,453.3 + 16.23T_{reg} - 31.92 \times 10^{-4}T_{reg}^2 + 18.67 \times 10^{-7}T_{reg}^3 + 1,275,299/T_{reg} \quad (4.16)$$

$$\Delta H_{CO_2} = -284,375 - 1.653T_{reg} + 29.51 \times 10^{-4}T_{reg}^2 + 425,588.2/T_{reg} \quad (4.17)$$

En el separador se hace el balance de materia de coque:

$$\frac{dC_{coke,sep}}{dt} = \frac{F_{cat}(C_{coke,ris}(1) - C_{coke,sep})}{m_{cat,sep}} \quad (4.18)$$

Y el balance de energía proporciona la variación de la temperatura:

$$\frac{dT_{sep}}{dt} = \frac{F_{cat}C_{p,cat}(T_{ris}(1) - T_{sep})}{m_{cat,sep}C_{p,cat}} \quad (4.19)$$

Los parámetros de este modelo se presentan en la Tabla 12 de igual forma las variables independientes se enlistan en la Tabla 13.

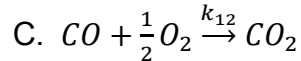
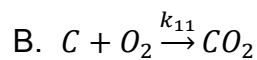
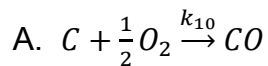
Parámetros del modelo.		
alphan	0.12	s-1
Cpair	1.05	kJ/kg-K
Cpc	1.005	kJ/kg-K
Cpoil	3.1335	kJ/kg-K
dHf	506.2	kJ/kg
Ecf	4.18E+04	kJ/kmol
Ef	1.02E+05	kJ/kmol
Eg	1.13E+05	kJ/kmol
Ea1	1.37E+04	cal/mol
Ea2	1.57E+04	cal/mol
Ea3	1.11E+04	cal/mol
k10	9.60E+05	s-1
k20	4.22E+05	s-1
k30	7.20E+05	s-1
kc	0.09	s-1
kcb	1.90E+08	s-1
kd	0.0875	s-1
lambda	0.035	
Mair	28.8544	kg/kmol
Mc	14	kg/kmol
Oin	0.2136	
Rg	8.31451	kJ/kmol-K
Rge	1.9812	cal/mol-K
tc	9.6	s
T10	773.15	K
T20	773.15	K
T30	773.15	K

Tabla 12. Parámetros para el modelo del sistema reactor-regenerador.

Variables independientes		
Ecb	157,884.23	kJ/kmol
Ffeed	40.63	kg/s
Fcat	6.45*Ffeed	kg/s
COR	6.45	
Tair	320	K
W	175,738	kg
Wa	20	kmol
Wst	17,500	kg

Tabla 13. Variables independientes del modelo del sistema reactor-regenerador.

Al modelo anterior se le añadieron dos ecuaciones diferenciales que representan la generación del dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO) a partir de la combustión del coque. Recordemos que para este trabajo consideramos que el regenerador opera a presión constante, solo se considera una fase diluida y además se considera una combustión parcial del coque cuyos productos solo son dióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO). Ya que se pretende deducir dos ecuaciones diferenciales para cuantificar los flujos de los productos de la reacción de combustión del coque, se consideran las siguientes reacciones para deducir estas ecuaciones diferenciales arriba mencionadas:



Para cada reacción la rapidez de reacción está dada por:

$$\text{A. } -r_{\text{O}_2} = 2r_{\text{CO}}$$

$$\text{B. } -r_{\text{O}_2} = r_{\text{CO}_2}$$

$$\text{C. } -r_{\text{O}_2} = 2r_{\text{CO}_2}$$

Considerando que el consumo de oxígeno es una forma de cuantificar la generación de dióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO), podremos usar la ecuación (4.14) para cuantificar los productos de combustión del coque.

Pero primero si sumamos B y C, para luego despejar r_{CO_2} tenemos:

$$D. r_{CO_2} = -\frac{2}{3}r_{O_2}$$

De A solo despejamos r_{CO} , quedando:

$$E. r_{CO} = -\frac{1}{2}r_{O_2}$$

Teniendo en cuenta que el lado izquierdo de la ecuación (4.14) $\frac{dx_{O_2}}{dt}$ es el término equivalente para expresar la rapidez r_{O_2} ($\frac{dx_{O_2}}{dt} \sim r_{O_2}$) y si suponemos que no hay flujo de CO_2 y CO a la entrada del regenerador. El flujo a la salida del regenerador solo estaría definido por las rapidezces de reacción del dióxido y monóxido de carbono y estás en términos de la variación de oxígeno (ecuación 4.14). Por lo tanto las ecuaciones para los flujos serían:

$$\frac{dF_{CO}}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{1}{m_{air,reg}} \left[\frac{F_{air}}{M_{w,air}} (x_{O_2,in} - x_{O_2}) - \frac{1 + 1.5\sigma}{(1 + \sigma)} \frac{r_{cb}}{M_{w,coke}} \right] \quad (4.20)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{1}{m_{air,reg}} \left[\frac{F_{air}}{M_{w,air}} (x_{O_2,in} - x_{O_2}) - \frac{1 + 1.5\sigma}{(1 + \sigma)} \frac{r_{cb}}{M_{w,coke}} \right] \quad (4.21)$$

Todas las ecuaciones anteriormente escritas son ecuaciones diferenciales ordinarias y no lineales que permiten predecir las distribuciones de rapidez de conversión para gasolina, coque, etc. Y de igual forma predice la temperatura del riser, del regenerador y del separador. Este modelo descrito se empleará para realizar la optimización multiobjetivo. El modelo multiobjetivo correspondiente será planteado en el siguiente apartado, sin embargo es oportuno mencionar que estas ecuaciones diferenciales se transformaron en ecuaciones algebraicas no lineales por medio del método de colocación ortogonal, con el fin de utilizar el programa

matemático GAMS. Pues como se mencionará en el siguiente capítulo, GAMS es muy eficiente para resolver ecuaciones algebraicas.

4.3 Del Modelo multiobjetivo.

Este apartado lo desarrollaremos de acuerdo a los métodos multiobjetivo descritos en el capítulo 3. Es decir en teoría plantearíamos un modelo para el método de suma de pesos, uno más para el método de épsilon restringida y uno para el método de Intersección Normal Límite (NBI por sus siglas en inglés). Pero antes de plantear los modelos multiobjetivo, ahora sí, iniciemos el planteamiento de nuestro problema de optimización multiobjetivo y dice así:

Nuestra cuestión es encontrar el perfil óptimo de las variables de control $u(t)$ de la desintegración catalítica fluidizada que permitan maximizar la gasolina y al mismo tiempo minimizar los flujos de dióxido y monóxido de Carbono (CO_2 y CO). Es decir nuestra función objetivo a maximizar contiene la variable de estado $x(t)$ de la fracción de gasolina y_g que se obtiene de resolver la ecuación (4.6). La forma en cómo se planteó esta primera función objetivo es:

$$f(y_g) = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{y_g^i}{y_g^d}\right)^2 \quad (4.22)$$

Donde $y_g^d = 0.48$, que es el valor deseado de la fracción de gasolina y_g . Es decir el valor que esperamos se convierta en gasolina.

La segunda función objetivo contiene las variables de estado $x(t)$ de los flujos máxicos de CO_2 y CO , la función a minimizar queda como:

$$f(CO_2, CO) = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{(CO_2 + CO)^i}{(CO_2 + CO)^d}\right)^2 \quad (4.23)$$

Las variables de control $u(t)$ empleadas para maximizar la producción de gasolina y disminuir las emisiones de CO_2 y CO son la temperatura de alimentación (denotada como T_{feed}) y el flujo de aire en el regenerador (denotado como F_{air}).

Los rangos de operación de estas dos variables son:

$$400K \leq T_{feed} \leq 650K$$

$$15kg/s \leq F_{air} \leq 80kg/s$$

Si bien existen otras variables de control que se pueden considerar, como la relación catalizador/alimentación, estas dos variables son convenientes y suficientes dadas las características del problema. Pues con estas variables podemos notar claramente el efecto opuesto que se produce. Y veamos por qué:

Si se aumenta el flujo de aire, se quema todo o casi todo el coque depositado en el catalizador. Lo que supondría un catalizador con mayor capacidad para desintegrar el gasóleo alimentado y producir más gasolina. Sin embargo, la combustión total o casi total del coque generaría una temperatura muy alta difícil de operar y controlar en el regenerador. Además, el regenerador, requeriría estar conformado por partes de acero inoxidable y demás cuestiones mecánicas. Otra cosa que mencionar es que el catalizador regenerado contribuye a la vaporización del gasóleo, si acaso el catalizador se encuentra a una temperatura muy elevada podría llevar la reacción de desintegración hasta convertir todo el gasóleo en coque.

Con respecto a la temperatura de alimentación, hemos escrito que las reacciones de desintegración son reacciones endotérmicas; es decir, necesitan energía para romper los enlaces que unen a los átomos. Al calentar el gasóleo de alimentación, se provee la energía necesaria para iniciar la desintegración del gasóleo (aunado al efecto del catalizador), pero si añadimos demasiada energía (lo cual se refleja en una alta temperatura) se produciría una considerable cantidad de coque que se podría depositar en el catalizador, disminuyendo abruptamente el tiempo de actividad del mismo. Con lo que se necesitaría un mayor flujo de aire en el regenerador para quemar el coque y así iniciar con una espiral interminable o demasiado peligrosa.

En cuanto a las restricciones del problema $h((x), (u))$, los rangos de operación de F_{air} y T_{feed} son las restricciones de las variables de control $u(t)$ y aunque no se ha mencionado; pero se establece una base de cálculo de 1 como gasóleo alimentado, para realizar el balance de materia en el riser y cuantificar la producción de gasolina y coque como fracciones de 1. Pero esta restricción ya está implementada en el código que posteriormente se presentará.

Puesto que ya hemos establecido nuestras funciones objetivo y demás aspectos de nuestro problema a resolver. Podríamos continuar con el planteamiento de los modelos multiobjetivo. No obstante debemos aclarar que el presente trabajo no resolvió el problema de optimización multiobjetivo por medio del método de suma de pesos por lo siguiente:

El método de suma de pesos de acuerdo al artículo de Das y Dennis (1997), explica a detalle la cuestión de como si el frente de Pareto no es una curva convexa no existe un vector de coeficientes ponderados que pueda dar una solución en la parte no convexa. Además menciona que aún si la curva es convexa, el método llega a ser ineficiente para producir el conjunto de óptimos de Pareto. Pues los autores demuestran cómo es que la variación de este vector de coeficientes no ponderados no asegura obtener un completo conjunto de óptimos de Pareto. Aunque también cabe señalar que existen trabajos (Rivera, 2013) donde este método funciona de manera aceptable a la hora de generar el frente de Pareto aun con que el problema es de naturaleza no lineal. No obstante, debido a que la desintegración catalítica fluidizada es un proceso altamente no lineal es casi seguro que el método de suma de pesos sea ineficaz para emplearlo en la optimización multiobjetivo.

Modelo multiobjetivo usando el método de ε -restringida.

Para plantear este modelo recordemos la ecuación (3.30):

$$\begin{aligned} & \min_{x \in X} f_j(x) \\ & \text{"sujeta a"} f_j(x) \leq \varepsilon_k \quad k = 1, \dots, p \quad k \neq j, \\ & h_i(\vec{x}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \\ & g_i(\vec{x}) \leq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \end{aligned}$$

Por cuestiones prácticas se escoge que la función objetivo a minimizar es la de los flujos de CO₂ y CO. Y la restricción adicional es la función objetivo de la gasolina pues hay que tener en cuenta que las restricciones físicas del proceso implican que la generación de la gasolina esté entre un 30% a un 70% del gasóleo alimentado.

El problema queda:

$$\min_{x \in X} f(CO_2, CO) = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{(CO_2 + CO)^i}{(CO_2 + CO)^d} \right)^2 \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \text{"sujeta a"} \quad & f(y_g) \leq \varepsilon_k \\ & h_i(\vec{x}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \\ & g_i(\vec{x}) \leq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \end{aligned}$$

Donde el rango de ε_k es:

$$0.3 \leq \varepsilon_k \leq 0.7$$

Modelo multiobjetivo usando el método de Intersección Normal Límite.

Para plantear este modelo recordemos la ecuación (3.31):

$$\begin{aligned} & \max_{x,t} t \\ \text{"sujeta a"} \quad & \Phi\beta + t\eta = F(x) - F^* \\ & h(\vec{x}) = 0 \\ & g(\vec{x}) \leq 0 \\ & a \leq x \leq b \end{aligned}$$

Ya que este método simultáneamente emplea las dos funciones objetivo el problema queda:

$$\begin{aligned}
 & \max_{x,t} t \\
 \text{"sujeta a"} \quad & \Phi(1 - \beta) + t\eta = f(CO_2, CO) - f(CO_2, CO)^* \quad (4.24) \\
 & \Phi\beta + t\eta = f(y_g) - f(y_g)^* \\
 & h(\vec{x}) = 0 \\
 & g(\vec{x}) \leq 0 \\
 & a \leq x \leq b
 \end{aligned}$$

Donde $f(CO_2, CO)^*$ y $f(y_g)^*$ son los puntos utopía de las funciones objetivo.

4.4 Algoritmo de solución.

Esta sección pretende exponer el algoritmo de solución empleado para cada método multiobjetivo. No obstante; es necesario escribir que al principio de este trabajo se pretendió resolver cada algoritmo haciendo uso de Matlab, por medio de la rutina ode15s, la cual entre las opciones con las que cuenta son el método de Gradiente Reducido Generalizado y el método de Programación Cuadrática Secuencial.

Por motivos que no logra definir en plenitud el que escribe, los algoritmos hechos en Matlab no lograron converger. De tal suerte que se optó por usar el programa GAMS (General Algebraic Modeling System), que de acuerdo a lo expuesto en su página oficial es: Un sistema de modelado de alto nivel para la programación matemática y la optimización. Y cómo lo expresara el Dr. Rivera (2013) sus rutinas de solución son mucho más eficientes que las de Matlab.

Cada algoritmo de solución se corrió en una computadora Dell Inspiron 1545, con un procesador Pentium Dual-Core 2.10GHz. Tardando, ambos algoritmos, aproximadamente 23 segundos en la resolución del problema.

Como se mencionó al final del apartado 4.2, el conjunto de ecuaciones diferenciales se transformaron en ecuaciones algebraicas no lineales por medio del método de colocación ortogonal (el cual se expone en los anexos). Para que GAMS pudiera resolver este tipo de ecuaciones.

De manera que el algoritmo de solución empleando el método de Intersección Normal Límite es:

1. Establecer la rutina de solución: snopt (el cual usa el método de Programación cuadrática secuencial) y demás opciones de solución.
2. Definir los parámetros del modelo: Constantes cinéticas, Entalpías, Flujos, etc.
3. Definir el número de puntos de colocación, así como los contadores para las iteraciones.
4. Definir lo correspondiente al método de colocación ortogonal: Matriz de colocación, etc.
5. Establecer y definir los nombres de las variables y los nombres de las ecuaciones.
6. Escribir las ecuaciones algebraicas, correspondientes a las ecuaciones diferenciales del modelo de simulación. Además de las funciones objetivo a minimizar.
7. Definir los límites superior e inferior de las variables de estado.
8. Definir los estimados iniciales que permiten iniciar con las iteraciones de cálculo.
9. Definir un modelo para cada función objetivo a minimizar.
10. Definir los parámetros y variables necesarias para el método de Intersección Normal Límite.
11. Definir el modelo que resolverá el método del NBI (por sus siglas en inglés). Minimizando las dos funciones objetivo.
12. Definir el archivo que contiene los datos de salida de la solución al problema.

Para el algoritmo de solución empleando el método de épsilon restringida se siguen los mismos pasos del 1 al 9. Para después continuar con:

10. Definir que el mínimo de la función objetivo de la gasolina sea una restricción.
11. Definir el modelo de épsilon restringida, incluyendo la restricción establecida en el punto anterior.
12. Definir el modelo que resolverá el método, minimizando las dos funciones objetivo.
13. Definir el archivo que contiene los datos de salida de la solución al problema.

Para mayor detalle e información de estos algoritmos, se recomienda recurrir al Dr. Rivera, asesor del presente trabajo.

Capítulo 5: De los resultados y su discusión.

Con el fin de mostrar y explicar lo más claramente posible los resultados obtenidos en GAMS; la discusión de resultados se planteará en forma de cuestionario, pues se cree que es una forma más educativa por decirlo de alguna forma. Además los resultados obtenidos se exponen en gráficas, pues es más ilustrativo.

Antes de comenzar con este cuestionario debemos tener en cuenta que se resolvió un problema de optimización multiobjetivo donde uno de los objetivos era obtener el conjunto de soluciones óptimas que involucran dos funciones objetivo con intereses contrapuestos. Una vez resuelto este problema multiobjetivo, seguiría definir el esquema de control que permita mantener a las variables de estado en el rango de valores que genera las soluciones óptimas de dicho problema. Lo anterior se menciona, pues si bien no es objetivo del presente trabajo exponer el esquema de control, nos es útil para la discusión de resultados

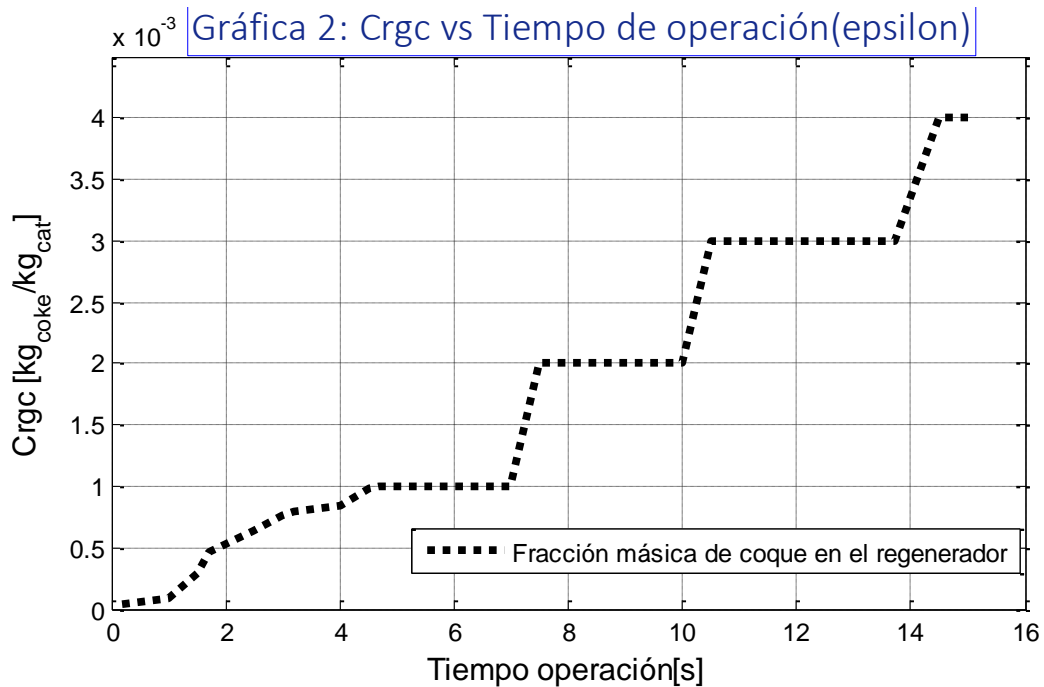
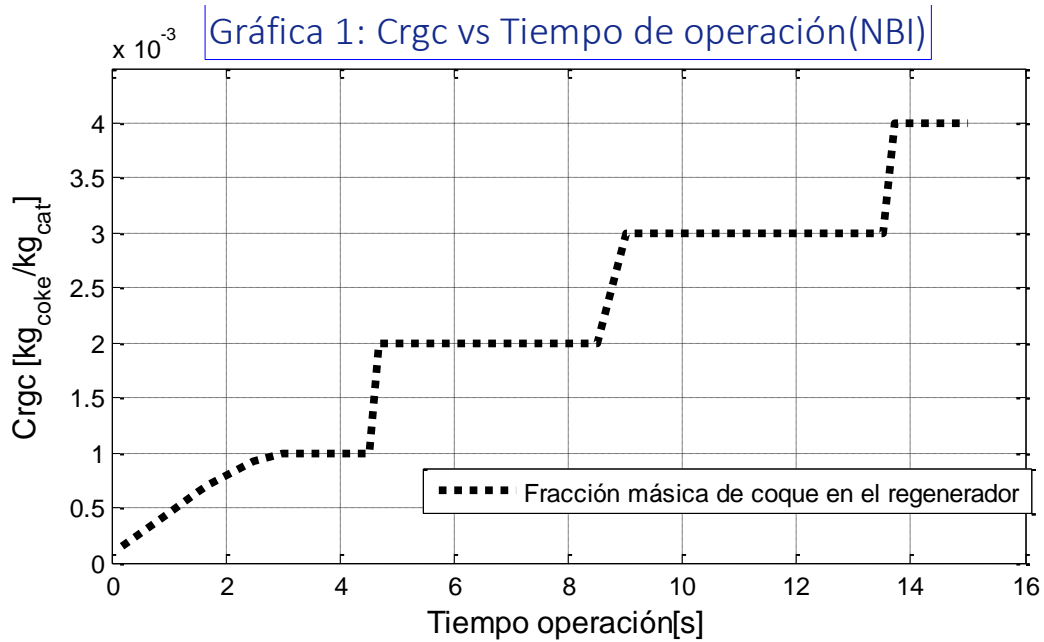
1.-De las gráficas obtenidas: ¿Qué significa que el tiempo de operación sea de 15 segundos?

El tiempo de operación de 15 segundos es el tiempo de transición que transcurre entre el estado inicial de las variables de estado y el estado que permite obtener el conjunto de soluciones óptimas, es decir: En este último estado, las variables de estado involucradas (como temperatura del riser, temperatura del regenerador, etc.) adquieren un valor tal que permiten generar el frente de Pareto de la unidad FCC. También se puede ver como el tiempo mínimo necesario que se encontró para lograr la convergencia de los algoritmos. Ya que a un tiempo ya sea menor o mayor a los 15 segundos, las soluciones encontradas no eran aceptables ni satisfactorias.

2.- Viendo las gráficas 1 y 2. Y definiendo en adelante que la concentración de coque en el regenerador sea C_{rgc} . ¿Qué diferencia existe entre cada trayectoria de C_{rgc} ?

Con estas gráficas podemos a empezar a contrastar el método NBI (por sus siglas en inglés) y el método de ϵ -restringida. Notemos que en el método NBI, la C_{rgc} aumenta gradualmente los primeros segundos. A partir de los 3 segundos, la C_{rgc} aumenta en forma escalonada. En el método de ϵ -restringida, la C_{rgc} aumenta irregularmente hasta los 5 segundos. Para después aumentar en forma escalonada. Hablando en términos de control del proceso, el método NBI se presume más conveniente para establecer un mejor esquema de control, que con el método de ϵ -restringida. Por el hecho de que la trayectoria de C_{rgc} tiene respuestas semejantes a la función rampa y la función escalón. Y estas funciones

son las que usualmente forman parte del esquema de control. En cambio la forma irregular en la que aumenta C_{rgc} en el método ϵ -restringida (los primeros segundos) podría causar más inconvenientes. Si bien no se cuenta con todos los elementos para sostener tal aseveración. Nos basamos en el hecho de cuánto tiempo se tarda cada trayectoria de C_{rgc} en tener una respuesta escalonada.

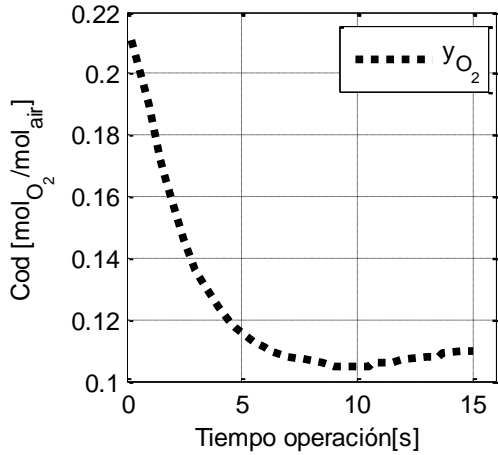


3.- ¿Cómo se relaciona la tendencia de la fracción de oxígeno (y_{O_2}) con la trayectoria de la temperatura en el regenerador tanto para el método NBI, como el método ε -restringida?

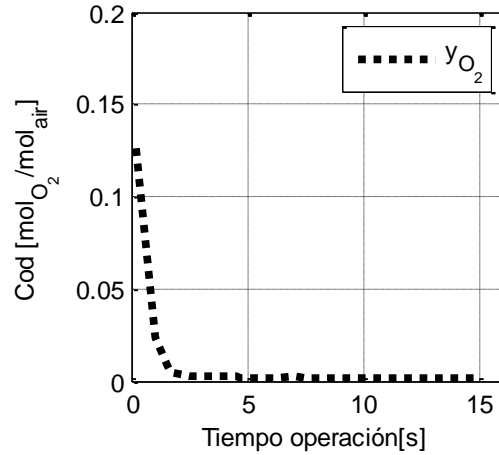
Como podremos notar, las gráficas 3 y 5 corresponden a la fracción de oxígeno y temperatura del regenerador, respectivamente, para el método NBI. Y las gráficas 4 y 6 son para el método ε -restringida. En el caso del método NBI, existe una mayor fracción de oxígeno en el regenerador, mientras que en el método de ε -restringida la fracción de oxígeno es menor. Dando como resultado una temperatura mucho mayor, en este último método. Así pues lo anterior se puede explicar partiendo de que el oxígeno es un reactivo en la combustión de coque. Para el caso del método ε -restringida; el hecho de que la fracción de oxígeno tenga valores más bajos, implica que el coque se está consumiendo casi en su totalidad. Ya que la combustión del coque es una reacción exotérmica, esto se traduce en un incremento en la temperatura del regenerador. De manera semejante; se puede escribir que en el método de NBI, se lleva a cabo una combustión parcial, por lo tanto no se consume tanto oxígeno y en consecuencia la temperatura está dentro los rangos de operación que se mencionaron en capítulos anteriores. De tal suerte que podemos escribir que el método del NBI, permite encontrar el frente de Pareto en un rango aceptable de operación del regenerador.

De lo anterior surge el cuestionamiento del porqué en el método ε -restringida se consume más oxígeno que en el método NBI, si para ambos métodos se establecieron tanto los mismos límites inferior y superior, como el mismo estimado inicial de la fracción de oxígeno. La respuesta más asequible que puede ofrecer el que escribe es que el método NBI es más eficiente para encontrar una mejor solución dentro de los límites de variación de las variables involucradas. Y es más eficiente debido a la forma lineal de la función objetivo en este método.

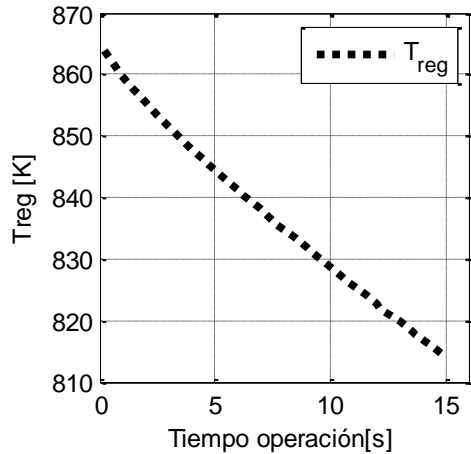
Gráfica 3: Cod vs Tiempo de operación(NBI)



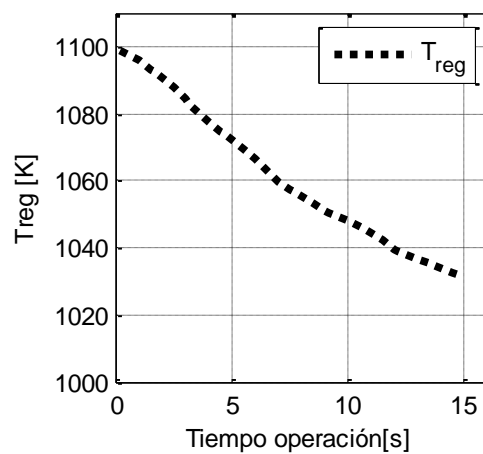
Gráfica 4: Cod vs Tiempo de operación(epsilon)



Gráfica 5: Treg vs Tiempo de operación(NBI)



Gráfica 6: Treg vs Tiempo de operación(epsilon)



4.- ¿Para cada método, cuánta gasolina y cuánto coque se produce? ¿Son aceptables estos resultados?

En las gráficas 7 y 9 podemos ver que para el método NBI, partiendo de que la fracción de alimentación tiene una base de cálculo de 1, en el estado óptimo se produce de gasolina aproximadamente el 40% de lo alimentado (gráfica 7). Mientras que de coque se produce aproximadamente un 0.55% (gráfica 9). Para el caso del método de ϵ -restringida, la fracción de gasolina alcanza un valor aproximado de 0.26 (gráfica 8) y la fracción de coque alcanza aproximadamente el valor de 0.008 (gráfica 10). Se debe destacar el hecho de que el método NBI logra generar un frente de Pareto donde se obtiene la mayor fracción de gasolina,

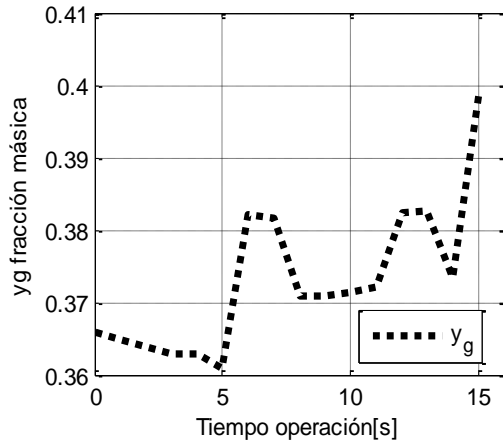
a diferencia del otro método. En cambio en el método de ϵ -restringida, se ve una tendencia de disminuir la fracción de gasolina, en el mismo periodo de tiempo en que la fracción de coque aumenta. De manera semejante a la pregunta tres, se puede hacer otra vez el cuestionamiento del porque esta situación. Para no escribir lo mismo de que un método es más eficiente que otro. Partiendo de que en ambos métodos, se establecen los mismos intervalos de variación, los mismos estimados iniciales y se utiliza la misma rutina de solución. Es posible decir que ya que en el método de ϵ -restringida, se minimiza la función objetivo del coque, mientras que la función objetivo de la gasolina se convierte en restricción, en este caso la función objetivo es no lineal, a diferencia del método NBI donde la función objetivo es una función lineal. Respondiendo a si estos resultados obtenidos son buenos, se puede decir que son resultados aceptables, dadas las circunstancias. A saber: La sencillez del esquema cinético, las premisas bajo las cuales se modelaron los equipos de proceso y de que la resolución de los algoritmos se realizó en una computadora personal. Es decir son aceptables como trabajo académico para obtener el grado de licenciatura. Para un trabajo tal vez de un grado superior o para la aplicación industrial se necesitaría ser más rigurosos en los aspectos arriba mencionados y también en los que por olvido u omisión no se mencionan.

5.- ¿Cómo se relaciona la temperatura del riser con la producción de gasolina y la generación de coque?

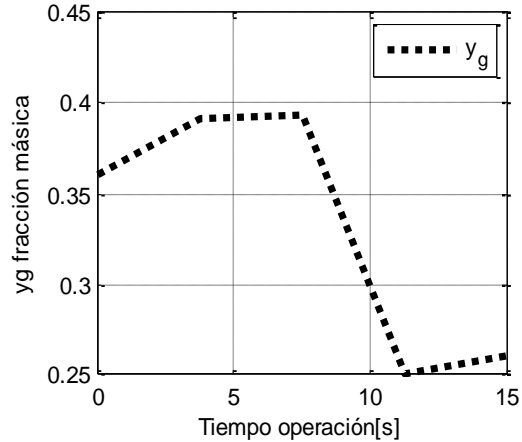
Las gráficas 11 y 12 muestran el comportamiento que tiene la temperatura del riser en el método NBI y el método ϵ -restringida, respectivamente. Refiriéndonos solo a lo que se muestra en la gráfica. La temperatura del riser, en el método NBI, presenta una variación de aproximadamente 3.5°C entre un estado y otro. Mientras que en el riser, la temperatura varía aproximadamente 7°C y además su trayectoria inicia 16°C más arriba que el inicio de la trayectoria del método NBI. Se pudiera escribir que viendo tanto las gráficas 11 y 12, como las gráficas 7 y 8 se puede relacionar que en el caso del método NBI(ver gráficas 7 y 11) el rango en la que varía la temperatura del riser permite una mayor desintegración del gasóleo, generando así una mayor cantidad de gasóleo. Mientras que una

temperatura mayor, promueve una mayor generación de coque. Como se podrá ver si comparamos las gráficas 8 y 12.

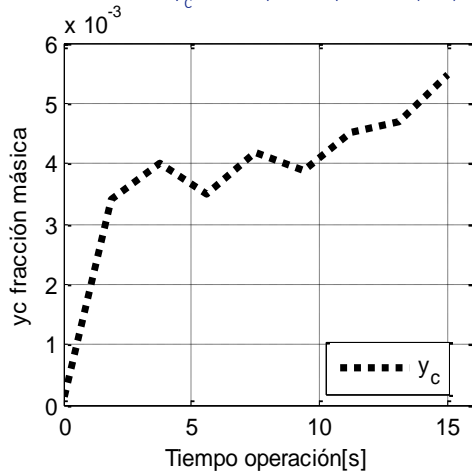
Gráfica 7: y_g vs Tiempo de operación(NBI)



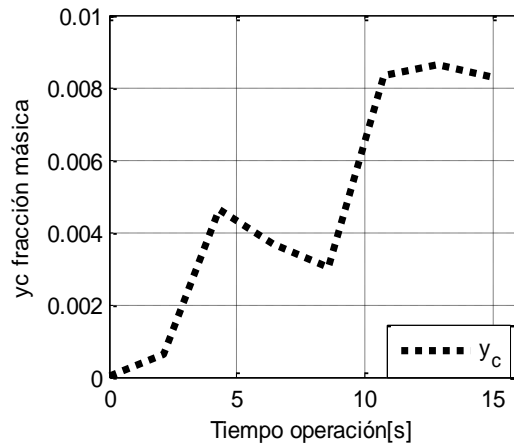
Gráfica 8: y_g vs Tiempo de operación(epsilon)



Gráfica 9: y_c vs Tiempo de operación(NBI)



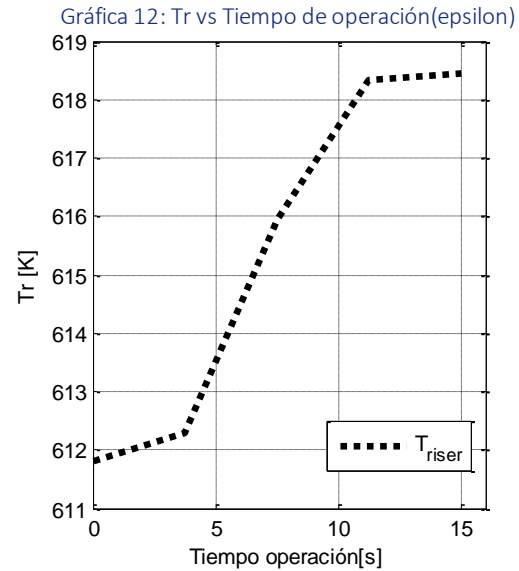
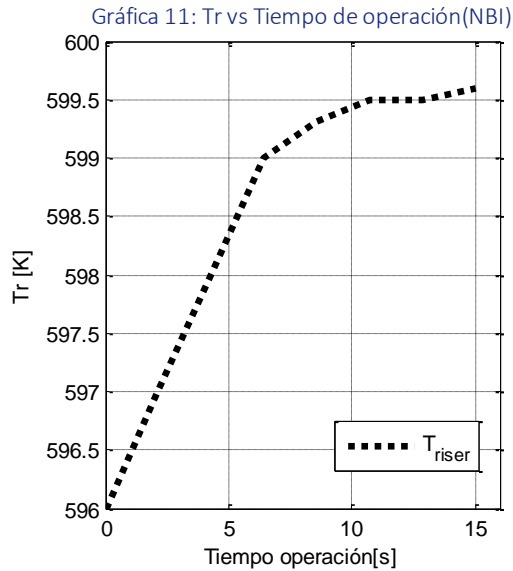
Gráfica 10: y_c vs Tiempo de operación(epsilon)



Una vez más nos podemos cuestionar el porqué de la discrepancia que existe entre ambas trayectorias de la temperatura del riser. Para responder a lo anterior

recordemos la ecuación (4.3)
$$\frac{dT_{ris}}{dz} = \frac{F_{feed}\Delta H_f\left(\frac{dy_f}{dz}\right)}{F_{feed}C_{p,oil}+F_{cat}C_{p,cat}}$$
. La temperatura del riser

depende en parte de la desintegración catalítica de la alimentación. O dicho de otra forma depende de cuanto gasolina y cuanto coque se produzca. Como ya se mencionó anteriormente, en el caso del método de ϵ -restringida. La función objetivo de la gasolina, es una restricción que se debe cumplir, a costa de que se empeore la otra función objetivo (como se puede ver en la figura 16).



6.- De los métodos utilizados. ¿Cuál parece generar un mejor frente de Pareto?

El método NBI genera el mejor frente de Pareto ya que presenta la mejor solución compromiso pues se tiene una mayor producción de gasolina y menor producción de coque (como se puede ver en las gráficas 7 y 9).

La grafica 13 corresponde al frente generado por el método NBI, en esta gráfica podemos ver que el valor más alto que alcanza la función objetivo del coque es aproximadamente 0.016. Mientras que la gráfica 14, muestra el frente generado por el método de ϵ -restringida. En esta gráfica se nota que el valor máximo que alcanza la función objetivo del coque es de 0.035, un poco más del doble del valor máximo encontrado por el método NBI. Una vez más podemos notar como éste último método es más eficiente para maximizar la producción de gasolina, produciendo la mínima cantidad de coque. Además de que este método permite que las variables de estado, como la temperatura del regenerador por ejemplo, este dentro de los rangos de operación aceptables. Otro aspecto a mencionar es que en las gráficas 1 y 2 se muestra la posibilidad de múltiples soluciones por la no linealidad del problema.

Con respecto a la solución compromiso y al punto utopía se reporta lo siguiente:

Solución compromiso		
	NBI	ϵ -restringida
fg	0.243	0.580
fc	0.009	0.022
Punto utopía		
	NBI	ϵ -restringida
fg	0.002	0.399
fc	0.005	0.011

Si comparamos las soluciones compromiso, nótese la diferencia principalmente en los valores de la función objetivo del coque. El valor de f_c en el método de ϵ -restringida es un poco más del doble que en el método NBI. De la misma manera con los puntos utopía, podemos notar los valores un tanto distintos que se obtienen para cada método. Ahora bien la pregunta que resulta es: ¿Qué valores de las variables de control, generan estos frentes de Pareto? Puesto que las variables manipuladas que se escogieron fueron el flujo de aire (F_{air} , como se denominó) y la temperatura de alimentación (T_{feed}). Los valores son:

Flujo de aire: 25.5 kg/s.

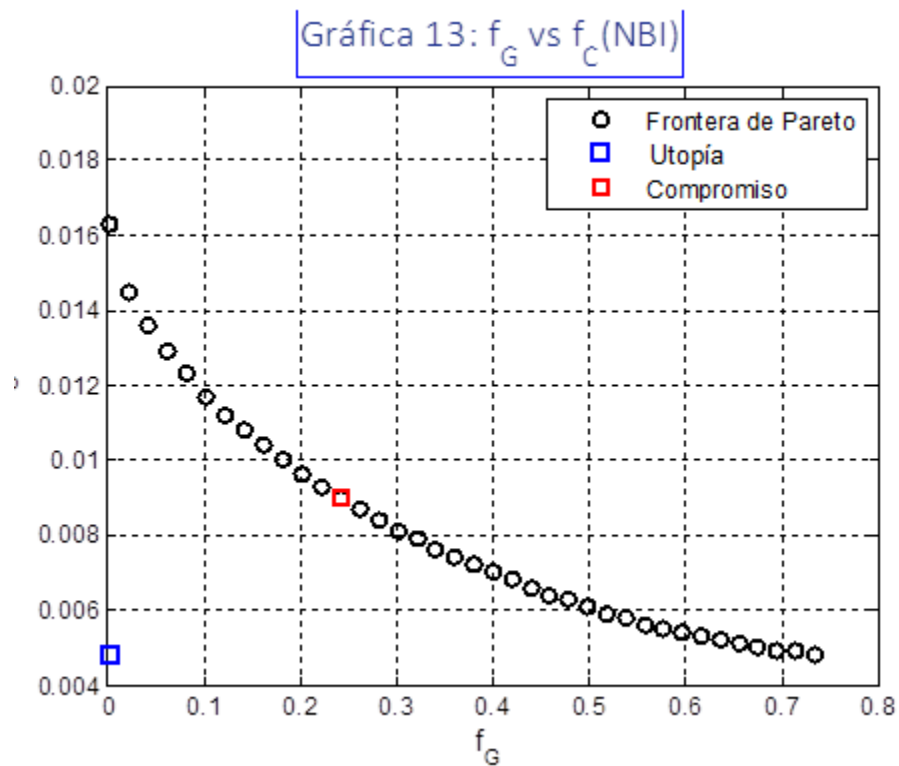
Temperatura de alimentación: 400 K (126.85 °C).

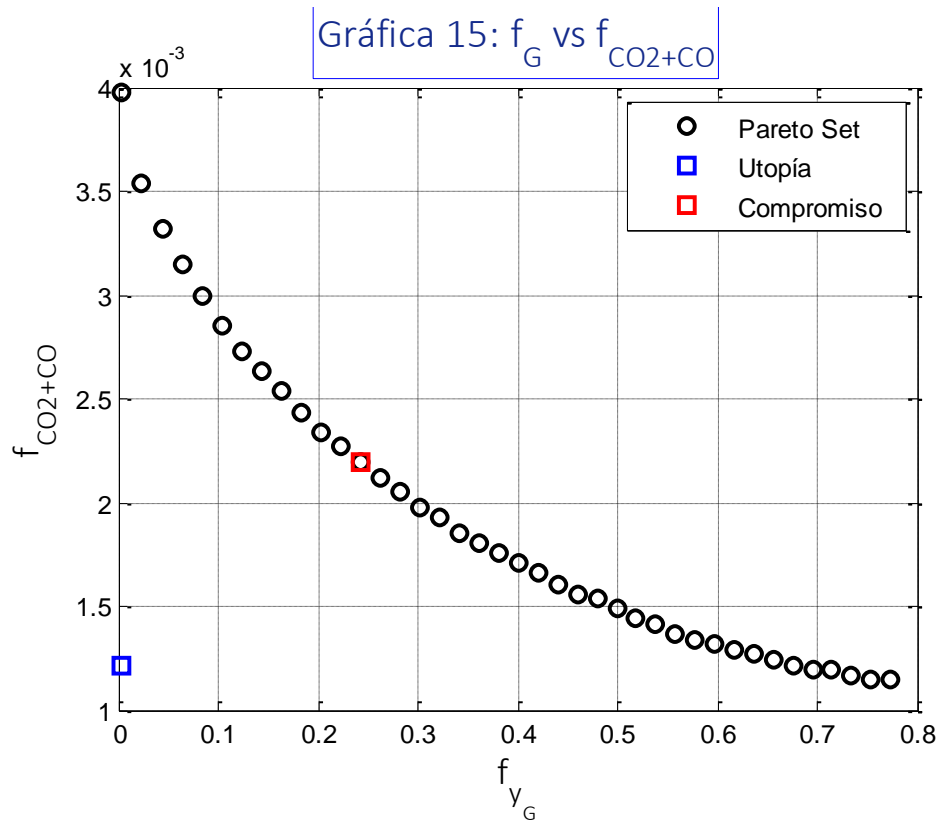
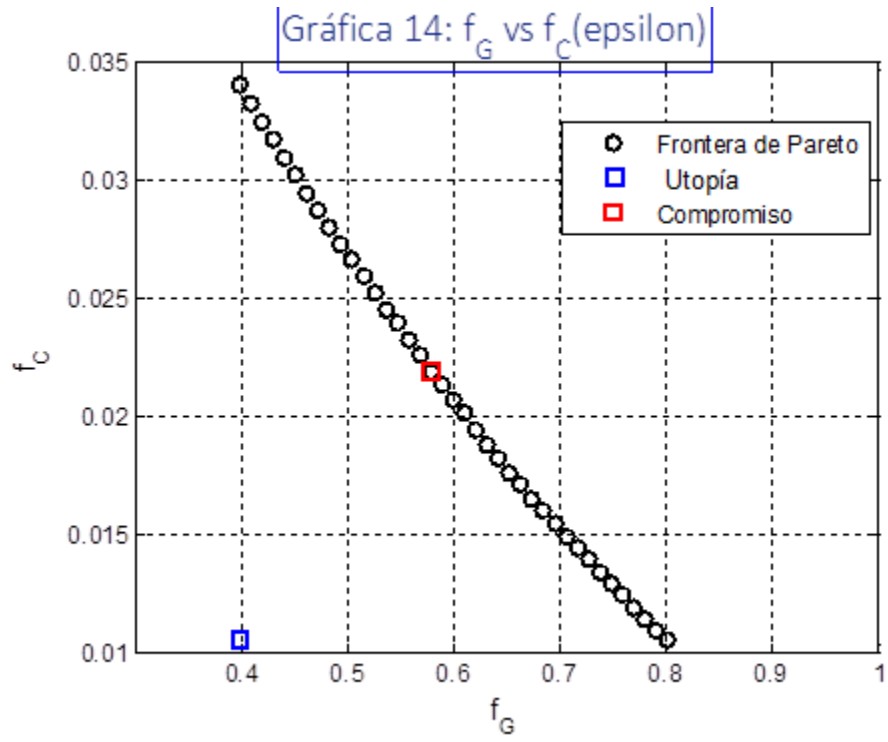
Las gráficas 15 y 16 muestran el frente de Pareto expresado en términos de la suma de los flujos de dióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO). Para recordar lo que se mencionó en capítulos anteriores, se pretendió resolver el problema multiobjetivo empleando una función objetivo en términos de la suma de flujos CO_2 y CO . No obstante, puesto que el problema planteado de esta forma no logró converger, se cambió a la función objetivo en términos del coque producido. Por medio de la relación estequiométrica de la combustión de coque se obtuvo la suma de los flujos de CO_2 y CO ; para hacer un esfuerzo por cumplir con lo que se pretendía, en un principio, de mostrar la disminución de las emisiones de CO_2 y CO . Como podremos notar la gráfica 15, correspondiente al método NBI, muestra los valores más bajos de emisiones de CO_2 y CO . Mientras que la gráfica 16 expone valores más altos. Como ya se habrá notado, siguen la misma tendencia

de las gráficas 13 y 14. De manera que lo escrito para estas últimas gráficas, aplica de igual forma para las gráficas 15 y 16.

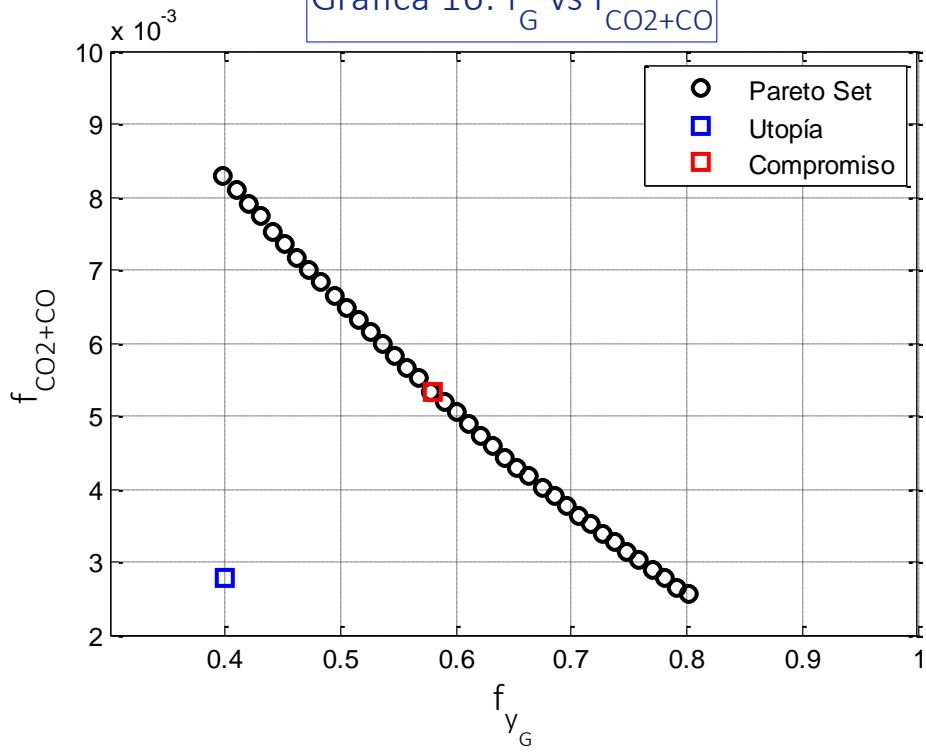
Para ir terminando este apartado de la discusión también se debe hacer hincapié en que el estado óptimo tiene un beneficio del 10% más de producción de gasolina que el estado inicial.

Ahora bien, una vez que ya se cuentan con estos resultados, al que escribe le surge la siguiente pregunta: ¿Qué es lo que procede? Una posible respuesta sería que se debiera contrastar estos datos tal vez con la regulación en curso de la EPA (la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos). Sin embargo se debe recordar que el presente trabajo no toma en cuenta las emisiones de los compuestos NO_x (óxidos de Nitrógeno), ni las emisiones del dióxido de azufre (SO_2) y tampoco la emisión de partículas. Como ya se ha mencionado antes los resultados son aceptables para el fin de obtener el grado de licenciatura. Sin embargo eso ya corresponde a las conclusiones.





Gráfica 16: f_G vs f_{CO_2+CO}



Capítulo 6: De las conclusiones.

Este capítulo de las conclusiones inicia con la intención de seguir la idea de las últimas líneas del capítulo anterior. No obstante parece ser más prudente presentar las conclusiones concernientes al trabajo en sí. Por lo que las conclusiones son:

- Se pretendió resolver el problema del presente trabajo con diferentes métodos multiobjetivo. A saber: El método de suma de pesos, el método de Intersección Normal Límite y el método de ϵ -restringida, sin embargo ni siquiera se intentó desarrollar un algoritmo con el primer método mencionado, pues la desintegración catalítica es altamente no lineal. Como se mencionó oportunamente, el método de suma de pesos difícilmente habría logrado converger por la capacidad computacional con la que se contaba y por la capacidad del que escribe, principalmente.
- El método de Intersección Normal Límite (NBI por sus siglas en inglés) es el método multiobjetivo más conveniente para resolver la optimización de la desintegración catalítica de gasóleos. Las gráficas expuestas demuestran como este método permite producir aproximadamente el 40% del gasóleo alimentado. Generando también aproximadamente 0.55% de coque.
- Variables importantes como lo son la temperatura del regenerador y la temperatura del riser, están dentro de los rangos aceptables o comunes de operación, empleando el método de Intersección Normal Límite.
- Lo anterior sugiere que empleando los resultados generados por dicho método permitiría diseñar un mejor esquema de control que si se utilizarán los resultados generados por el método de ϵ -restringida.
- La solución compromiso y el punto utopía encontrados por cada algoritmo fue:

Solución compromiso		
	NBI	ϵ -restringida
fg	0.243	0.580
fc	0.009	0.022
Punto utopía		
	NBI	ϵ -restringida
fg	0.002	0.399
fc	0.005	0.011

- Con los frentes de Pareto presentados en las gráficas 13 y 14 se debe entender que todos los puntos son posibles soluciones óptimas del

problema. Pero existe una, la solución compromiso que es la que más se acerca al punto utopía. Ya que este punto representa el mínimo de cada función objetivo y puesto que este punto no se aseguir. Se podría decir que la solución compromiso es la posible mejor opción.

- Puesto que se estableció que la temperatura de alimentación y el flujo de aire fueran las variables manipuladas (o variables de control, como se quiera llamar). Los valores de estas variables que permitieron generar los frentes de Pareto fueron:

Flujo de aire: 25.5 kg/s

Temperatura de alimentación: 400 K (126.85 °C).

Se debe recordar que además de estas, las variables y parámetros que se definieron en el capítulo 4, el rango de variación de los mismos, así como sus estimados iniciales permitieron resolver el problema del presente trabajo.

- Para la resolución de problemas altamente no lineales, los cuales son planteados por un conjunto de ecuaciones diferenciales, es más recomendable utilizar un método de colocación ortogonal.
- El software empleado para la resolución iterativa de los problemas antes mencionados es muy importante. Se concluye que Matlab no es muy eficiente, al menos para resolver el problema del presente trabajo. El programa GAMS fue más eficiente para resolver dicho problema. Pues resolvió las ecuaciones algebraicas no lineales que resultaron de emplear el método de colocación ortogonal en todo el conjunto de ecuaciones diferenciales del modelo.

Aunque no parezca conclusión del trabajo en sí. Al que escribe le parece conveniente concluir retomando las últimas líneas del capítulo anterior y lanzar la siguiente pregunta: ¿Quiere decir que este trabajo no es más que para obtener el grado de licenciatura? Categóricamente se escribe que no se permita la idea de desdeñar el presente trabajo por su "simplicidad". No es nada trivial la resolución de problemas de este tipo. Tanto el formular el algoritmo, escoger buenos estimados iniciales, como el escoger y manipular las variables correctas para lograr la convergencia del código. Son algunos aspectos en los cuales se debe tener una buena experiencia para lograr una solución aceptable y suficiente. Aspectos en los que el que escribe no tuvo la suficiente y requerida capacidad para vislumbrar una posible solución y necesitó de la ayuda del Dr. Rivera para poder presentar algo admisible. Ahora sí, para terminar el que escribe se queda con la idea de que cualquier proceso se puede optimizar. De que existen

herramientas matemáticas y computacionales que permiten obtener una solución y que la optimización abre un abanico de posibilidades para desarrollar.

Anexos

Del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos.

Los métodos de residuos ponderados son útiles para resolver problemas de ecuaciones diferenciales con valores a la frontera. La idea principal es construir una solución aproximada como la siguiente:

$$y_a(x) = y_0(x) + \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i(x) \quad (A.1)$$

Donde y_0 se elige de manera que se satisfaga la condición de frontera. Ya que las funciones base φ_i son conocidas, lo que queda por determinar son los coeficientes a_i . Estos N coeficientes se determinan por medio del método de residuos pesados. Al momento de sustituir la ecuación (1) en la ecuación diferencial en cuestión obtenemos el residuo $R(x)$ que es una función de x . Lo que hace el método de residuos pesados es minimizar el residuo $R(x)$ hasta un valor cercano al cero para poder contar con la solución exacta de la ecuación diferencial.

Para minimizar el residuo, se plantean expresiones integrales del error que ponderan el residuo, la forma general es la siguiente:

$$\int R(x) W_k dx = 0 \quad (A.2)$$

Dependiendo de la función de pesos W_k que se elija se tendrá una variante del método de residuos pesados. Si se escoge la delta Dirac, se obtendrá el método de colocación:

$$W_k = \delta(x - x_k) \quad (A.3)$$

Esto corresponde a satisfacer la ecuación diferencial únicamente en los puntos de colocación, sin embargo no se garantiza el ajuste entre estos puntos. Cuando se menciona el método de colocación ortogonal, se hace referencia a que los puntos de colocación son las raíces de polinomios ortogonales que se emplean como funciones base. Comúnmente se recurre a los polinomios interpolantes de Lagrange. Si se expande la solución en la siguiente forma:

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x) \quad (A.4)$$

Donde y_i son la serie de polinomios ortogonales conocidos, podemos expresar la solución en los puntos de colocación x_j :

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x_j) \quad (A.5)$$

Recordando que $y_i(x_j)$ son valores conocidos, entonces se puede evaluar los N coeficientes de la siguiente manera:

$$a_i = \sum_{j=1}^N [y_i(x_j)]^{-1} [y(x_j)] \quad (A.6)$$

Ya que se pretende resolver el problema que contiene también la derivada de $y(x)$, de la ecuación (4) se obtienen la primera y segunda derivada quedando:

$$y'(x) = \sum_{i=1}^N a_i y'_i(x) \quad (A.7)$$

$$y''(x) = \sum_{i=1}^N a_i y''_i(x) \quad (A.8)$$

Estas derivadas, así como las que sean necesarias, se pueden expresar también en términos de la solución en los puntos de colocación. Obteniendo:

$$y'(x_j) = \sum_{k=1}^N A_{jk} y(x_k) \quad (A.9)$$

$$y''(x_j) = \sum_{i=1}^N B_{jk} y(x_k) \quad (A.10)$$

Si las ecuaciones presentan rigidez, el método de colocación ortogonal llega a resultar ineficaz pues dicho método se basa en la premisa de que las funciones son continuas en todo el dominio. Una forma de solucionarlo es seccionar el dominio en elementos finitos, permitiendo así la ventaja de seleccionar el tamaño de dichos elementos. Lo cual permite tener un método de paso variable pues de acuerdo al comportamiento de la función se puede tener diferentes tamaños de elementos finitos. Una vez definidos los elementos finitos, se procede a aplicar el método de colocación ortogonal como se menciona líneas arriba, agregando una restricción para asegurar la continuidad entre los elementos finitos.

Del método de Programación Cuadrática Secuencial.

El método de Programación Cuadrática Secuencial (SQP, por sus siglas en inglés Sequential Quadratic Programming), se considera como una extensión del método cuasi - Newton. Mediante sucesivas resoluciones de una aproximación del problema con programación cuadrática, este método resuelve este tipo de problemas, que se pueden considerar como casos especiales de problemas de programación no lineal, donde la función objetivo es cuadrática y las restricciones son lineales. Tanto la aproximación cuadrática de la función objetivo como la lineal de las restricciones se basan en la expansión en series de Taylor.

Primero se construye la función Lagrangeana, penalizando las restricciones de igualdad:

$$L(x, \lambda) = f(x) - \sum_{i=1}^r \lambda_i c_i(x) - g_i(x) \quad (A.11)$$

$$c_i(x) = g_i(x)$$

$$\lambda \in R$$

Luego se aproxima el gradiente de la función lagrangeana con una expansión de Taylor de segundo orden.

$$\nabla L(x^k + \delta x, \lambda^k + \delta \lambda) = \nabla L^k + \nabla^2 L^k \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta \lambda \end{pmatrix} \quad (A.12)$$

Se aplica la condición de primer orden que indica que el gradiente de la función lagrangeana es nulo.

$$\nabla L^k = -\nabla^2 L^k \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta \lambda \end{pmatrix} \quad (A.13)$$

La ecuación 10 se formula en forma matricial, tal como se aprecia en la ecuación 11.

$$\begin{bmatrix} W^k & A^k \\ -(A^k)^T & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -g^k + A^k \lambda^k \\ c^k \end{bmatrix} \quad (A.14)$$

Donde:

A^k : Es la Matriz Jacobiana de las restricciones.

$W^k = \nabla^2_x L^k$: Es la Matriz Hessiana con respecto a las variables de control.

c^k : Es el grupo de funciones de las restricciones evaluadas en punto x^k .

g^k : $\rightarrow f(x^k + \delta) \approx f^k + (g^k)^T \delta + \frac{1}{2} \delta^T G^k \delta$

δ : Vector de incremento de las variables de control x .

La ecuación 11 se representa de manera equivalente con el subproblema (SP), este es cuadrático en los incrementos δ y lineal en las restricciones, por lo tanto es posible aplicar SQP, quedando:

$$(SP) \quad \begin{aligned} \text{Min}_{\delta} \quad & q^k(\delta) = \delta^T W^k \delta + g^k \delta + f^k \quad (A.15) \\ \text{s. a} \quad & I^k(\delta) = (A^k)^T \delta + C^k \end{aligned}$$

El algoritmo para aplicar el método de Programación Secuencial Cuadrática queda:

1. Determinación de un punto de partida:
2. Para $k=1,2,\dots$
Resolver (SP) k y determinar el incremento δ^k y $\delta\lambda^k$
3. Si error $< \varepsilon$ entonces termina el método.
4. Si error $\geq \varepsilon$ entonces:
 - a. $x^{(k+1)} \rightarrow x^k + \delta^k$
 - b. $\lambda^{(k+1)} \rightarrow \lambda^k + \delta\lambda^k$
5. $k=k+1$
6. Volver a paso 2.

Si el número de iteraciones determinadas por el operador es superado, entonces:
Terminar.

Bibliografía:

Arbel A., Rinard I.H., Shinnar R. (1995)

Dynamics and Control of Fluidized Catalytic Crackers. 2. Multiple Steady States and Instabilities, Ind. Eng. Chem. Res. ,34, 3014-3026.

Carmichael D.G. (1981)

Structural Modelling and Optimization, Ellis Horwoodc LTD.

Carrillo Ledesma A, Mendoza Bernal O. (2013)

Introducción al Método de Diferencias Finitas.

<http://mmc.geofisica.unam.mx/acl/edp/Ejemplitos/EDP/MetodoDiferenciasFinitas.pdf>

Cohon J.L (1985).

Multiobjective Programming: Brief Review and aplicattion, Design Optimization, J.S Gero, Academic Press.

Biegler L.T. (2010)

Nonlinear programming: Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes, Society for Industrial and Applied Mathematics.

Das I., Dennis J.E. (1997)

A closer look at drawbacks of minimizing weighted sums of objectives for Pareto set generation in multicriteria optimization problem, Structural optimization, August, Volume 14, Issue 1, pp. 63-69.

Das I., Dennis J.E. (1998)

Normal-Boundary Intersection: A New method for Generating the Pareto Surface in Nonlinear Multicriteria Optimization Problems, SIAM J. OPTIM, August , Vol. 8, No. 3, pp. 631-657,

Farrauto R.J., Bartholomew C, H. (1997)

Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Academic & Professional.

Hwang C.L., Masud A.S.M (1979)

Multiple Objective Decision Making-Methods and Applications: A State of the art survey, Lectures Notes in Economics and Mathematical Systems.

Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E. and Weekman, V.W. (1976)

A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking, AIChEJ vol 22 No.4 pp701- 713.

Levy A.B. (2009)

The Basics of Practical Optimization, Society for Industrial and Applied Mathematics

Loeblein C., Perkins J. D. (1999)

Structural Design for On-Line Process Optimization: II. Application to a Simulated FCC, Aiche Journal, Vol. 45, No. 5, pp 1030-1040.

Miettinen K. M. (1999)

Nonlinear Multiobjective Optimization, Kluwer Academic Publishers.

Osyczka A. (1985)

Multicriterion Optimization in Engineering with Fortran Programs, Ellis Horwood Limited.

Rase H. F. (2000)

Handbook of commercial catalysts: heterogeneous catalysts, CRC Press LLC.

Rao S.S (2009)

Engineering Optimization: Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc.

Ray W. Szekely J. (1973)

Process optimization: With applications in metallurgy and chemical engineering,
John Wiley & Sons Inc.

Rivera M., Flores A. (2013)

A Multiobjective Dynamic Optimization Approach for a Methyl-Methacrylate Plastic
Sheet Reactor, *Macromol. React. Eng.*, DOI: 10.1002/mren.201300147.

Rivera M. (2003)

Modelo Reactor-Regenerador para plantas FCC.

Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

Rosenthal R. E. (1985)

Principles of Multiobjective Optimization, *Decision Sciences* 16, No.2.

Sadeghbeigi R. (2000)

Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC
Facilities, Gulf Publishing Company.

Speight J.G. (2007)

The Chemistry and Technology of Petroleum, CRC Press.

Venkataraman P. (2002)

Applied Optimization with Matlab Programming, John Wiley & Sons, Inc.

Weekman V. W. Jr. (1968)

Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving, and Fluid-Bed Reactors
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7 (1), pp 90–95