



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERIA QUIMICA

**DISEÑO, OPERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DINÁMICA
DE PROBLEMAS DE GRAN TAMAÑO**

Juan Ignacio Laiglecia

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2019



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERIA QUIMICA

**DISEÑO, OPERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DINÁMICA
DE PROBLEMAS DE GRAN TAMAÑO**

Juan Ignacio Laiglecia

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2019

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2009 y septiembre de 2019, bajo la dirección de la Dra. M. Soledad Díaz, Investigadora Principal de CONICET y Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química.

Departamento de Ingeniería Química
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

A mis hijos Luca e Isabella, y a la mujer de mi vida, Martina.

Por su apoyo y amor incondicional

AGRADECIMIENTOS

Estoy muy orgulloso y agradecido por el apoyo económico e institucional ofrecido por la Planta Piloto de Ingeniería Química, la Universidad Nacional del Sur y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas para poder llevar a cabo esta tesis.

A mi directora de tesis, la Dra. M. Soledad Díaz, por todo su apoyo, dirección, paciencia y contención no solo en lo académico sino también en lo personal, tanto en los cuatros años que estuve en Bahía Blanca como a la distancia.

Quisiera agradecer especialmente a la Dra. Vanina Estrada, quien fue de gran ayuda para comprender el mundo de los microorganismos y quien además fue una gran amiga, sin ella, gran parte de esta tesis no hubiera sido posible.

Debo hacer una mención especial y agradecer al Dr. Esteban Brignole, quién me dio la oportunidad de iniciar el camino de la investigación y quién fue una gran persona y referente todo este tiempo.

También debo agradecer al Dr. Rodrigo Lopez-Negrete y al Dr. Lorenz Biegler de la Universidad de Carnegie Mellon, quienes tuvieron mucha paciencia al escuchar mis preguntas y cuyas respuestas fueron de gran ayuda para explotar al máximo las capacidades de IPOPT. También agradezco al Dr. Alien Arias-Barreto, la Dra. Alicia Román Martínez, al Dr. Jens Abildskov y el Dr. Sten Bay Jorgensen de la Universidad Técnica de Dinamarca por la amistad, ayuda y con

quienes aprendí mucho de modelado durante mi estancia en Dinamarca.

A quienes fueron mis compañeros de oficina en PlaPiQui (Facu, Fede, Tony y Luis), con los que tenemos miles de anécdotas y formamos una gran amistad.

A todas las personas de PlaPiQui en general de quienes guardo hermosos momentos e hicieron mis años en PlaPiQui muy lindos. Al personal administrativo que siempre fue de mucha ayuda, principalmente Nora, quién tuvo mucha paciencia en resolver todas las dificultades que se presentaban.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, que durante mis años de trabajo en Centro Atómico de Bariloche me permitieron seguir adelante con esta tesis. En especial, a todo el grupo de Seguridad Nuclear (Pipi, Rober, Luis, Diana, Cristian, Fede M., Matías G., Paichon, Magda, Angi, Pablo, Marcelo G. Marcelo C., Mariela, Mora, Martín, David, Marcela, Tito, Octavio y Papas).

A todos mis amigos y hermanos del alma que he cosechado en todo este tiempo (Ale y Dani, Josefina y Kike, Mariano y Lau, Rober y Pipi, Diana y Ariel, Fede y Ro, Fede y Meli, Josefa y Pablo, Facu y Dani, Tony y Pachu, Luis y Sole, Vani, Luis y Josefina, Fede Q., Tomás y Sole). Que siempre están acompañándome y aparecen en los momentos que más los necesito. Gracias a todos por estar siempre y compartir los momentos importantes de mi vida.

Agradezco a mi familia entera, porque de todos algo he aprendido. Me han enseñado mucho durante toda mi vida y me empujaron siempre para adelante.

A mis padres, quienes hicieron un esfuerzo enorme para bancarme mis estudios y quienes siempre confiaron en mí. A vos viejo por estar siempre llamándome y preguntándome como estoy aunque yo sea el tipo más colgado del mundo.

A mis hermanos, por su compañía. A vos hermanito Tony, quién siempre estuviste muy interesado con todo lo que hice y con quien nos ayudamos mucho en aquellas épocas de estudiante. A Yesi, Leo y Agu por los lindos momentos que compartimos cada vez que nos encontramos.

A mis abuelos. Principalmente a mi abuelo Héctor y abuela Ñata, que siempre estuvieron pendientes de todo lo que necesité durante toda mi vida. La casa de ellos siempre fue un abrigo importante en mi vida y un lugar donde siempre me sentí feliz. Principalmente a vos abuela ñata. Gran parte de mi forma de ser te lo debo a vos. Gracias por ser ese ser de luz que siempre admiro y quiero con toda mi alma.

A mi familia política toda que me ha acompañado todo este tiempo. A Titi y Baby por acompañarme. A Lucho y Nico por su compañía y buena onda en todo momento. A Duny y Turco por abrirme las puertas de su hogar dándome un lugar importante en su familia. Por estar siempre pendientes. A Sofi y Sole por ser más que cuñadas y estar siempre presentes y pendientes de lo que necesitamos.

Finalmente, agradezco tener siempre en mi vida a las tres personas más maravillosas que me pudieron haber tocado: a mis hijos **Luca** e **Isabella** que son lo más preciado que puedo tener. Y a vos **Martina**, esa compañera de viaje apasionante y luchadora que siempre me acompaña. Gracias por aguantarme y ayudarme siempre para poder alcanzar mis objetivos. Por involucrarte. Por estar. Por tenerme toda la paciencia del mundo en los momentos más difíciles. Te amo y te amaré profundamente.

RESUMEN

En esta tesis se abordan diferentes problemas de optimización dinámica de gran tamaño, desde una planta de tratamiento de gas natural como para un sistema biológico capaz de producir de etanol.

En todos los casos resueltos durante esta tesis se transformaron los problemas diferenciales-algebraicos en problemas no lineales mediante la aplicación de estrategias de discretización ortogonal en un enfoque simultáneo.

Se desarrolla un modelo dinámico basado en primeros principios que representa el sector criogénico de una planta de tratamiento de gas natural, se obtuvieron resultados satisfactorios de la comparación con datos experimentales aportados por una empresa actualmente en operación (TGS S.A.). Además, se resolvieron problemas de optimización dinámica que abordan problemas de controlabilidad y mejoras en la eficiencia del sector criogénico de la planta. En este problema de gran tamaño se explotaron las propiedades de los códigos, solvers, plataformas y terceras dependencias utilizados en la búsqueda de la solución óptima en el menor tiempo computacional posible, arrojando resultados que abren la posibilidad de expandir esta aplicación hacia problemas de Control Predictivo No Lineal o Control en Línea.

En el caso del modelo dinámico que representa un sistema biológico para la producción de etanol, se obtuvieron resultados que concuerdan con los datos experimentales disponibles. Se resuelve un problema de estimación de parámetros que contribuye con nueva información de parámetros a la bibliografía. Además, se resolvió un problema de optimización dinámica que maximiza la producción de etanol mediante el control de grados de libertad propuestos en la tesis, consiguiendo un aumento considerable en la producción de etanol. En ambos problemas de optimización se desarrolla un modelo

diferencial-algebraico que representa el medio extracelular y un modelo lineal que representa el modelado de las redes metabólicas para la cepa *Synechocystis sp.* PCC 6803.

ABSTRACT

This dissertation addresses different large-scale dynamic optimization problems, from a natural gas treatment plant to a biological system able of producing ethanol.

During this thesis, all formulated differential-algebraic problems were transformed into non-linear problems by the application of orthogonal discretization strategies in a simultaneous approach.

A dynamic model based on first principles that represents the cryogenic sector of a natural gas treatment plant was developed, obtaining satisfactory results from the comparison with experimental data contributed by a company currently under operation (TGS S.A.). In addition, dynamic optimization problems, which faced off controllability issues and improvements in the efficiency of cryogenic sector of the plant were solved. In this large-scale problem, codes, solvers, platforms and third parties dependencies properties were exploited looking for optimal solutions in the shortest time, getting results that open the possibility of expanding this application to Non-Linear Model Predictive Control or Online Control problems.

In the case of the dynamic model that represents a biological system for ethanol productions, the results obtained have good agreement with experimental data available. A parameter estimation problem that contributes with new information to the bibliography was solved. Besides, in this thesis a dynamic optimization problem was solved which maximize ethanol production through controlling degrees of freedom proposed, achieving a considerable increment in the ethanol

production. In both large-scale optimization problems, a differential-algebraic model was developed that represents the extracellular medium and a linear model that characterizes the metabolic networks model for the *Synechocystis sp.* PCC 6803 strain.

Índice General

| | |
|-----------------|------|
| Agradecimientos | iv |
| Resumen | vii |
| Abstract | viii |
| Índice General | x |
| Nomenclatura | xiv |

1. Capítulo 1. Descripción de la tesis

| | |
|----------------------------|---|
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Objetivo de la tesis | 1 |
| 1.3 Estructura de la tesis | 2 |
| 1.4 Publicaciones | 4 |

2. Capítulo 2. Métodos de optimización para un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico

| | |
|---|----|
| 2.1 Formulación de un problema de optimización | 6 |
| 2.2 Índice de un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE) | 8 |
| 2.3 Enfoques para problemas de optimización DAE con restricciones | 10 |
| 2.3.1 Métodos indirectos | 10 |
| 2.3.2 Métodos directos | 10 |
| 2.3.3 Parametrización del vector de control | 12 |
| 2.3.3.1 Enfoque Single-Shooting | 13 |
| 2.3.3.2 Enfoque Multiple-Shooting | 14 |
| 2.4 Enfoque simultáneo de discretización completa | 15 |
| 2.4.1 Colocación ortogonal sobre elementos finitos | 17 |
| 2.4.2 Algoritmos SQP de espacio reducido | 25 |
| 2.4.3 Métodos de Punto Interior aplicados a problemas NLP | 26 |
| 2.4.3.1 Cálculo del paso en un espacio nulo para un | 29 |

| | |
|--|----|
| método de Punto Interior | |
| 2.4.4 Convergencia Global | 30 |
| 2.4.4.1 Método de búsqueda lineal | 30 |
| 2.5 Conclusiones | 33 |
| | |
| 3. Capítulo 3. Optimización dinámica de plantas de procesamiento de gas natural – Sector criogénico | |
| 3.1 Introducción | 36 |
| 3.2 Antecedentes | 37 |
| 3.3 Proceso básico de turboexpansión | 48 |
| 3.4 Intercambiadores de calor (HE) | 55 |
| 3.4.1 Configuración y modelado de intercambiadores criogénicos de calor en la planta de procesamiento | 55 |
| 3.4.2 Caída de presión en la carcasa | 58 |
| 3.4.3 Aspectos geométricos y condiciones de entrada en los intercambiadores de calor de carcasa y tubo | 62 |
| 3.5 Tanque de separación (HPS) | 64 |
| 3.6 Turbo-expansor (TE) | 64 |
| 3.7 Columna demetanzadora (DC) | 65 |
| 3.7.1 Solubilidad de dióxido de carbono en condiciones criogénicas | 67 |
| 3.8 Manejo de la ecuación termodinámica de estado cúbica en un enfoque orientado a ecuaciones | 69 |
| 3.9 Optimización dinámica de una red de intercambiadores criogénicos | 72 |
| 3.9.1 Tiempos de cálculo según el tamaño del problema | 73 |
| 3.9.2 Resultados de intercambiadores criogénicos de calor | 75 |
| 3.10 Problema de optimización dinámica del sector criogénico | 82 |
| 3.10.1 Resultados Caso (i): Comparación con datos reales de planta | 85 |
| 3.10.2 Resultados Caso (ii): Maximizar la recuperación de etano en el sector criogénico de una planta de | 99 |

| | |
|------------------------------|---|
| procesamiento de gas natural | |
| 3.11 | Cómo explotar las propiedades de AMPL, IPOPT y terceras dependencias para resolver problemas de gran tamaño en bajos tiempos computacionales. 108 |
| 3.11.1 | Introducción 108 |
| 3.11.2 | Resultados de tiempos de cálculo 109 |
| 3.12 | Conclusiones 111 |
| 4. | Capítulo 4. Modelado y optimización de un proceso biológico para la producción de etanol |
| 4.1 | Introducción 113 |
| 4.1.1 | Clasificación de los procesos de producción de biocombustibles 113 |
| 4.2 | Antecedentes. Cuarta generación (<i>Cyanobacterias</i>), ingeniería metabólica, estrategias de modelado 116 |
| 4.3 | Objetivos 126 |
| 4.4 | Características del sistema biológico: <i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803 128 |
| 4.5 | Datos experimentales 129 |
| 4.6 | Modelado del sistema biológico 130 |
| 4.7 | Desarrollo de modelos matemáticos 132 |
| 4.7.1 | Análisis del Balance de Flujo Dinámico 132 |
| 4.7.2 | Problema LP del medio intracelular 133 |
| 4.7.3 | Problema dinámico del medio extracelular 135 |
| 4.7.4 | Desde la optimización en dos niveles a un problema de un solo nivel 136 |
| 4.8 | Caso (i): Problema de estimación de parámetros 140 |
| 4.8.1 | Discusión y resultados del problema de estimación de parámetros 141 |
| 4.8.2 | Comparación de Modelo extracelular vs Modelo extra e intracelular acoplado 145 |
| 4.9 | Caso (ii): Problema de optimización dinámica para maximización de producción de etanol 149 |

| | | |
|--|--|-----|
| 4.9.1 | Formulación matemática del problema de optimización dinámica | 149 |
| 4.9.2 | Resultados numéricos del problema de optimización dinámica y comparación con el caso base (Caso (i)) | 150 |
| 4.10 | Conclusiones | 159 |
| | | |
| 5. Capítulo 5. Conclusiones | | |
| 5.1 | Conclusiones | 161 |
| 5.2 | Resumen de la tesis y contribuciones | 161 |
| 5.3 | Trabajos futuros | 164 |
| 5.3.1 | Planta de procesamiento de gas natural | 164 |
| 5.3.2 | Producción de etanol mediante un sistema biológico | 165 |
| | | |
| 6. Referencias | | 167 |
| | | |
| <i>Apéndice I:</i> “IPOPT. Interacción con terceras dependencias y arquitectura del solver”. | | 175 |
| <i>Apéndice II:</i> “Ecuación de estado cúbica SRK”. | | 180 |
| <i>Apéndice III:</i> “Modelos Matemáticos de la planta de procesamiento de gas natural”. | | 182 |
| <i>Apéndice IV:</i> “Códigos y subrutinas externas al algoritmo IPOPT”. | | 196 |
| <i>Apéndice V:</i> “Lenguaje de programación en AMPL. Ejemplo de colocación ortogonal”. | | 202 |
| <i>Apéndice VI:</i> “Matriz de la cepa <i>Synechocystis</i> sp. PCC 6803”. | | 208 |

Nomenclatura

| | |
|----------------|---|
| A | Matriz estequiométrica |
| A_k^T | Matriz Jacobiana |
| AMPL | A Mathematical Programming Language |
| A_V | Área de vapor en la celda |
| A_L | Área de líquido en la celda |
| ASL | AMPL Solver Library |
| BLAS | Basic Linear Algebra Subroutines |
| \tilde{B}_k | Hessiano Reducido |
| C_2H_5OH | Etanol |
| C_V | Coefficiente de la válvula |
| DC | Columna Demetanizadora |
| DFBA | Dynamic Flux Balance Analysis |
| E_i | Energía interna en la celda i |
| $f(X)$ | Funciones de limitación por X (X = nutrientes o luz) |
| FBA | Flux Balance Analysis |
| fa | Variables algebraicas |
| fd | Ecuaciones diferenciales |
| $f_{f,i}$ | Factor de fricción interfacial en la celda i |
| f_{i,CO_2}^X | Fugacidad del dióxido de carbono en la fase X (líquido, vapor o sólido) en el plato i |
| F_i | Corriente de alimentación al plato i de la DC |
| $F_{in,i}$ | Fuerza interfacial de corte |
| $F_{w,i}$ | Fricción en las paredes internas de la celda i |
| GN | Gas Natural |
| GR | Gas Residual |
| HEy | Intercambiador de criogénico y ($y= 1$ o 2) |
| h_i | Entalpía de líquido en la celda i |
| H_i | Entalpía de vapor en la celda i |
| Hl_i | Caída de presión de líquido en el plato i |
| h_{LIQ} | Altura de líquido en el tanque. |

| | |
|-------------|---|
| How_i | Altura equivalente de líquido libre de vapor sobre el vertedero en cada plato i |
| HPS | Tanque separador de alta presión |
| HSL | Harwell Subroutine Library |
| I_0 | Irradiancia en la superficie del foto-biorreactor |
| IPOPT | Interior Point Optimizer |
| Iter | Iteraciones |
| k_d | Tasa de mortalidad |
| K_i | Constante de inhibición |
| $K_{i,j}$ | Relación de coeficientes de fugacidad del componente j en la celda i |
| K_N | Constante de saturación media de captación de nitrógeno |
| K_P | Constante de saturación media de captación de fósforo |
| L | Corriente de salida de líquido del HPS |
| LAPACK | Linear Algebra PACKage |
| L_i | Corriente de líquido en la celda i |
| LP | Problema Lineal |
| Long | Longitud del HPS |
| METIS | Serial graph partitioning and fill-reducing matrix ordering |
| $m_{LV,i}$ | Transporte de masa interfacial del líquido a la fase vapor en la celda i (viceversa para el caso VL). |
| MW_i^X | Peso molecular de la fase X (vapor o líquida) en el plato i |
| MUMPS | MUltifrontal Massively Parallel sparse direct Solver |
| NC | Número de puntos de colocación |
| NE | Número de elementos finitos |
| NI | Concentración de nitrógeno interno |
| NLP | Problema No Lineal |
| NO_3 | Nitrato |
| p | Parámetros |
| P | Presión |
| PI | Concentración de fósforo interno |
| $P_K(\tau)$ | Polinomios ortogonales |

| | |
|----------------|--|
| PO_4 | Fosfato |
| P_{top} | Presión de tope de la columna demetanzadora |
| Q_i | Energía recibida desde el exterior en cada uno de los platos i |
| Re_L | Número de Reynolds en la fase líquida |
| r_{exp} | Relación de expansión en el turboexpansor |
| S | Entropía residual |
| S_{netx} | Área de la sección transversal |
| SRK | Soave-Redlich-Kwong |
| TE | Turboexpansor |
| TGS | Transportadora de Gas del Sur S. A. |
| Tt_0 | Temperatura de entrada lado tubos al HE1 (gas residual) |
| Tt_1 | Temperatura de salida lado tubos en el HE1 (gas residual) |
| Tt_2 | Temperatura de salida lado tubos en el HE2 (gas residual) |
| Ts_0 | Temperatura de entrada lado carcasa al HE2 (gas natural) |
| Ts_2 | Temperatura de salida lado carcasa en el HE2 (gas natural) |
| Ts_1 | Temperatura de salida lado carcasa en el HE1 (gas natural) |
| T_{sp} | Temperatura de set point |
| u | Variables de control |
| UN_{max} | Máxima captación de nitrógeno |
| UP_{max} | Máxima captación de fosfato |
| v | Velocidad de flujos |
| V_i | Corriente de vapor en la celda i |
| v_{growth}^* | Velocidad de crecimiento de biomasa |
| v_s | Velocidad de la mezcla del lado carcasa |
| v_t | Velocidad de la mezcla del lado tubos |
| Vol | Volúmen del HPS |
| W | Matriz de pesos ponderados |
| W_T | Flujo másico total |
| x | Fracción molar/fracción de apertura de la válvula del tanque HPS |
| X | Biomasa |
| XG | Fracción de bypass |
| x_{N,CH_4} | Fracción molar de metano en el último plato de la columna |

| | |
|-----------------------|---|
| X_{tt} | Parámetro de Martinelli |
| Y_{xn} | Rendimiento biomasa nitrógeno |
| z | Variables de estado algebraicas/Factor de compresibilidad |
| z_0 | Condición inicial de las ecuaciones diferenciales |
| z_k | Variables intermedias |
| $\tilde{z}_d^k(\tau)$ | Perfil aproximado |
| $z_d^{k,j}$ | Puntos de interpolación |

Simbólicos

| | |
|---------------------|--|
| [] | Concentración |
| $\Omega_j(\tau_j)$ | Funciones básicas polinómicas |
| ΔH_{iso} | Diferencia de entalpía en la expansión isoentrópica |
| Δh_i^{res} | Entalpía residual de la fase líquida en la celda o plato i |
| ΔH_i^{res} | Entalpía residual de la fase vapor en la celda o plato i |
| ΔP_V | Caída de presión en la carcasa del intercambiador |
| ΔP_T | Caída de presión de ambas fases |
| ρ | Densidad |
| δ | Espesor de película de líquido |
| μ | Parámetro de barrera IPOPT / Viscosidad / Fugacidad / Velocidad de crecimiento máxima |
| λ | Multiplicadores de Lagrange |
| ϕ_V | Multiplicador de fricción de ambas fases basado en la fase vapor |
| η | Parámetro que define el régimen de flujo/eficiencia de expansión |
| η_{C_2} | Recuperación de etano en el sector criogénico |
| $\eta_{set\ point}$ | Recuperación de etano de set point |
| θ_i | Fracción de vacío |
| $\tau_{w,i}$ | Esfuerzo de corte del fluido sobre la pared |

Superíndices

| | |
|----|-------------------------|
| LB | Cota inferior |
| M | Cantidad de metabolitos |
| UB | Cota superior |

Subíndice

| | |
|------------|-----------------------------------|
| <i>APF</i> | Absorción de flujo de fotones |
| <i>e</i> | Entrada |
| <i>i</i> | Celda/plato/metabolitos |
| <i>j</i> | Componente/reacciones metabólicas |
| L | Fase líquido |
| <i>max</i> | Máximo |
| <i>min</i> | Mínimo |
| V | Fase vapor |
| <i>s</i> | Salida |
| SP | Set Point |

Capítulo 1

Descripción de la tesis

1.1 Introducción

Los modelos matemáticos dinámicos son utilizados en diversas disciplinas, desde ingeniería química, economía, ingeniería ecológica, servicios de comunicaciones, aeronáutica, entre otras. En la presente tesis se formulan modelos dinámicos que representan sistemas químicos y biológicos, tal el caso de una planta de procesamiento de gas natural y una red metabólica capaz de producir etanol.

Los modelos matemáticos desarrollados se formulan como problemas de optimización dinámica y los mismos contienen grandes sets de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas, con restricciones sobre las variables de control y variables de estado, generando así, problemas de grandes dimensiones.

El desarrollo de estrategias numéricas robustas, junto con las capacidades computacionales crecientes ha allanado el camino a la formulación y solución de problemas de optimización dinámica con aplicaciones claves en Ingeniería Química, en particular. Es por esto, que la optimización dinámica continúa siendo una herramienta moderna en las operaciones industriales actuales.

1.2 Objetivo de la tesis

Esta tesis tiene como objetivos principales la resolución de problemas de optimización dinámica de sistemas químicos y biológicos de gran interés mediante el desarrollo y

aplicación de estrategias de optimización dinámica para problemas de gran escala. A pesar de la gran potencialidad que los algoritmos de optimización y la gran cantidad de modelos desarrollados de sistemas de procesos, los modelos hallados en la literatura son escasos para los problemas que se estudian en el presente trabajo.

En una primera etapa se estudia el comportamiento dinámico de sistemas criogénicos, en particular, de una planta procesadora de gas natural. Para esta formulación se implementan algoritmos y estrategias de optimización eficientes y robustas, con el objetivo de abordar temas de controlabilidad, operabilidad, y a su vez, fortalecer el camino hacia la optimización dinámica en línea de planta con modelos rigurosos basados en primeros principios.

En la segunda etapa, se aborda el problema de análisis dinámico de balance de flujos metabólicos, mediante la formulación de un problema de optimización dinámica en dos niveles.

Ambos problemas, se desarrollan en entornos de modelamiento y optimización orientados a ecuaciones, en AMPL (A Mathematical Programming Language) y GAMS (General Algebraic Modeling System), respectivamente. Estas plataformas mantienen esfuerzos para que las soluciones de modelos basados en primeros principios integrados a los algoritmos de resolución sean eficientes y robustas.

1.3 Estructura de la tesis

La presente tesis está organizada en cinco capítulos. El capítulo 1 presenta los objetivos, estructura de la tesis y resume las publicaciones realizadas. En el capítulo 2, se presenta el marco computacional para formular problemas de optimización sujetos a sistemas de ecuaciones diferencial-algebraicas (DAE). En el marco de la discretización completa de

las variables de control y variables de estado en un enfoque simultáneo se transforma el problema de optimización dinámico DAE en un problema no lineal (NLP) de gran tamaño y ralo. Las ventajas y desventajas de estos enfoques son contrastadas con aquellos enfoques que compiten para la resolución de estos problemas.

A continuación, en el capítulo 3, se presenta una descripción de una planta de procesamiento de gas natural. Se presentan los modelos dinámicos formulados para cada equipo del sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural. Basado en un modelo inicial desarrollado por Rodríguez *et al.* (2010); los modelos basados en primeros principios se modificaron y extendieron con el fin de lograr una representación más fehaciente del sistema bajo estudio e incrementar la robustez del problema y abordar el desafío de encontrar soluciones en tiempos razonables. Se integraron los modelos desarrollados en un entorno de optimización dinámica con la discretización total de las variables alcanzando problemas de más de 82000 variables discretizadas. Se resolvieron dos casos de estudio, un sistema de intercambiadores criogénicos de calor conectados en serie y la optimización dinámica de una planta completa ante perturbaciones en el caudal de entrada al sector criogénico. Finalmente, se resuelve un problema de optimización dinámica y se compara con datos reales de una planta de turboexpansión actualmente en operación. Vale la pena aclarar, que se ha optado por no incluir la formulación matemática detallada en este capítulo con el objetivo de generar una lectura más fluida de los resultados y discusiones. Por lo tanto, el lector deberá remitirse al Apéndice III, para encontrar detalles de los modelos y datos formulados.

Por su parte, en el capítulo 4, se desarrolla un modelo dinámico de una red metabólica para producir etanol. Se formulan dos problemas de optimización dinámica: un problema de estimación de parámetros y otro de optimización dinámica para maximizar la producción de etanol. Se desarrolló un modelo de redes metabólicas integrado a un

modelo extracelular que representa el medio en el cual se encuentra el microorganismo, estrategia conocida como Análisis Dinámico de Balance de Flujos (DFBA, siglas en inglés).

Finalmente, el capítulo 5, presenta una síntesis de las principales contribuciones realizadas en esta tesis, conclusiones y trabajos futuros de investigación.

1.4 Publicaciones

Todos los capítulos de esta tesis fueron publicados y presentados parcialmente en diferentes revistas y congresos, que son detallados a continuación:

- a. Trabajos publicados en revistas internacionales con referato:
 - Rodriguez M.; Laiglecia J.; Hoch P.; Díaz S., “Dynamic Optimization of an Intensive Energetically Integrated Large-Scale Process”, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2010, p. 469-475 (ISSN: 1570-7946).
 - Laiglecia J., Estrada V., Vidal R., Florencio F., Guerrero M. and Díaz S., “Dynamic flux balance analysis of a genetic engineered cyanobacterium for ethanol production. Parameter estimation”. *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 32, 2013 (ISBN: 978-88-95608-23-5).
 - Delpino C., Estrada V., Laiglecia J., Vidal R., Florencio F., García Guerrero M., Díaz S., “Dynamic Flux Balance Analysis in Cyanobacteria for Ethanol Production with Simultaneous Approach”, *Computer Aided Process Engineering*, Elsevier, 2014, p. 1165 – 1170.
- b. Capítulos de libro:
 - Laiglecia, J., Hoch P., Díaz S., “Dynamic optimization of countercurrent heat exchangers with phase change”, *Chemical Engineering Greetings to Prof. Pierucci*, AIDIQ, 2011, p. 185-192 (doi:10.3303/MSC1101022).
- c. Actas de Trabajos Completos en Congresos Internacionales con Referato.
 - Laiglecia, J., Lopez-Negrete R., Díaz S., Biegler L., “A simultaneous Dynamic optimization approach for natural gas processing plants”, *Foundations of Computer Aided Process Operations*, Savannah, Georgia, USA, 8 al 11 de Enero del 2012.

d. Actas de Resúmenes en Congresos Internacionales con Referato

- Laiglecia J., Estrada V., Vidal R., Florencio F., Guerrero M., Díaz S., “Dynamic flux balance analysis of a genetic engineered cyanobacterium for ethanol production”, 3rd International Conference on Sustainable Chemical Product and Process Engineering, Dalian, China, 27 al 30 de Mayo del 2013.
- Laiglecia, J., M.A. Rodriguez, P. Hoch, M.S. Diaz, “Optimizing an Intensive Energetically Integrated Cryogenic Process”, ICCOPT2010, International Conference on Continuous Optimization, Santiago de Chile, 26 al 29 de Julio del 2010.

e. Trabajos completos en Congresos Nacionales

- Laiglecia J., Hoch P. y Díaz S., “Optimización dinámica de intercambiadores de calor criogénicos con y sin cambio de fase”, III MACI, Matemática Aplicada, Computacional e Industrial, 8 al 11 de Mayo del 2011, Bahía Blanca, Argentina.

Capítulo 2

Métodos de optimización para un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico

En este capítulo, se discuten las ventajas y desventajas de diferentes enfoques para la solución de problemas de *optimización* con restricciones para ecuaciones algebraicas y diferenciales. Se hace especial énfasis sobre las ventajas computacionales que presentan los enfoques simultáneos de discretización en espacio completo. Además, se exponen las ventajas de emplear el método de colocación ortogonal para el esquema de discretización sobre elementos finitos. En el Capítulo 3 se describirán algunos criterios adoptados para la resolución de problemas de gran tamaño, como son las opciones del solver utilizadas y estrategias para el manejo de parámetros propios del solver a los fines de generar soluciones en períodos cortos de tiempo, para la estrategia de discretización utilizada.

2.1 Formulación de un problema de optimización

Consideramos problemas de optimización DAE con restricciones de la siguiente forma:

$$\min_{u(t), p, z_0} \quad \Phi := \varphi(z_d(t_f)) \quad (2.1.a)$$

$$s. t. \quad \frac{dz_d}{dt} = f_d(z_d(t), z_a(t), u(t), p, \eta) \quad (2.1.b)$$

$$0 = f_a(z_d(t), z_a(t), u(t), p, \eta) \quad (2.1.c)$$

$$z_d(0) = \bar{z}_0 \quad (2.1.d)$$

$$z_d^L \leq z_d(t) \leq z_d^U \quad (2.1.e)$$

$$z_a^L \leq z_a(t) \leq z_a^U \quad (2.1.f)$$

$$u^L \leq u(t) \leq u^U \quad (2.1.g)$$

$$p^L \leq p \leq p^U \quad (2.1.c)$$

Donde t es la dimensión escalar independiente definida en el dominio fijado $[0, t_f]$, z_d es el vector de las variables diferenciales, z_a es el vector de las variables de estado algebraicas, $u(t)$ son los inputs o variables de control, p los parámetros y η representan los datos del problema. f_d es el vector que denota las ecuaciones diferenciales y f_a el vector de las ecuaciones algebraicas. Finalmente, las condiciones iniciales de las variables diferenciales están dadas por \bar{z}_0 y la función objetivo tiene la siguiente forma:

$$\Phi := \int_0^{t_f} \varphi(z_d(t), z_a(t), u(t), p, \eta) dt$$

En las aplicaciones de ingeniería química las ecuaciones diferencial-algebraicas (2.1.b)-(2.1.c) representan el modelo del sistema. Las ecuaciones diferenciales representan los balances de conservación (masa, energía y momento) y las ecuaciones algebraicas representan las relaciones constitutivas para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte. La formulación general (2.1) puede representar diferentes problemas de optimización según el contexto, como puede ser un problema de control óptimo, estimación de parámetros o estimación de estados. En el caso de problemas de control óptimo los grados de libertad son los inputs (variables de control) y la función objetivo generalmente es de mínimos cuadrados o económica, en problemas de estimación de parámetros los grados de libertad son los parámetros y los inputs con una función objetivo de mínimos cuadrados, y en el último caso mencionado, que es el problema de estimación de estados, los grados de libertad son los parámetros, inputs y estados iniciales con una función objetivo de mínimos cuadrados.

Es importante remarcar que, si el sistema está descrito por ecuaciones a derivadas parciales y ecuaciones algebraicas, se puede discretizar a lo largo de la dimensión

espacial para recuperar la forma del problema (2.1). Este caso se presenta en el modelado de los intercambiadores criogénicos de calor (Cap. 3) que forman parte del sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural (Ver apéndice III).

2.2 Índice de un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE)

El índice de un sistema DAE es un número entero que representa el número mínimo de diferenciaciones del sistema DAE (con respecto a la variable independiente), requerido para determinar un sistema de ecuaciones diferenciales ordinario (ODE) para el problema original de variables algebraicas y diferenciales. Basados en esta definición, los sistemas ODE son de índice 0. Los sistemas de índice 1 son usualmente muy similares a los sistemas ODE en el sentido del número de variables diferenciales en el sistema, entonces todas las variables diferenciales pueden tener valores iniciales arbitrarios, y podemos usar métodos numéricos similares para estos y resolver los sistemas ODE. Sin embargo, con un alto índice en el sistema DAE, el número de condiciones iniciales puede ser especificado arbitrariamente tal vez menos que el número de variables diferenciales, las variables diferenciales no son independientes de cada una y el tipo de método numérico ODE puede fallar. Una dificultad adicional con el alto índice del sistema DAE es que los algoritmos numéricos usuales son generalmente incapaces de controlar el error de integración, y éste muy a menudo conduce a fallas o soluciones falsas.

Los problemas de alto índice generalmente surgen en la ingeniería química debido a la aplicación de hipótesis simplificadoras en el modelado, como despreciar el hold-up de vapor en el balance de masa en el plato de una columna de destilación, o despreciando el hold-up de energía interna en el balance de energía de cada plato. Otra causa del alto índice es una mala selección de las variables de entrada. La mayoría de los problemas de

alto índice comparten las siguientes características: a) las variables diferenciales no son independientes respecto de cada una (por ende, estas no pueden tener valores iniciales arbitrarios); b) las variables algebraicas no pueden ser resueltas con ecuaciones algebraicas, dados los valores de las variables de control y diferenciales (una o más variables algebraicas están solamente consideradas en las ecuaciones diferenciales); problemas DAE de alto índice no pueden ser reducidos a problemas ODE usando ecuaciones algebraicas para eliminar variables algebraicas (esto requiere de la diferenciación). Se han propuesto diversos algoritmos para la reducción del índice de problemas de alto índice. Uno de estos algoritmos está implementado en la plataforma gPROMS (PSENterprise 2013).

Cuando se formula el modelo dinámico en ingeniería química, es mejor desarrollar modelos de índice 1 en lugar de utilizar algoritmos para reducir el índice automáticamente, ya que la técnica de reducción de índice puede ser computacionalmente más costosa. Para desarrollar modelos de índice 1, se deben evitar simplificaciones como consideraciones o especificaciones de ciertas variables. El tratamiento de problemas de alto índice y reducción de índice está fuera del alcance de esta tesis. Sin embargo, es necesario mencionar esta situación, ya que en el sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural no se ha despreciado el hold-up de vapor en cada plato de la columna demetanizadora, y se mantuvo un problema con índice igual a 1. Una discusión detallada sobre conceptos de índice en sistemas DAE y reducción de índice se encuentran en Ascher y Petzold (1998) y varios ejemplos pueden ser encontrados en Biegler (2010).

2.3 Enfoques para problemas de optimización DAE con restricciones

Los problemas de optimización dinámica, también referidos como problemas de control óptimo, son generalmente no lineales y la mayoría de ellos no tienen soluciones analíticas.

Existen varios enfoques o métodos para resolver problemas de optimización DAE con restricciones (problema 2.1), y los mismos se detallan a continuación.

2.3.1 Métodos indirectos

En el contexto del problema de control óptimo, estos problemas fueron resueltos hasta 1970 empleando enfoques *indirectos* o *variacionales*, basados en el Principio Máximo de *Pontryagin* (Pontryagin *et al.*, 1962), en el cual las condiciones de optimalidad de primer orden son derivadas aplicando el cálculo de variaciones. Para problemas sin restricciones de desigualdad, las condiciones de optimalidad pueden ser escritas como un set de ecuaciones diferencial-algebraico y ser resuelto como un problema de cotas en dos puntos. Si se tienen restricciones de desigualdad, las condiciones de optimalidad adicionales son requeridas y la determinación de puntos de entrada y salida para restricciones activas a lo largo del horizonte de integración deja un problema combinatorial, el cual generalmente es difícil de resolver. Existen varias implementaciones de métodos indirectos, como el de BNDSCO (Oberle y Grimm, 1989).

2.3.2 Método directo

El *Enfoque directo* trata el problema (2.1) como un problema de programación no lineal. Como consecuencia, estos enfoques tienden a ser más generales y computacionalmente eficientes. La diferencia fundamental entre los enfoques directos es la estrategia usada para manejar los modelos DAE continuos en el tiempo. Para establecer una breve

comparación entre estos enfoques, nosotros consideraremos el problema de control óptimo clásico.

En este problema, nosotros hemos fijado las condiciones iniciales \bar{z}_0 y parámetros p para encontrar la trayectoria de control $u(t)$ en el dominio de tiempo $[0, t_f]$ que minimice la performance de la función Φ . Para futuras referencias, nosotros también particionaremos el dominio de tiempo $[0, t_f]$ en N etapas donde el dominio dentro de cada elemento k es dado por $t \in [t_k, t_{k+1}]$ con $k = 0, \dots, N-1$, $t_0 = 0$ y $t_N = t_f$. Usando esta representación, nosotros podemos representar el problema (2.1) de la siguiente manera:

$$\min_{u(t), z_k} \quad \Phi := \sum_{k=0}^{N-1} \varphi^k(z_d^k(t_{k+1})) \quad (2.2.a)$$

$$s. t. \quad \frac{dz_d^k}{dt} = f_d(z_d^k(t), z_a^k(t), u^k(t), p, \eta) \quad (2.2.b)$$

$$0 = f_a(z_d^k(t), z_a^k(t), u^k(t), p, \eta) \quad (2.2.c)$$

$$z_d^k(t_k) = z_k \quad (2.2.d)$$

$$z_{k+1} = z_d^k(t_{k+1}) \quad (2.2.e)$$

$$z_0 = \bar{z}_0 \quad (2.2.f)$$

$$z_d^L \leq z_d^k(t) \leq z_d^U \quad (2.2.g)$$

$$z_a^L \leq z_a^k(t) \leq z_a^U \quad (2.2.h)$$

$$u^L \leq u^k(t) \leq u^U \quad (2.2.i)$$

$$p^L \leq p \leq p^U \quad (2.2.j)$$

Debemos notar la presencia de variables intermedias z_k que unen los perfiles de variables de estado de las ecuaciones diferenciales entre elementos finitos del alrededor.

El tamaño del problema de optimización no lineal depende del tipo de método directo, este varía desde problemas muy pequeños conocidos como métodos de parametrización

del vector de control hasta problemas de gran tamaño conocidos como enfoques simultáneos.

A continuación se hace referencia a los enfoques para la resolución de problemas NLP y se explican las ventajas del enfoque simultáneo de discretización completa como esquema a utilizar en la presente tesis.

2.3.3 Parametrización del vector de control

En estos enfoques, las variables de control son aproximadas por funciones constantes a trozos, lineales a trozos o, en general, funciones polinómicas, sobre un número específico de intervalos de control. Como se muestra en la figura 2.1, se formula un problema NLP en el nivel externo, con los coeficientes de estos polinomios como variables de optimización. Con perfiles fijos para las variables de control, no hay grados de libertad y el sistema DAE puede ser resuelto en un nivel interno con un solver comercial DAE. Como el número de variables de control es usualmente pequeño comparado al número total de variables, el resultado del problema de programación no lineal tiene relativamente un pequeño número de variables de optimización.

Dependiendo del grado de discretización, existen estrategias secuenciales y de múltiple disparo (“multiple-shooting”) en el enfoque de parametrización del vector de control.

Las estrategias de parametrización del vector de control son relativamente sencillas de construir y aplicar, tanto que pueden usarse con solvers DAE comerciales robustos como DASSL (Petzold, 1982), DASOLV (Jarvis y Pantelides, 1992), DAEPACK (Tolsma y Barton, 2000). Además, los problemas de parametrización del vector de control pueden ser resueltos en plataformas como gRPOMS (PSEnterprise, 2013).

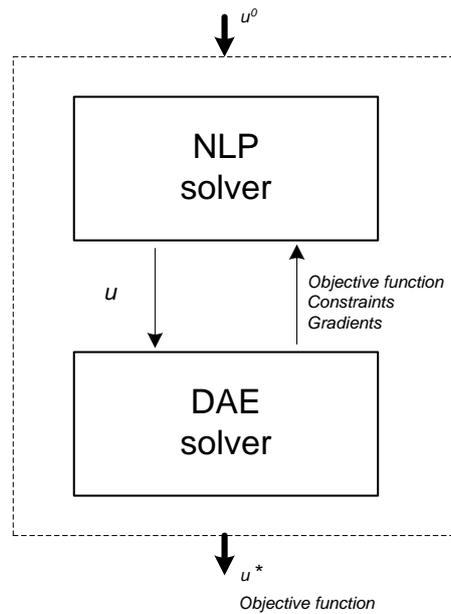


Figura 2.1. Esquema del enfoque de parametrización del vector de control.

2.3.3.1 Enfoque Single Shooting

En el enfoque single-shooting o secuencial, la trayectoria de control continua $u(t)$ es discretizada o parametrizada. Por ejemplo, se considera una aproximación a tramos donde se fija la variable de control $u^k(t) = u^k$ dentro del elemento k . La trayectoria de control discretizada puede pasar a un solver DAE que integra sobre el dominio entero del sistema DAE $[0, t_f]$ en una sola (“single”) corrida, como se muestra en la figura 2.2 (a). Un solver NLP es empleado para obtener nuevas suposiciones de las variables de control. Si el solver NLP calcula el paso de búsqueda para las variables de control usando el método exacto de Newton, este requerirá información de las derivadas primeras y segundas con respecto a las variables de control. Sin embargo, obteniendo información de la segunda derivada a través del solver DAE puede volverse computacionalmente costoso. La necesidad de segundas derivadas puede evitarse a través del método Quasi-Newton pero esto también puede darnos débiles propiedades de convergencias en el solver NLP. Las estrategias secuenciales son relativamente fáciles de construir y aplicar.

Implementaciones eficientes del enfoque single-shooting incorporan solvers DAE altamente seguros (ej. DASSL, DASOLV, DAEPACK). El uso de solvers DAE permite manejar sistemas dinámicos rígidos eficientemente donde estos pueden modificar el paso de integración en forma “adaptativa”. Por el otro lado, integraciones numéricas repetidas del modelo DAE a gran escala son necesarias, las cuales consumen demasiado tiempo. La complejidad computacional en conjunto del método single-shooting es favorable para problemas con un gran número de estados. Sin embargo, la complejidad no hace bien al escalado de problemas con horizontes de tiempos largos y varios grados de libertad. Además, es bien conocido que el enfoque single-shooting no puede manejar inestabilidades a lazo abierto.

2.3.3.2 Enfoque Multiple-Shooting

Haciendo un breve repaso del método Multiple-Shooting podemos decir que el mismo explota la estructura multi-etapa del problema (2.2). Por ende, este enfoque se encuentra en una posición intermedia entre los enfoques secuenciales y simultáneos. En este método, las suposiciones de las variables de control parametrizadas u_k y los valores de las condiciones iniciales z_k son consideradas en cada elemento finito k , como se puede observar en la figura 2.2 (b). Cada integración se mejora sobre un dominio individual $[t_k, t_{k+1}]$ para devolver el valor de $z_d^k(t_{k+1})$. Con esto, la integración del sistema DAE y la evaluación sobre la información del gradiente se puede realizar en forma separada en cada elemento finito en el tiempo. El solver NLP actualiza ambos valores de u_k y z_k para minimizar la performance de Φ y “simultáneamente” unir los perfiles a lo largo de los elementos finitos a medida que el problema converge. Como resultado de esta construcción particular, el enfoque puede manejar un sistema a lazo abierto eficientemente, lo cual es una ventaja importante respecto del método de single-shooting.

Además, lo que se debe destacar es que la complejidad del método multiple-shooting es la ventaja para resolver problemas con horizonte de tiempos largos.

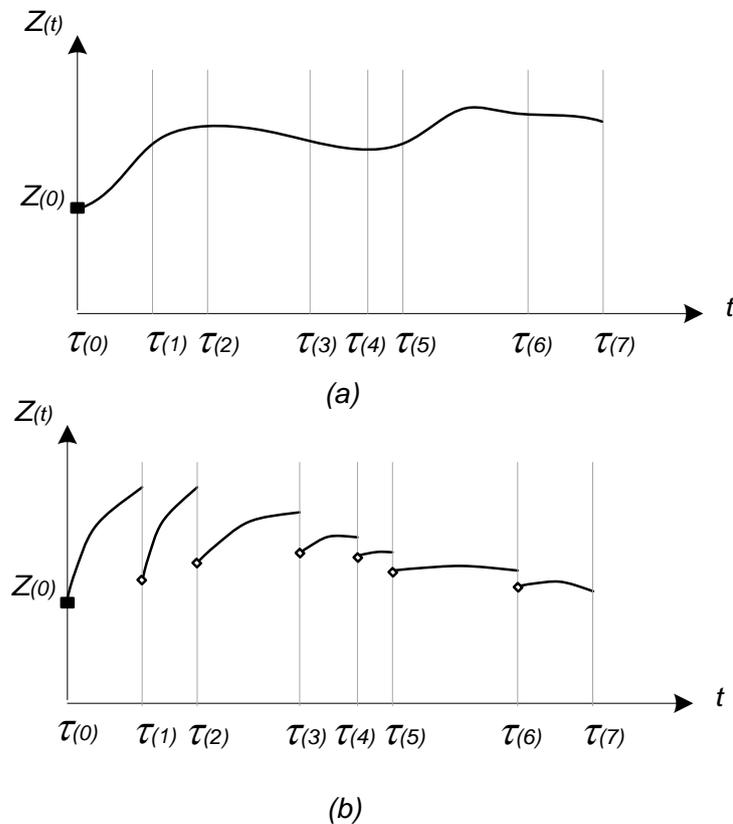


Figura 2.2. Parametrización del vector de control.

(a) Single-shooting (o secuencial) (b) Multiple-Shooting.

2.4 Enfoque simultáneo de discretización completa

El enfoque simultáneo de discretización en espacio completo aproxima los perfiles continuos en el tiempo para las variables de estado y variables de control en cada elemento k . La figura 2.3, muestra la aproximación de las variables control y de estado con un polinomio cúbico. Con esto, el modelo discretizado DAE puede ser incluido directamente como una restricción algebraica en la formulación NLP. El solver NLP simultáneamente resuelve el modelo DAE buscando la minimización de la función objetivo Φ . En otras palabras, el sistema discretizado DAE es resuelto una única vez, en

el punto óptimo, y por lo tanto se evitan repetidas integraciones del modelo DAE de gran tamaño. Otra consecuencia positiva de este enfoque es la capacidad de manejo de sistemas inestables a lazo abierto. Finalmente, desde que el NLP es completamente una forma algebraica, la información de primeras y segundas derivadas pueden ser calculadas sencillamente a través del uso de plataformas o rutinas de diferenciación automática. En nuestro trabajo, hacemos uso de la plataforma AMPL, la cual ya ha sido fuertemente testada con experiencias favorables en cuanto a la diferenciación automática y cálculo de derivadas.

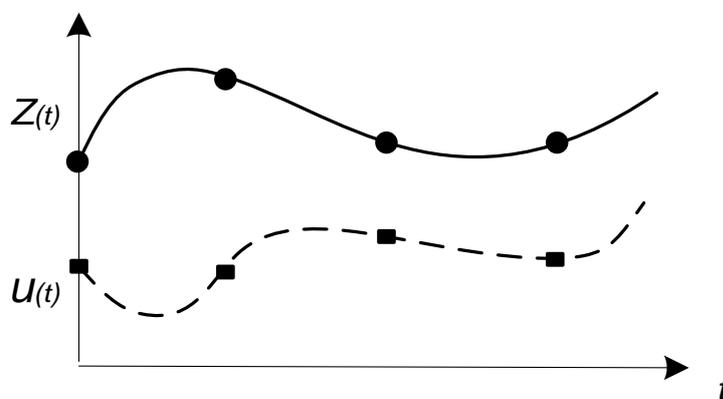


Figura 2.3. Esquema de colocación ortogonal con un polinomio de grado 3.

Por otro lado, es necesario tener en cuenta que un problema que surge de la “discretización total o completa” es que el gran número de puntos podría llegar a requerir técnicas de discretización para manejar los sistemas dinámicos rígidos (comúnmente conocidos como sistemas *stiff*). Sin embargo, la habilidad de explotar directamente la realidad del modelo DAE mediante el solver NLP ha sido identificada como una ventaja crucial en este enfoque por encima de los métodos de single y múltiple-shooting. La complejidad computacional total de este método es favorable para problemas con gran número de variables de estado y grados de libertad. En la siguiente sección, se mostrarán

detalles de una estrategia particular para la discretización del problema de optimización DAE con restricciones.

2.4.1 Colocación ortogonal sobre elementos finitos

El método de colocación ortogonal sobre elementos finitos es ampliamente usado en las discretizaciones de los problemas de optimización DAE con restricciones. Esto es principalmente debido a su alta precisión y estabilidad numérica, la cual lo hace particularmente atractivo para manejar sistemas dinámicos rígidos. En el contexto de control óptimo, las propiedades importantes de convergencia han sido también establecidas entre este esquema de discretización y las condiciones de optimalidad alcanzadas.

Para explicar el mecanismo del método de colocación ortogonal, se considera el sistema DAE del problema (2.2) definido en el elemento k ,

$$\frac{dz_d^k}{dt} = f_d(z_d^k(t), z_a^k(t), u^k(t), p, \eta) \quad (2.3.a)$$

$$0 = f_a(z_d^k(t), z_a^k(t), u^k(t), p, \eta) \quad (2.3.b)$$

$$z_d^k(t_k) = z_k \quad (2.3.c)$$

Es posible hacer una transformación afín del dominio $t \in [t_k, t_{k+1}]$ en cada elemento con $\tau \in [0,1]$ si definimos que $t = h_k \tau$ con $h_k = t_{k+1} - t_k$. De esta manera, el sistema 2.3 queda expresado de la siguiente manera:

$$\frac{dz_d^k}{dt} = h_k f_d(z_d^k(\tau), z_a^k(\tau), u^k(\tau), p, \eta) \quad (2.4.a)$$

$$0 = f_a(z_d^k(\tau), z_a^k(\tau), u^k(\tau), p, \eta) \quad (2.4.b)$$

$$z_d^k(0) = z_k \quad (2.4.c)$$

En el método de colocación ortogonal, se aproximarán los perfiles de las variables de estado usando una familia de polinomios definidos por un set de puntos de cuadratura τ_j , $j = 1, \dots, N_C$ sobre el dominio $\tau = [0,1]$.

En otras palabras, asumimos que:

$$\tilde{z}_d^k(\tau) \approx z_d^k(\tau) \quad (2.5.a)$$

$$\tilde{z}_d^k(\tau) = \sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau_i) \quad (2.5.b)$$

Donde $\tilde{z}_d^k(\tau)$ es el perfil aproximado, y $z_d^{k,j} = z_d^k(\tau_j)$ son los puntos de interpolación con $\Omega_j(\tau_i)$ como las funciones básicas (polinomios en este caso). Debido a que, el término **colocación** proviene del hecho de elegir una familia de funciones básicas $\Omega_j(\tau)$, $j = 1, \dots, N_C$ para las cuales los perfiles aproximados $\tilde{z}_d^k(\tau)$ son *colocados* para exactamente coincidir con el set de puntos τ_i , $j = 1, \dots, N_C$. Esto es:

$$\tilde{z}_d^k(\tau_i) = \sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau_i) \quad (2.6.a)$$

$$\tilde{z}_d^k(\tau) = z_d^k(\tau_i), \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.6.b)$$

Los polinomios de interpolación de Lagrange son particularmente útiles para derivar el método de colocación. Estos polinomios tienen la forma,

$$\Omega_j(\tau) = \prod_{k=1, k \neq j}^{N_C} \frac{\tau - \tau_k}{\tau_j - \tau_k} = \frac{\tau - \tau_1}{\tau_j - \tau_1} \frac{\tau - \tau_2}{\tau_j - \tau_2} \dots \frac{\tau - \tau_{N_C}}{\tau_j - \tau_{N_C}} \quad (2.7)$$

Debemos notar que estos polinomios son de orden $N_C - 1$ y satisfacen las siguientes condiciones,

$$\Omega_j(\tau_i) = \begin{cases} 1, & \tau_i = \tau_j \\ 0, & \tau_i \neq \tau_j \end{cases} \quad (2.8)$$

Con esto, el perfil aproximado construido desde las bases de la función de Lagrange satisface los requerimientos de la colocación.

La posición de los puntos de colocación τ_j no es arbitraria. Normalmente, esto es seleccionado buscando minimizar la integral de residuos entre el valor real y el aproximado a lo largo del dominio $\tau = [0,1]$. De aquí, el término **ortogonal** que proviene del hecho que los puntos de colocación son elegidos como las raíces de un polinomio ortogonal. Por ejemplo, las raíces de un polinomio de Legendre son los puntos del método de cuadratura Gauss-Legendre. Un polinomio de Legendre de k -ésimo grado está dado por la siguiente fórmula,

$$P_k(\tau) = \frac{1}{2^k k!} \frac{d^k}{d\tau^k} [(\tau^2 - 1)^k] \quad (2.9)$$

Estos polinomios son ortogonales sobre el dominio $[-1,1]$. Sin embargo, estamos interesados en el dominio $[0,1]$. Los polinomios de Legendre se pueden cambiar a través de transformación afín $\tau \leftarrow 2\tau - 1$ para definir la familia de polinomios de Legendre transformados $\tilde{P}_k(\tau)$,

$$\tilde{P}_k(\tau) = \frac{1}{k!} \frac{d^k}{d\tau^k} [(\tau^2 - \tau)^k] \quad (2.10)$$

Las raíces de estos polinomios proveen puntos de cuadratura $\tau_j, j = 1, \dots, N_C$ con $K = N_C$. Gauss-Legendre provee la más alta eficiencia entre los métodos de colocación. Sin embargo, un problema práctico en este enfoque es que los puntos de colocación caen estrictamente en el interior del dominio $\tau \in (0,1)$. Debido a esto, se requiere una extrapolación del paso para emparejar los perfiles del actual elemento k con los elementos de los alrededores $k - 1$ y $k + 1$. Esto se convierte en un problema importante en el contexto de optimización del sistema DAE con restricciones donde la flexibilidad es a menudo deseada para imponer las restricciones en la frontera de los elementos. La cuadratura de **Gauss-Legendre-Radau** (o muchas veces conocida solo como cuadratura Radau) es un enfoque práctico para sobrellevar alguna de estas limitaciones. Aquí se impondrán las restricciones de los últimos puntos de colocación que deberían caer sobre

los límites del dominio ($\tau = 1$). Desde que los puntos de colocación son elegidos con un grado de libertad menor, la cuadratura de Radau es menos precisa que la de Gauss. En el método de Radau, los puntos de colocación son las raíces del polinomio,

$$P_K = \tilde{P}_K(\tau) - \tilde{P}_{K-1}(\tau) \quad (2.11)$$

Aquí, $\tau_j > 0$, $\tau_{N_C} = 1$ y $K = N_C$. Teniendo el método de cuadratura, se procederá a transformar el sistema DAE continuo en el tiempo a la forma algebraica. Primero debemos notar que se puede discretizar los perfiles de las variables de estado y de control en el mismo punto que las diferenciales,

$$\tilde{z}_d^k(\tau) \approx z_d^k(\tau) = \sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau) \quad (2.12.a)$$

$$\tilde{u}^k(\tau) \approx u^k(\tau) = \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau) \quad (2.12.b)$$

Además, veamos que la derivada del perfil aproximado (2.5.b) con respecto al tiempo es,

$$\frac{d\tilde{z}_d^k(\tau)}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N_C} \dot{z}_d^{k,j} \Omega_j(\tau) \quad (2.13)$$

Sustituyendo estas expresiones en el sistema DAE (2.4) se obtiene,

$$\sum_{j=1}^{N_C} \dot{z}_d^{k,j} \Omega_j(\tau) = \quad (2.14.a)$$

$$h_k f_d(\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau), \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \Omega_j(\tau), \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau), p, \eta)$$

$$0 = f_a\left(\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau), \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \Omega_j(\tau), \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau), p, \eta\right) \quad (2.14.b)$$

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(0) = z_k \quad (2.14.c)$$

Para resolver el sistema DAE discretizado para un set fijo de inputs $u^{k,j}$, se necesita encontrar las variables desconocidas $z_d^{k,j}$, $z_a^{k,j}$. Esto requiere $N_C(n_a + n_d)$ ecuaciones.

Las expresiones requeridas pueden ser obtenidas forzando al sistema (2.4) a los puntos de colocación $\tau_i, i = 1, \dots, N_C$. Con esto, las ecuaciones quedan:

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \dot{\Omega}_j(\tau_i) = h_k f_d \left(\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau_i), \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \Omega_j(\tau_i), \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau_i), p, \eta \right) \quad (2.15.a)$$

$$0 = f_a \left(\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau_i), \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \Omega_j(\tau_i), \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau_i), p, \eta \right) \quad (2.15.b)$$

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(0) = z_k \quad (2.15.c)$$

$$i = 1, \dots, N_C$$

Entonces, los perfiles aproximados satisfacen las propiedades de la colocación,

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(\tau_i) = z_d^{k,i}, \quad \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \Omega_j(\tau_i) = z_a^{k,i}, \quad \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \Omega_j(\tau_i) = u^{k,i} \quad (2.16)$$

Por ende, se puede obtener:

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \dot{\Omega}_j(\tau_i) = h_k f_d(z_d^{k,i}, z_a^{k,i}, u^{k,i}, p, \eta) \quad (2.17.a)$$

$$0 = f_a(z_d^{k,i}, z_a^{k,i}, u^{k,i}, p, \eta) \quad (2.17.b)$$

$$\sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \Omega_j(0) = z_k \quad (2.17.c)$$

$$i = 1, \dots, N_C$$

Finalmente, se puede acoplar el sistema DAE discretizado con todos los elementos finitos. Para esto, se llama al último punto de la colocación Radau que esté sobre el límite derecho de cada elemento. Consecuentemente, $z_k = z_d^{k-1, N_C}, k = 1, \dots, N_C$ y $z_0 = \bar{z}_0$. Sin embargo, notemos que todavía necesitamos extrapolar el paso (2.17.c) para que coincida con la condición inicial del lado izquierdo del entorno o límite.

Se puede demostrar que la colocación ortogonal sobre elementos finitos corresponde a una clase particular de métodos de Runge-Kutta implícitos (Ascher y Petzold, 1998). Por lo tanto, si definimos un perfil aproximado, las variables de estado diferenciales quedarían:

$$\frac{d\tilde{z}_d^k(\tau)}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N_C} z_d^{k,j} \widehat{\Omega}_j(\tau) \approx \frac{dz_d^k(\tau)}{d\tau} \quad (2.18)$$

Donde $\widehat{\Omega}_j(\tau)$ es un polinomio de Lagrange de orden N_C definido en los puntos de colocación de Radau $\tau_j, i = 1, \dots, N_C$. Asumimos que los perfiles aproximados derivados (2.18) satisfacen las siguientes propiedades,

$$\tilde{z}_d^k(0) = z_k \quad (2.19.a)$$

$$\frac{d\tilde{z}_d^k(\tau_i)}{d\tau} = \frac{dz_d^k(\tau)}{d\tau} = \frac{dz_d^{k,i}}{d\tau}, i = 1, \dots, N_C. \quad (2.19.b)$$

Por lo que se podría establecer lo siguiente:

$$\int_0^\tau \frac{d\tilde{z}_d^k(\bar{\tau})}{d\bar{\tau}} d\bar{\tau} = \int_0^\tau \sum_{j=1}^{N_C} \frac{dz_d^{k,j}}{d\bar{\tau}} \widehat{\Omega}_j(\bar{\tau}) d\bar{\tau} \quad (2.20.a)$$

$$z_d^k(\bar{\tau}) - z_k = \sum_{j=1}^{N_C} \frac{dz_d^{k,j}}{d\bar{\tau}} \int_0^\tau \widehat{\Omega}_j(\bar{\tau}) d\bar{\tau} \quad (2.20.b)$$

$$z_d^k(\bar{\tau}) = z_k + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{dz_d^{k,j}}{d\bar{\tau}} \bar{\Omega}_j(\bar{\tau}) \quad (2.20.c)$$

Donde $\bar{\Omega}_j(\bar{\tau}) := \int_0^\tau \widehat{\Omega}_j(\bar{\tau}) d\bar{\tau}$ es un polinomio de orden $N_C + 1$. Debemos tener en cuenta que las condiciones de colocación (2.19) que se necesitan satisfacer son:

$$\bar{\Omega}_j(0) = 0 \quad (2.21.a)$$

$$\dot{\Omega}_j(\tau_i) = \hat{\Omega}_j(\tau_i) = \begin{cases} 1, & \tau_i = \tau_j \\ 0, & \tau_i \neq \tau_j \end{cases} \quad (2.21.b)$$

Entonces, se puede decir que,

$$z_d^{k,i} = z_k + \sum_{j=1}^{N_C} \bar{\Omega}_j(\tau_i) \frac{dz_d^{k,j}}{d\tau}, \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.22)$$

Finalmente, se pueden definir los perfiles aproximados para las variables de estado algebraicas y variables de control como:

$$z_a^k(\tau) = \sum_{j=1}^{N_C} z_a^{k,j} \hat{\Omega}_j(\tau) \quad (2.23.a)$$

$$\tilde{u}^k(\tau) = \sum_{j=1}^{N_C} u^{k,j} \hat{\Omega}_j(\tau) \quad (2.23.b)$$

Donde $\hat{\Omega}_j(\tau)$ es un polinomio de Lagrange de orden N_C . De esta manera, se puede expresar el sistema DAE discretizado sobre el dominio entero del tiempo $[0, t_f]$ como:

$$z_d^{k,i} = z_k + h_k \sum_{j=1}^{N_C} \bar{\Omega}_j(\tau_i) f_a(z_d^{k,j}, z_d^{k,j}, u^{k,j}, p, \eta) \quad (2.24.a)$$

$$0 = f_a(z_d^{k,i}, z_d^{k,i}, u^{k,i}, p, \eta) \quad (2.24.b)$$

$$z_{k+1} = z_d^{k,N_C}, \quad k = 0, \dots, N-1, \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.24.c)$$

$$z_0 = \bar{z}_0 \quad (2.24.d)$$

Con $h_k = t_{k+1} - t_k, k = 0, \dots, N-1$ y $t_N = t_f$. Se ha observado en otras aplicaciones prácticas que la representación en base monomial de las ecuaciones de colocación arroja mejores condiciones que la matriz de interpolación. Esto es particularmente relevante en aplicaciones de gran tamaño, y una ventaja más para el problema de optimización que buscamos resolver en capítulos posteriores de la tesis. Además, la representación de base

monomial permite analizar las propiedades de los métodos de colocación basados en los estudios de las propiedades de los métodos de Runge-Kutta.

Teniendo el modelo DAE discretizado, se puede presentar la formulación del problema de optimización DAE con restricciones (2.2) como un problema NLP de la siguiente manera,

$$\min_{z_d^{k,i}, z_a^{k,i}, u^{k,j}, z_k} \Phi := \sum_{k=0}^{N-1} \varphi^k(z_d^{k, N_C}) \quad (2.25.a)$$

$$s. t. z_d^{k,i} = z_k + h_k \sum_{j=1}^{N_C} \bar{\Omega}_j(\tau_i) f_d(z_d^{k,j}, z_d^{k,j}, u^{k,j}, p, \eta) \quad (2.25.b)$$

$$0 = f_a(z_d^{k,i}, z_d^{k,i}, u^{k,i}, p, \eta) \quad (2.25.c)$$

$$z_{k+1} = z_d^{k, N_C} \quad (2.25.d)$$

$$z(0) = \bar{z}_0 \quad (2.25.e)$$

$$z_d^L \leq z_d^{k,i} \leq z_d^U \quad (2.25.f)$$

$$z_a^L \leq z_a^{k,i} \leq z_a^U \quad (2.25.g)$$

$$u^L \leq u^{k,i} \leq u^U \quad (2.25.h)$$

$$k = 0, \dots, N - 1, i = 1, \dots, N_C.$$

Esta formulación es presentada para un solo elemento finito, pero puede ser generalizada fácilmente para un set de elementos finitos dado. También se debe mencionar que el problema NLP resultante proveniente de la discretización completa es un problema de gran tamaño que tendrá una realidad considerable debido a la estructura inducida por este enfoque. Además como la complejidad del modelo DAE será ahora manejada por el solver NLP, todo recaerá sobre la eficiencia del solver. Esto no es un tema trivial, ya que para resolver el problema de optimización en el caso del sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural haremos uso de un método de punto interior IPOPT para la resolución del problema NLP. Con este objetivo, se realizaron compilaciones de IPOPT

para que funcione bajo el sistema operativo Windows, y quedó demostrado en el siguiente capítulo de la tesis que la elección de los solvers lineales no es indistinta y que la eficiencia del solver varía notablemente según sean las propiedades que se consideren utilizar (Apéndice IV). Vale la pena aclarar que la inclusión del Apéndice IV en esta tesis no solo es útil para presentar y seguir la secuencia de pasos para la compilación e instalación del solver IPOPT para el sistema operativo Windows, sino que, también introduce algunas definiciones y características sobre los códigos externos o terceras dependencias que utiliza el algoritmo; las cuales serán aprovechadas para obtener buenos rendimientos.

2.4.2 Algoritmos SQP de espacio reducido

En numerosos problemas de ingeniería de procesos, el número de variables de estado (n) es mucho mayor que el número de variables de control ($n - m$). En aplicaciones de procesos reales es poco común, aún para problemas de optimización dinámica, que ($n - m$) exceda unos cuantos cientos. Para estos casos, la resolución mediante aplicación de una aproximación SQP de espacio reducido (rSQP por sus siglas en inglés) puede ser más eficiente. En este método, las variables se particionan en m variables dependientes (espacio Y) y ($n - m$) variables independientes (espacio Z). El espacio de las variables independientes ocupa el espacio nulo de A_k (Jacobiano de las restricciones). El conjunto de todas las variables ocupa el espacio completo. Las variables de control y los parámetros (grados de libertad) no necesariamente son las variables independientes en esta partición.

Partición de la matriz Jacobiana:

$$A_k^T = [C_k \quad N_k] \tag{2.26}$$

Donde la matriz base C_k no es singular. Definiendo las matrices:

$$Z_k = \begin{bmatrix} -C_k^{-1}N_k \\ I \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

$$Y_k = \begin{bmatrix} I \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

La dirección de búsqueda se puede escribir como:

$$d_k = Y_k d_Y + Z_k d_Z \quad (2.29)$$

La matriz Z_k satisface:

$$A_k Z_k = 0 \quad (2.30)$$

Por lo tanto, Z_k es la base del espacio nulo de A_k^T .

La dirección en el espacio Y (variables dependientes), d_Y , se determina resolviendo el sistema lineal:

$$C_k d_Y = -c_k \quad (2.31)$$

Y la dirección en el espacio nulo (variables independientes) se determina resolviendo el siguiente problema cuadrático (QP):

$$\min_{d_Z \in \mathbb{R}^{n-m}} (Z_k^T g_k + Z_k^T H_k Y_k d_Y)^T d_Z + \frac{1}{2} d_Z^T (Z_k^T H_k Z_k) d_Z \quad (2.32)$$

$$x_L - x_k - Y_k d_Y \leq Z_k d_Z \leq x_U - x_k - Y_k d_Y \quad (2.33)$$

La partición (2.26) permite realizar una descomposición especial de la matriz A , cuya descripción se presenta en (Watcher *et al.*, 2002).

Se puede demostrar que las estrategias SQP poseen convergencia local cuadrática (equivalente con el método de Newton). Sin embargo, no siempre es posible obtener un punto inicial suficientemente cercano a la solución para garantizar la convergencia del método. Por ello es necesario incluir en el algoritmo estrategias para garantizar

convergencia global; es decir, convergencia a una solución (o al menos a un punto estacionario) del NLP desde cualquier punto inicial.

2.4.3 Métodos de Punto Interior aplicados a problemas NLP

Para simplificar la presentación del algoritmo se asume que todas las variables tienen solamente cotas inferiores de cero. Por lo tanto, se considera el siguiente problema NLP:

$$\min f(x) \tag{2.34.a}$$

$$s. t. c(x) = 0 \tag{2.34.b}$$

$$x \geq 0 \tag{2.34.c}$$

Donde $f: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}, c: \mathfrak{R}^n \rightarrow \mathfrak{R}^m$ se consideran suficientemente suaves. Cuando la formulación general tiene cotas superiores la extensión del enfoque es directa. El algoritmo sigue un enfoque de barrera, donde las restricciones de las cotas son reemplazadas por un término logarítmico de barrera sumando en la función objetivo, para dar lo siguiente:

$$\min \varphi(x) = f(x) - \mu \sum_{i=1}^n \ln(x^{(i)}) \tag{2.35.a}$$

$$s. t. c(x) = 0 \tag{2.35.b}$$

Con un parámetro de barrera $\mu > 0$. Aquí $x^{(i)}$ denota la i -ésima componente del vector x . Desde que la función objetivo de este problema de barrera se transforma arbitrariamente grande a medida que x se aproxima a las cotas, es claro que cualquier solución local de este problema $x^*(\mu)$ se encuentra en el interior de la región factible de $x > 0$. El grado de influencia de la barrera está determinado por el tamaño de μ , y $x^*(\mu)$ converge a la solución local del problema original (ecuaciones 2.34) a medida que $\mu \rightarrow 0$. Consecuentemente, una estrategia para resolver el problema NLP original es resolver una

secuencia de problemas de barrera (ecuaciones 2.35) para un parámetro μ_k decreciente, donde I es el contador para secuencia de subproblemas.

Para resolver el problema de barrera para valores fijos de μ_I se sigue el enfoque primal-dual (Apéndice I), que genera las direcciones de búsqueda de las variables primales $x > 0$ tanto como la de las variables duales $v > 0$, las cuales corresponden a los multiplicadores de Lagrange para las restricciones de las cotas (ecuación 2.34.c) a medida que $\mu \rightarrow 0$.

Después de definir a las variables duales como la relación $v = \mu X^{-1}e$, las condiciones de optimalidad de las ecuaciones (35) pueden ser escritas como:

$$\nabla f(x) + A(x)\lambda - v = 0 \quad (2.36.a)$$

$$XVe - \mu e = 0 \quad (2.36.b)$$

$$c(x) = 0 \quad (2.36.c)$$

Donde los componentes del vector λ son los multiplicadores de Lagrange para las restricciones de igualdad (ecuación 2.35.b). En esta sección, e denota un vector de apropiadas dimensiones con componentes de valor unitario, y la letra capital X denota la matriz diagonal con elementos del vector en la diagonal. Debemos notar que la ecuación (36.b) debe ser entendida como la relajación de las condiciones de complementariedad. Entonces, obtener el paso de Newton para este sistema de ecuaciones no lineales es equivalente a resolver el siguiente problema cuadrático en el punto (x_k, λ_k, v_k) :

$$\min_{d^x \in \mathbb{R}^n} \nabla \varphi_\mu(x_k)^T d_k + \frac{1}{2} (d_k)^T \left(H_k + \sum k \right) d_k \quad (2.37.a)$$

$$\text{s. t. } A_k^T d^x + c_k = 0 \quad (2.37.b)$$

Si la matriz $H_k + \sum k$ es definida positiva en el espacio nulo de A_k^T y $\sum k = X_k^{-1}V_k$ para obtener la dirección de búsqueda de d_k^x . Después que la dirección d_k^x es determinada, la dirección de búsqueda de Newton d_k^v para las variables duales v puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$d_k^v = \mu_k X_k^{-1} e - v_k - \sum_k d_k^x \quad (2.38)$$

La gran ventaja de aplicar un método de punto interior al problema original NLP es que el problema QP reducido (ecuaciones 2.37) no posee restricciones de desigualdad y por lo tanto no requiere la aplicación de estrategias activas, sino que puede resolverse como un paso del método de Newton:

$$d_Q = -[Q_k^T(H_k + \sum k)Q_k]^{-1}(Q_k^T \nabla \varphi_\mu(x_k)^T + w_k) \quad (2.39)$$

Con

$$w_k = Q_k^T(H_k + \sum k)R_k d_R \quad (2.40)$$

2.4.3.1 Cálculo del paso en un espacio nulo para un método de Punto Interior

En versiones previas del software IPOPT, el Hessiano reducido $\tilde{B}_k = [Q_k^T(H_k + \sum k)Q_k]$ fue aproximado por métodos de Quasi-Newton. Esto es para permitir actualizaciones eficientes que adaptan a los valores cambiantes de μ . Los términos del Hessiano reducido fueron separados, $\tilde{B}_k = Q_k^T H_k Q_k + Q_k^T \sum k Q_k$, y solamente el primer término $\tilde{B}_k \approx Q_k^T H_k Q_k$ fue estimado por un método Quasi-Newton. La forma explícita del segundo término es sencilla desde que $\sum k$ es diagonal y está disponible para ser leída, y $B_k + Q_k^T \sum k Q_k$ es entonces usada como una estimación de \tilde{B}_k . Se estima por un método Quasi-Newton, que puede ser la fórmula de Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno (Fletcher 1990) de rango 2 (BFGS) o simétrica de rango 1 (SR1) para la actualización de B_k (Cervantes *et al.*, 2000).

Por otro lado, una solución directa de la ecuación (2.39) con un Hessiano reducido exacto $[Q_k^T(H_k + \sum k)Q_k]$ provee una rápida velocidad de convergencia y reduce ampliamente el número de iteraciones del problema NLP. Esto puede ser realizado por medio de dos caminos. El primero, es extraer el Hessiano reducido para ser aplicado directamente. Esto se realiza calculando el producto de matriz-vector del Hessiano del Lagrangiano,

$[Q_k^T(H_k + \sum k)Q_k]e_k$ para todos los vectores e_k . Para esta tarea, uno debe hacer uso del paquete de diferenciación automática, que en nuestro caso es aportado por la plataforma AMPL a la cual se encuentra conectado el solver. La segunda manera, es que el sistema lineal (2.39) sea resuelto mediante el método del gradiente conjugado preconditionado. Este método iterativo también necesita del producto matriz-vector (ejemplo $[Q_k^T(H_k + \sum k)Q_k]w_k$). En ambos casos, estos productos pueden ser sustituidos por diferencias divididas de derivadas primeras. Por ejemplo, el primer término de este producto puede ser aproximado por:

$$Q_k^T H_k Q_k w_k \approx \frac{Q_k^T (\nabla L(x_k + t Q_k w_k) - \nabla L(x_k))}{t} \quad (2.41)$$

Donde t es un escalar pequeño. Entonces, la derivada segunda no será necesaria en absoluto.

2.4.4 Convergencia Global

Existen dos estrategias básicas para asegurar convergencia global de los algoritmos SQP: búsqueda lineal y región de confianza. Estas técnicas no solo se aplican a los algoritmos SQP, sino también a otros algoritmos de resolución de problemas NLP. En el caso del solver que empleamos en la presente tesis, la convergencia global está dada por la búsqueda lineal.

2.4.4.1 Método de búsqueda lineal

Teniendo calculado las direcciones de búsqueda de las variables primales y duales (d_k^x, d_k^v) , a partir de la resolución de los problemas QP anteriormente descritos, se necesita determinar la longitud del paso $\alpha_k \in (0,1]$. Para obtener el valor de la siguiente iteración se resuelve:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \quad (2.42)$$

Entre otras cosas, se necesita asegurar que las restricciones implícitas positivas $x_{k+1} > 0$ y $v_{k+1} > 0$ sean satisfechas, desde que un paso completo $\alpha_k = 1$ puede violar las restricciones. Para esto, computar el máximo tamaño de paso posible se debe cumplir con la condición de “descenso suficiente” hacia la solución local. Para cuantificar dicha condición, se define una función de mérito, como por ejemplo una función de penalidad exacta:

$$\phi_{v_k} = f(x_k) + v \|c(x)\| \quad (2.43)$$

Para alguna norma $\|\cdot\|$. Esta función minimiza la función objetivo $f(x_k)$, a la vez que minimiza la violación de las restricciones $\|c(x)\|$, donde el peso relativo entre los dos términos está determinado por el parámetro de penalidad $v > 0$ (se supone que las variables satisfacen sus cotas, por ello solo se penalizan las restricciones de igualdad). Por lo tanto, un punto de prueba x_{k+1} se considera mejor que otro x_k si produce un menor valor de la función de mérito (2.43). Dicha función es exacta, ya que se puede demostrar que si x_k es un mínimo local estricto del problema NLP, se satisfacen las condiciones de optimalidad de segundo orden con multiplicadores de Lagrange óptimos λ^* y si el parámetro de penalidad satisface $v > \|\lambda^*\|_D$ (donde $\|\cdot\|_D$ es la norma dual de $\|\cdot\|$), entonces, x_k es también un mínimo local estricto de la función de penalidad $\phi_k(x)$. Como desventaja de esta función, se puede notar que no es diferenciable en x^* ni en ningún otro punto factible.

Como al comienzo de la optimización no se conocen los valores óptimos λ^* y por lo tanto no se conocen valores apropiados para v , los métodos que emplean función de penalidad exacta realizan una estimación de v_k a lo largo del proceso de optimización, por ejemplo:

$$v_k = \max\{v_{k-1}, \|\lambda_k\|_D + \varepsilon\} \quad (2.44)$$

Donde v_k es la estimación actual y $\varepsilon > 0$ es un número pequeño.

Los puntos de prueba se aceptan cuando se cumple la condición de descenso suficiente de Armijo:

$$\phi_{v_k}(x_k + \alpha_k d_k^x) \leq \phi_{v_k}(x_k) + \eta \alpha_k D\phi_{v_k}(x_k, d_k) \quad (2.45)$$

Para $\eta \in \left(0, \frac{1}{2}\right)$ y $D\phi_{v_k}(x_k, d_k)$ es la derivada direccional de ϕ_{v_k} en x_k en la dirección d_k .

Para garantizar el paso y que la dirección d_k es una dirección de descenso, se supone que el Hessiano es definido positivo en una proyección sobre un cierto subespacio de \mathfrak{R}^n .

Como estas suposiciones no se cumplen en puntos alejados de un óptimo local, se deben realizar modificaciones sobre el Hessiano, que dependen de la implementación particular.

Otras funciones de mérito que se emplean en numerosos algoritmos SQP en la etapa de búsqueda lineal y que se encuentran en el algoritmo IPOPT (Biegler *et al.*, 2002), es la función de mérito del Lagrangeano Aumentado. También existen otras estrategias de búsqueda lineal, como la que se utilizó en esta tesis, que es la búsqueda lineal basada en un filtro (Fletcher y Leyffer, 1998), que ofrece mayor eficacia y robustez que los dos métodos descritos anteriormente. En esta estrategia, se aceptan los puntos de prueba si mejoran la función objetivo o mejoran la violación de las restricciones y no una combinación lineal de ambas. Para evitar convergencia a puntos factibles, pero no óptimos, se imponen condiciones de descenso suficiente de la función objetivo tipo Armijo, si la violación de las restricciones es muy pequeña. Finalmente, si no se encuentra una longitud de paso admisible que satisfaga las condiciones de descenso suficiente se pasa a una fase de restauración en la cual se minimiza la violación de las restricciones para determinar un punto menos no factible.

2.5 Conclusiones

En este capítulo se han resumido las ventajas y desventajas de los diferentes enfoques para resolver problemas de optimización con restricciones DAE. En particular, se ha hecho énfasis en evitar repetitivas integraciones del sistema DAE y la habilidad de explotar la realidad del sistema directamente del solver NLP las cuales una de las ventajas más importantes del enfoque de colocación ortogonal sobre elementos finitos (enfoque simultáneo). Se ha descrito el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos para convertir el problema general de optimización DAE en un problema NLP de gran tamaño y ralo. Como constituyen la base de estos enfoques, se han revisado también los métodos de programación no lineal, en particular algoritmos de Aproximaciones Cuadráticas Sucesivas (SQP), acoplados a métodos de Punto Interior (IPOPT). Estos métodos de Barrera han sido beneficiosos para la resolución de problemas NLP, sobre todo, por ser en este caso un método con una discretización implícita. Si bien estos esquemas generan problemas de mayor tamaño que los esquemas de integración explícita, los mismos pueden proveer una estabilidad numérica, aún cuando los problemas puedan ser físicamente inestables. Además, la capacidad de estos métodos de integración permite una resolución eficiente, aún con numerosas restricciones asociadas a las cotas de las variables discretizadas, que aumenta a medida que se vuelve más grande la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales algebraicas que restringen el problema de optimización dinámica original.

Es importante remarcar que en el Apéndice IV, se describen algunas características de los códigos externos que se utilizaron para mejorar el rendimiento del solver sin alterar el corazón del algoritmo. Si bien dicho solver ha permitido a la vez proveer soluciones óptimas y robustas para los sistemas estudiados en capítulos posteriores, también debemos mencionar que la compilación e instalación del software IPOPT nos deja a

disposición herramientas como *sIPOPT* (Sensitivity IPOPT, ver apéndice I) encargada de proveer soluciones aproximadas del problema en el marco del análisis Post-Óptimo. Esto dejará la puerta abierta a nuevos trabajos de investigación como son los problemas de gran tamaño a lazo cerrado (NMPC), ya que dicha herramienta puede ser utilizada como punto de partida inicial del problema en el siguiente instante de tiempo, y ayudar a la convergencia del mismo problema en un tiempo menor al tiempo de muestra (“sample time”) que se haya definido.

Capítulo 3

Optimización dinámica de plantas de procesamiento de gas natural – Sector criogénico

En los últimos años, el descubrimiento y explotación de nuevas reservas de shale gas a nivel mundial ha renovado el interés por los procesos de procesamiento de gas. En **el caso de Argentina**, se encuentran yacimientos como Vaca Muerta que poseen grandes reservas de shale gas que se unen a las ya existente de gas convencional. Por otro lado, los procesos criogénicos de procesamiento de gas natural suelen ser altamente integrados desde el punto de vista energético y de materia, por presentar esquemas de procesos complejos, pequeñas fuerzas impulsoras para la transferencia de calor, altos requerimientos operacionales y, generalmente, alta pureza en el producto.

El objetivo de este trabajo es establecer conexiones entre los aspectos computacionales y teóricos de la dinámica de plantas de procesamiento de gas natural, en el contexto de modelos basados en primeros principios, para demostrar los beneficios que surgen de las operaciones de estos procesos industriales. Las tecnologías actuales de procesamiento se basan en procesos de turboexpansión. Si bien estos procesos poseen características comunes a otros sectores, su estudio y optimización dinámica son de gran interés para la operabilidad del sistema. En la actualidad, se cuenta con herramientas computacionales capaces de resolver los sistemas de ecuaciones que representan modelos rigurosos de gran tamaño en tiempos de cálculo razonables. Además, las herramientas matemáticas desarrolladas actualmente ayudan a la eficiencia de resolución de estos problemas para la

aplicación de estrategias de control avanzado. Como se describió en el Capítulo 2 de la tesis, se empleará el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos para la resolución del problema de optimización dinámica mediante un enfoque simultáneo. Además, se utilizarán las propiedades de las rutinas adicionales (terceras dependencias) con que se compiló el solver IPOPT para mejorar el rendimiento y eficiencia del algoritmo (ver Apéndice IV).

3.1 Introducción

El principal rol de las plantas de extracción de etano y/o propano del gas natural es proveer materia prima para las plantas de producción de olefinas. Esta tecnología ha ido evolucionando desde la absorción con aceite hasta los procesos criogénicos de turboexpansión.

Los procesos de absorción permiten una recuperación del 40% de etano del gas natural y fueron los más usados hasta 1970. Actualmente, las plantas de procesamiento de gas natural pueden contar con estos procesos pero no poseen la eficiencia de un proceso criogénico.

La primera planta de expansión fue construida en 1963 y su diseño básico aún persiste en la actualidad con pequeñas modificaciones. Las plantas de turboexpansión, poseen el proceso más eficiente para la recuperación de etano.

La optimización dinámica de plantas enteras ha sido una herramienta de gran importancia probada por estudios de operación de procesos y control. Avances recientes en los algoritmos de la optimización dinámica son de gran utilidad para llevar a cabo la optimización, siendo, como se explicó en el capítulo 2, los enfoques simultáneos (Biegler y Zavala, 2008) los más apropiados para resolver procesos altamente integrados con

restricciones de camino. Sabiendo que las plantas de procesamiento de gas natural son ejemplo de esto, se continuará con los antecedentes disponibles.

3.2 Antecedentes

Durante las últimas décadas, se han realizado importantes esfuerzos en investigación y desarrollo para la determinación de condiciones óptimas de operación y esquemas más eficientes de procesos en plantas de turboexpansión. Wilkinson y Hudson (1982) proponen diferentes diseños para mejorar la recuperación de etano sin la eliminación de dióxido de carbono de la corriente de entrada. Entre ellos, podemos mencionar el proceso de turboexpansión en múltiples etapas, el proceso de gas subenfriado, el procesos de gas-líquido y el proceso de subenfriado, entre otros, que se describen correctamente y de manera eficaz en la tesis doctoral de Rodríguez M. A. (2010).

Anteriormente, Díaz et al. (1996, 1997, 1998) habían estudiado sistemáticamente el diseño y optimización en estado estacionario de plantas criogénicas de procesamiento de gas natural mediante el desarrollo del programa OPDIS (Díaz y Brignole, 1996). En dicho programa, se integra un algoritmo de optimización no lineal mixto entero (MINLP), mediante Aproximaciones Exteriores (Duran y Grossmann 1986), conectado a un simulador secuencial desarrollado por los autores. El simulador engloba diferentes tecnologías de turboexpansión y se asocian a variables binarias las unidades potenciales correspondientes a las distintas tecnologías. El algoritmo permite determinar en forma simultánea el esquema óptimo de proceso y las condiciones operativas correspondientes. Se resuelve el problema de diseño o retrofit de plantas de extracción de etano con la inclusión de las restricciones operativas correspondientes. Basado en el proceso de turboexpansión inicial, el programa determina la tecnología de proceso óptima que maximiza tanto la recuperación de etano como de propano y sus condiciones de operación

asociadas. Posteriormente, Díaz et al. (1999) realizan un exhaustivo análisis sobre el efecto del modelo termodinámico sobre los resultados de la optimización de plantas de extracción de etano. La optimización de la planta se ha estudiado en un entorno distribuido (Vásquez et al., 1998). Díaz et al. (2001) desarrollan un modelo de optimización no lineal mixto entero (MINLP) para modificar la planta de extracción de etano para trabajar tanto en el modo de producción de etano como en el modo de rechazo de etano. En el 2001, Díaz et al., determinan las condiciones óptimas en las plantas de extracción de etano incluyendo incertidumbre en la corriente de alimentación mediante la formulación de un modelo de programación no lineal bajo incertidumbre como un problema de optimización en dos niveles. El problema se resuelve empleando el algoritmo del “peor caso” (Raspanti et al., 1998). Se seleccionan los parámetros inciertos que tienen gran impacto en las condiciones operativas del proceso y se analizan dos diseños de turboexpansión diferentes. Los autores consideran también diferentes objetivos de optimización, tanto maximización de la recuperación de etano como maximización de beneficios.

Los aportes realizados en simulación dinámica de plantas criogénicas o sectores de dichas plantas han sido limitados. Mandler (1998) desarrolló una herramienta que facilita la construcción de los esquemas de simulación y asegura su efectivo uso en el análisis y diseño de sistemas de control de estas plantas. Por su parte, Mandler et al. (2000) determinan nuevas estrategias de control para el proceso de licuefacción del gas natural. Estas nuevas estrategias involucran un cambio en el paradigma, dado que se requiere que continuamente se muevan variables (como la velocidad del compresor) las cuales tradicionalmente se han mantenido fijas o movidas manualmente solo a intervalos no frecuentes. Las nuevas estrategias dan marcha atrás a previas aproximadas sobre control de plantas LNG (Liquified Natural Gas) permitiendo un control directo en la producción

de LNG y un control independiente y riguroso de la temperatura del gas mediante el ajuste en la refrigeración. También presenta resultados de la simulación dinámica a lazo cerrado que demuestran la viabilidad de la nueva aproximación. Más recientemente, Vinson (2006) describe los desarrollos realizados en Air Products and Chemicals Inc. en el modelado dinámico de la separación criogénica de aire para el control de dichos procesos, con características semejantes al procesamiento criogénico del gas natural, en el sentido de las unidades de proceso y la alta integración energética. Rodríguez y Díaz (2006, 2007) presentaron resultados preliminares de la optimización dinámica del sector criogénico mediante un enfoque orientado a ecuaciones, y en el marco de la tesis de Rodríguez M. A. (2010) analizaron el comportamiento dinámico de procesos criogénicos de extracción de etano de gas natural basado en un proceso de turboexpansión.

En los últimos años, importantes contribuciones de simulación dinámica y control de transitorios operacionales de plantas de procesamiento de gas natural fueron realizados por Manenti *et al.* 2012, donde obtuvieron obtienen mejoras en seguridad, controlabilidad, operatividad, y flexibilidad no solo en las aplicaciones tradicionales como “start-up” y “shutdown” de plantas, sino que también en ciertos campos dependientes del tiempo como son los planes de operación de plantas de procesamiento de gas. También en el año 2012, los investigadores Hartwich y Marquardt, demostraron la factibilidad de evaluar la operatividad por medio de la optimización dinámica en un caso industrial de estudio que contenía un modelo del proceso de gran tamaño cercano a las 12,000 ecuaciones diferenciales y algebraicas. La estrategia numérica empleada recae en el método de “single shooting” combinado con el refinamiento de una grilla de control adaptativa para minimizar la complejidad de los problemas numéricos al menor grado posible. Este algoritmo prueba ser la clave del éxito y guarda por encima del 95% de la complejidad computacional en comparación de las discretizaciones convencionales

equidistantes. Liu *et al.* (2013), generaron enfoques simultáneos con dos novedosas técnicas para mejorar la precisión de las soluciones de los problemas de optimización dinámica. La primera técnica es manejar las restricciones sobre las variables de control basadas en elementos finitos de colocación para controlar la aproximación del error para los problemas óptimos discretos, donde el set de restricciones de control en cada elemento es integrado con el procedimiento para llevar a cabo la optimización y tener una ganancia significativa de la estrategia simultánea. La segunda de las técnicas es hacer una malla de refinamiento más pequeña para que el enfoque propuesto se vuelva más eficiente en ajustar los elementos para seguir el perfil de control óptimo y asegurar adecuados perfiles de control y de estado. Los resultados de esta investigación revelan que el enfoque propuesto es preferible para mejorar el ajuste de soluciones de problemas de optimización dinámica. Por otro lado, Biegler *et al.* (2013), resuelven problemas de optimización dinámicos para optimizar el costo operacional de redes de gas utilizando una formulación que considera el costo de operación del compresor como el objetivo a controlar. Los problemas NLP de gran tamaño se resuelven en tiempo razonables para la aplicación online. Laiglecia *et al.* (2013) presentan resultados preliminares de la optimización dinámica del sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural.

Teniendo en cuenta que estos procesos industriales tienen unidades de operación que contienen transferencia de calor entre fluidos de proceso, se hace necesario el análisis de los intercambiadores de calor, donde los transitorios pueden ser producidos por diferentes razones como puesta en marcha, parada de planta, y perturbaciones o variaciones deliberadas en los flujos y/o condiciones térmicas de los fluidos entrantes a la unidad de proceso. El análisis dinámico de intercambiadores de calor provee información sobre las respuestas dinámicas sujetas a diferentes perturbaciones. En síntesis, el conocimiento sobre los comportamientos transitorios de los intercambiadores de calor es indispensable

para el control del proceso, la operación óptima y prevención de accidentes. La información dinámica es útil para la evaluación de los efectos sobre las corrientes de fluido, y también los efectos aguas abajo, los efectos sobre el sistema de control de procesos, el nuevo estado estacionario y el tiempo requerido para alcanzarlo, el tiempo requerido para volver al estado inicial, los cambios requeridos para las condiciones operativas de forma tal que la operación sea más estable o para minimizar el tiempo del transitorio si el sistema es estable, entre otras cosas. En todos los casos, la simulación dinámica es una herramienta de gran ayuda para operaciones (de control o regulación) y diseño.

En las últimas décadas la intensificación y eficiencia de los procesos se ha incrementado considerablemente, es por esto que el comportamiento dinámico de los intercambiadores de calor es sumamente importante cuando forman parte del proceso de producción. Romie (1984) propuso un modelo dinámico con parámetros distribuidos para intercambiadores de calor contracorriente estudiando las respuestas dinámicas para perturbaciones escalón en el fluido de entrada, y resolvió el problema aplicando un método de diferencias finitas explícito. Correa y Marchetti (1987) desarrollaron una simulación dinámica con un modelo multicelda describiendo el comportamiento dinámico de las multifases del intercambiador con baffles. El modelo resultante es adecuado para simular algunos arranques de planta alternativos que permiten obtener la respuesta dinámica para las perturbaciones realizadas en el caudal de entrada, tanto en el flujo o temperatura. Roetzel y Xuan (1992) aplicaron la transformada de Laplace para resolver las ecuaciones dinámicas del balance de energía realizando perturbaciones arbitrarias en la temperatura de la corriente de alimentación. Al mismo tiempo, Lakshmann y Potter (1994) desarrollaron un modelo matemático el cual provee soluciones analíticas para el

comportamiento dinámico de los intercambiadores de calor contracorriente. Mathisen *et al.* (1994), propusieron un modelo dinámico para determinar la controlabilidad de los intercambiadores de calor y las redes de intercambiadores. Luego, Sarit y Roetzel (1995) propusieron un modelo de dispersión para platos de intercambio contracorriente, para predecir la respuesta dinámica a cambios de temperatura. El modelo incluye condiciones de conducción térmica a lo largo de las paredes de los tubos y determina la temperatura de salida de ambos fluidos para un flujo tridimensional arbitrario para el lado de la carcasa, considerando una superposición de la dispersión axial del fluido. Ranong y Roetzel (2002) estudiaron los efectos de dispersión axial en flujos tridimensionales en el lado de la carcasa de un intercambiador, considerando superposición de dispersión axial en el fluido. Para el caso dinámico, las respuestas en las perturbaciones de temperatura y flujos de alimentación fueron calculadas usando la transformada de Laplace y diferencias finitas explícitas. Yin y Jensen (2003) investigaron la respuesta transitoria de la temperatura en intercambiadores de calor, usando un método integral, donde asumieron que uno de los fluidos permanece a temperatura constante y el otro transcurre sin cambio de fase. Luo *et al.* (2003) estudió el comportamiento dinámico de los intercambiadores de calor con un flujo dimensional (co y contra corriente). Moita *et al.* (2005) presentaron un modelo distribuido para intercambiadores de calor contracorrientes de platos sin cambio de fase.

Respecto a la transferencia de masa y calor en intercambiadores de calor, el investigador Schoenberg (1966), había presentado un análisis de la condensación y el movimiento interfacial para variaciones sinusoidales en el flujo de alimentación de entrada. Mayinger y Schult (1981) propusieron un modelo dinámico simplificado para condensadores. Zinemanas *et al.* (1984) desarrollaron un algoritmo para la simulación de

intercambiadores de carcasa y tubos horizontales o verticales con cambio de fase y uno o más componentes. El algoritmo determina el valor local a lo largo del intercambiador de calor, teniendo en cuenta los diferentes esquemas de flujos. El cálculo está basado en integraciones numéricas con pasos de entalpías constantes. Liao *et al.* (1988) analizaron el comportamiento transitorio del flujo en un condensador de tubo simple, y reportaron la dinámica de la fracción vaporizada y velocidad de salida para cambios sobre el flujo de calor a través de la pared y el flujo de vapor entrante. Liao y Wang (1990) proponen un modelo con dos fluidos con dos fases, introduciendo balances de cantidad de movimiento, para estudiar el mecanismo esencial en el comportamiento de la dinámica del fluido condensado. Wang y Toubert (1991) proponen un modelo dinámico distribuido de un aerofriador, presentando varios ejemplos. Mandler y Brochu (1991) presentaron un simulador dinámico distribuido basado en primeros principios de un intercambiador criogénico de calor de LNG para un proceso de control. La optimización dinámica de intercambiadores de calor con cambio de fase ha recibido poca atención en la literatura. En relación a esto, Rodríguez y Díaz (2006 y 2007) formularon un problema de optimización de intercambiadores de calor criogénicos a través de modelos rigurosos, aplicando el método de Bell-Delaware para el cálculo de la caída de presión y la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). En este trabajo se implementó el modelado propuesto por K. Ishihara y J. Palen (1976), que demuestra tener una mejor estimación para la caída de presión para el flujo de dos fases fluyendo.

Otro aspecto importante en el modelado de dos fases es la estimación de las propiedades termodinámicas. Las predicciones termodinámicas se realizaron con la ecuación de estado cúbica SRK. Un factor relevante a tener en cuenta es cuando se maneja una ecuación cúbica para la estimación de las raíces, donde, generalmente, las raíces de dicha ecuación

son computadas por una subrutina basada en cálculos que contienen condiciones lógicas de “if-else”. Este tipo de enfoque puede producir problemas de convergencia o perfiles con cambios bruscos cuando son usados con solvers basados en el cálculo de gradientes en un marco orientado a ecuaciones. Como en este trabajo se propone un enfoque orientado a ecuaciones, la selección de la raíz apropiada de la ecuación de estado cúbica mediante la incorporación de restricciones específicas para cada una de las fases es modelada según Kamath, Biegler y Grossmann (2010), donde probaron que determinadas restricciones son capaces de aislar las raíces del líquido, la intermedia y la de vapor. Las restricciones fueron testeadas usando la formulación de equilibrio de fases orientada a ecuaciones de Gopal y Biegler (1999) la cual se ajusta y se extiende para el manejo de ecuaciones de estado cúbicas y relajar las restricciones incluidas en eventos de desaparición de fases. Ellos demostraron estas formulaciones con ejemplos numéricos mediante simulaciones de un flash y optimizaciones de una columna de destilación, demostrando el propósito de que siempre se selecciona la raíz apropiada, manejando la desaparición de fases en la columna de destilación en los platos y la unidad flash, partiendo de diferentes puntos de partida en la envolvente de fases.

Una ecuación de estado es una ecuación termodinámica que relaciona dos o más funciones (temperatura, presión, volumen, etc.) con el objetivo de describir las propiedades del fluido y las mezclas. El uso de la ecuación de estado cúbica (CEOS) se volvió popular en el modelado de sistemas de gas natural a principios de 1970 debido a la destacada predicción del comportamiento de las fases de hidrocarburos. Toda CEOS parte de la ecuación de estado de Van der Waals (Waals, 1873), la cual fue desarrollada en 1870 pero era limitada para las predicciones termodinámicas de la fase vapor. Las modificaciones de Soave en la ecuación Redlich-Kwong (Soave, 1972) han sido el mayor

éxito en extender la aplicación de las CEOS desde la predicción de las propiedades termodinámicas de la fase vapor hasta equilibrios líquido-vapor para componentes no polares y levemente polares. Luego, la ecuación de estado cúbica de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976), presenta una ecuación que tiene mayor exactitud cerca de la región crítica y una mejor predicción de la densidad del líquido para la mayoría de los componentes.

Las CEOS de SRK o Peng-Robinson y sus variantes, son ampliamente utilizadas como ecuaciones cúbicas en la industria del petróleo y química para modelado, simulación y optimización de procesos. Estas CEOS pueden, en general, ser expresadas en la forma $\xi^3 + a_1\xi^2 + a_2\xi + a_3 = 0$ donde ξ es tanto el volumen o factor de compresibilidad y los correspondientes coeficientes son funciones de la temperatura, presión y composición del sistema termodinámico que se representa. La ecuación que se presenta arriba, puede ser resuelta analíticamente o numéricamente y en cualquier caso, determinadas restricciones son empleadas para seleccionar la adecuada raíz (vapor o líquido). Una vez seleccionada la raíz adecuada, las necesarias propiedades termodinámicas (como entalpía o entropía) y el equilibrio líquido-vapor (coeficientes de fugacidad) pueden ser fácilmente calculados. Si bien la evaluación de las raíces de una CEOS usando cálculos analíticos en un procedimiento externo han sido bien estudiados, y esto no se ajusta para el uso de un enfoque orientado a ecuaciones. En el estudio realizado por Kamath *et al.* (2010), encuentran que algunos tipos de restricciones rigurosas son necesarias para que la CEOS pueda ser expresada en un enfoque completamente orientado a ecuaciones y sea fácilmente integrado con el resto de las restricciones que forman parte del problema de optimización. Su trabajo presenta un criterio riguroso para acotar y seleccionar la raíz correcta de la CEOS, el cual es conveniente aplicar en un marco de optimización

orientado a ecuaciones. Para esto, exhiben ciertas propiedades de la derivada primera y segunda de la CEOS que pueden ser aprovechadas para aislar y seleccionar las raíces de líquido y vapor.

Los enfoques de optimización dinámica simultáneos han recibido considerablemente la atención en las últimas décadas. Desde el trabajo de Cuthrell y Biegler (1987), donde se propone una total discretización de las variables de estado mediante colocación ortogonal utilizando elementos finitos y resolver el problema de programación lineal como un problema cuadrático sucesivo (SQP) para encontrar el perfil óptimo de las variables de control en un reactor batch, donde dicho enfoque simultáneo ha sido explorado como una alternativa a los enfoques secuenciales. Raghunathan *et al.* (2004) estudiaron el arranque de columnas de destilación con modelos rigurosos, teniendo en cuenta restricciones de complementariedad en el marco del enfoque simultáneo. Estas restricciones surgen al formular las condiciones de optimalidad de primer orden al minimizar la energía libre de Gibbs en cada plato. Los autores proponen una estrategia que utiliza parámetros de barrera de un algoritmo de Punto Interior para manejar eficientemente las restricciones de equilibrio. Skogland *et al.* (2006) formula un modelo de intercambiado de calor orientado a objetos para simular la dinámica de los efectos térmicos y cambios dinámicos en la composición del fluido. El modelo fue basado en una discretización moderada del intercambiador de calor en volúmenes de control, y la dispersión del fluido fue también modelada como una mezcla ideal. En el 2009, Bjarne y Halvorsen, presentaron una estrategia de optimización para plantas de procesamiento de gas natural licuado de gran tamaño, donde se muestra la importancia de incluir la cadena de producción completa en el problema de optimización. Ellos utilizaron modelos aproximados como aproximaciones de primer orden de sistema real. Por otro lado, Varbanov *et al.* (2010)

describe un método directo y una técnica de visualización para determinar el número de celdas y su tamaño al utilizar un modelo dinámico de intercambiadores de calor.

Otros trabajos de investigación incluyen la aplicación de algoritmos genéticos para llevar a cabo la optimización dinámica. Alizadeh *et al.* (2007) determinan condiciones óptimas en un transitorio entre estados estacionarios, para maximizar la producción y minimizar un parámetro estequiométrico en un reformador de una planta de metanol mediante la aplicación de algoritmos genéticos. Los autores concluyen que el procedimiento se puede aplicar en el sistema de control avanzado de la planta. Por otro lado, Adams y Seider (2008) proponen algoritmos estocásticos para la optimización de procesos químicos con restricciones “ajustadas”. Entre otros, estudian una técnica univariada modificada para N dimensiones, el método de “Particle Swarm” y el método “Simplex”, donde emplean combinaciones de ambos en un algoritmo de dos niveles. Secchi y Almeida (2012) resuelven problemas de optimización dinámicos con infactibilidades debido a las condiciones iniciales, cambios en las restricciones durante la operación o incluso la presencia de conflictos sobre restricciones específicas en el marco de problemas de optimización dinámica en tiempo real (DRTO). Resuelven diferentes ejemplos explorando las infactibilidades del problema, donde se propone un método para identificar y relajar las restricciones que no son cumplidas incrementando la robustez del sistema DRTO. Yunqing *et al.* (2012) proponen un eficiente enfoque indirecto para problemas generales de optimización dinámica no lineales sin restricciones de camino. Un problema clásico de un reactor batch fue testeado y comparado con reportes de la literatura, y los resultados revelan la efectividad del enfoque propuesto.

En lo referente a plantas criogénicas, Skaugen *et al.* (2010) discute sobre inestabilidades de flujo que pueden ocurrir en intercambiadores de calor utilizados en procesos

criogénicos. Rodríguez *et al.* (2010) propone un modelo de optimización dinámica basado en primeros principios para un proceso integrado energéticamente. El modelado de la planta de procesamiento de gas natural fue desarrollado en el marco de un enfoque simultáneo bajo la plataforma FORTRAN 90.

3.3 Proceso básico de turboexpansión

Como hemos mencionado anteriormente, el procesamiento del gas natural tiene diferentes formas y estrategias para ser llevado a cabo en función de la calidad y grado de recuperación/separación que se necesite de los productos. El proceso de turboexpansión es el más conveniente debido a las altas recuperaciones que puede obtener para alcanzar la separación de hidrocarburos livianos del gas natural, como el etano.

No obstante, como se puede observar en la figura 3.1, la corriente de gas natural extraída del gaseoducto principal, requiere ser comprimida, filtrada y deshidratada, para evitar la formación de hielo e hidratos aguas arriba del proceso. Posteriormente, el gas será enviado al área de separación (trenes A, B y C), la cual será un punto crítico en todo el sistema ya que será la encargada de alcanzar las temperaturas criogénicas para llevar a cabo dicho proceso de separación. A partir de aquí tendremos dos corrientes principales. La corriente de fondo de los trenes de separación que serán alimentadas a un tren de separación convencional (Fraccionamiento) constituido por columnas deetanizadora, depropanizadora y debutanizadora. Por otro lado, la corriente de tope (gas residual), será enviada a intercambiar calor con el gas de alimentación. La misma, posteriormente se recomprime y se re-inyecta al gaseoducto.

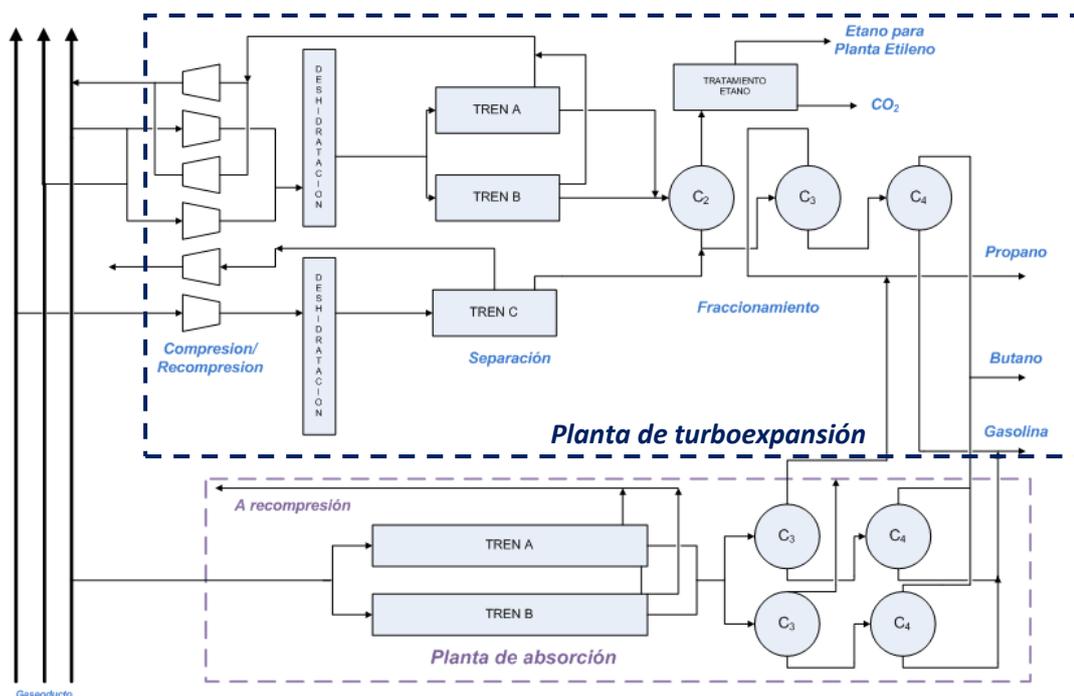


Figura 3.1. Esquema de una planta típica. Separación por absorción y turboexpansión.

El sector criogénico es la parte más importante de la planta y constituye el corazón de los procesos de turboexpansión, debido a que el mismo es el encargado de alcanzar las bajas temperaturas necesarias para realizar la separación entre el metano y el etano. A continuación nos detendremos en detalle para explicar y extender el funcionamiento y objetivo de este sector.

El esquema representado en la figura 3.2, es el sector criogénico propio de una planta de procesamiento de gas natural. Aquí nos encontramos con que la corriente de gas acondicionado es separada en dos nuevas corrientes, donde una es enviada a intercambiar calor con el producto de tope de la columna demetanzadora en los intercambiadores criogénicos de calor (HE), y la otra parte de la alimentación se integra con los rebullidores de fondo y laterales de la columna demetanzadora. En nuestra configuración, la refrigeración externa (ER), no es necesaria debido a las condiciones que ingresa la corriente de gas natural. Posteriormente, ambas corrientes se envían a un

separador de alta presión (HPS), donde el equipo se encarga de separar las dos fases, líquida y vapor, con las que nos encontramos. La fase vapor se expande en un turboexpansor (TE) para obtener las bajas temperaturas requeridas para la demetanización y esta corriente se alimenta al tope de la columna demetanizadora (DC). La fase líquida del tanque de separación es alimentada al segundo plato de la columna rectificadora. A las temperaturas criogénicas adecuadas, la columna demetanizadora es encargada de separar los componentes metano y etano, dando por el tope de la misma una corriente rica principalmente en metano y el etano y los hidrocarburos más pesados constituyen la corriente de fondo. El dióxido de carbono, de volatilidad intermedia entre metano y etano, se distribuye entre tope y fondo de la columna. Debido a la presencia de este componente en el gas de alimentación, es necesario verificar que las condiciones de operación de la columna demetanizadora no produzcan la precipitación de dióxido de carbono en los platos de tope. El producto de fondo de la demetanizadora puede ser fraccionado posteriormente para producir etano puro, propano, butanos y gasolina natural. Actualmente, los procesos de turboexpansión son los más eficientes para la extracción de etano a partir de mezclas de gas natural. La alta pureza del etano obtenido después del proceso es enviada a plantas de olefinas. La corriente rica en metano es vendida como combustible, por otro lado el LPG y gasolinas son comercializados como productos remanentes. El sector criogénico, el cual es representado en la figura 3.2, posee un diseño intensivo para el aprovechamiento energético de las corrientes de proceso.

Sin embargo, la metodología empleada se puede extender fácilmente al estudio de los procesos alternativos existentes, debido a que hemos modelado cada una de las unidades del proceso por separado; permitiendo así llevar a cabo la disposición que el usuario esté deseando representar.

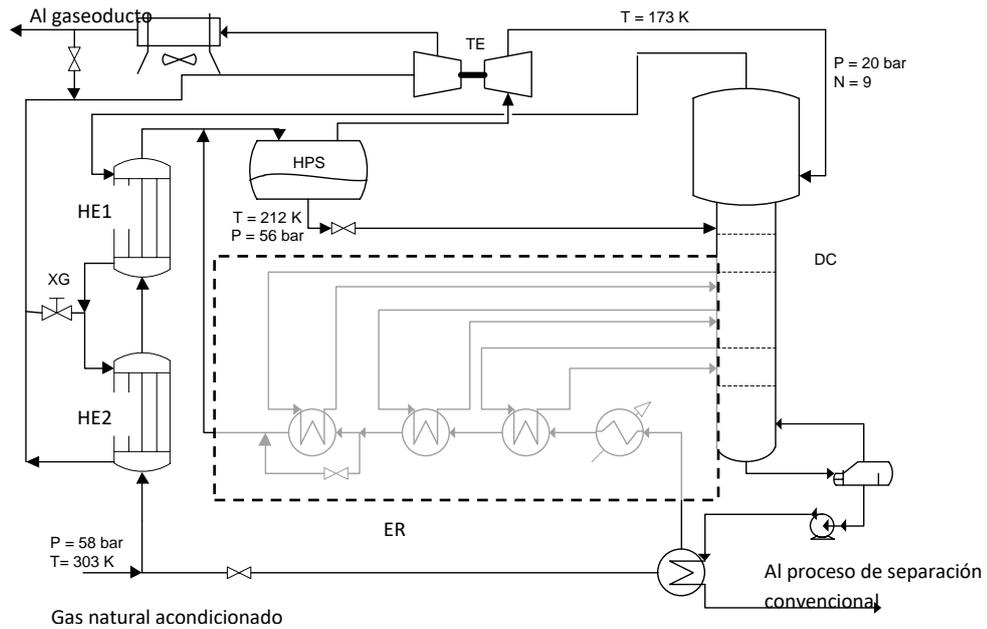


Figura 3.2. Sector criogénico.

Referencias:

HE1: intercambiador de calor 1

HE2: intercambiador de calor 2

HPS: separador de fases a alta presión

TE: turboexpansor

DC: columna demetanzadora

ER: refrigeración externa

XG: fracción de apertura de la válvula de bypass

El esquema del sector criogénico simplificado fue modelado rigurosamente para cada uno de los equipos que forman parte del mismo, donde, para los casos en los que se resolvió el sistema de ecuaciones la refrigeración externa no fue tomada en cuenta (ER).

En estos procesos, la compresión y la refrigeración conforman los principales factores que regulan tanto el costo de capital como el costo operativo.

Debemos destacar que en este proceso de turboexpansión, pequeñas modificaciones estructurales permiten obtener notables mejoras en la recuperación de etano, dependiendo de la composición y presiones de gasoductos.

Además, al ser el dióxido de carbono un componente típico en muchas corrientes de gas natural, en muchos casos, el procesamiento de estas corrientes de gas en una planta de turboexpansión requiere tratamientos previos de descarbonatación (remoción del CO_2) o eliminación de hidratos y agua que viajan en la corriente. Estos tratamientos influyen directamente en la performance de la planta y permiten que la misma alcance altas recuperaciones de etano. La descarbonatación es uno de los principales tratamientos a realizar ya que el CO_2 genera corrosión al combinarse con agua (formación de ácido carbónico) e incluso reduce el poder calorífico del gas de venta. Además, el control del CO_2 en el proceso es necesario para evitar la solidificación en la sección más fría del proceso y ayudar a satisfacer las especificaciones del gas residual.

Dependiendo de las cantidades involucradas, el sistema de remoción del dióxido de carbono es generalmente una parte significativa tanto del costo de instalación como del costo operativo para facilitar la recuperación de etano. Por lo tanto, los diseños de plantas de turboexpansión capaces de procesar cantidades elevadas de dióxido de carbono en el gas de alimentación sin llegar a precipitar en la zona fría ofrecen beneficios económicos sustanciales para el procesamiento de gas natural.

Para el desarrollo de este trabajo se emplearon los modelos dinámicos que se encuentran en el Apéndice III, los cuales fueron tratados por Rodríguez M. A. en su tesis “Modelamiento y optimización dinámica de procesos criogénicas de separación”. Acompañando a dicho modelado, se modificaron correlaciones que favorecen a la física

del problema, como es la caída de presión a lo largo de los intercambiadores criogénicos de calor, y además, se modificaron correlaciones que se muestran a lo largo de este capítulo. Acompañando a todas estas modificaciones, se decidió implementar el modelado en la plataforma AMPL con la idea de mejorar la performance en la resolución del problema de optimización dinámica, que era uno de los trabajos futuros propuestos en esa misma tesis de investigación. Como resultado, además de completar los modelos utilizados por Rodríguez M. A., se alcanza un buen ajuste del modelo a datos experimentales, y se muestra una mejor performance del problema de optimización dinámica; principalmente en lo relacionado con los tiempos de cálculo. Básicamente, lo que se desarrolla en este capítulo es un modelo basado en primeros principios para los equipos que integran una planta de extracción de etano. El modelo es formulado con un enfoque de optimización simultáneo e incluye balances de masa, energía y momento. La ecuación de estado SRK provee las predicciones para el equilibrio termodinámico, y la misma fue adaptada para ser resuelta en un enfoque simultáneo. También, se incluyeron las restricciones necesarias para prevenir cruces de temperatura en cada una de las celdas de los intercambiadores criogénicos de calor, junto con las restricciones adicionales para asegurar monotonicidad en los perfiles espaciales de temperatura. Las variables de control del problema son la válvula que separa los intercambiadores de calor (fracción de bypass), que regula la temperatura de salida en un valor especificado y la presión de tope de la columna demetanizadora.

Se resolvieron tres problemas de optimización dinámica:

- 1- Un problema de optimización dinámica de una red de intercambiadores criogénicos de calor separados del proceso de extracción de etano.

- 2- Un problema de optimización dinámica con una perturbación del tipo rampa en el flujo de gas de entrada ha sido inicializado y comparado con los datos de planta provistos por TGS S. A.
- 3- Un problema de optimización dinámica donde la función objetivo maximiza la recuperación de etano en el sistema.

3.4 Intercambiadores de calor (HE)

3.4.1 Configuración y modelado de intercambiadores criogénicos de calor en la planta de procesamiento

Los intercambiadores de calor de estructuras más complejas pueden ser modelados a partir del uso de modelos más básicos. A continuación, se simplifica la disposición de los intercambiadores que se encuentran ubicados en una planta real de procesamiento de gas natural (figura 3.3), y su esquema reducido es empleado para la solución de dicho sector (figura 3.4). La simplificación de la red de intercambiadores, no genera ningún deterioro para la estimación de los perfiles representativos del sistema, como son los perfiles de temperatura y presión.

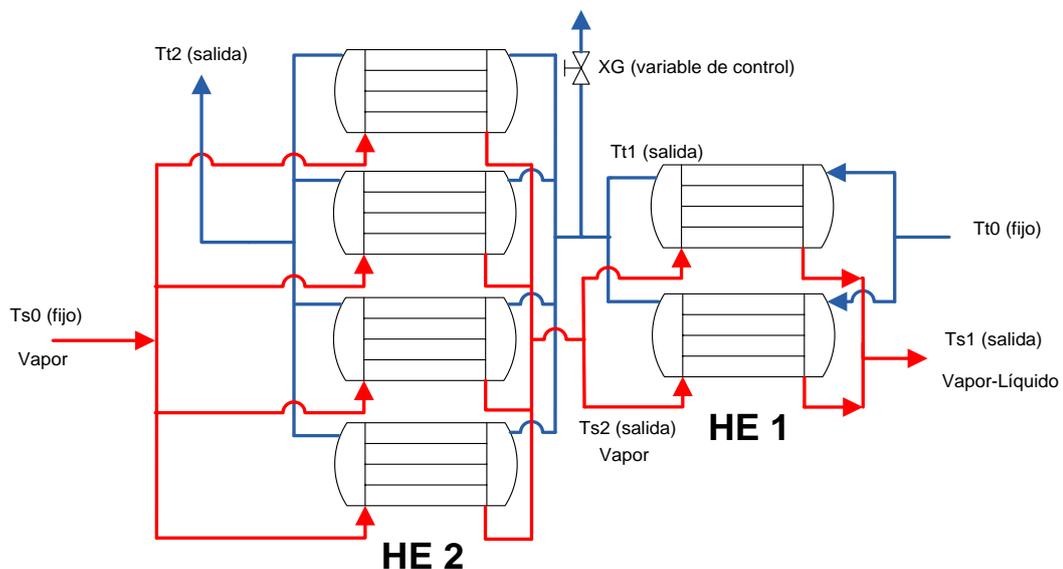


Figura 3.3. Esquema de intercambiadores criogénicos acoplados de una planta de procesamiento de gas natural real.

Esta red de intercambiadores criogénicos de calor en serie y en paralelo, puede ser simplificada de la siguiente manera, y es esta forma la que se encontrará representada en el modelado y nos referiremos a lo largo de la tesis.

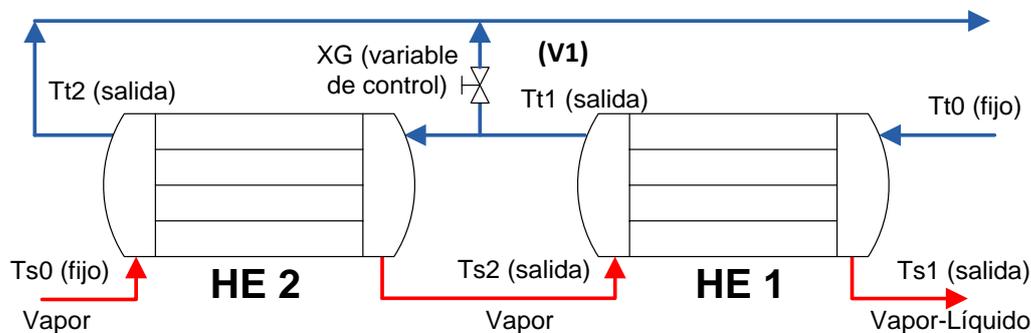


Figura 3.4. Esquema de intercambiadores criogénicos acoplados simplificado de una planta de procesamiento de gas natural.

El esquema presentado en la figura 3.4, también se resuelve en forma aislada para analizar su dinámica como un problema de optimización previamente a ser integrado con el sector criogénico de la planta de procesamiento de gas natural (figura 3.2). En el Apéndice III, se incluye la transformación de las ecuaciones diferenciales a derivadas parciales en ecuaciones diferenciales ordinarias mediante la aplicación del Método de Líneas (Ascher y Petzold, 1998) para estos intercambiadores criogénicos de calor. El problema de optimización resultante es reformulado con el método de colocación ortogonal generando un problema NLP y resuelto con el solver IPOPT (Capítulo 2).

En la siguiente figura, se muestra una representación esquemática de cada celda del intercambiador de calor.

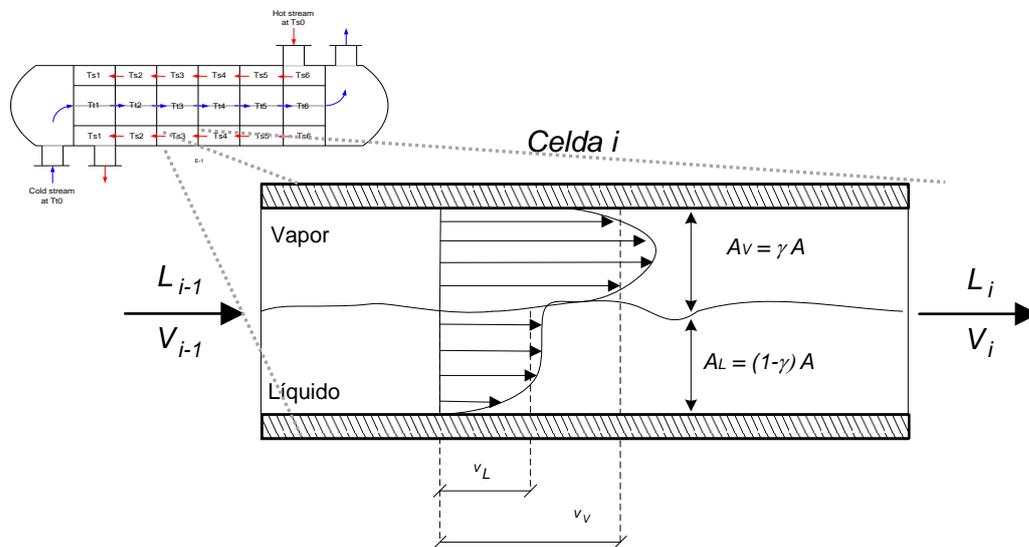


Figura 3.5. Velocidades de las fases y relación de líquido-vapor en la celda i .

El modelo de un intercambiador con cambio de fase está conformado por dos partes: un submodelo de flujo bifásico y un submodelo de flujo monofásico. El primero de los submodelos adquiere una complejidad mayor que el segundo, debido a que incluye ecuaciones de continuidad y balances de cantidad de movimiento y energía. Las hipótesis básicas para el primer submodelo son las siguientes:

- El vapor y el líquido que se encuentran en cada celda (provenientes de la discretización espacial – figura 3.5) se encuentran en equilibrio termodinámico pero pueden tener diferentes velocidades de flujo
- El flujo es unidimensional, es decir, el vapor y el líquido tienen una velocidad media transversal y la fracción evaporada es usada para describir la relación del área transversal ocupada por el vapor respecto del área total

Mencionadas estas hipótesis del modelado, se presentarán las ecuaciones que forman parte del modelo de los intercambiadores criogénicos de calor y que complementan las presentadas en el Apéndice III. Las restricciones para evitar el cruce de temperaturas en las celdas, y mantener la diferencia se muestran en el siguiente esquema:

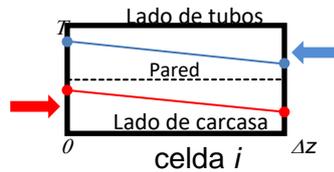


Figura 3.6. Perfil de temperatura en la celda del intercambiador.

Con el fin de mantener la fuerza impulsora, se formularon restricciones en cada celda del intercambiador de carcasa y tubo. Es decir, para evitar el cruce de temperaturas de los fluidos, considerando que el fluido caliente circula por el lado carcasa y el frío por el lado de los tubos. Para esto se debe cumplir que:

$$T_{s,i} - T_{t,i} \geq 1,5 K \quad (3.4)$$

Esta restricción se integra al modelo como una igualdad, mediante la inclusión de variables slacks asociadas:

$$T_{s,i} - T_{t,i} - 1,5 + s_i = 0 \quad (3.5)$$

$$s_i \geq 0 \quad (3.6)$$

3.4.2. Caída de presión en la carcasa

Otro punto importante a tener en cuenta es el modelado de la caída de presión del lado de la carcasa, debido a que es uno de los parámetros más influyentes para el exitoso diseño de condensadores, rebullidores y de este tipo de equipos. Una predicción aceptable de la

caída de presión es requerida en un procedimiento de diseño óptimo de un condensador. Es por esto, que debido a las considerables dificultades en el análisis teórico del flujo bifásico a través de un banco de tubos, y partiendo de la base de las correlaciones semi-empíricas de Lockhart y Martinelli (1949), es como ha surgido el método de Ishihara-Palen (K. Ishihara y J. Palen, 1976). Como ya fue sugerido por Martinelli, la caída de presión en las dos fases estará basada en la caída de presión de la fase líquida o de la fase vapor.

Por lo tanto, las ecuaciones que se deberán resolver para estimar la caída de presión son las siguientes:

$$G_T = \frac{W_T}{S_{netx}} \quad (3.7)$$

Aquí, W_T y S_{netx} son el flujo másico total y el área de la sección transversal, respectivamente.

Luego, se define el parámetro η , el cual es dependiente del régimen de flujo definido, proveniente de la relación entre el parámetro de vapor de Baker y el valor de transición entre los regímenes de flujo (límites de transición entre regímenes de flujo controlados gravitacionalmente estratificados y los regímenes de flujo en forma de spray). En función del valor del P_T , de la fracción en peso del vapor y_T , del flujo total por unidad de área, las densidades de las fases y diámetro de los tubos:

$$\eta = \frac{0.35G_T}{\sqrt{g\rho_V(\rho_L - \rho_V)(P_T - D_0)\left(\frac{1-y_T}{y_T}\right)}} \quad (3.8)$$

También se define el parámetro X_{tt} , conocido como parámetro de Martinelli.

$$X_{tt} = \left(\frac{1-y_T}{y_T}\right)^{0.9} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.1} \quad (3.9)$$

Varios investigadores han encontrado en el curso de sus trabajos que la relación de viscosidad tienen poca importancia en la correlación. Es por esto que en muchos artículos este término no se encuentra expresado.

Otra variable necesaria es el factor C dada por la siguiente ecuación, la cual es funcional a las propiedades del fluido y parámetros del régimen de flujo:

$$C = 5 \left(1.5 + \frac{\sqrt{X_{tt}}}{2} \right) \eta^a \left(1 - \frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^b \quad (3.10)$$

Para nuestro caso $a = 1/3$ y $b = -1/10$ según el reporte de K. Ishihara y J. Palen (1976).

El número de Reynolds es calculado como:

$$Re_L = \frac{D_0 G_T (1 - y_T)}{\mu_L} \quad (3.11)$$

En nuestro caso, sabemos que el número de Reynolds satisface que el $Re_L \leq 2000$; y entonces, el cálculo de la caída de presión en las dos fases está basado en la caída de presión de la fase vapor:

$$\Delta P_V = 4f \frac{G_T^2 y_T^2 H_T / P_T}{2g_c \rho_V} \quad (3.12)$$

Aquí, f es el factor de fricción para el vapor (HTRI Design Manual Section o al reporte realizado por K. Ishihara y J. Palen, 1976) basado en el número de Re .

$$\phi_V^2 = 1 + C X_{tt} + X_{tt}^2 \quad (3.13)$$

ϕ_V , es llamado multiplicador de fricción de ambas fases basado en la fase vapor.

Finalmente, la caída de presión de ambas fases es estimada de la siguiente forma:

$$\Delta P_T = \Delta P_V \phi_V^2 \quad (3.14)$$

Se debe tener en cuenta que las ecuaciones presentadas para estimar la caída de presión son las que representan el flujo de cruzado interno (figura 3.7), debido a que es la de mayor importancia y más representativa en el caso de estudio de esta tesis. En caso de desear más precisión en la estimación respecto de la caída de presión de este problema, se deberán incluir las ecuaciones correspondientes a las secciones de entrada y salida de la carcasa, y las secciones de las ventanas externas (K. Ishihara y J. Palen, 1976).

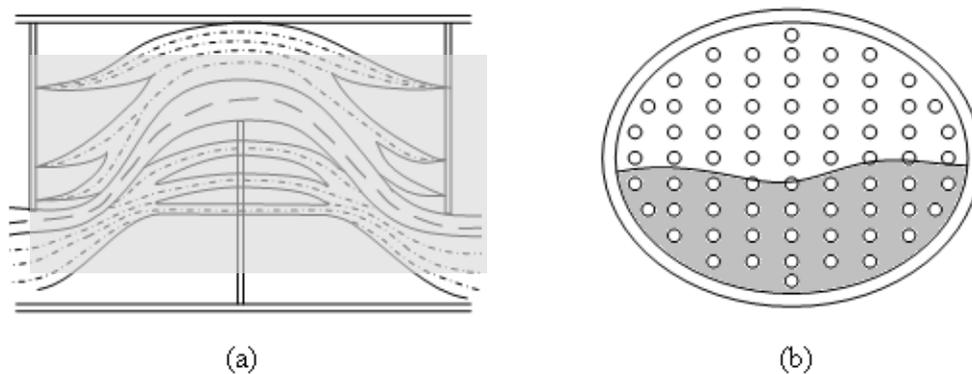


Figura 3.7. Corte longitudinal sin tubos (a) y transversal (b) del intercambiador de calor.

Todas las ecuaciones se formulan en el marco de un enfoque simultáneo, como un problema de optimización dinámica, donde las derivadas analíticas son calculadas por la misma plataforma empleada AMPL. El planteo del modelo dentro de este tipo de enfoque permite el manejo directo de restricciones de camino a lo largo del horizonte de tiempo, ya que las mismas se encuentran en cada elemento finito y punto de colocación de la discretización empleada, lo cual es imprescindible para asegurar la factibilidad operativa de las soluciones encontradas para los intercambiadores criogénicos de calor.

3.4.3 Aspectos geométricos y condiciones de entrada en los intercambiadores de calor de carcasa y tubo

Tanto las composiciones de entrada en la corriente de gas natural, fluido caliente que circula por la carcasa, como las composiciones de entrada en la corriente de gas residual, y los aspectos geométricos de los intercambiadores son necesarios para poder resolver el sistema de ecuaciones que anteriormente se detalló. En las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se presenta dicha información.

| Componente | Gas natural | Gas residual |
|--------------|-------------|--------------|
| N_2 | 0.0144 | 0.01544 |
| CO_2 | 0.0065 | 0.0044 |
| CH_4 | 0.9043 | 0.96746 |
| C_2H_6 | 0.0461 | 0.01175 |
| C_3H_8 | 0.0176 | 0.00031 |
| iC_4H_{10} | 0.0033 | 7.70e-6 |
| C_4H_{10} | 0.0044 | 3.34e-6 |
| iC_5H_{12} | 0.0015 | 9.32e-8 |
| C_5H_{12} | 0.0009 | 1.68e-8 |
| C_6H_{14} | 0.0010 | 1.36e-9 |

Tabla 3.2. Composiciones de las corrientes que intercambian calor.

| Descripción del HE 1 | |
|--|-----------------------|
| Diámetro interno de carcasa [m] | 0.864 |
| Diámetro externo de los tubos, D_0 [m] | 0.01905 |
| Nominal | (3/4" BWG 16) |
| Arreglo | Δ (triangular) |
| Distancia entre centro de tubos, P_T [m] | 0.0238 |
| Número de tubos, N_T | 990 |
| Número de pasos por los tubos, N_{TP} | 1 |
| Número de pasos por la carcasa, N_{TS} | 1 |
| Número de módulos en serie | 1 |
| Número de módulos en paralelo | 2 |
| Espaciado entre deflectores, L_B [m] | 0.6096 |
| Longitud de la carcasa, L_S [m] | 1 |
| Espaciado entre haz de tubos y carcasa, Δ_b [m] | 0.006096 |
| Espesor del deflector, t_b [m] | 0.005 |

| Descripción del HE 1 | |
|---|--------|
| Porcentaje de corte del deflector [%] | 40 |
| Área de transferencia de calor por módulo [m ²] | 722.11 |

Tabla 3.3. Descripción del intercambiador de carcasa y tubo HE1.

| Descripción del HE 2 | |
|---|-----------------------|
| Diámetro interno de carcasa [m] | 0.928 |
| Diámetro externo de los tubos, D_o [m] | 0.01588 |
| Nominal | (5/8" BWG 16) |
| Arreglo | Δ (triangular) |
| Distancia entre centro de tubos, P_T [m] | 0.0254 |
| Número de tubos, N_T | 1400 |
| Número de pasos por los tubos, N_{TP} | 1 |
| Número de pasos por la carcasa, N_{TS} | 1 |
| Número de módulos en serie | 3 |
| Número de módulos en paralelo | 4 |
| Espaciado entre deflectores, L_B [m] | 0.6096 |
| Longitud de la carcasa, L_S [m] | 1 |
| Espaciado entre haz de tubos y carcasa, Δ_b [m] | 0.006096 |
| Espesor del deflector, t_b [m] | 0.005 |
| Porcentaje de corte del deflector [%] | 40 |
| Área de transferencia de calor por módulo [m ²] | 851.06 |

Tabla 3.4. Descripción del intercambiador de carcasa y tubo HE2.

Las condiciones de entrada de los fluidos al sistema de intercambiadores se presentan en la tabla 3.5. En donde, el caudal que se reporta es el caudal total del sistema. O sea, que en el caso del HE 2, el caudal se divide en cuatro módulos en paralelo. Para el HE 1, el caudal solo se divide en dos módulos en paralelo (ver figura 3.3).

| | Gas natural | Gas residual |
|-------------------------|-------------|--------------|
| T de entrada [K] | 308.15* | 173.00 ** |
| P de entrada [bar] | 57.00 | 18.00 |
| F de entrada [kmol/h] | 12631.32 | 18048.00 |

Tabla 3.5. Condiciones de entrada a los intercambiadores de calor HE1 y HE2.

* T_{s0} de la figura 3.4. ** T_{t0} de la figura 3.4

3.5 Tanque de separación (HPS)

El equipo HPS es un tanque donde se envía la corriente de gas natural parcialmente condensada proveniente de los intercambiadores criogénicos de calor. La fase vapor es enviada al turboexpansor y la fase líquida es alimentada al segundo plato de la columna demetanizadora.

El equipo HPS fue modelado con las ecuaciones que se muestran en el apéndice III (ecuación III.35-III.41).

La siguiente tabla presenta los datos geométricos necesarios:

| Datos geométricos | |
|-----------------------------------|-------|
| Diámetro [<i>m</i>] | 2.44 |
| Longitud [<i>m</i>] | 7.32 |
| C_V (coeficiente de la válvula) | 29.36 |

Tabla 3.6. Parámetros del separador de alta presión.

3.6 Turboexpansor (TE)

En el turboexpansor el gas de entrada se expande desde una presión elevada a un valor menor, produciendo a la vez trabajo mecánico. La tendencia actual en la industria del procesamiento del gas se dirige hacia el uso frecuente de los turboexpansores para lograr las bajas temperaturas requeridas en la columna demetanizadora (DC) asociadas al alto rendimiento en la recuperación de etano.

La turboexpansión presenta una dinámica muy rápida, lo que justifica la inclusión de un modelo estático para los balances de masa y energía que se presentan en este equipo. Se considera una expansión isoentrópica y se corrige por la eficiencia del compresor según la referencia de GPSA Engineering Data Book, 2004.

Todas las predicciones termodinámicas se realizan con la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong del Apéndice II. Además, el turboexpansor fue modelado con las ecuaciones que se muestran en el Apéndice III (ecuación III.42-III.62).

3.7 Columna demetanizadora (DC)

Con las bajas temperaturas alcanzadas en las unidades previas, principalmente producidas por la expansión en el turboexpansor, se llega a la columna de despojo, donde se llevará a cabo la separación entre los hidrocarburos livianos y pesados, principalmente entre el metano y el etano. Se formulan los balances dinámicos de masa y energía para cada una de las etapas o platos de la columna. En los balances de masa se ha considerado la acumulación del vapor en cada etapa, que a diferencia de la mayoría de los modelos dinámicos de columnas de destilación es despreciada. Esta condición, sumada a la consideración de modelos dinámicos para el balance de energía hace que resulte un modelo de índice uno, sin requerir reformulación posterior para su resolución, como se mencionó en el capítulo 2 de esta tesis. También se incluyeron al modelo predicciones termodinámicas y de solubilidad de dióxido de carbono con la ecuación de estado cúbica presentada en el Apéndice II. El uso de esta ecuación ha sido recomendado para representar mezclas de gas natural a altas presiones con validaciones de las predicciones mediante datos experimentales a numerosas condiciones operativas.

La siguiente figura muestra un esquema general de una columna de destilación con platos, mostrando el tipo de contacto que sufren las corrientes de vapor y líquido mientras fluyen en contracorriente. Más allá de que la columna pueda ser rellena, la misma puede ser representada por una columna de platos mediante la eficiencia de la columna.

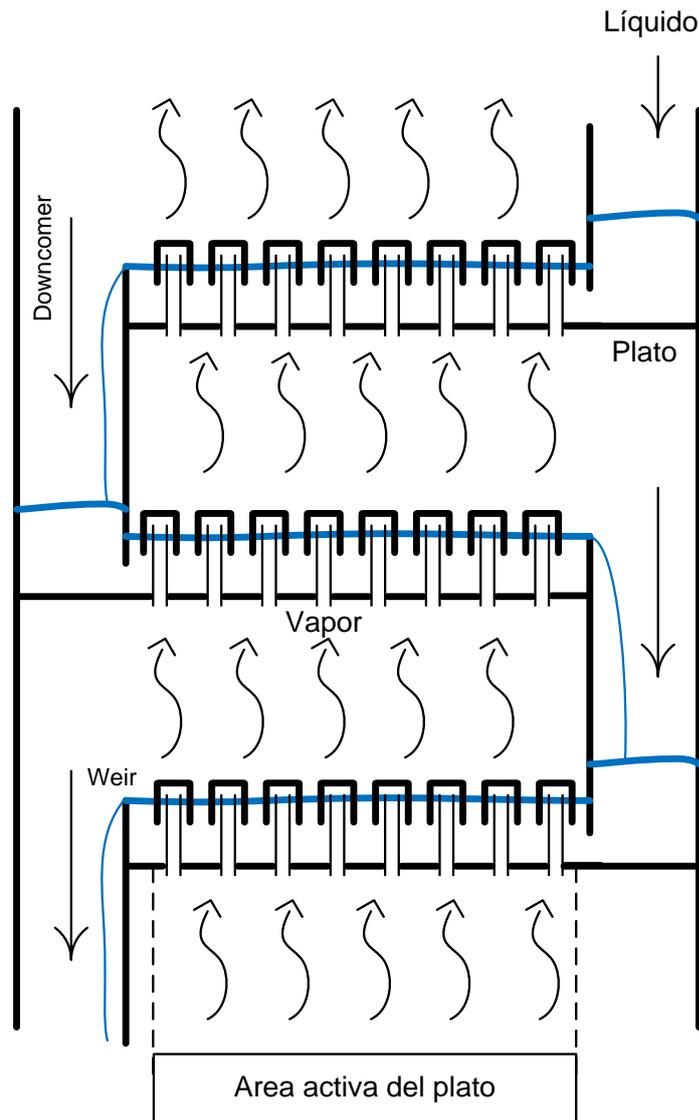


Figura 3.8. Representación de una columna de destilación.

Para representar la columna de destilación matemáticamente, se deben seguir las ecuaciones que se muestran en el Apéndice III (ecuaciones III.63 a III.91). También son necesarios algunos parámetros geométricos que se muestran en la siguiente tabla.

| Datos geométricos | |
|--|-----------|
| Número de platos | 8 |
| Tipo de plato | Perforado |
| Diámetro [<i>m</i>] | 2.40 |
| Área de orificio [<i>m</i> ²] | 0.45 |

| Datos geométricos | |
|-------------------------------------|-------|
| Espaciado entre platos [<i>m</i>] | 0.65 |
| Ancho de vertedero [<i>m</i>] | 1.44 |
| Alimentación en platos | 1 y 2 |

Tabla 3.7. Datos geométricos de la columna demetanizadora.

3.7.1 Solubilidad de dióxido de carbono en condiciones criogénicas

Para evitar condiciones operativas que causan la solidificación de dióxido de carbono en los platos superiores de la columna demetanizadora, es necesario realizar predicciones para asegurar condiciones operativas seguras. Esto se debe a que en la separación de mezclas multicomponente que contienen metano y dióxido de carbono no siempre es posible evitar atravesar la región sólido-vapor, cuando se opera con presiones por debajo de la presión crítica del metano. Como la solubilidad de dióxido de carbono en mezclas de hidrocarburos livianos aumenta a medida que aumenta la temperatura y el contenido de etano, propano y butanos, un modelo realista de una columna demetanizadora debería incluir restricciones que impidan condiciones operativas de precipitación de dióxido de carbono en los platos superiores de la columna, donde el contenido de compuestos pesados es menor y las temperaturas son más bajas.

Entonces, debemos tener presente que evitar la solidificación de dióxido de carbono va en contraposición a la recuperación de etano, lo cual transforma estas restricciones en fundamentales dentro del problema de optimización dinámica que se resolverá.

Por lo tanto, se han formulado restricciones de manera más directa para evitar la formación de la fase sólida de dióxido de carbono.

Teniendo en cuenta que, en el equilibrio, el potencial químico del componente es el mismo en las tres fases, formulamos:

$$\mu_{i,CO_2}^V = \mu_{i,CO_2}^L = \mu_{i,CO_2}^S \quad (3.15)$$

Por lo que el criterio de isofugacidad queda expresado como:

$$\overline{f_{i,CO_2}^V} = \overline{f_{i,CO_2}^L} = \overline{f_{i,CO_2}^S} \quad (3.16)$$

La clave para eludir la precipitación de dióxido de carbono, se impone directamente buscando que la fugacidad del componente en la fase sólida sea mayor que la fugacidad en las fases líquida y vapor:

$$\overline{f_{i,CO_2}^V} = \overline{f_{i,CO_2}^L} \quad (3.17)$$

Por lo tanto, imponiendo la siguiente restricción:

$$\overline{f_{i,CO_2}^L} \leq \alpha f_{i,CO_2}^S \quad (3.18)$$

Donde α es un parámetro que tomará valores entre 0.8 y 1 a los fines de tener una función más conservativa. Las fugacidades serán calculadas como:

$$\overline{f_{i,CO_2}^V} = y_{i,CO_2} P_i \overline{\phi_{i,CO_2}^V} \quad (3.19)$$

$$f_{i,CO_2}^S = P_{i,CO_2}^S \phi_{i,CO_2}^V \quad (3.20)$$

Donde los coeficientes de fugacidad para el dióxido de carbono como componente puro y para la mezcla de vapor es calculado con la ecuación de estado cúbica presentada en el Apéndice II de esta tesis. La P_{i,CO_2}^S representa la presión de saturación calculada con la siguiente correlación basada en la curva de saturación sólido-vapor para el dióxido de carbono, como función de la temperatura y presión del punto triple y de la temperatura del plato correspondiente (IUPAC, 1973):

$$\ln\left(\frac{P_{i,CO_2}^S}{P_{CO_2}^t}\right) = 14.568\left(1 - \frac{T_{CO_2}^t}{T_i}\right) - 14.48\ln\left(\frac{T_i}{T_{CO_2}^t}\right) + 65.356\left(\frac{T_i}{T_{CO_2}^t} - 1\right) - \quad (3.21)$$

$$47.146 \left[\left(\frac{T_i}{T_{CO_2}^t} \right)^2 - 1 \right] + 14.54 \left[\left(\frac{T_i}{T_{CO_2}^t} \right)^3 - 1 \right]$$

Como se puede observar, la inclusión de estas restricciones no implica un aumento en el costo computacional, pero será de mucho valor a la hora de encontrar una condición operativa aceptable.

3.8 Manejo de la ecuación termodinámica de estado cúbica en un enfoque orientado a ecuaciones

Para incorporar la ecuación de estado cúbica en un problema de optimización completamente orientado a ecuaciones, se escribirá la ecuación cúbica y las relaciones adicionales como sets de restricciones de igualdad y desigualdad, con la idea de tomar ventajas de los beneficios de la optimización orientada a ecuaciones. Aunque un enfoque completamente orientado a ecuaciones requiera de un cuidadoso esquema de inicialización y un algoritmo robusto, se ha probado que es más rápido y se ajusta mejor en problemas de optimización de gran tamaño.

La ecuación cúbica está formulada en función del factor de compresibilidad (z) y contiene tres raíces reales. Sobre este rango de temperatura, la CEOS puede adecuadamente representar las propiedades de ambas fases, líquida y vapor. La raíz de mayor valor representa la fase vapor y la de menor valor corresponde a la fase líquida. El desafío de esta formulación es manejar la CEOS en el contexto de la optimización de un proceso de producción, como es el sector criogénico, y resolver la ecuación cúbica para seleccionar la raíz apropiada en el caso de tres raíces reales, sin la necesidad de aportar previamente información termodinámica del rango en el que se encuentra cada raíz. Cuando no se incluye información sobre la derivada primera y segunda de la ecuación

cúbica, se debe incluir necesariamente, información precisa sobre las cotas de las raíces (figura 3.9).

Sabiendo que la ecuación de estado cúbica tiene la forma siguiente:

$$f(z) = a_1 z^3 + a_2 z^2 + a_3 z + a_4 = 0 \quad (3.22)$$

Las restricciones en la derivada primera y segunda, respectivamente, son dadas por las siguientes ecuaciones:

$$f'(z) = 3a_1 z^2 + 2a_2 z + a_3 \quad (3.23)$$

$$f''(z) = 6a_1 z + 2a_2 \quad (3.24)$$

Por lo tanto, las siguientes restricciones serán necesarias en el enfoque orientado a ecuaciones para un entorno simultáneo para aislar las raíces de la ecuación cúbica, y apropiadamente seleccionar las raíces de la fase vapor y líquida.

Para la fase vapor se requieren estas restricciones:

$$f(z_V) = 0 \quad (3.25)$$

$$f'(z_V) = \frac{df}{dz} \geq 0 \quad (3.26)$$

$$f''(z_V) = \frac{d^2f}{dz^2} \geq 0 \quad (3.27)$$

Y para la fase líquida:

$$f(z_L) = 0 \quad (3.28)$$

$$f'(z_L) = \frac{df}{dz} \geq 0 \quad (3.29)$$

$$f''(z_L) = \frac{d^2f}{dz^2} \leq 0 \quad (3.30)$$

Entonces, las restricciones que aparecen en cada una de las fases se pueden justificar rápidamente mediante la siguiente figura esquemática de una ecuación cúbica que

presenta tres raíces reales. En la figura se muestra un esquema general de la ecuación cúbica, donde los tres puntos muestran las raíces de la ecuación, y su derivada segunda, f'' .

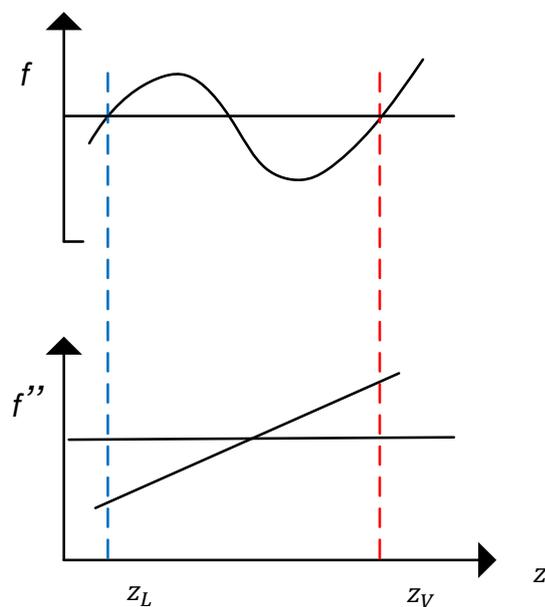


Figura 3.9. Representación básica de una ecuación cúbica con tres raíces reales y su derivada segunda.

La figura 3.9, representa la condición típica con la que nos encontraremos en cada uno de los equipos donde la ecuación de estado cúbica es utilizada para representar las condiciones de las fases, líquida y vapor. Sencillamente, las ecuaciones anteriores se pueden expresar de forma tal, que cuando una de las fases desaparece, dicha ecuación sea relajada en el cálculo. Esto no fue llevado a cabo en este trabajo, pero dicha formulación deja la puerta abierta a que se pueda desarrollar en trabajos futuros (Kamath R. S. *et al.*, 2010).

3.9 Optimización dinámica de una red intercambiadores criogénicos

Considerando que la temperatura de salida del gas natural (T_{s2}) que circula por la carcasa de los intercambiadores es una de las variables importantes en el proceso criogénico, y que la misma puede ser controlada mediante la posición de la válvula de bypass (XG) que se encuentra ubicada entre medio de ambos intercambiadores (ver figura 3.3). Se formula un problema de optimización, con el objetivo de minimizar el transitorio para alcanzar un valor de temperatura deseado (T_{sp}) del gas de salida parcialmente condensado.

Por lo tanto, el problema de optimización dinámica quedaría formulado de la siguiente manera:

$$\min \int_0^{t_f} (T_{s2} - T_{sp})^2 dt \quad (3.31)$$

$$s. t. \{Sistema DAE\} \quad (3.32)$$

$$0 \leq XG \leq 1 \quad (3.33)$$

$$z(t = 0) = z_0 \quad (3.34)$$

$$z^{LB} \leq z \leq z^{UB} \quad (3.35)$$

$$y^{LB} \leq y \leq y^{UB} \quad (3.36)$$

Donde z e y representan a las variables diferenciales y algebraicas, respectivamente.

El sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE), quedaría conformado por las ecuaciones presentadas en la sección 3.4 de este capítulo, las ecuaciones III.3-III.34 del apéndice III y las ecuaciones de la sección 3.8.

La función objetivo integral la tratamos como una ecuación diferencial adicional, y la reescribimos de la siguiente manera:

$$\frac{dz_1}{dt} = (T_{s2} - T_{sp})^2 \quad (3.37)$$

$$z_1(0) = 0 \quad (3.38)$$

El problema de optimización dinámica de los intercambiadores criogénicos de calor se ha implementado en la plataforma AMPL integrado al programa IPOPT (Cervantes *et al.*, 2000; Biegler *et al.*, 2002). El sistema de ecuaciones presentado en las secciones anteriores incluyendo a la función objetivo es discretizado en el tiempo mediante colocación ortogonal sobre elementos finitos como se presenta en el capítulo 2, transformándolo en un problema NLP que se resuelve con el solver IPOPT mediante un método de punto interior que emplea técnicas de Programación Cuadrática Sucesiva en un espacio completo. Recordamos que el solver IPOPT tiene la capacidad de aplicar sus técnicas tanto en espacio reducido como completo.

3.9.1 Tiempos de cálculo según el tamaño del problema

A continuación se muestra el sistema de variables resultantes del problema NLP luego de la discretización del horizonte de tiempo para diferentes cantidades de elementos finitos propuestos. También se provee información sobre la cantidad de iteraciones que el solver necesita, teniendo en cuenta que el mismo fue compilado con terceras dependencias que mejoran las performance de resolución del problema. Más información sobre cómo explotar las propiedades disponibles del solver, la plataforma y otros paquetes necesarios serán descriptas más adelante en la sección 3.11 de este capítulo y en el Apéndice IV. Debido a que los tiempos de cálculo eran razonables, los resultados presentados en la siguiente tabla fueron obtenidos con los parámetros predeterminados que el solver presenta y no se resolvieron los problemas bajo diferentes solvers lineales como puede ser

el caso de MA57-*MeTiS*, técnicas de warmstart, o técnicas de estimación del parámetro de barrera entre iteraciones, etc.

Referencias:

NE = número de elemento finitos

NC = número de puntos de colocación.

Iter = Iteraciones necesarias para llegar a convergencia (solución óptima).

| Corridas | NE | NC | Número total de variables | Tiempo [min] | Iter |
|----------|----|----|---------------------------|--------------|------|
| 1 | 10 | 2 | 19682 | 2,56 | 50 |
| 2 | 11 | 2 | 21660 | 2,56 | 56 |
| 3 | 12 | 2 | 23638 | 2,62 | 51 |
| 4 | 13 | 2 | 25616 | 4,24 | 59 |
| 5 | 14 | 2 | 27594 | 5,17 | 76 |
| 6 | 15 | 2 | 29572 | 6,51 | 82 |
| 7 | 17 | 2 | 33528 | 7,39 | 77 |
| 8 | 20 | 2 | 39462 | 8,69 | 78 |

Tabla 3.8. Resultados del problema NLP al aumentar el tamaño del problema.

En las corridas mostradas en la tabla 3.8, no se hizo una simulación previa de cada elemento finito, sino que solo se ejecutó la optimización luego de establecer una inicialización adecuada de todas las variables primales del problema. Realizar una simulación previamente a la optimización beneficiaría a la inicialización de las variables duales como se explicará posteriormente en otra sección del capítulo. Es necesario destacar esta situación, ya que cuando uno resuelve el problema de optimización para el sector criogénico completo, necesariamente debe utilizar técnicas de “warmstart”, realizando simulaciones en cada elemento finito de la discretización, donde las variables primales como las duales ya son inicializadas con estos resultados antes de proceder con la optimización, mejorando así los tiempos de cálculo.

3.9.2 Resultados de intercambiadores criogénicos de calor

Se resolvió la optimización dinámica del sistema de los intercambiadores de calor acoplados, resolviendo el sistema de ecuaciones mostrados en el Apéndice III (ecuaciones III.3-III.34), las ecuaciones que se presentaron en secciones anteriores, como las correspondientes a los intercambiadores criogénicos de calor (sección 3.4), ecuación de estado cúbica (sección 3.8 y apéndice II). Vale la pena aclarar, que se ha optado por no incluir la formulación matemática detallada en este capítulo con el objetivo de generar una lectura más fluida de los resultados y discusiones. Por lo tanto, el lector deberá remitirse a los apéndices mencionados para encontrar detalles de los modelos y datos utilizados.

A continuación, reportamos los resultados obtenidos cuando se utilizan 20 elementos finitos y 2 puntos de colocación: corrida 8 de la Tabla 3.8. Entre las opciones utilizadas se emplea un método de cálculo del parámetro de barrera monotónico, que no tiene como objetivo reducir la de cantidad iteraciones, pero mantiene una buena performance entre las mismas (Watcher A., 2002). Este parámetro fue inicializado con un valor del parámetro de barrera igual a 0,01. También hicimos uso del solver lineal MA27, arrojando buenos resultados en problemas de gran tamaño como los presentados en este trabajo. Este no es un tema trivial ya que la solución del sistema lineal es un ingrediente central en el solver IPOPT, donde la performance y robustez del optimizador dependen de su elección.

Los resultados obtenidos para las condiciones de alimentación reportados en las tablas 3.2 y 3.5 son los que se muestran en las figuras 3.10 a 3.17.

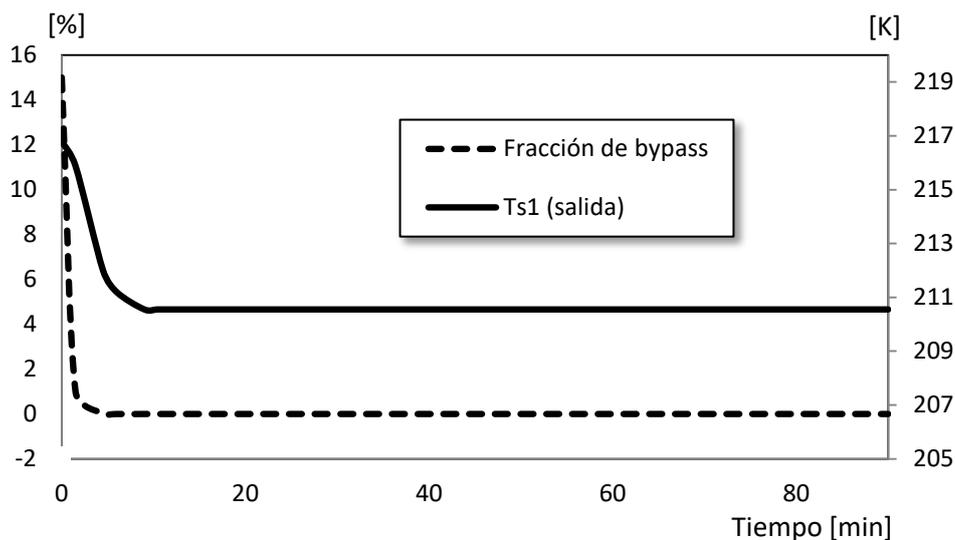


Figura 3.10. Perfil óptimo de la fracción de bypass (variable de control) y respuesta de la temperatura de salida del intercambiador de calor 1 (HE1).

La figura 3.10 muestra que el sistema necesita cerrar completamente la válvula (válvula del bypass), llevando la fracción de apertura del 15,5% a 0%. Este implica que el caudal frío circule completamente por el intercambiador de calor 2 (HE2), aumentando la transferencia de calor entre las corrientes de flujo. Este resultado nos muestra que no es posible enfriar mucho más la corriente de gas natural, y mantiene un offset de 1,53 K (ya que la temperatura deseada es de 209 K). Esto produce una respuesta de primer orden en el perfil de temperatura del lado de la carcasa en el intercambiador de calor 1 (HE1), alcanzando el estado estacionario a los 14 minutos.

Las figuras 3.11 y 3.12 muestran los perfiles espaciales y temporales de las temperaturas en los tubos y en la carcasa, respectivamente, en el intercambiador de calor HE2, donde no se produce cambio de fase. Esto se encuentra modelado por las ecuaciones III.3 a III.7 del Apéndice III.

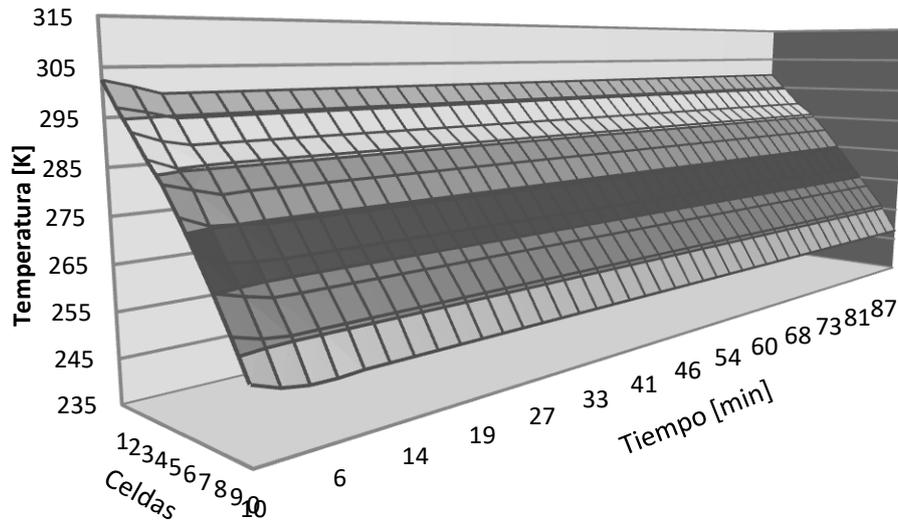


Figura 3.11. Perfil espacial y temporal de temperatura del gas residual del lado tubos en el intercambiador de calor 2 (HE2).

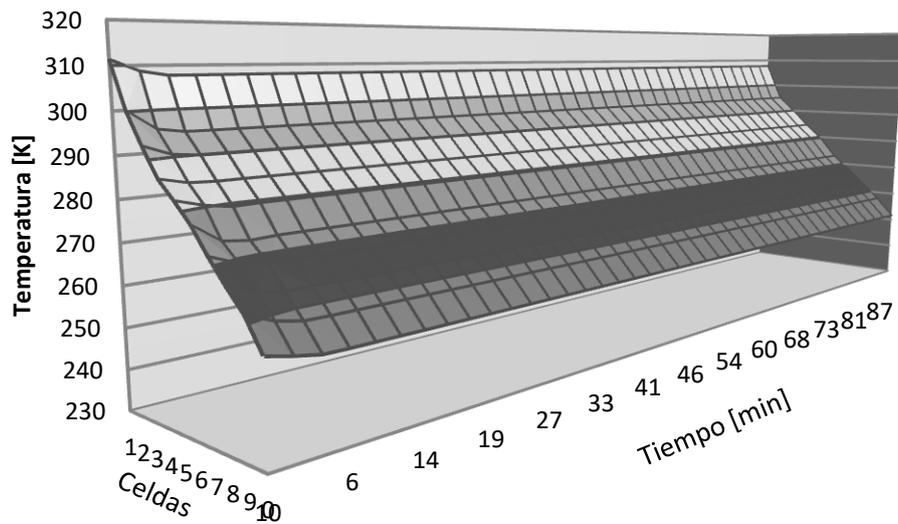


Figura 3.12. Perfil espacial y temporal de temperatura del gas natural del lado carcasa en el intercambiador de calor 2 (HE2).

Los perfiles de temperatura alcanzan el estado estacionario a los 10 minutos de iniciada la optimización. Se mantiene la diferencia de temperatura entre cada corriente de flujo en cada celda y a lo largo del tiempo, asegurando la fuerza impulsora para la transferencia de calor en cada instante y espacio.

Luego, en las figuras 3.13 y 3.14 se presentan los perfiles de temperaturas espaciales y temporales de la corriente de gas residual y gas natural, en los tubos y la carcasa respectivamente que circulan por el intercambiador uno (HE1).

El gas natural que circula por la carcasa circula como un flujo de dos fases líquido y vapor fue modelado con las ecuaciones del Apéndice III (III.8 a III.32), incluyendo las del Apéndice II para la estimación de las propiedades termodinámicas.

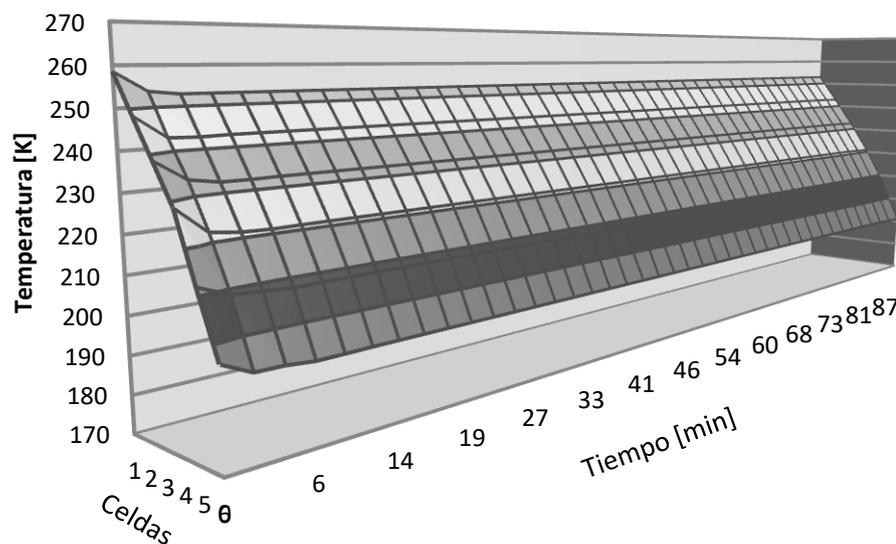


Figura 3.13. Perfil espacial y temporal de temperatura del gas residual del lado tubos en el intercambiador de calor 1 (HE1).

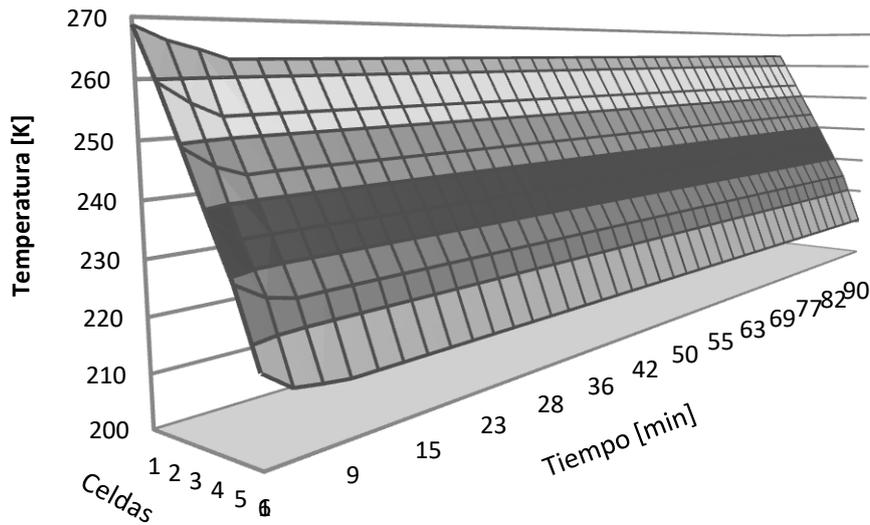


Figura 3.14. Perfil espacial y temporal de temperatura del gas natural del lado carcasa en el intercambiador de calor 1 (HE1).

Otra de las variables a analizar es la caída de presión calculada por el método Ishihara-Palen anteriormente descrito para las dos fases fluyendo para cada una de las celdas a lo largo del horizonte de optimización. También se puede observar que se mantiene una caída de presión de 1 bar a lo largo del intercambiador de calor mostrado en la figura 3.15.

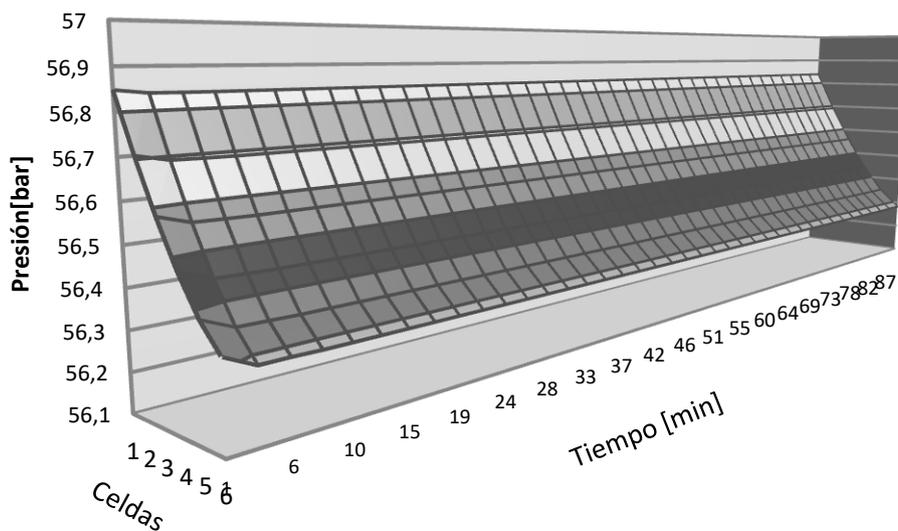


Figura 3.15. Perfil espacial y temporal de caída de presión del gas natural (en la carcasa) en el intercambiador de calor HE1.

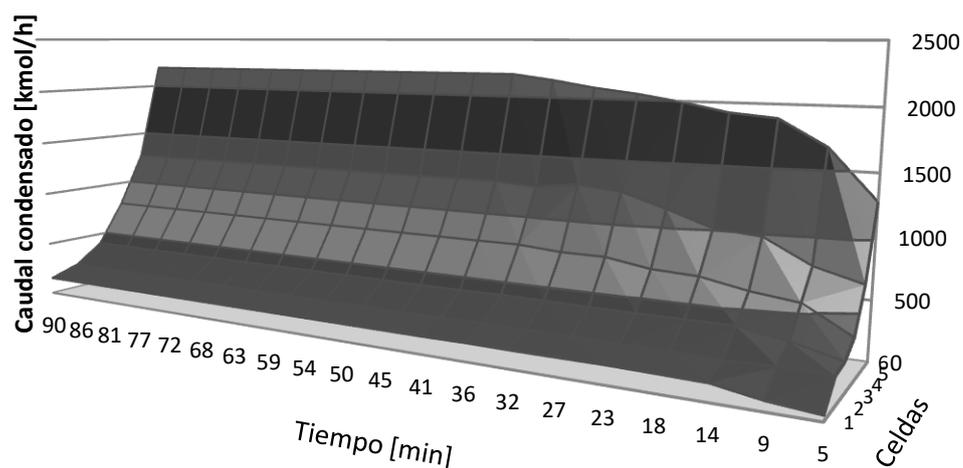
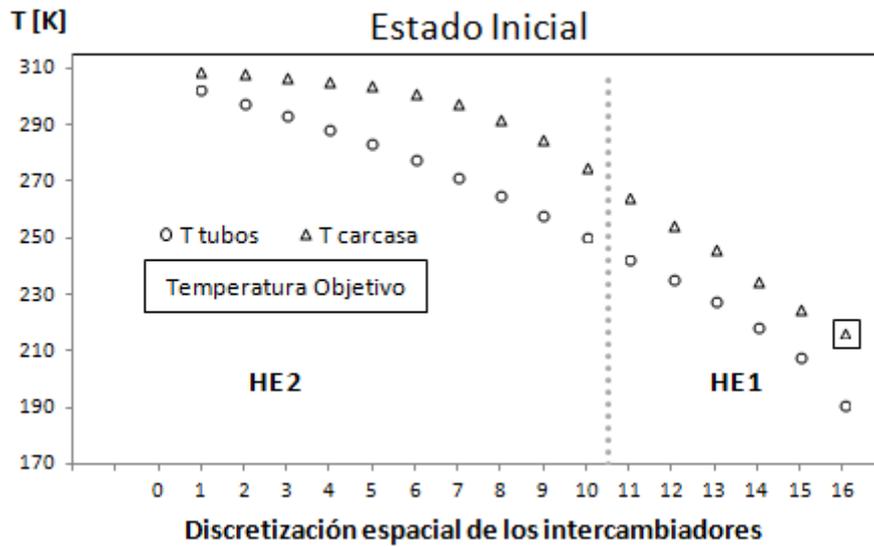


Figura 3.16. Perfil espacial y temporal del caudal condensado en la corriente de gas natural del lado carcasa en el intercambiador de calor 1 (HE1).

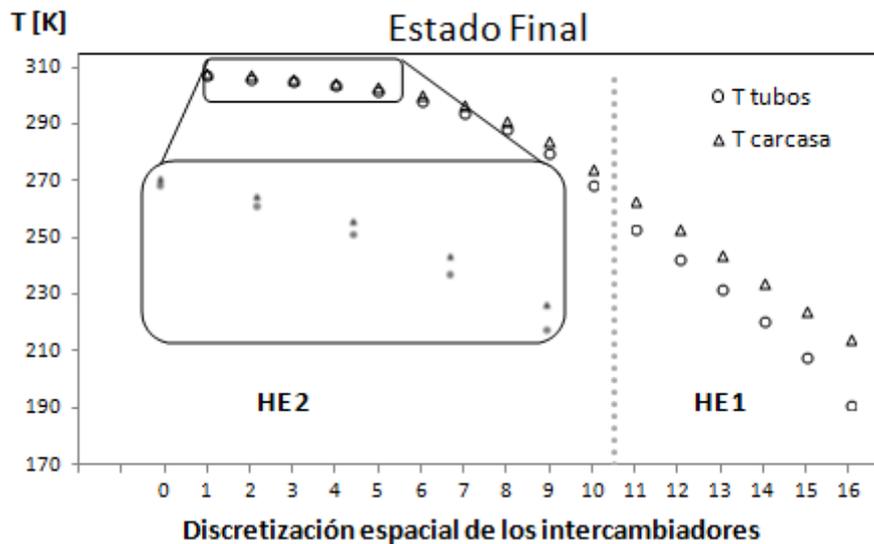
Como consecuencia de la optimización, el caudal condensado muestra un incremento debido al cierre completo de la válvula de bypass V1, haciendo que todo el caudal frío circule por el intercambiador de calor 2 (HE2) y traduciendo este efecto en una mayor condensación de la corriente de gas natural. La variable manipulada XG , es la encargada de controlar la temperatura de salida del intercambiador de calor 1 (HE1), y llevar así dicha variable a los valores deseados que son impuestos en la función objetivo del problema (ecuación 3.31).

En la figura 3.17, se muestran los resultados de los perfiles de temperatura en cada intercambiador de calor, entre el instante inicial (a) y final (b) cuando se resuelve el problema de optimización dinámica.

Se debe tener en cuenta que la cantidad de módulos en paralelo que representa el HE1 (2 módulos de intercambiadores) no es la misma que la representada por el HE2 (4 módulos de intercambiadores) (ver figura 3.3).



(a)



(b)

Figura 3.17. Perfil de temperatura para la corriente de gas natural y gas residual en cada celda de los intercambiadores de calor 1 y 2. Comparación entre el estado temporal inicial (a) y estado temporal final (b).

La figura 3.17 también demuestra que se cumplen las restricciones impuestas para evitar el entrecruzamiento de temperaturas (ecuación 3.4), sobre todo en las primeras celdas del intercambiador de calor HE2, donde los valores de temperaturas alcanzados se encuentran muy cercanos.

A continuación, se presenta el problema de optimización del sector criogénico completo de la planta de extracción de etano.

3.10 Problema de optimización dinámica del sector criogénico

Los modelos desarrollados para los intercambiadores criogénicos de calor, tanque de separación, turboexpansor y columna demetanizadora fueron integrados en un modelo orientado a ecuaciones representando la planta criogénica de extracción de etano a partir de gas natural, según se presenta en la figura 3.2.

El problema de optimización dinámica sujeto a restricciones diferenciales y algebraicas (sistema DAE) se resuelve transformándolo mediante su discretización por colocación ortogonal sobre elementos finitos, en un problema de programación no lineal de mayores dimensiones. Basados en el conocimiento previo de la planta (Díaz *et al.* 1995, Díaz *et al.*, 1997) consideramos como variables de control del problema de optimización dinámica a la presión de tope de la columna demetanizadora (P_{top}) con lo que de alguna manera se hace una manipulación de la relación de expansión del turboexpansor (ecuación 3.41) y la fracción de apertura de la válvula de bypass (X_G) que se encuentra entre el grupo de intercambiadores HE1 y HE2 (ecuación 3.42). Se debe tener presente que la recuperación de etano se incrementa a bajas presiones de tope, lo que produce menores temperaturas ya que la relación de expansión es mayor y que a su vez favorecen a la demetanización. Las restricciones de camino que están en contraposición a la recuperación de etano, es la consideración de solubilidad de dióxido de carbono como se detalló en secciones anteriores (parte de estas restricciones se muestran en la ecuación 3.44). Por otro lado, se incluirán restricciones en la especificación de pureza del producto

de fondo, donde el máximo contenido de metano deberá ser menor al 0.8% molar (ecuación 3.43). Se presentan los resultados obtenidos para dos casos planteados de la planta de extracción de etano criogénica donde la función objetivo para ambos problemas de optimización dinámica fue la minimización del offset entre la recuperación de etano y un valor deseado a lo largo del horizonte del tiempo. De la misma manera que se realizó con el problema de los intercambiadores de calor presentados en la sección anterior, los problemas NLP son resueltos en la plataforma AMPL utilizando el solver IPOPT (Biegler *et al.*, 2000) compilado con las terceras dependencias (Apéndice IV) para resolver los problemas de gran tamaño en un espacio completo, donde se emplean técnicas de matrices ralas para aprovechar la estructura rala del Jacobiano del sistema de ecuaciones.

Entonces, el problema de optimización dinámica a lazo abierto queda formulado de la siguiente manera:

$$\min \int_0^{t_f} (\eta_{C_2} - \eta_{set\ point})^2 dt \quad (3.39)$$

$$s. t. \quad \{DAE\} \quad (3.40)$$

$$15 \leq P_{top} \leq 30 [bar] \quad (3.41)$$

$$0 \leq X_G \leq 1 \quad (3.42)$$

$$0 \leq x_{N,CH_4} \leq 0.008 \quad (3.43)$$

$$\overline{f_{i,CO_2}^V} \leq \alpha f_{i,CO_2}^S, i = 1 \dots N \quad (3.44)$$

$$z(t = 0) = z_0 \quad (3.45)$$

$$y^L \leq y \leq y^U \quad (3.46)$$

$$z^L \leq z \leq z^U \quad (3.47)$$

Como se definió previamente, los dos casos que se analizarán son los siguientes:

- i- Maximizar la recuperación de etano cuando el caudal de alimentación de gas natural sufre una perturbación. Comparación con datos de planta aportados por TGS S.A.
- ii- Maximizar la recuperación de etano mientras la corriente de gas natural permanece constante.

3.10.1 Resultados Caso (i): Comparación con datos reales de planta

El problema de optimización dinámica de la planta completa es llevado a cabo para llegar de un estado estacionario a otro cuando la corriente de alimentación de gas natural sufre la variación que se muestra en la figura 3.18. Los datos fueron provistos por una planta de gas natural actualmente en operación (TGS S. A.). La corriente de alimentación es aproximada como se muestra en la figura, donde la función empleada y los datos de la planta son mostrados. De toda la evolución de las variables de interés que la empresa TGS aportó, decidimos solamente utilizar a partir del minuto 81 debido a que se podía considerar que la mayoría de las variables había alcanzado un estado estacionario.

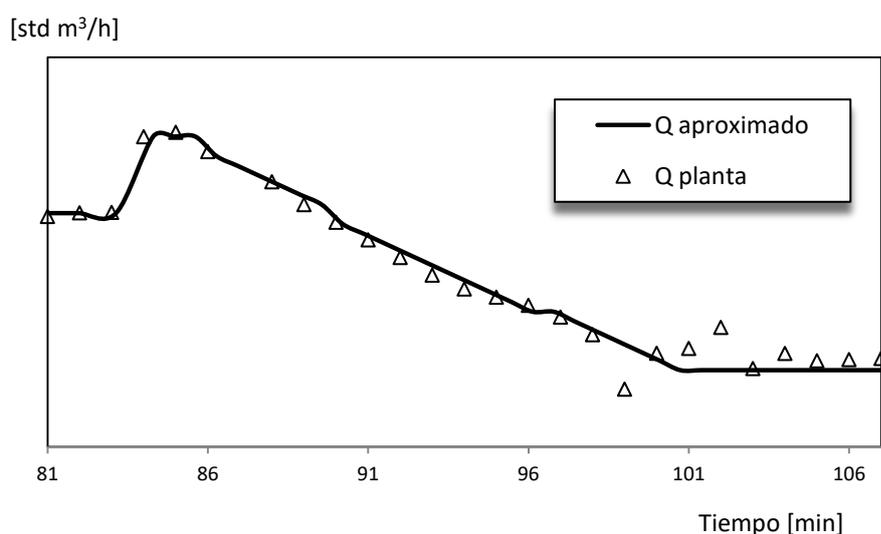


Figura 3.18. Datos reales de planta y función aproximada del caudal de gas natural de entrada al sector criogénico (los datos de eje y fueron quitados por razones de confidencialidad de la empresa TGS S.A.).

Los resultantes perfiles temporales de las variables de control definidas para este problema, P_{top} (presión de tope) y X_G (fracción de bypass), son mostrados en la figura 3.19. Donde se puede observar en la figura, que la presión de tope decrece levemente,

mientras que el porcentaje de apertura de la válvula de bypass se reduce rápidamente en los primeros minutos y luego intenta mantenerse estable alrededor del 5%.

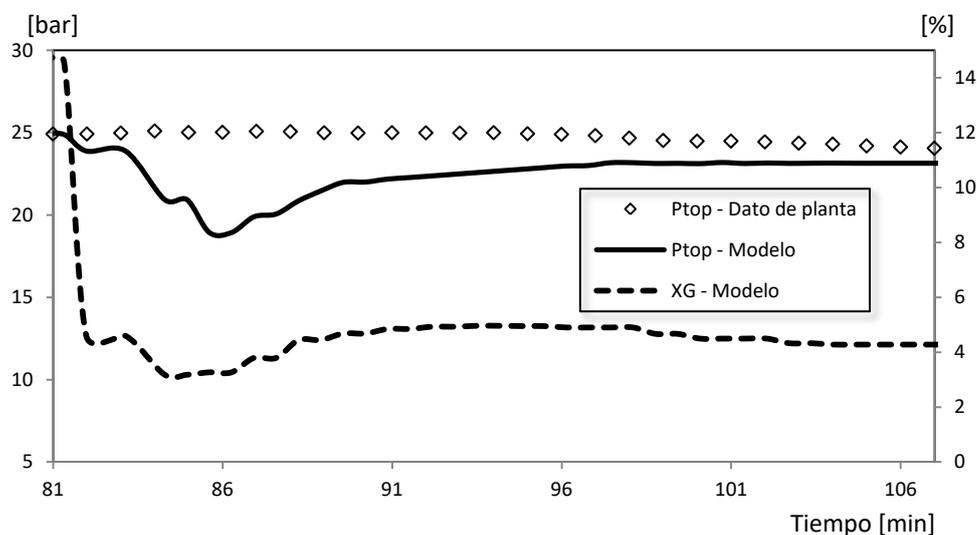


Figura 3.19. Fracción de bypass en intercambiadores criogénicos (%) y presión de tope (bar) en columna demetanizadora.

Como se observará más adelante, el incremento del perfil de temperatura en los intercambiadores criogénicos (HE) hasta el minuto 86 está directamente relacionado con el incremento del caudal de alimentación del gas natural de entrada (corriente caliente). Durante este incremento del flujo la fracción de bypass (X_G) disminuye hasta alcanzar 3% de apertura en un período de tiempo de 3.5 minutos, aproximadamente. Esta acción la realiza a los fines de compensar la relación de caudales en el intercambiador, ya que se había producido un aumento del caudal de alimentación, y de esta manera evitar que el gas natural llegue demasiado caliente al turboexpansor.

En la figura 3.20, se muestra cómo la recuperación de etano se incrementa en el horizonte de tiempo en que se resuelve el problema de optimización dinámica como es de esperar debido a una disminución en la presión de tope (aumento en la relación de expansión

$r_{exp} = \frac{P_{entrada}}{P_{top}}$), y cumpliendo así con la función objetivo del problema de optimización.

La relación de expansión tiene una gran influencia en la recuperación de etano, ya que cada incremento mejora la separación entre el metano y el etano en la columna demetanizadora. Como resultado de este incremento en la relación de expansión, en la salida del turboexpansor ocurre un aumento en la condensación parcial de la corriente, siendo esta fracción de líquido condensada utilizada como reflujo en la columna demetanizadora (ver figura 3.2). Además, la fracción de apertura de la válvula de bypass disminuye un 10% para aumentar la transferencia de calor en el intercambiador de calor 2 (HE2), y por lo tanto, disminuir la temperatura de salida del intercambiador de calor 1 (HE1), $T_{s,HE1}$.

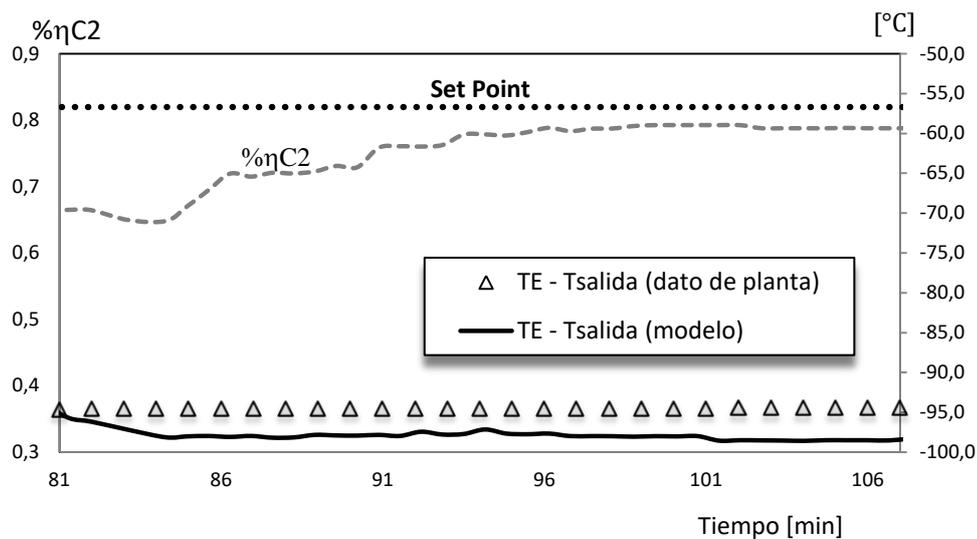


Figura 3.20. Temperatura de salida óptima del turboexpansor (°C) y perfil de recuperación de etano en el sector criogénico.

Además, la figura 3.20, muestra cómo la temperatura de salida del turboexpansor tiene una disminución en el horizonte de tiempo desde -94 °C hasta -98 °C aproximadamente, causada por la combinación en la reducción de la presión de tope de la columna junto con

la reducción de la fracción de bypass. En este caso, la recuperación de etano se incrementó desde un 66% (27 bar de presión de tope y 14,6% de XG) hasta un 78.80% (23.32 bar de presión de tope y 5% de XG).

En la figura 3.21, la temperatura de entrada del gas natural al intercambiador de calor 2 (HE2) fue considerada constante en el modelo en un valor de 36 °C. El valor fue estimado como un promedio de los valores reales de planta. El perfil de temperatura en la carcasa en la última celda NC2 (corriente de salida del gas natural del HE2) aumenta alcanzando un máximo de -25 °C a los 83 minutos de transcurrida la optimización y luego decrece hasta que alcanza el estado estacionario en un valor de -31 °C. Este perfil muestra una buena relación con los datos de planta provistos de la corriente de gas natural en el intercambiador de calor 2 (HE2).

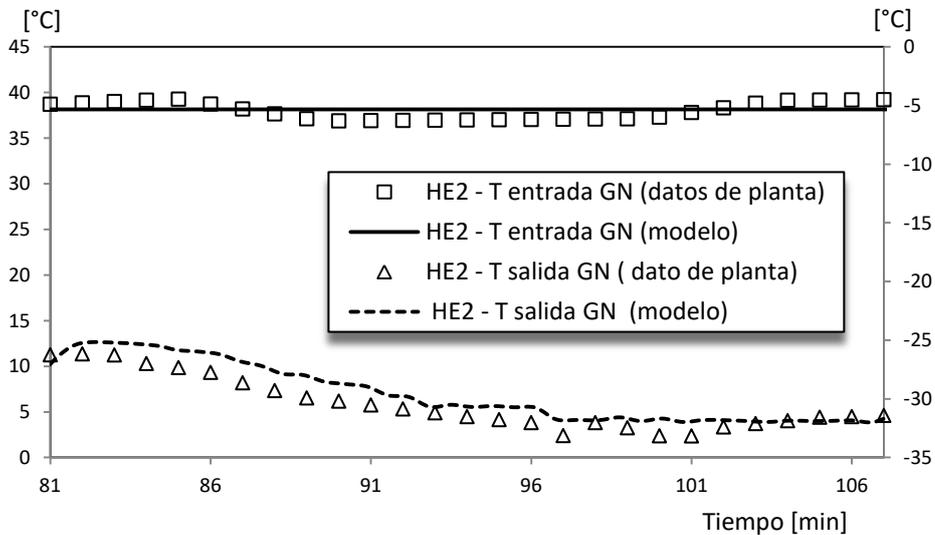


Figura 3.21. Comparación del perfil de temperatura del lado de la carcasa entre modelo y datos de planta. Consideración de perfil constante de temperatura a lo largo del horizonte de tiempo. Intercambiador Criogénico HE2 sin cambio de fase. GN = Gas Natural

El perfil dinámico de temperatura en el intercambiador de calor 2 (HE2) se muestra en la figura siguiente, para la primera celda del intercambiador del lado de los tubos. El

intercambiador HE2 es de suma importancia en el sentido que es el primer equipo que recibe las fluctuaciones de la corriente de gas natural que ingresa al sistema criogénico. El intercambiador HE2, consiste en cuatro principales módulos en paralelo orientados a contra restar dichas perturbaciones y preparar la corriente de gas natural en condiciones óptimas para ser enviada al siguiente grupo de intercambiadores de calor HE1. Esto se logra en combinación con determinados parámetros de diseño y principalmente por el control de la fracción de apertura de la válvula de bypass que se encuentra entre medio de los intercambiadores criogénicos HE1 y HE2, como se muestra en la figura 3.3 y 3.4. En el problema de optimización dinámica presentado la fracción de bypass está acotada de la siguiente manera: $0 \leq X_G \leq 1$. Pero en nuestro modelo, la misma tiene como cota superior el valor de 0.9 ($X_G \leq 0.9$). Esto se debe a que no podemos permitir que toda la corriente de gas residual sea bypassada, así no se tiene una inconsistencia en los balances de energía debido a que el gas residual no circularía por el HE2 si $X_G = 1$. Si bien esta cota fue modificada con fines preventivos de soluciones infactibles que pudiera arrojar el solver, esta situación no se presentó en los problemas resueltos.

La figura 3.22, muestra la variación del perfil temperatura a la salida del HE2, para la corriente de gas residual (corriente fría). Esto se corresponde con la última celda de la discretización espacial del intercambiador, en donde este perfil presenta una leve variación debido a la perturbación que presenta la corriente de gas natural.

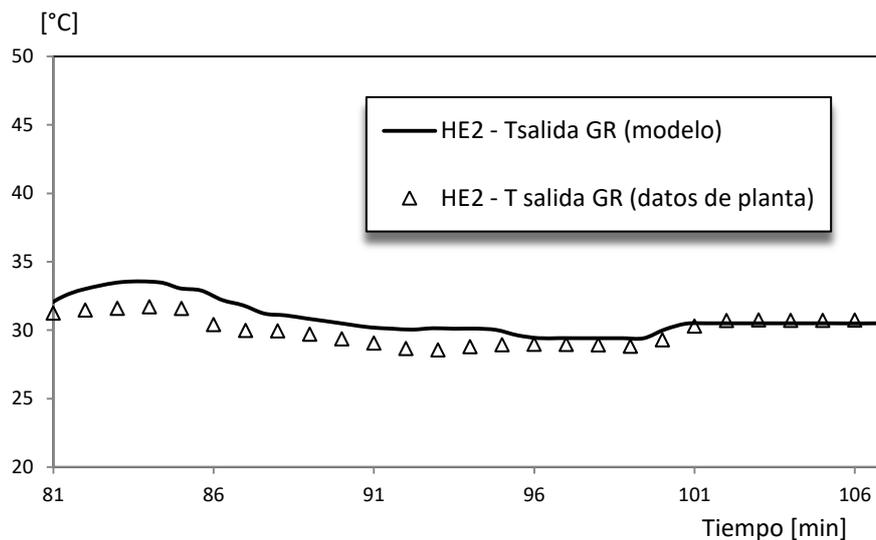


Figura 3.22. Comparación del perfil de temperatura del lado tubos entre modelo y datos de planta a lo largo del horizonte de tiempo. Intercambiador Criogénico HE2 sin cambio de fase. RG = Gas Residual.

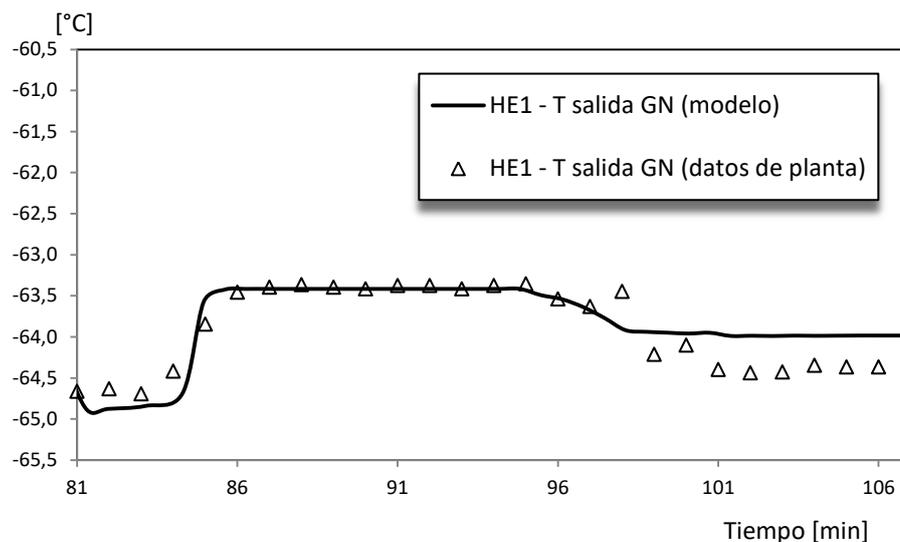


Figura 3.23. Comparación del perfil de temperatura en la carcasa entre el modelo y los datos de planta. Intercambiador criogénico con cambio de fase HE1.

En la figura 3.23, se muestra el perfil temporal de temperatura en el intercambiador criogénico HE1 del lado de la carcasa a la salida del mismo (última celda de la

discretización espacial, NC1), en donde adquiere forma similar a la fluctuación que aparece en el ingreso a los intercambiadores.

Finalmente, en la figura 3.24, se presenta el perfil de temperatura para el intercambiador criogénico HE1 para el lado de los tubos en la primera celda de la discretización espacial. Esta variable es principalmente afectada por el flujo proveniente de la columna demetanizadora (DC), corriente de gas residual, la cual es alimentada directamente hacia esta unidad en la última celda de la discretización espacial (NC1 en HE1), y además también se ve afectada por la fracción de bypass X_G y el flujo de gas natural. La temperatura en esta celda comienza en $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual aumenta y posteriormente suavemente decrece hasta alcanzar un valor estacionario de $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$. La corriente de gas residual tiene una temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ al final del sistema de intercambiadores de calor criogénicos (HE2) la cual había ingresado al sistema con un valor alrededor de $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto se puede observar en las figuras 3.23 y 3.24, donde esta corriente sufre un aumento de temperatura de unos $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($30^{\circ}\text{C}-(-44^{\circ}\text{C})$). En el caso de la corriente de gas natural, se puede observar en las figuras 3.21 y 3.23, cómo la misma es enfriada desde los $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto es posible debido al rol que cumple la fracción de apertura de la válvula de bypass entre los intercambiadores, que busca dejar en óptimas condiciones a esta corriente para que el equipo que aguas arriba del proceso la recibe, HPS, pueda llevar la separación de fases en las condiciones necesarias, pero principalmente, que estas condiciones sean las óptimas para que junto con la presión de tope (relación de expansión en el turboexpansor), la columna demetanizadora tenga un buen rendimiento.

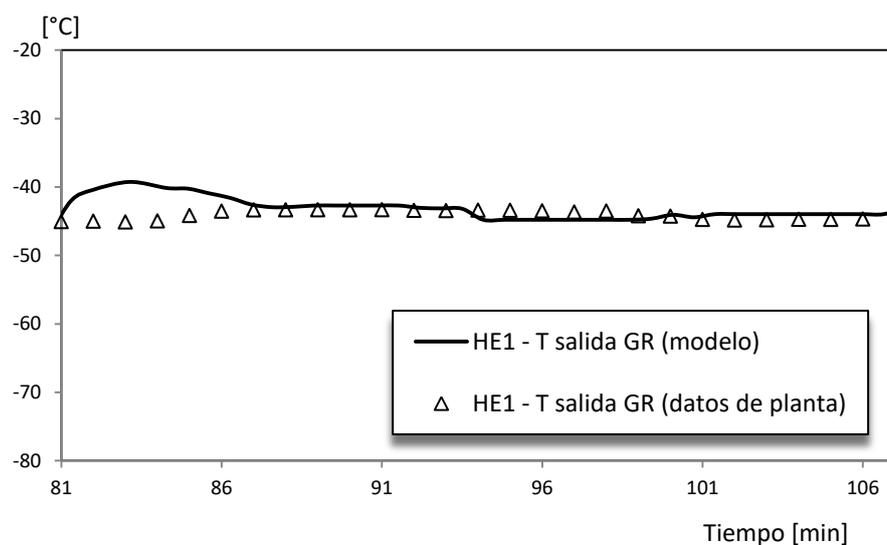


Figura 3.24. Comparación del perfil de temperatura del lado de los tubos entre el modelo y los datos de planta. Intercambiador criogénico HE1.

La composición de la corriente de entrada al HE2 fue mantenida constante, asumiendo un promedio de los datos provistos por la empresa TGS S. A. (Transportadora de Gas del Sur S. A.), una planta que actualmente se encuentra en operación en la cercanía de la ciudad de Bahía Blanca, Argentina, que contribuyeron con los datos e información necesaria para poder desarrollar el trabajo en esta tesis.

| Compuesto | C_6 | C_3 | $i - C_4$ | $n - C_4$ | $i - C_5$ | $n - C_5$ | N_2 | C_1 | CO_2 | C_2 |
|-----------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|--------|-------|
| [%] | 0,092 | 1,984 | 0,401 | 0,481 | 0,171 | 0,097 | 1,49 | 90,19 | 0,619 | 4,469 |

Tabla 3.9. Composición de entrada de la corriente de gas natural al HE2.

El modelo formulado tiene la capacidad de predecir las composiciones del sector criogénico en cualquier equipo de proceso arrojando gran similitud a los datos reales de planta. En las siguientes figuras se muestran los componentes livianos que aparecen en el tope de la columna demetanizadora.

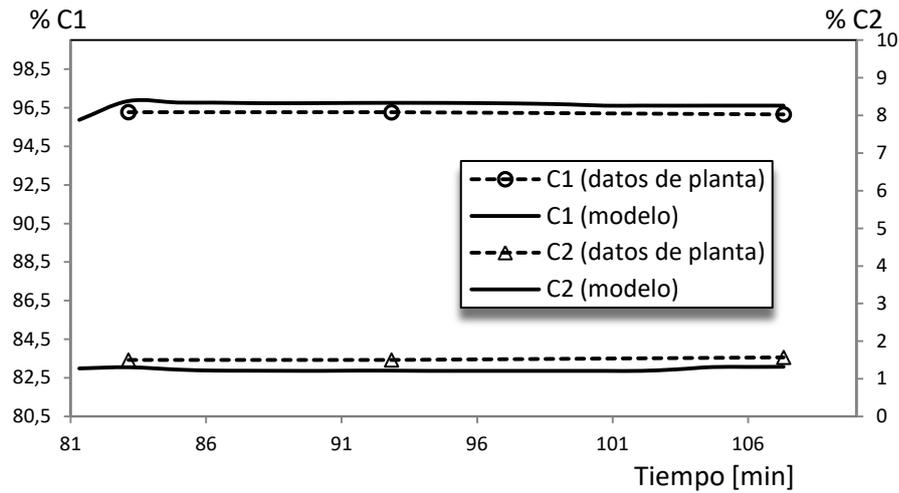


Figura 3.25. Comparación entre modelo y datos reales de planta para los componentes etano y metano de la corriente de gas residual (tope de la columna demetanizadora).

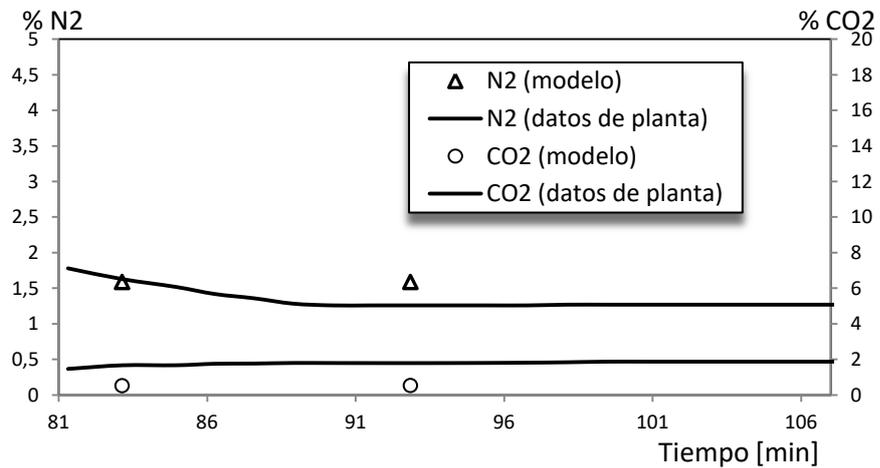


Figura 3.26. Comparación entre modelo y datos reales de planta para los componentes nitrógeno y dióxido de carbono de la corriente de gas residual (tope de la columna demetanizadora).

Respecto a los datos disponibles de la columna demetanizadora, se presentan las comparaciones entre las predicciones realizadas por el modelo al resolver el problema de optimización dinámica y los datos reales de planta para el segundo plato y el último de la columna. Como se observa en la figura, el rango de temperatura que se alcanza entre el

tope y el fondo de la columna es de aproximadamente 100 °C, presentando nuevamente una buena predicción por parte del modelo.

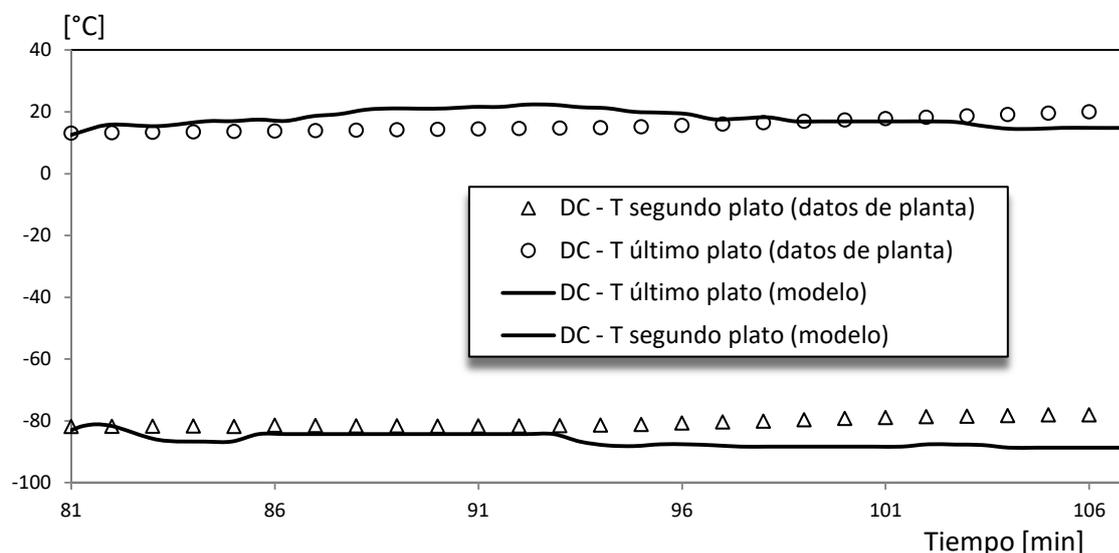


Figura 3.27. Comparación entre modelo y datos reales de planta para el segundo y último plato de la columna demetanzadora (DC).

Además de todas las figuras presentadas para este caso donde se introduce una perturbación en el caudal de entrada de gas natural, se presenta a continuación, una tabla donde se observan los valores en el estado estacionario inicial y el final para fines más prácticos de comparación.

| Variables del modelo | t_0 | t_f |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Presión de tope [bar] | 25.90 | 23.31 |
| X_G [%] | 14.59 | 4.56 |
| T salida del TE [°C] | -97.77 | -98.55 |
| T salida del HE2 (carcasa) [°C] | -26.19 | -31.83 |
| T salida del HE1 (carcasa) [°C] | -64.89 | -63.93 |
| T salida del HE2 (tubos) [°C] | 32.47 | 30.48 |
| T salida del HE1 (tubos) [°C] | -45.44 | -44.46 |
| T salida DC (segundo plato) [°C] | -79.85 | -88.66 |
| T salida DC (último plato) [°C] | 13.75 | 14.80 |
| η [%] | 66.43 | 78.80 |

Tabla 3.10. Resultados de las variables más importantes en el estado inicial y final.

Otras variables que no presentan datos de planta para comparar son presentadas a continuación como resultado del problema de optimización dinámica a lazo abierto.

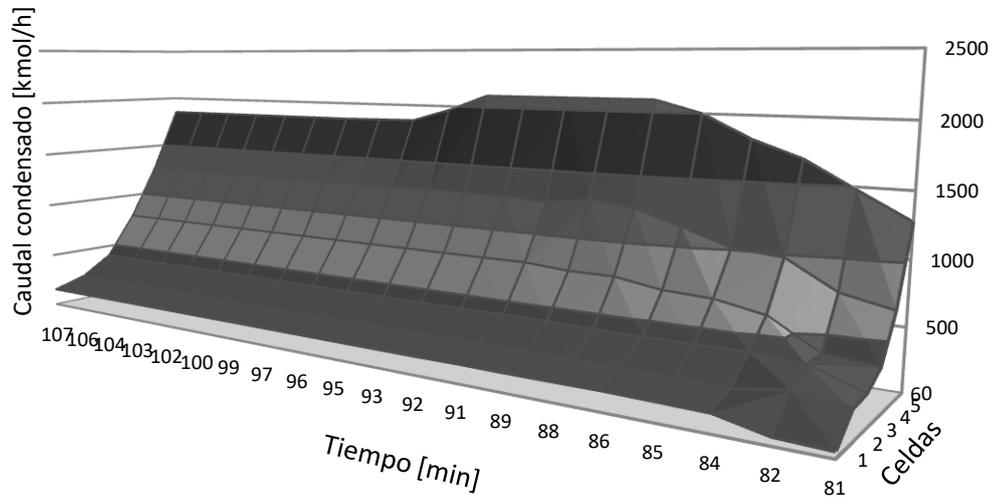


Figura 3.28. Perfil de caudal líquido en la corriente parcialmente condensada (salida HE1).

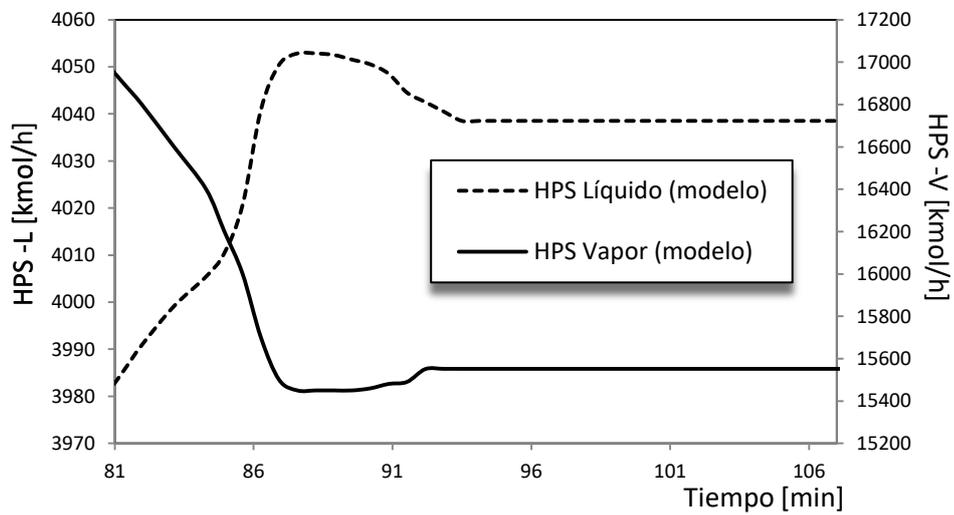


Figura 3.29. Perfil de caudales de vapor y líquido que salen del separador a alta presión (HPS).

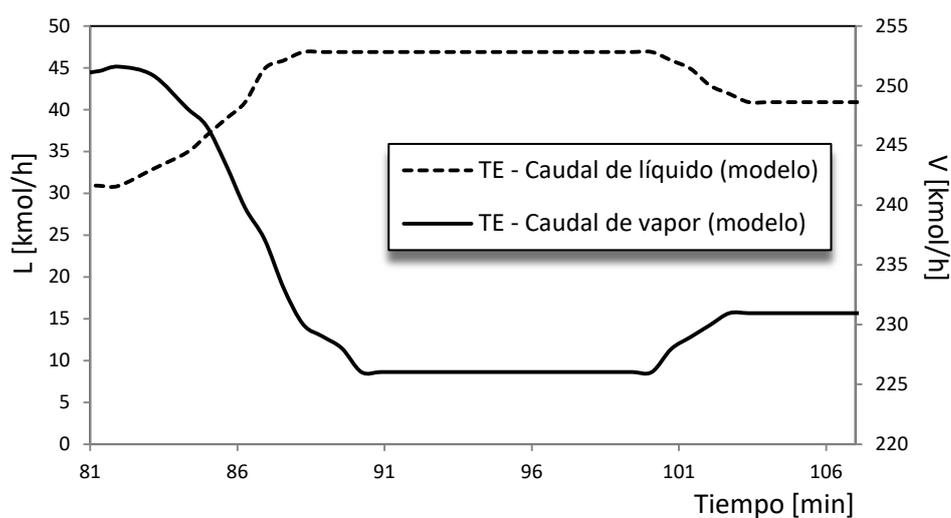


Figura 3.30. Perfil de caudales de vapor y líquido que salen del turboexpansor (TE) y son alimentados al tope de la columna demetanizadora (DC).

La figura 3.30 muestra la corriente parcialmente condensada que sale del turboexpansor y que es alimentada al tope de la columna demetanizadora. Esta corriente de líquido es la que actúa como reflujo en la columna, y es de suma importancia, porque empuja a los hidrocarburos más pesados, entre ellos el etano, hacia el fondo de la misma, mejorando el rendimiento del sector criogénico. El caudal de líquido aumenta en un principio respecto al de vapor. Siendo ésta la principal causa del aumento en el rendimiento de la recuperación de etano, figura 3.20.

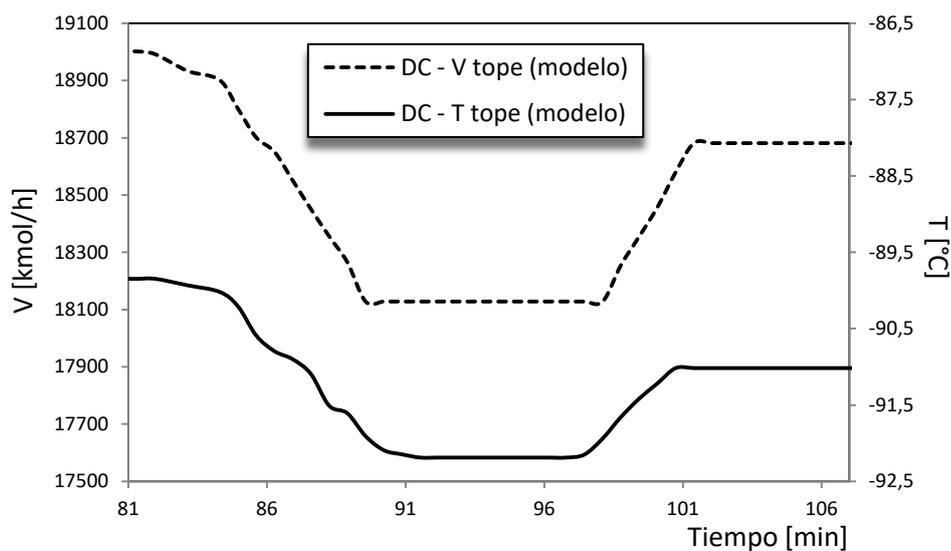


Figura 3.31. Perfiles óptimos del caudal de tope de la columna demetanzadora y temperatura de tope para una mayor recuperación de etano.

En la figura 3.31, se muestra el caudal de tope que abandona la columna demetanzadora y la temperatura con la que sale dicha corriente. La misma es enviada al sistema de intercambiadores criogénicos alimentada del lado de los tubos. Dicha corriente es la que se denomina como gas residual, donde el contenido de metano es mayor que en la corriente de gas natural. Esta corriente es la que puede bypassar el intercambiador de calor HE1 en el sistema de intercambiadores criogénicos, para acondicionar la corriente de gas natural en las condiciones adecuadas para llevar a cabo la separación en el tanque de separación (HPS). La red de intercambiadores se controla con la fracción de apertura de la válvula de bypass. Finalmente, luego de que la corriente de gas residual atraviesa el sistema de intercambiadores y cumple la función de enfriar la corriente de gas natural, la misma es recomprimada en el booster asociado al turboexpander y luego en el compresor de salida, para ser luego re-inyectada al gaseoducto principal.

Finalmente, resta mencionar que para este caso, la discretización completa del problema fue llevada a cabo con 20 elementos finitos y 2 puntos de colocación, generando un

problema NLP de 82320 variables y 82240 ecuaciones de igualdad. La optimización de la planta completa llevó un tiempo de 472 CPUs (7,87 minutos) en un procesador personal Intel DuoCore 2.2 GHz. La resolución de este problema en un período de tiempo considerablemente bajo fue posible gracias a los códigos externos con que el solver IPOPT fue compilado, y los cuales brindan una eficaz resolución de problemas NLP de gran tamaño con pocos grados de libertad.

3.10.2 Resultados Caso (ii): Maximizar la recuperación de etano en el sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural.

En el siguiente caso se resuelve el problema de optimización dinámica con una alimentación de la corriente de gas natural constante donde se lleva a cabo la maximización en la recuperación de etano en el sector criogénico de la planta de procesamiento. La optimización dinámica encuentra la trayectoria óptima que debe seguir el sistema para ir de un estado estacionario a otro con una dada recuperación de etano. Las variables de control corresponden a las mismas que se definieron anteriormente (presión de tope de la columna y fracción de apertura en la válvula de bypass) computadas a lo largo de un horizonte de integración de 90 minutos. La discretización completa fue realizada sobre 20 elementos finitos y 2 puntos de colocación resultando un problema NLP de 82320 variables y 82240 ecuaciones de igualdad.

Para mejorar la performance del tiempo computacional en este caso, al igual que en el anterior, también se realizó una inicialización (“warmstart”) de las variables primales y duales del problema NLP. Esto se realizó con simulaciones previas en cada elemento finito y almacenando la información de cada elemento para inicializar el problema de optimización. Además, se utilizó el solver lineal MA57, donde se manejaron las opciones de pivoteo que el solver ofrece para un mejor rendimiento. La ventaja de emplear el solver MA57 consiste en utilizar el acople con *MeTiS* (ver Apéndice III). Finalmente, los mejores resultados computacionales fueron obtenidos cuando el parámetro de barrera fue calculado en forma adaptativa en vez de monótona.

A continuación se presenta en la siguiente figura los perfiles de las variables de control del problema de optimización. Donde la presión de tope de la columna es llevada de un

valor de 23 a 18.28 bar de presión y la fracción de apertura de la válvula de bypass es llevada de un valor inicial de 10% a un valor final de 0%.

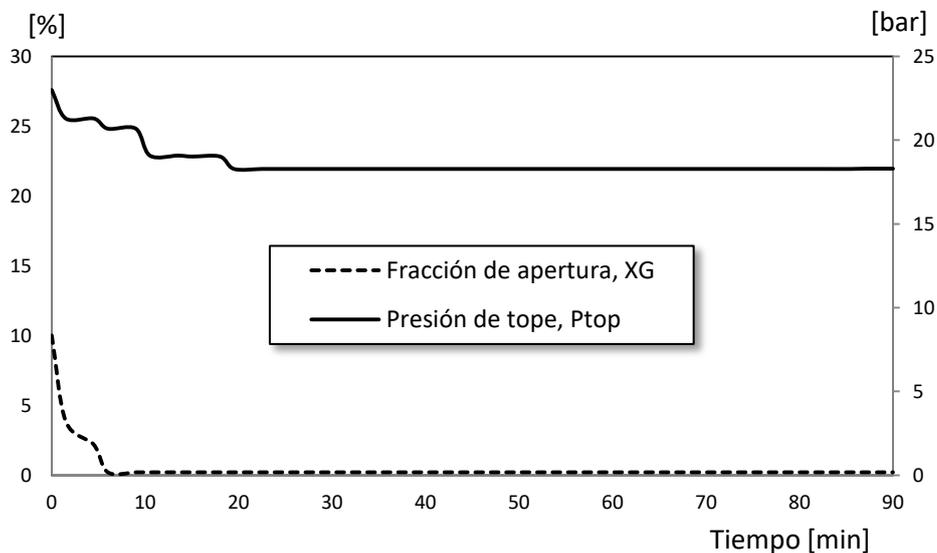


Figura 3.32. Perfiles óptimos de la fracción de apertura de la válvula de bypass y la presión de tope de la columna demetanizadora.

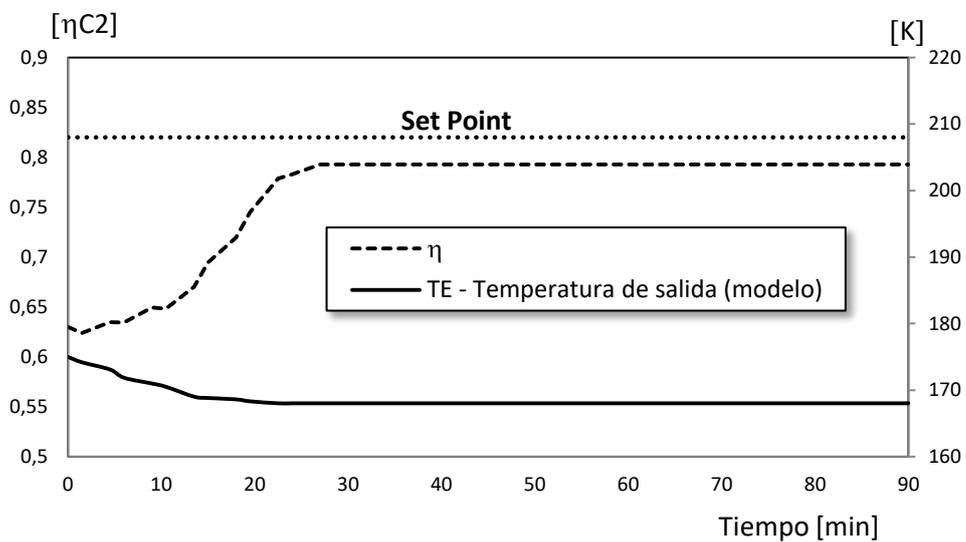


Figura 3.33. Perfiles óptimos de recuperación de etano (η) y temperatura de salida del turboexpansor (TE).

Como ya mencionamos anteriormente, la combinación adecuada de estas variables se hace con los fines de alcanzar el rendimiento óptimo en la recuperación de etano del sector criogénico en cada instante de tiempo. En la figura 3.33, se presenta el perfil de recuperación de etano a lo largo del horizonte de tiempo. Donde la recuperación de etano parte de un 64% alcanzando un valor estacionario de 79.27%.

Las figuras 3.34 y 3.35 muestran el perfil espacial y temporal para el lado carcasa y tubos a lo largo del horizonte de tiempo en que se realiza la optimización del sector criogénico. Del lado carcasa de este intercambiador de calor 1 (HE1), se lleva a cabo la condensación de la corriente de gas natural que circula. También se consideró la misma distribución espacial que en el caso (i) de este capítulo. Como se puede observar, un decrecimiento en el caudal de bypass de gas residual resulta en una leve disminución en el nuevo estado estacionario en el perfil de temperatura del lado de la carcasa (de 256.68 a 254.09 K para la primera celda del intercambiador). Si bien la disminución es muy pequeña, es necesario recordar que a lo largo de todo el intercambiador se está produciendo un cambio de fase (condensación), por lo cual cobra mayor importancia el calor latente de condensación frente al calor sensible.

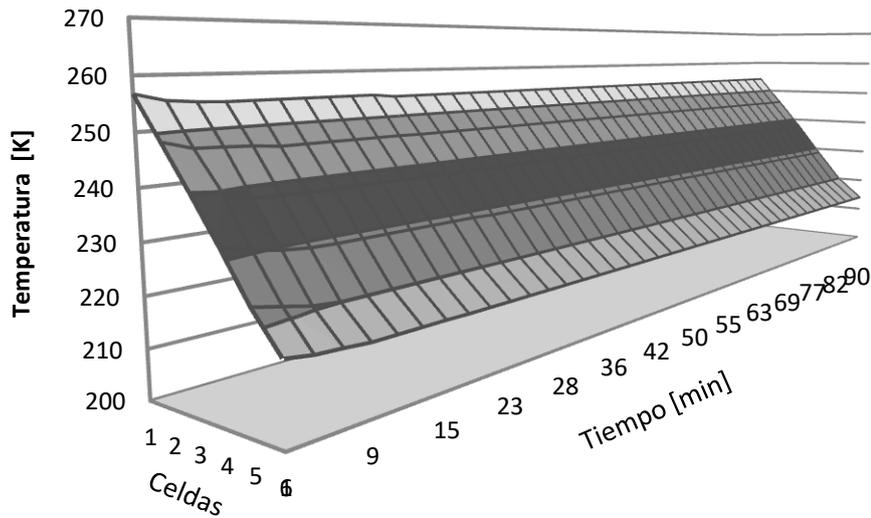


Figura 3.34. Perfil óptimo de temperatura del lado de la carcasa a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico HE1.

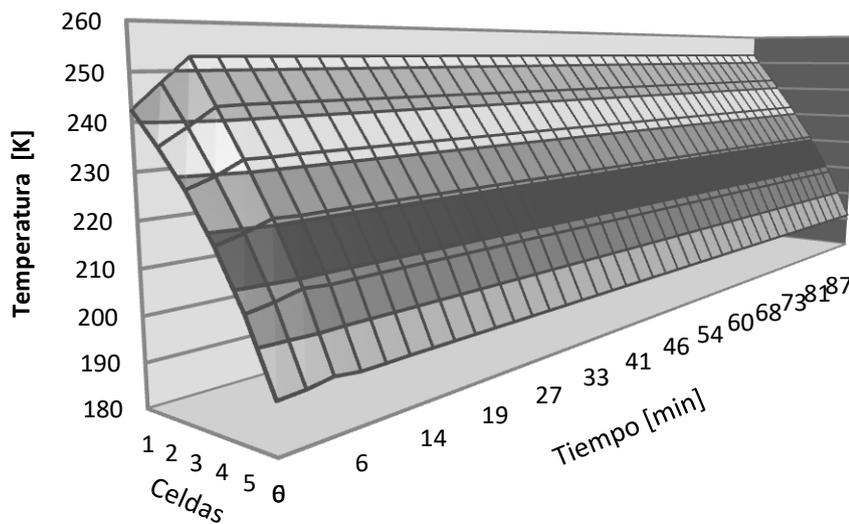


Figura 3.35. Perfil óptimo de temperatura del lado de los tubos a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico HE1.

La figura 3.36 presenta el perfil espacial y temporal de la caída de presión para el lado de la carcasa. Dado a que el caudal circulante disminuye, debido a la condensación parcial de la corriente de gas, es que el perfil de presiones a lo largo de la carcasa del intercambiador es mayor al inicio (celda 1) que al final (celda 6).

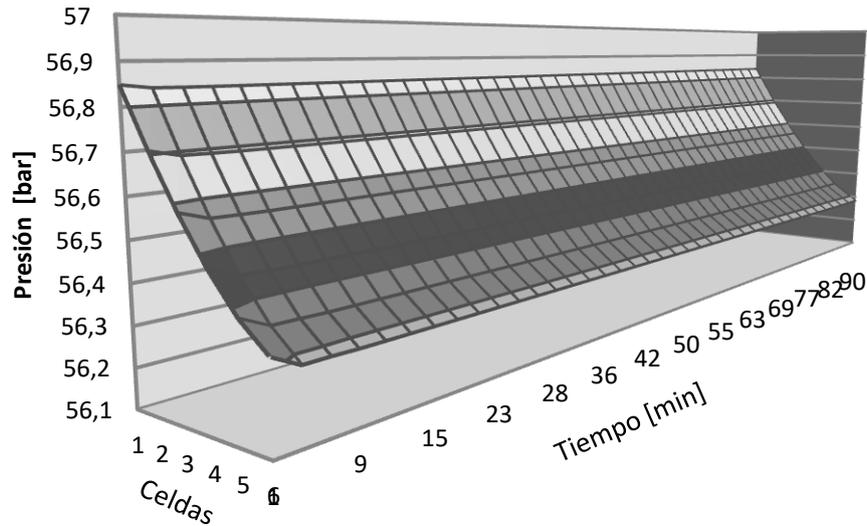


Figura 3.36. Perfil óptimo de la caída de presión del lado de la carcasa a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico HE1.

Finalmente, la figura 3.37, completa la presentación de los perfiles anteriores del lado carcasa donde se produce la condensación. Esta figura muestra el rápido aumento en el caudal condensado a lo largo de todo el intercambiador.

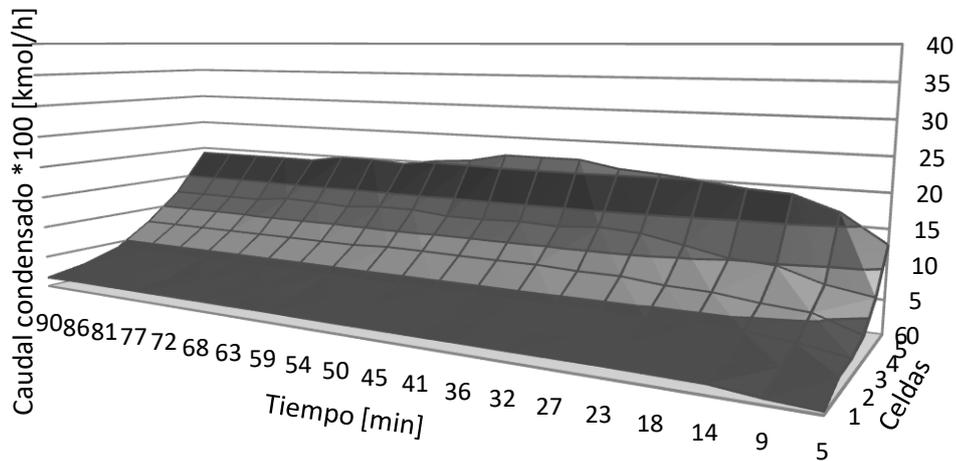


Figura 3.37. Perfil óptimo de caudal condensado del lado de la carcasa a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico, HE1.

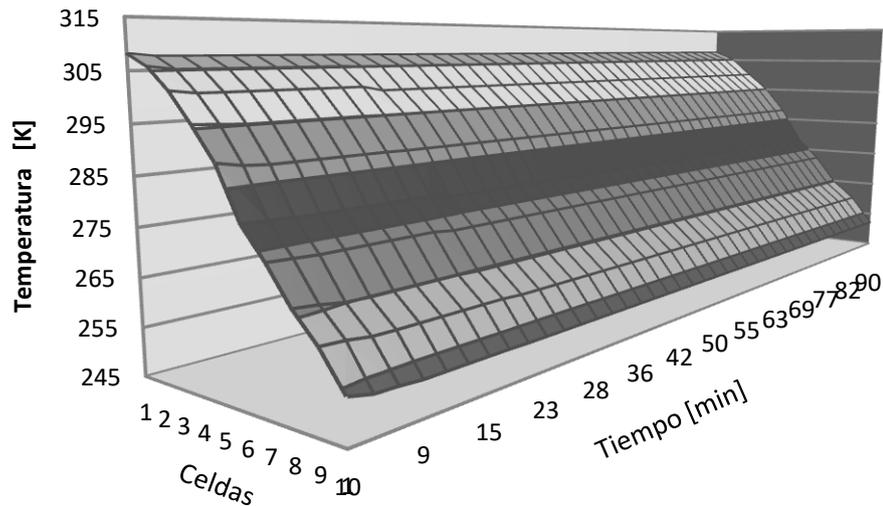


Figura 3.38. Perfil óptimo de temperatura del lado de la carcasa a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico HE2.

En las figuras 3.38 y 3.39 se muestran los perfiles espaciales y temporales para el intercambiador criogénico donde no ocurre cambio de fase. La corriente de gas natural que circula por la carcasa sufre una variación temporal en la temperatura con el cierre total de la válvula de bypass, llevando la temperatura en la última celda del intercambiador de un valor de 250.54 a 251.85 K.

Mientras como se muestra en la figura 3.39, la corriente que circula por los tubos del intercambiador HE2, sufre una variación de la temperatura en el tiempo aún mayor que la corriente de gas natural. Por ejemplo la última celda del intercambiador pasa de un valor de 242.5 a 253.8 K.

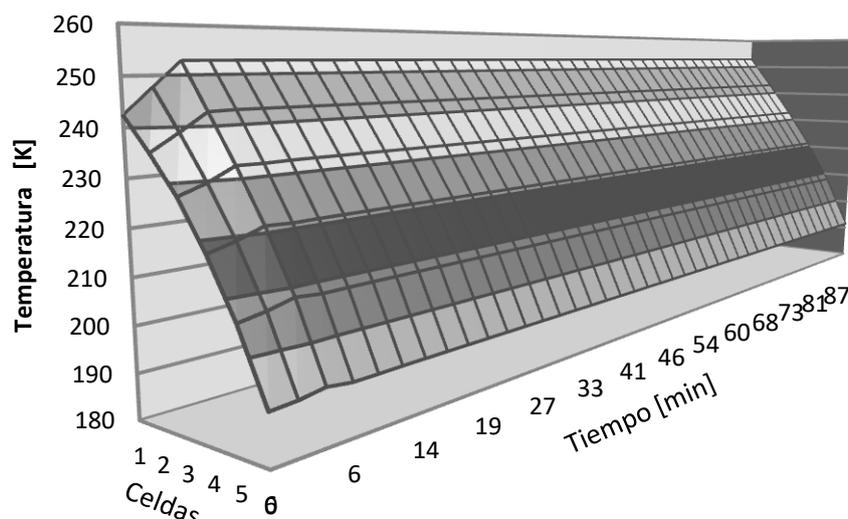


Figura 3.39. Perfil óptimo de temperatura del lado de los tubos a lo largo del horizonte de tiempo para cada celda del intercambiador criogénico, HE2.

La figura 3.40 presenta los perfiles temporales en cada uno de los platos de la columna demetanizadora. Como se puede observar, los primeros platos de la columna al igual que los cuatro últimos sufren una disminución de la temperatura debido a los efectos que produce la disminución de la temperatura de salida del turboexpansor, que trae aparejado un aumento del caudal de líquido en la corriente parcialmente condensada. El leve aumento de temperatura que presentan los platos 2 y 3 de la columna es debido a que al segundo plato se alimenta el caudal de líquido que sale del separador de alta presión (HPS), que encuentra en la columna un punto más caliente que el que se encuentra el plato.

Por ejemplo, en el caso del primer plato, se puede observar en la figura 3.40, que el plato parte de una temperatura inicial de 177.8K para finalizar en 173.99K. Esto se debe a que como vimos anteriormente, la temperatura en la salida del turboexpansor desciende de 175.1K a 168.05K en el horizonte de integración del problema de optimización dinámica.

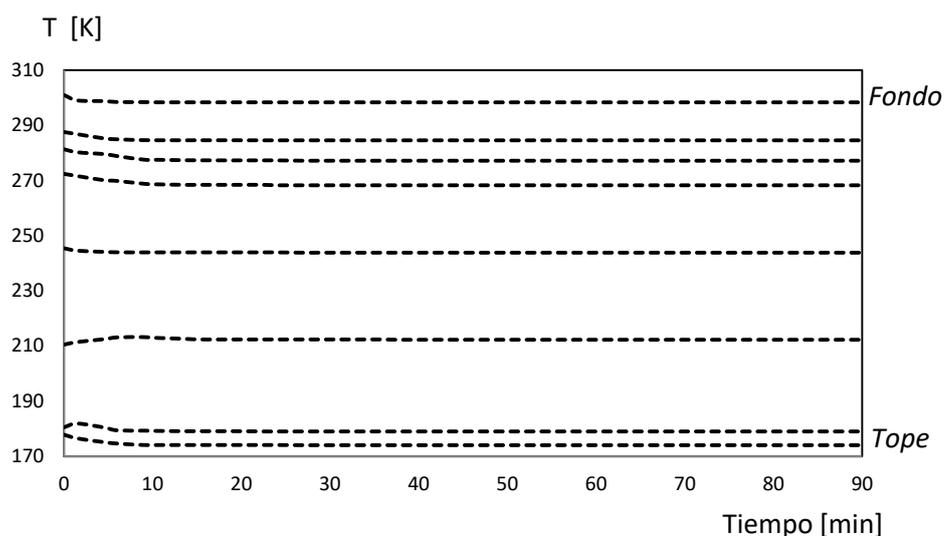


Figura 3.40. Perfil óptimo de temperatura en la columna demetanizadora a lo largo del horizonte de tiempo para cada uno de los platos, DC.

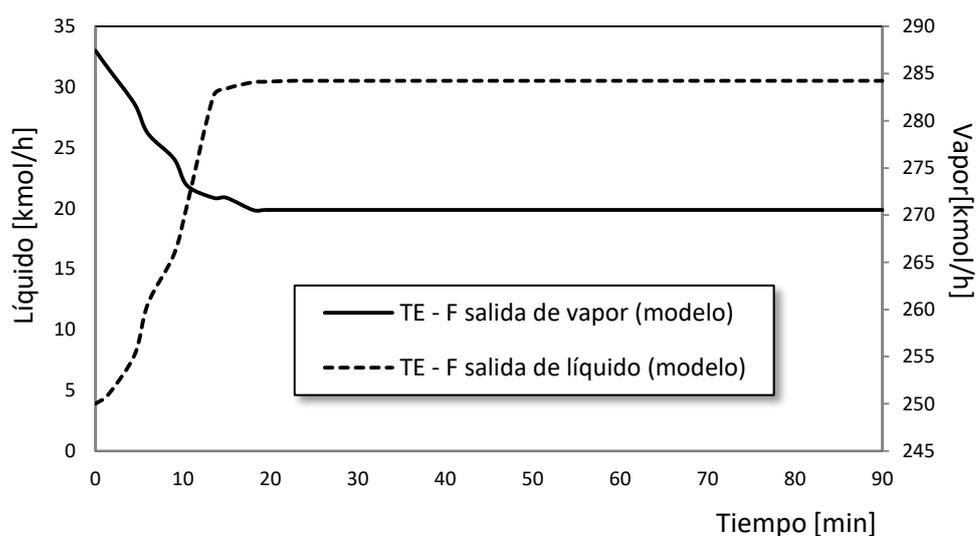


Figura 3.41. Caudales óptimos a la salida del turboexpansor (TE) a lo largo del horizonte de integración.

En la anterior figura, se muestra el perfil del caudal de líquido y vapor a la salida del turboexpansor, donde se observa el aumento de caudal condensado (de 4.8 a 30.2 kmol/h) con la consiguiente disminución del caudal de vapor (de 287.3 a 270.8 kmol/h). Este aumento del caudal condensado favorece a la recuperación de etano, debido a que actúa

como reflujo en la columna demetanizadora, arrastrando los componentes más pesados hacia el fondo de la unidad de proceso. Se muestra cómo el aumento del caudal líquido presenta concordancia con el caudal condensado que sale de la carcasa del intercambiador HE1 (figura 3.37), donde ocurre el cambio de fase. Este aumento se debe al cierre casi instantáneo de la válvula de bypass, donde la derivación de gas residual solo alcanza el 0.5% de la corriente total.

La figura 3.42 presenta las composiciones de metano y etano en el tope de la columna demetanizadora, donde las mismas son llevadas de 0.9601 a 0.9633 y 0.0176 a 0.0144, respectivamente.

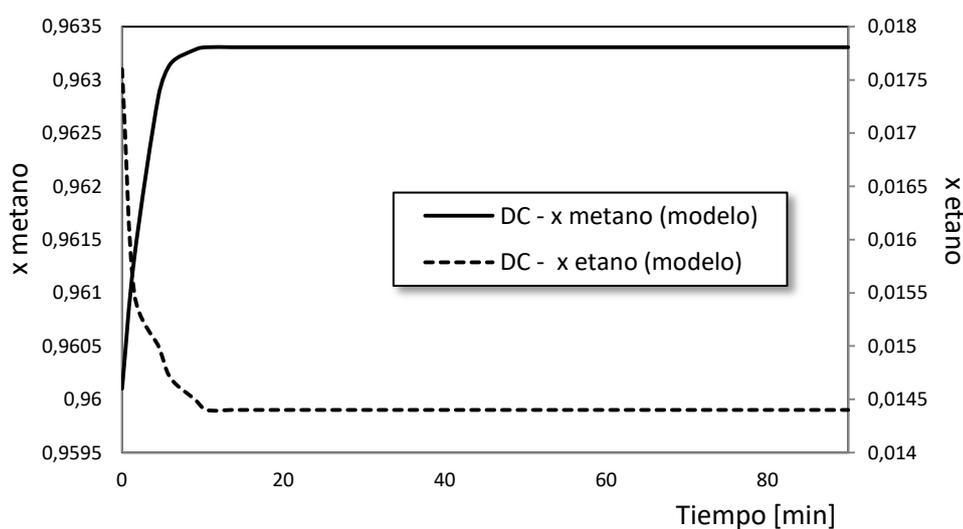


Figura 3.42. Perfil de composiciones para el metano y etano en el tope de la columna demetanizadora, DC.

A continuación, se presentan los resultados para diferentes corridas, donde se optimizó la elección de solvers lineales, estrategias de estimación de parámetro de barrera, tolerancias de pivoteo para manejar la esparsidad de una matriz, estrategias de warmstart, entre otras.

3.11 Cómo explotar las propiedades de AMPL, IPOPT y terceras dependencias para resolver problemas de gran tamaño en bajos tiempos computacionales.

Se describirá a continuación la implementación del problema en la plataforma AMPL mencionando sus ventajas y desventajas, rutinas de resolución, comparación de tiempos de cómputos y códigos externos utilizados.

3.11.1 Introducción

AMPL es una poderosa plataforma que permite modelar problemas lineales como no lineales, o incluso, con variables discretas o continuas. Debemos recordar que la transformación del problema dinámico en un problema no lineal mediante la aplicación del método de colocación ortogonal implícito (Radau), generó en los ejemplos mostrados previamente, problemas de gran tamaño. Para esto, algunas características claves del modelado en AMPL hicieron la escritura del modelo en forma veloz y precisa, mediante la implementación de comandos interactivos que permiten mostrar y ver cualquier componente del modelo o expresión. Además, y mucho más importante, fueron las características que AMPL tiene cuando se trabaja con problemas no lineales, como son la inicialización de variables, tanto primales como duales, entre otras. Además, no debemos dejar de destacar la flexibilidad de AMPL para acoplarse a solvers libre como el caso de IPOPT.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 2 de este trabajo, y vale la pena recordar, no es un punto menor, haber empleado un método de discretización implícito, debido a la buena estabilidad numérica que presentan los mismos. Si bien la principal desventaja de los esquemas implícitos es que los mismos presentan mayor difusividad numérica que los explícitos. Ante la física que pueda presentarse como es el caso de los intercambiadores

criogénicos de calor con dos fases fluyendo, estos esquemas son adecuados; ya que las oscilaciones que pueden aparecer, típicas de estos fenómenos, son contrarrestadas por la forma de los esquemas implícitos.

El solver IPOPT, de licencia libre, requiere de terceras dependencias para su compilación, por lo que se requiere la obtención de subrutinas básicas y códigos externos como: BLAS, LAPACK, HSL y ASL. Las cuales son absolutamente necesarias para poder construir el solver (más detalle en el Apéndice IV).

Dentro de las subrutinas HSL, se encuentran los solvers lineales por lo que es sumamente estricto definir uno de ellos en la resolución de un problema NLP. Además, debemos mencionar que la solución del sistema lineal es un punto principal en IPOPT, y la performance y robustez de la optimización dependerán de su selección.

A continuación, mostraremos los resultados obtenidos cuando se utilizan diferentes solvers lineales en la resolución del problema NLP que representa la planta criogénica de gas natural, y así como también las ventajas de emplear la estrategia de “warmstart” en problemas de gran tamaño resueltos con un enfoque simultáneo.

3.11.2 Resultados de tiempos de cálculo

El problema de optimización dinámica fue discretizado con 20 elementos finitos y 2 puntos de colocación, generando un sistema de 82320 variables totales y 82240 restricciones. Donde los 80 grados de libertad corresponden a las variables de control que son, la presión de tope de la columna demetanzadora y la fracción de bypass en los intercambiadores de calor. Este problema fue resuelto con el mismo solver IPOPT e igual inicialización para todos los casos presentados en la siguiente tabla. La diferencia en cada corrida radica, además del solver lineal empleado en cada caso, en la estrategia empleada

en la actualización del parámetro de barrera. Se encontró que el solver lineal MA57 es mucho más eficiente para la resolución de estos problemas de gran tamaño, debido a que el mismo se acopla con *MeTiS*. Entre sus varias propiedades, *MeTiS* es capaz de ordenar matrices rápidamente. Los solvers lineales como MA57 y MUMPS pueden usar el algoritmo de reordenamiento implementado en *MeTiS* para mejorar la esparsidad de los sistemas y optimizar el rendimiento.

| Corrida | Solver lineal | Estrategia de parámetro de barrera | Tiempo [min] | Iteraciones |
|---------|---------------|------------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | MA27 | M | 18.6 | 39 |
| 2 | MA27 | A | 22.5 | 27 |
| 3 | MA57 | M | 12.3 | 26 |
| 4 | MA57 | A | 15.6 | 21 |
| 5* | MA57 | M | 7.87 | 19 |
| 6* | MA57 | A | 9.75 | 15 |

Tabla. 3.11. Comparación de tiempos de cálculo en función de solver lineal.

*Se aplica estrategia de Warmstart.

Como se puede observar en la tabla 3.11, y como se menciona en Watcher A. (2002) o en documentación de IPOPT (<http://www.coin-or.org/Ipopt/documentation/>), es común que al utilizar una estrategia adaptativa el tiempo de cálculo sea mayor pero la cantidad de iteraciones en encontrar una solución es mucho menor comparado cuando se utiliza una estrategia monótonica. También se encuentra favorable en los resultados presentados en la tabla previa, incluir la estrategia de ‘warmstart’ al realizar la optimización del problema NLP, ya que los tiempos computacionales se reducen considerablemente cuando esta estrategia es utilizada.

3.12 Conclusiones

En este capítulo se presenta el modelamiento de la red de intercambiadores criogénicos de calor en conjunto con el resto de los equipos que componen la configuración típica del sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural. Si bien el sector criogénico puede tener diferentes tipos de esquemas de configuración, el que se eligió, es capaz de obtener altos rendimientos en la recuperación de etano en comparación a otras disposiciones empleadas en la industria. Se han desarrollado modelos dinámicos para todos los equipos del sistema, salvo para el caso particular del turboexpansor, el cual fue aproximado por un modelo estático debido a su gran velocidad en el cambio del transitorio. Las predicciones termodinámicas fueron realizadas con la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) para todos los equipos del sector criogénico donde se incluyó satisfactoriamente información de la derivada primera y segunda para obtener la información correcta de las raíces de la ecuación cúbica de cada una de las fases, en el marco de un esquema orientado a ecuaciones para un entorno simultáneo.

El sistema de ecuaciones fue comparado satisfactoriamente con los datos experimentales que la empresa TGS S.A. aportó para realizar el trabajo de esta tesis, y que se presentan a lo largo del caso (i) resuelto donde se busca maximizar la recuperación de etano mientras la entrada de gas natural sufre una perturbación en el caudal. En el caso (ii) se resolvió un cambio de estado estacionario con la idea de encontrar los perfiles óptimos que la planta debería seguir para obtener el máximo rendimiento de etano en cada instante, lo cual forma parte de cualquier situación real en una planta de procesamiento de gas natural. Esto arrojó como conclusión que el modelo dinámico contribuye con buenas predicciones de las variables de control y de estado, tanto diferenciales como algebraicas, a través de la

resolución del problema de programación no lineal resultante de la discretización empleada. Además, queda demostrado que en cuanto a problemas con inestabilidad numérica, que siempre se presentan en sistemas donde hay dos fases fluyendo (debido a la fenomenología oscilatoria propia), fueron superados.

Por otro lado, gracias a los eficientes solvers no lineales desarrollados y los códigos externos de libre acceso, se ha podido demostrar que la resolución de un problema de gran tamaño puede ser alcanzada en tiempos computacionales adecuados que nos abren una puerta hacia la posible futura optimización dinámica a lazo cerrado del sistema, como puede ser la aplicación de estrategias de control avanzado conocido como control predictivo. Es por esto, que este capítulo, además de proveer una vasta información para continuar con el desarrollo de los sistemas criogénicos, aporta una herramienta interesante para la optimización en línea de este tipo de procesos de producción.

Capítulo 4

Modelado y optimización de un proceso biológico para la producción de etanol

4.1 Introducción

Las fuentes alternativas de energía a los combustibles fósiles están siendo investigadas para reducir en el mundo la dependencia de recursos no renovables. Los biocombustibles están siendo actualmente considerados como tecnologías sustentables relevantes para complementar los combustibles fósiles debido a razones de seguridad energética, medioambientales, entre otras. La reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero es una de las principales ventajas de los biocombustibles, porque incluso, a pesar de que su combustión libera dióxido de carbono como lo hacen los combustibles fósiles, este dióxido de carbono es consumido durante el crecimiento de la biomasa.

4.1.1 Clasificación de los procesos de producción de biocombustibles

Actualmente, la producción de biocombustibles está conformada por cuatro generaciones o grupos de producción que se resumen en la Figura 4.1.

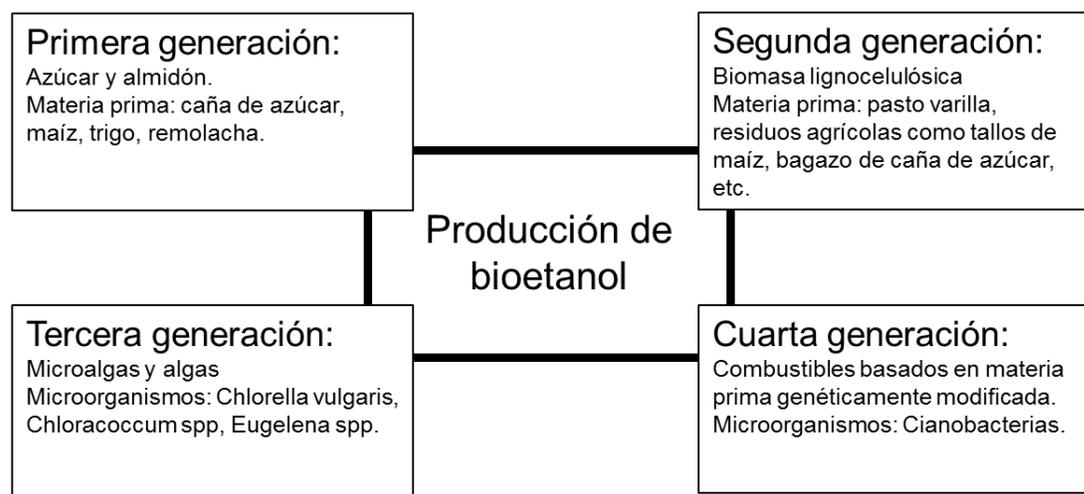


Figura 4.1. Clasificación de los procesos de producción de bioetanol.

Los biocombustibles de **primera generación** (bioetanol, biodiesel y biogas) son aquéllos provenientes de la biomasa, especialmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, para diferenciarlos de la segunda generación que no compite con la producción de alimentos. En la actualidad, las tecnologías de producción de aquéllos de primera generación son más simples y económicas y, en consecuencia, éstos se diferencian de los de segunda generación por el tipo de biomasa de donde se obtienen, y en la tecnología que se utiliza para su procesamiento.

En el caso de bioetanol, no existen diferencias en el combustible resultante entre los de primera o segunda generación, ya que en ambos casos se obtiene alcohol etílico. La diferencia está en que el etanol de primera generación o convencional, se obtiene de productos agrícolas que tienen valor alimenticio, pero su costo de producción es más bajo. La producción de etanol de primera generación o etanol convencional, se fabrica a partir de caña de azúcar y de maíz, siendo éstos los cultivos más utilizados a nivel mundial con ese propósito (Zabed *et al* 2016). En ambos productos, el procesamiento industrial consiste en la

conversión bioquímica de los carbohidratos en alcohol. Si bien esta tecnología se utiliza desde la antigüedad, ésta se ha mejorado enormemente gracias al desarrollo de la industria.

En el caso de los biocombustibles obtenidos de la **segunda generación**, las materias primas utilizadas no tienen ningún impacto en la cadena alimentaria, es decir, a partir de biomasa de residuos agrícolas tales como madera, cáscara de girasol, entre otros. Dicha biomasa es rica en celulosa y hemicelulosa sin valor alimenticio. Sin embargo, la tecnología de procesamiento de estos materiales es más compleja, por lo que los costos de inversión y producción asociados son elevados, lo que hace inviable su uso a corto plazo.

Los biocombustibles de **tercera generación** utilizan cultivos energéticos para mejorar el rendimiento de las cosechas y su posterior conversión en combustible, e intentar esquivar los inconvenientes del uso de cosechas convencionales.

Los productores de biocombustibles de tercera generación trabajan con vegetales no destinados a la alimentación, con una gran capacidad de crecimiento rápido y potencial energético. Para mejorar su rendimiento y características productivas utilizan diversas tecnologías, como la ingeniería genética. Con ellas se puede producir un aceite que tras ser refinado puede utilizarse como biodiésel, y si se las manipula de forma genética se pueden elaborar todo tipo de combustibles.

Las microalgas se pueden producir de diversas formas: al aire libre, más sencillas de cultivar pero con un menor rendimiento; en sistemas cerrados, similares a los cultivos al aire libre pero en atmósferas controladas con dióxido de carbono; y en fotobioreactores, donde se disponen de tubos cerrados transparentes que contienen a los cultivos que incrementan su productividad, aunque son más caros y complejos.

Finalmente, los biocombustibles de **cuarta generación**, son producidos a partir de cianobacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean dióxido de carbono o alguna otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles. A diferencia de las generaciones anteriores, en las que también se puede emplear biomasa de bacterias y organismos genéticamente modificados como materia prima, en la cuarta generación, el microorganismo es el que efectúa la totalidad del proceso de producción de los biocombustibles.

Este trabajo estará dedicado a la producción de bioetanol de cuarta generación, y a continuación, se presentan los antecedentes encontrados respecto a esta tecnología.

4.2 Antecedentes. Cuarta generación (*Cianobacterias*), ingeniería metabólica, estrategias de modelado

En particular, la **cuarta generación** de procesos de producción incluye a las *cianobacterias*, las cuales son un grupo abundante y diverso de procariotas autotróficas antiguas que realizan fotosíntesis oxigénica. Las cianobacterias viven en agua dulce, marina y medioambientes terrestres y muestran una amplia diversidad de morfologías, metabolismos y estructuras celulares. Estos microorganismos presentan varias características que las hacen atractivas para la obtención de productos de interés comercial tales como: fármacos, biocombustibles, pigmentos, etc. Previamente, algunos autores habían estudiado la producción de etanol a partir de cianobacterias (Deng and Coleman, 1999). Sin embargo, reportes actuales de los rendimientos de etanol todavía requieren mejoras para hacer esta tecnología atractiva económicamente (Dexter y Fu, 2009, Vidal Vidal, 2009, Dienst et al., 2014). Varios

investigadores enfocaron sus trabajos en mejorar la productividad del cultivo para etanol, hidrógeno y biodiesel basados en el control de las condiciones medioambientales como son la intensidad de la luz, salinidad, temperatura, pH, etc. Adicionalmente, la rentabilidad de la producción de etanol también requiere mejoras de las cepas a través de la ingeniería metabólica. Avances en la ingeniería metabólica y la biología sintética están basados en información disponible de secuencia de genes, bioquímica y fisiológica en bases de datos públicas, que con constantes mejoras de las herramientas matemáticas pueden ayudar en la aceleración del desarrollo de fenotipos deseados para la producción de biocombustibles viables económicamente (Lee *et al.* 2008; Picataggio, 2009, Dexter and Fu, 2009; Paulo *et al.*, 2010 b, c, Lasry et al. 2019).

Las cianobacterias constituyen un grupo antiguo y diverso (150 géneros con 2000 especies) de procariotas autotróficas que jugaron un rol crucial en el cambio atmosférico desde la oxidación hasta la reducción durante el período precámbrico (Komarek, 2003). Estos microorganismos han desarrollado mecanismos adaptativos que les permitieron sobrevivir a un amplio rango de hábitats, incluyendo agua dulce, marina y medios terrestres. Como se conoce, estos microorganismos tienen una gran variedad de morfologías, metabolismos y estructuras celulares y son muy importantes en ciclo del nitrógeno en medios marinos, en la dinámica del nitrógeno y dióxido de carbono en la biósfera (Zehr *et al.*, 2001). Las cianobacterias han sido estudiadas por largos períodos de tiempo, siendo consideradas como modelos de procesos biológicos como son la fotosíntesis oxigénica, la cual es el mismo proceso llevado a cabo por plantas de gran tamaño.

Estos microorganismos fotoautotróficos mantienen grandes esperanzas como un recurso para producir biocombustibles ya que utilizan solamente dióxido de carbono de la atmósfera, luz y

algunos minerales. Existen herramientas matemáticas que asisten a la ingeniería metabólica de microorganismos industriales utilizando información de las redes metabólicas disponibles en bibliografía. Estas reconstrucciones sirven como base de un conocimiento integrado para todas las interconversiones metabólicas que se llevan a cabo durante el crecimiento celular. Es por esto que Knoop *et al.* (2013), presentan una reconstrucción y análisis de la red metabólica de la cianobacteria unicelular *Synechocystis* sp. PCC 6803. Otros trabajos relacionados exclusivamente a la ingeniería metabólica experimental de la cianobacterias, es el de Dexter y Fu (2009), en donde se modifica genéticamente una cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803 que puede convertir auto-fototróficamente el CO₂ en bioetanol. La transformación fue realizada usando un sistema de recombinación homóloga doble para integrar los genes piruvato descarboxilasa (*pdc*) y alcohol deshidrogenasa II (*adh*) de la bacteria fermentadora obligada *Zymomonas mobilis* en *Synechocystis* PCC 6803. Por otro lado, Martínez *et al.* (2011), estudian los efectos de la luz sobre la sepa *Synechocystis* sp. y se modela la tasa de crecimiento respuesta a la irradiancia promedio.

En lo referente a modelos de crecimiento en procesos biológicos, Fernández *et al.* (2000) presentaron un modelo para estimar el perfil de irradiación solar y la intensidad de luz promedio en un foto-biorreactor tubular. El modelo predice el comportamiento hidrodinámico del biorreactor. Luego, Papadakis *et al.* (2005) desarrollaron un modelo matemático basado en los mecanismos de respuesta de células las cuales crecen bajo una intensa incidencia de luz y un ambiente con altas concentraciones de dióxido de carbono. Uno de los resultados más importantes del modelo es que es capaz de predecir la inhibición por dióxido de carbono y la foto-inhibición, y a su vez estimar la velocidad de producción de carbohidratos en términos de la concentración de dióxido de carbono e intensidad de luz. En

la misma línea, Burrows *et al.* (2008) optimizan la composición de los nutrientes del medio para incrementar la producción de hidrógeno mediante fotofermentación utilizando la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803. El trabajo demuestra que pequeñas cantidades de nutrientes pueden resultar en altos rendimientos de hidrógeno. Relacionado con *Synechocystis* sp., Martínez *et al.* (2011) presentan efectos de la luz sobre el cultivo y modelan la velocidad de crecimiento como respuesta a la irradiación promedio. En su trabajo presentan una buena estrategia para mejorar la productividad en cultivos densos mediante la intensidad de la luz, la cual es un factor limitante.

Las manipulaciones genéticas en ingeniería metabólica pueden ser llevadas a cabo en forma óptima para obtener determinados compuestos o subproductos. Gadkar *et al.* (2005), desarrollaron un problema en dos niveles donde en el problema interior se incluye un problema LP que representa la red metabólica y el problema exterior representa un problema NLP del bioproceso. En la resolución de este problema de dos niveles demuestran que la manipulación genética temporal genera una productividad óptima. En dicho trabajo de investigación, el enfoque en dos niveles es acoplado con algoritmos de control para determinar las estrategias de manipulación genética en situaciones de bioprocesos prácticas. La producción de etanol en un ambiente anaeróbico de fermentación batch utilizando *Escherichia coli* fue llevada a cabo. En el primer caso, el problema de dos niveles es aumentado con el objetivo de incorporar una penalidad en los tiempos largos de operación. El enfoque optimiza exitosamente el tiempo batch con manipulaciones genéticas para maximizar los objetivos deseados. En el segundo caso, resuelven un problema de dos niveles acoplado a un algoritmo de estimación de parámetros para compensar el desajuste entre el modelo y la planta. Yang *et al.* (2007), desarrollan otro problema de optimización en dos

niveles para identificar restricciones de capacidad enzimática en redes metabólicas sobre flujos intracelulares debido a la falta de información experimental. El algoritmo de identificación para determinar la capacidad óptima fue desarrollado para reconciliar el modelo basado en restricciones del metabolismo con un ajuste de los datos. Por otro lado, Park *et al.* (2009), han aportado modelos metabólicos genómicos para la simulación del estado de la célula. La mutagénesis aleatoria y los enfoques de selección tradicionalmente usados para el desarrollo de cepas industriales han complementado ampliamente a la ingeniería metabólica, la cual permite la modificación de metabolitos y características celulares mediante el uso de ADN recombinante y otras técnicas moleculares.

Debemos destacar en este punto, que es evidente que los sistemas biológicos se han transformado en un nuevo paradigma de la investigación gracias al desarrollo de herramientas computacionales a escala genómica y de las tecnologías experimentales alto rendimiento (ómicas). Los sistemas de ingeniería metabólica permiten la modificación de la producción de metabolitos, regulación y señalización de redes de células a nivel interno. A su vez, los modelos metabólicos a escala genómica y sus simulaciones juegan un importante y creciente rol en proveer estrategias sistemáticas para la ingeniería metabólica.

Durante la búsqueda bibliográfica, se encontró que entre la cantidad de modelos y aproximaciones que se pueden emplear, FBA (Análisis de Balance de Flujos) es una de las más utilizadas. FBA es un enfoque para el estudio de modelos de redes metabólicas basado en restricciones (Stephanopoulos *et al.* 1998, Palsson 2006, Orth *et al.* 2010). Las aplicaciones industriales y biotecnológicas han sido recopiladas por Milne *et al.* en 2009.

La construcción de modelos de FBA envuelve cuatro pasos esenciales: definición del sistema, obtención de las reacciones estequiométricas, definición de funciones objetivo

biológicamente relevantes y resolución del problema de programación lineal (PL) resultante. Basados en el análisis genómico, este enfoque propone que el metabolismo puede ser modelado como una red de reacciones que debe satisfacer un simple balance de masa (o restricción). Sin embargo, esta red es a menudo indeterminada, debido a que los flujos de diferentes sustratos y metabolitos pueden variar y todavía producir una solución que satisfaga las restricciones del balance de masa. Generalmente, se asume que los flujos serán aquellos que maximicen algún objetivo celular (usualmente, el crecimiento de la célula si los nutrientes están disponibles o minimización/maximización de la producción de ATP ante determinadas condiciones de contorno). Además, se pueden incluir desde restricciones con información fisicoquímica hasta condiciones medioambientales y regulatorias.

Por otro lado, Burgard y Maranas (2003) propusieron un modelo de optimización en dos niveles para determinar la función objetivo en el FBA. Ese mismo año, Burgard, Pharkya y Maranas, desarrollan un procedimiento computacional que sugiere la manipulación genética que lleva a una mejor producción de diferentes compuestos a partir de *E. coli*. Estos autores presentaron el enfoque computacional llamado “OptKnock”, que sugiere la supresión de ciertos genes para mejorar el rendimiento de una manera no intuitiva, sino a través de una técnica que tiene la capacidad de identificar y, consecuentemente, remover caminos metabólicos que no favorecen el crecimiento celular y a la vez la producción del producto deseado. Si bien esta técnica fue probada exitosamente, el modelado de eliminación de genes, y por lo tanto de las reacciones, requiere primeramente la incorporación de variables binarias dentro del marco de FBA. Estas variables solo representan si el flujo de la reacción se encuentra activo o no.

Haciendo una extensión del FBA, se desarrolla el DFBA (Dynamic FBA) que tiene la ventaja de integrar el análisis de interacciones entre el metabolismo y el medioambiente. Esto genera predicciones dinámicas de concentraciones de sustrato, biomasa y productos para el crecimiento en cultivos batch y semi-batch. El DFBA provee un modelo estructurado del proceso bioquímico. En contraposición, modelos de estructuras simplificadas a menudo empleados en control de procesos representan la velocidad de crecimiento del microorganismo como una simple función de un sustrato y tienen un limitado poder de predicción. Este tipo de modelos, por ejemplo, los modelos de Monod, tienen la desventaja de ser solamente válidos en un pequeño rango de condiciones (Zhuang *et al.*, 2011) y, por ende, no se ajustan para operaciones batch con constante cambio en las condiciones de operación.

Mahaden *et al.* (2002) emplearon el DFBA para simular el crecimiento batch de *E. coli* en glucosa, y las predicciones fueron adecuadas a los datos experimentales. El formalismo del modelo DFBA fue también utilizado para el estudio de la sensibilidad de la función objetivo. Se identificaron las restricciones que gobiernan el crecimiento en las diferentes fases.

En la misma dirección, encontramos trabajos como el de Leppavuori *et al.* (2011) donde proponen un método de estimación de parámetros para un modelo DFBA. Un problema de optimización en dos niveles es reformulado a un problema de optimización DAE y resuelto en forma secuencial, usando una optimización basada en gradientes con ecuaciones de sensibilidad directa. La solución resultante es computacionalmente eficiente para los modelos metabólicos a escala genómica. Dicho trabajo presenta el problema de estimación de parámetros, método seleccionado y resultados numéricos para un modelo DFBA en un fermentador batch anaeróbico. Los resultados computacionales muestran una mejora en la

performance de enfoques previos utilizados. Hatz *et al.* (2013), presentan un problema NLP en dos niveles en donde el problema interno satisface restricciones lineales independientes junto a condiciones de segundo orden. Ellos muestran la estrategia utilizada para resolver el problema matemático con restricciones de complementaridad, donde las restricciones son condiciones de optimalidad de primer orden del problema NLP interno.

Uno de los problemas en el modelado dinámico de bioprocesos se encuentra en la medición de sustratos/condiciones extracelulares. Provost y Bastin (2004), realizaron un análisis de flujo metabólico para testear la consistencia de una red metabólica. Los modos de flujo elementales son computados y trasladados a un set con reacciones conectados entre sustratos y productos extracelulares. Entonces el modelo dinámico, compatible con la red metabólica subyacente, es construido sobre la base de estas reacciones extracelulares. El objetivo de este trabajo fue presentar la metodología de un modelo desarrollado en forma sistemática.

Raghunathan *et al.* (2005) presentaron un entorno para la reconciliación de datos y estimación de parámetros en modelos metabólicos de balance de flujos dinámicos (DFBA). La estimación de parámetros fue llevada a cabo asumiendo medidas de velocidad del metabolito en instantes de tiempos particulares durante el crecimiento celular. Ellos extendieron el enfoque presentado por Sainz *et al.* (2003) y presentaron un enfoque novedoso para la calibración del modelo para de esta manera ajustar los perfiles de concentración de metabolito con los datos experimentales. Para esto describieron la dinámica de un proceso de fermentación usando desigualdades variacionales diferenciales para representar las funciones a trazos acoplando el medio extracelular con el metabolismo de la célula. La evolución metabólica fue representada por un sistema de ecuaciones diferencial ordinario mientras que la dinámica de la fermentación mediante un sistema de desigualdades variacionales

diferenciales. El objetivo fue estimar las composiciones de biomasa y otros parámetros. Luego, reformularon el sistema de desigualdades variacionales usando las condiciones de optimalidad, lo que resultó en un problema matemático con restricciones de complementariedad (conocido como MPCC). Ellos presentaron una breve descripción del algoritmo empleado para resolver el problema utilizando IPOPT-C (Raghuathan y Biegler, 2005). En la misma línea, Oyarzún *et al.* (2009) plantearon un problema de optimización dinámico que tiene en cuenta la minimización de los recursos bajo la activación de restricciones. Las variables optimizadas son concentraciones de enzimas dependientes del tiempo que manejan las restricciones mediante flujo metabólico. En la solución óptima, cada enzima sigue un perfil entre cero y una máxima concentración, alcanzando una secuencia temporal que marca la topología de la restricción. Los resultados proveen una justificación analítica de la activación secuencial previamente descrita. En contraste con los enfoques numéricos existentes, hasta entonces la secuencia de activación fue probada como óptima para una clase genérica de cinéticas moleculares.

Otro trabajo importante fue el realizado por Meadows *et al.* (2010), donde desarrollaron un modelo de reactor a escala donde el crecimiento y metabolismo de *Escherichia coli* es llevado a cabo en un tanque de 1000 litros. El objetivo era producir una proteína terapéutica recombinante. Realizaron el modelado del problema dividiéndolo en dos partes diferentes: el sistema dinámico del proceso que describe la evolución en el tiempo de 37 variables de relevancia y otra parte que considera el balance de flujo basado en 123 reacciones metabólicas del metabolismo de *E. coli*. Además, introdujeron condiciones en las cotas dependientes de la concentración respecto del transporte de flujo, mantenimiento de la demanda dinámica, y un objetivo celular dependiente. Esta formulación fue capaz de

describir corridas específicas con alta fidelidad más allá de las condiciones del proceso incluyendo consumo simultáneo de acetato y glucosa. Se concluye que la aplicación del esquema DFBA a un caso industrial de fermentación con *E. coli* fue realizado con éxito, donde el modelo describió adecuadamente los efectos de las perturbaciones del proceso en el crecimiento y metabolismo.

Hoffner *et al.* (2013) presentan un esquema de integración numérico para sistemas de gran tamaño de ecuaciones diferenciales en un análisis de balance de flujos dinámico. El DFBA se encuentra sujeto al interés creciente de la ingeniería metabólica junto a la ingeniería de procesos. La motivación de su investigación fue incrementar el uso de modelos a escala genómica de DFBA para el análisis, control y optimización de procesos bioquímicos. La necesidad de simulaciones rápidas, certeras y realistas se vuelven evidentes a medida que el tamaño y número de metabolitos en el modelo de la red aumenta. Es por esto, que para un incremento en el nivel de complejidad de los modelos, resolvieron este problema para dos especies de microorganismos. Anteriormente, Hoffner *et al.* 2011, ya habían presentado un algoritmo de optimización dinámica aplicado al modelo de un fermentador semi-batch basado en DFBA, donde se asumía que el metabolito intracelular se encuentra en equilibrio con el medio extracelular. El modelo estequiométrico resultante es resuelto bajo maximización del crecimiento celular. El modelo de la célula es acoplado con las ecuaciones de balance de masa dinámico del medio extracelular mediante expresiones de velocidad de captación de sustrato y emisión de productos, lo cual impone restricciones adicionales de consumo de sustrato y producción de biomasa durante la operación. El resultado de la formulación del problema de optimización dinámico es un problema de optimización en dos niveles, donde el nivel superior intenta maximizar el rendimiento del producto final deseado

del reactor batch, mientras que el problema del nivel inferior representa el modelo celular, que optimiza la generación de biomasa. Ellos presentaron un algoritmo que eficientemente integra el modelo DFBA, utilizando la teoría de KKT (Karush-Kuhn-Tucker) donde el modelo DFBA es escrito como un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE).

4.3 Objetivos

Basados en los trabajos anteriormente mencionados y con los datos experimentales recolectados en el Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, perteneciente a la Universidad de Sevilla, realizamos una reconstrucción extendida de la matriz metabólica de nuestro problema, donde el modelo actualizado muestra novedosos resultados. Además, como se mencionó anteriormente, la resolución del problema de gran tamaño yace en encontrar la solución óptima adecuada que represente condiciones fisicoquímicas dentro de la célula; y que también, favorezca la producción del producto de interés. Para esto, es necesario formular un problema de estimación de parámetros con un enfoque DFBA para el estudio de la producción de etanol por medio de una cepa mutante, empleando una función objetivo de mínimos cuadrados ponderados sujeto a balances de masa dinámicos correspondientes al bioreactor y un modelo LP que representa el sistema intracelular. La discretización del problema de optimización dinámica es llevada a cabo mediante colocación ortogonal Radau en el horizonte de tiempo. Y posteriormente, se transforma este problema mediante la aplicación de las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), para llevar a un problema de dos niveles a uno de un solo nivel, exclusivamente no lineal (NLP). El problema de optimización dinámica NLP, es resuelto en la plataforma GAMS (General Algebraic Modeling Systems) a través de un enfoque simultáneo, donde las soluciones óptimas que

fueron encontradas tienen un buen ajuste con los datos experimentales. De la misma manera que se presenta el problema de estimación de parámetros, se resuelve un problema de optimización dinámica, para el cual la función objetivo principal es la maximización de la producción de etanol en el horizonte de tiempo y donde las variables de control son la luz, temperatura del medio y flujo de entrada de fosfato al sistema.

Vale la pena destacar que el tiempo computacional para encontrar la solución del problema no lineal no es determinante, pero si la búsqueda de una solución óptima adecuada a los fines de poder aportar información importante para la estimación de los parámetros de interés y para el desarrollo de cepas que mejoren el rendimiento de producción de etanol.

- Formular un modelo de la red metabólica de la cianobacteria *Synechocystis* sp. PCC 6803.
- Integrar el modelo metabólico a un modelo extracelular de fotobiorreactor con un enfoque DFBA.
- Reformular el problema en dos niveles resultante en un problema en un solo nivel.
- Formular y resolver un problema de estimación de parámetros del modelo DFBA frente a datos experimentales de una cepa mutante de *Synechocystis* sp. PCC 6803 etanológica .
- Maximizar la producción de etanol como un problema de optimización dinámica utilizando el modelo DFBA calibrado.

Estos puntos se encuentran desarrollados y explicados a lo largo de este capítulo. Previo a introducirnos en estos objetivos, se presenta información a tener en cuenta del sistema biológico que contribuye al modelado del mismo y colabora también, en la selección de las variables de control para resolver un problema de optimización dinámica.

4.4 Características del sistema biológico: *Synechocystis* sp. PCC 6803

La producción fotosintética de etanol es lograda mediante una cepa mutante de *Synechocystis* sp. PCC 6803 obtenida por Vidal Vidal (2009) en un medio líquido batch. Esta cepa alberga los genes *pdh* y *adhB* codificados para la enzima piruvato descarboxilasa, la cual cataliza la descarboxilación no oxidativa de piruvato hacia acetaldehído y dióxido de carbono y la deshidrogenasa alcohol II, la cual participa en la reducción de acetaldehído hacia etanol. Ambos genes heterólogos de *Zymomonas mobilis* son clonados bajo el control de promotores de genes endógenos *petE* activados por cobre en el mutante *Synechocystis*. Para que se transcriban los genes *pdh* y *adhB* es necesario agregar cobre al medio de cultivo.

Aunque las cianobacterias en general son organismos fotoautotróficos (Figura 4.2), están adaptadas a una gran diversidad de nichos ecológicos. En la naturaleza están sujetas a ciclos diarios de luz-oscuridad y algunas, incluso, viven en oscuridad permanente. Para mantener el crecimiento en oscuridad, están obligadas a modular su metabolismo hacia un modo de crecimiento heterotrófico, que en la mayoría de las especies se realiza a expensas del glucógeno acumulado durante el crecimiento autotrófico (Vidal Vidal 2009).

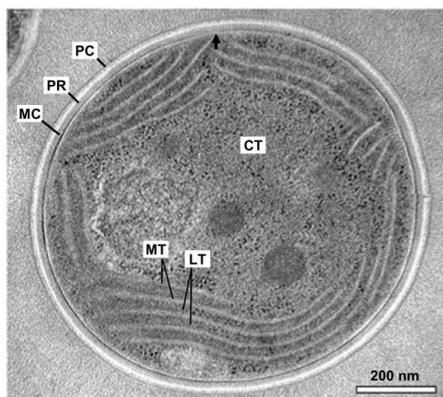


Figura 4.2. Imagen de una célula de *Synechocystis*. Imagen obtenida mediante microscopía de transmisión (imagen extraída de van de Meene *et al.*, 2006).

Referencias: PC: pared celular, PR: periplasma, MC: membrana citoplasmática, CT: citoplasma, MT: membrana tilacoidal, LT: lumen tilacoidal.

Ubicado de manera concéntrica alrededor de la célula y cerca de la membrana plasmática se encuentran las membranas tilacoidales; y contiene la cadena transportadora de electrones operática en la fotosíntesis y respiración; así como los sistemas captadores de luz de la fotosíntesis. Este sistema se encuentra representado en la red metabólica empleada para modelar el sistema intracelular en conjunto con la cadena transportadora de electrones de la respiración celular de la membrana plasmática.

Además de crecimiento fotoautotrófico, *Synechocystis* puede crecer mixotróficamente, en presencia de luz y glucosa. En estas condiciones, *Synechocystis* obtiene energía de la fotosíntesis y de la oxidación simultánea de la glucosa exógena, observándose una aceleración del crecimiento al principio de la fase exponencial (Vidal Vidal 2009).

4.5 Datos experimentales

Los datos experimentales utilizados para la estimación de parámetros fueron obtenidos en el marco de una colaboración con el grupo de los Dres. Miguel García Guerrero y Javier Florencio Bellido del Laboratorio de Biotecnología Algal del Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, Universidad de Sevilla. La cepa mutante desarrollada por dicho grupo fue cultivada en un medio BG-11 a 30°C bajo luz continua ($100 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y burbujeo de aire enriquecido con 1% de dióxido de carbono, el cual es considerado como un medio rico. El cultivo líquido batch fue llevado a cabo por duplicado para la cepa salvaje y la mutante durante un período de 73 horas desde el comienzo de la fase exponencial de crecimiento. La biomasa fue estimada por OD_{730} , concentración de clorofila y carbón orgánico total. El

nitrito y el fosfato en el medio fueron medidos por métodos espectrofotométricos y el etanol por un método enzimático de Kaplan y Ciotti (1957).

| Tiempo [hs] | Biomasa [gr/ml] | Fosfato [mM] | Nitrato [mM] | Etanol [mM] |
|-------------|-----------------|--------------|--------------|-------------|
| 0 | 0.078 | 0.056 | 6.868 | 0.046 |
| 2 | 0.083 | 0.056 | 7.253 | 0.023 |
| 4 | 0.098 | 0.054 | 6.868 | 0.033 |
| 6 | 0.091 | 0.048 | 6.997 | 0.039 |
| 8 | 0.110 | 0.044 | 7.282 | 0.038 |
| 10 | 0.125 | 0.043 | 7.486 | 0.056 |
| 25 | 0.323 | 0.030 | 5.708 | 0.163 |
| 27 | 0.335 | 0.023 | 6.814 | 0.196 |
| 29 | 0.375 | 0.019 | 6.407 | 0.219 |
| 31 | 0.399 | 0.016 | 7.157 | 0.227 |
| 33 | 0.418 | 0.013 | 6.258 | 0.255 |
| 35 | 0.439 | 0.015 | 6.051 | 0.273 |
| 49 | 0.724 | 0.016 | 5.250 | 0.413 |
| 52 | 0.767 | 0.015 | 5.047 | 0.416 |
| 55 | 0.798 | 0.015 | 5.706 | 0.492 |
| 58 | 0.827 | 0.019 | 5.396 | 0.530 |
| 73 | 1.201 | 0.019 | 4.371 | 0.588 |

Tabla 4.1: Datos experimentales obtenidos de la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803.

4.6 Modelado del sistema biológico.

Como se menciona en los objetivos de este trabajo, se resuelve un problema de estimación de parámetros y de optimización dinámica para un modelo DFBA que acopla el modelo de la red metabólica de *Synechocystis* a un modelo extracelular del fotobiorreactor para el estudio de la producción de etanol mediante una cepa etanológica de *Synechocystis* sp. PCC 6803 (Vidal Vidal, 2009). El modelo incluye dos componentes principales: (1) un modelo dinámico con balances de masa para biomasa, etanol, nitrato, fosfato, nitrógeno interno y fósforo, y (2) un modelo lineal (LP) de estado estacionario del metabolismo a escala genómica. La ecuación de biomasa incluye funciones de limitación para la temperatura y cinéticas de inhibición por crecimiento debido a la toxicidad del etanol. Además, se

consideran las limitaciones de la luz por el sombreado producido al aumentar la densidad de células en el cultivo. En el caso del problema de estimación de parámetros dinámico, se tiene una función objetivo de mínimos cuadrados ponderados, sujeto a balances de masa dinámicos en el nivel del biorreactor y un modelo LP a nivel intracelular. Ambos problemas de optimización fueron resueltos en la plataforma GAMS (Laiglecia *et al* 2013) con un enfoque de optimización simultáneo. Los sets de datos utilizados en el problema de estimación de parámetros fueron obtenidos de experimentos a lo largo de 73 horas en un cultivo líquido y sistema batch.

A continuación, en la Figura 4.3, se presenta un esquema general del modelado que se lleva a cabo mediante la formulación matemática que en secciones posteriores se presentará.

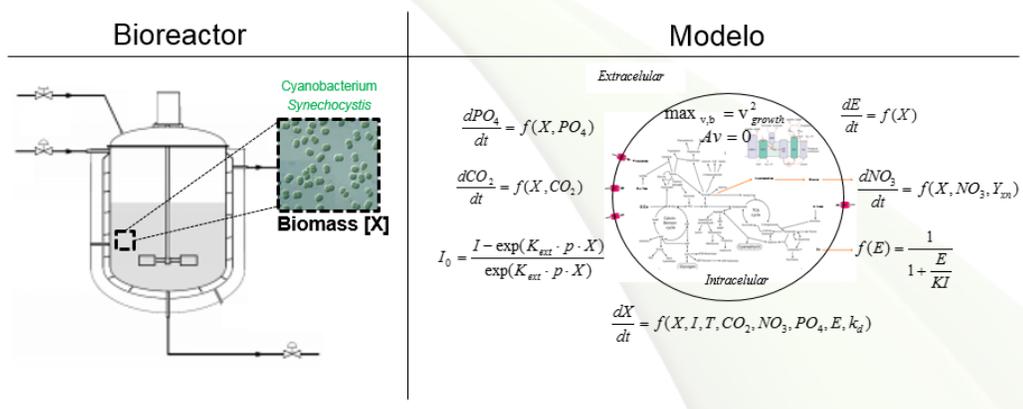


Figura 4.3. Modelado del medio intra y extracelular.

En el problema de optimización para la estimación de parámetros se resuelve, minimizando la función objetivo externa, FO (o ecuación 4.43), mediante la manipulación de las variables de control, que en este caso son los parámetros del problema de optimización en dos niveles. Los parámetros a estimar en la figura 4.3 para el problema de estimación de parámetros son los siguientes: k_d : tasa de mortalidad; Y_{xn} : rendimiento de nitrato a biomasa; KI : constante de inhibición por etanol y K_{ext} : coeficiente de extinción de luz.

En el problema de optimización dinámica donde se busca obtener el mayor rendimiento de producción de etanol, los grados de libertad del problema, fueron la irradiación de luz y concentración de entrada de fosfato al medio de cultivo, donde la función objetivo busca maximizar la producción de etanol a lo largo del horizonte de integración.

Los balances de masa dinámicos en el fotobioreactor se integran al problema de maximización de la producción de biomasa (LP), constituyendo un problema de optimización en dos niveles: en el externo, el medio de cultivo y en el interno, la red metabólica (LP).

4.7 Desarrollo de modelos matemáticos

4.7.1 Análisis del Balance de Flujos

Como se mencionó anteriormente, el Análisis del Balance de Flujos (FBA) es un método computacional para el análisis de modelos metabólicos estequiométricos (Höffner *et al.* 2012), donde las restricciones son balances de masa en estado estacionario correspondientes a los flujos metabólicos (reacciones) alrededor de cada nodo (metabolito).

La consideración de estado estacionario es justificada por la alta velocidad de reacción en los microorganismos. De esta manera, los balances de masa son descritos por un set de ecuaciones lineales,

$$Av = 0 \tag{4.1.a}$$

Donde A es la matriz estequiométrica m (metabolitos) \times n (reacciones) y v es el vector de flujos (reacciones metabólicas de la red).

Por lo tanto, el sistema queda expresado de la siguiente manera:

$$\sum_{j=1}^M A_{i,j} v_j = 0, \forall i = 1, \dots, N \quad (4.1.b)$$

Donde M es la cantidad de metabolitos y N la cantidad de flujos en la red. La matriz estequiométrica se presenta en el Anexo VI (Hong *et al* 2007).

Para resolver la distribución de flujos intracelulares, la velocidad de captación de nutrientes, luz, CO₂ y minerales; y de secreción de etanol y/o coproductos de la célula, un problema de programación lineal (LP) es formulado donde la función objetivo es la maximización del crecimiento de la célula (Varma and Palsson, 1994). Resolviendo el problema LP se obtiene la distribución de flujo metabólico de la célula (Paulo *et al.*, 2011). Con la idea de describir la dinámica de las concentraciones de sustratos, etanol y biomasa se formula un DFBA, el cual nos permite modelar la interacción entre el metabolismo celular y el medio ambiente e incluir algunos procesos de regulación a través de la inclusión de expresiones cinéticas (Höffner *et al.*, 2012).

4.7.2 Problema LP del medio intracelular

Como se definió en el FBA, el metabolismo interno queda representado por el siguiente problema de optimización lineal:

$$\max_{v,b} v_{growth}^* \quad (4.2)$$

$$s. t. \quad Av = 0 \quad (4.3)$$

$$v^{LB} \leq v \leq v^{UB}, \forall v \neq \{v_{APF}, v_{PO_4}\} \quad (4.4)$$

Los modelos intracelulares y extracelulares son integrados a través de la velocidad de crecimiento, absorción del flujo de fotones (v_{APF}) y la velocidad de captación del fósforo (v_{PO_4}). El modelo incluye funciones limitantes para la captación de luz que tienen en cuenta la disminución de la disponibilidad de la luz cuando aumenta la biomasa en el reactor. La captación de fosfato incorpora expresiones cinéticas dependientes de ambas concentraciones de fósforo internas y externas. Las cotas sobre estos flujos representan restricciones adicionales para el problema interno, y quedan expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$v_{APF} \leq v_{APF}^* f(I) \quad (4.5)$$

$$v_{PO_4} \leq v_{PO_4}^* f(N) \quad (4.6)$$

$$v_{CO_2} \leq v_{CO_2}^* \quad (4.7)$$

$$f(N) = \frac{[PI] - P_{min}}{P_{max} - P_{min}} \quad (4.8)$$

$$f(I) = \frac{I_0}{I_{opt}} \exp\left(1 - \frac{I_0}{I_{opt}}\right) \quad (4.9)$$

$$I_0 = \frac{1 - \exp(k_{ext}p[X])}{(k_{ext}p[X])} \quad (4.10)$$

Donde $f(N)$ y $f(I)$ son funciones de limitación por nutrientes, en particular fosfato, y por luz. Para la limitación por fosfato se sigue el modelo de Droop (1974) que tiene en cuenta no solo la concentración externa (en el medio de cultivo) de fosfato, sino que además modela la acumulación intracelular del mismo. La función de limitación por luz tiene en cuenta tanto la disminución del crecimiento debido al sombreado por la acumulación de células en el fotobiorreactor, como la disminución por fotooxidación a irradiancias mayores a la óptima.

$v_{CO_2}^*$ es la cota máxima de captación de dióxido de carbono extracelular.

I_0 es la irradiancia en la superficie del foto-biorreactor, P_{min} y P_{max} son las concentraciones mínimas y máximas de fósforo interno, respectivamente. $[PI]$ es la concentración de fósforo interno. k_{ext} es el coeficiente de extinción de luz. I_{opt} es la irradiancia óptima del fotobiorreactor. $[X]$ es la concentración de biomasa. v_{PO_4} es la velocidad de captación de fosfato en función de v_{APF}^* que es la tasa de velocidad máxima de la luz y v_{APF} es la velocidad de captación de fotones (Absorbed Photon Flux) en función de $v_{PO_4}^*$ que es la tasa de velocidad máxima de fosfato.

De esta manera, con la ecuación 4.2 a la 4.10 queda formulado el modelo que se utilizará para representar el medio intracelular.

4.7.3 Problema dinámico del medio extracelular

Para modelar los cambios en el medio extracelular durante el crecimiento de *Synechocytis* en cultivo batch, se formularon balances de masa para el consumo de sustratos (fosfato y nitrato), acumulación de biomasa y producto (etanol).

El problema diferencial algebraico (DAE) resultante queda expresado como sigue:

$$\frac{d[X]}{dt} = \mu[X] - k_d[X] \quad (4.11)$$

$$\frac{d[PO_4]}{dt} = -v_{PO_4} A_{PO_4} [X] \quad (4.12)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = -Y_{xn} \mu[X] \quad (4.13)$$

$$\frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = v_{C_2H_6O} \mu[X] \quad (4.14)$$

$$\frac{d[PI]}{dt} = UP_{max} \left(\frac{[PO_4]}{[PO_4] + K_P} \right) \left(\frac{P_{max} - [PI]}{P_{max} - P_{min}} \right) - \mu[PI] \quad (4.15)$$

$$\frac{d[NI]}{dt} = UN_{max} \left(\frac{[NO_3]}{[NO_3] + K_N} \right) \left(\frac{N_{max} - [NI]}{N_{max} - N_{min}} \right) - \mu[NI] \quad (4.16)$$

$$\mu = v_{growth}^* f(C_2H_5OH) \quad (4.17)$$

$$f([C_2H_5OH]) = \frac{1}{1 + \frac{[C_2H_5OH]}{K_I}} \quad (4.18)$$

Donde $[X]$, $[PO_4]$, $[NO_3]$, $[C_2H_5OH]$, $[PI]$ y $[NI]$ representan la concentración de biomasa, fosfato, nitrato, etanol, fósforo interno y nitrógeno interno, respectivamente.

La velocidad de crecimiento neto (μ) es calculada afectando la máxima velocidad de crecimiento (v_{growth}^*) por una función de limitación por etanol, k_d es la tasa de mortalidad, K_i es la constante de inhibición, Y_{xn} es el rendimiento biomasa nitrógeno, UP_{max} es la máxima captación de fosfato, UN_{max} es la máxima captación de nitrógeno, K_p es la constante de saturación media de captación de fósforo y K_N es la constante de saturación media de captación de nitrógeno.

A continuación, se presenta el enfoque utilizado para reformular el problema de optimización en dos niveles en un nivel. En caso de que el lector requiera más detalle deberá dirigirse a la bibliografía mencionada previamente (Floudas *et al.*, 2001, Dempe *et al.*, 2012, Yang *et al.* 2008).

4.7.4 Desde la optimización en dos niveles a un problema de un solo nivel

La programación en dos niveles es una programación jerárquica, donde las restricciones del problema de nivel externo están definidas en una parte por el segundo problema de optimización (donde en el siguiente ejemplo el problema de nivel interno está representado por las ecuaciones 4.22 – 4.25) y por restricciones propias de ese mismo nivel (ecuaciones

4.20 y 4.21). Si el problema de nivel interno tiene una única solución óptima para todos los parámetros, este problema es equivalente a un problema de un solo nivel, teniendo una sola función objetivo implícita definida. Considerando que la formulación general de un problema en dos niveles es la siguiente:

$$\min/\max F \tag{4.19}$$

s. t.

$$\frac{dc}{dt} = f(c, y, t) \tag{4.20}$$

$$H(c, y, t) = 0 \tag{4.21}$$

$$\min f(t) \tag{4.22}$$

$$s. t. \quad Av(t) = 0 \tag{4.23}$$

$$v(t) \leq v^{UB} \tag{4.24}$$

$$v^{LB} \leq v(t) \tag{4.25}$$

Donde y son las variables del problema externo. F y $f(t)$ son funciones objetivo del problema externo e interno, respectivamente. $\frac{dc}{dt}$ y $H(c, y, t)$ son las ecuaciones dinámicas y algebraicas del problema externo respectivamente. $Av(t)$ es el set de ecuaciones lineales del problema interno. Y v^{LB} y v^{UB} son las cotas mínimas y máximas sobre los flujos metabólicos, respectivamente.

Se puede transformar el problema de optimización de dos niveles a un problema de un solo nivel escribiendo las condiciones de optimalidad de Karush-Kuhn-Tucker del problema interno (ecuaciones 4.22 a 4.24 de la formulación anterior):

$$Av(t) = 0 \tag{4.26}$$

$$\nabla f(t) + \sum_{i=1}^N \lambda_i \nabla(Av) + \sum_{i=1}^M \mu_i \nabla g_i(t) = 0 \quad (4.27)$$

$$\mu_i s_i = 0 \quad (4.28)$$

$$g_i(t) + s_i = 0 \quad (4.29)$$

$$\mu_i, s_i \geq 0 \quad (4.30)$$

Donde μ_i y λ_i son los multiplicadores de Lagrange para las restricciones de desigualdad e igualdad del problema interno. También se definen las variables s_i , como las respectivas variables ‘slacks’ de las restricciones de desigualdad. $g_i(t)$ son las restricciones de desigualdad sobre los flujos metabólicos (ecuaciones 4.24 y 4.25).

Entonces, el problema de optimización en dos niveles se transforma en uno de un solo nivel como se muestra a continuación:

$$\min/\max F \quad (4.31)$$

$$s. t. \quad \frac{dc}{dt} = f(c, y, t) \quad (4.32)$$

$$H(c, y, t) = 0 \quad (4.33)$$

$$Av(t) = 0 \quad (4.34)$$

$$\nabla f(t) + \sum_{i=1}^N \lambda_i \nabla(Av) + \sum_{i=1}^M \mu_i \nabla g_i(t) = 0 \quad (4.35)$$

$$\mu_i s_i = 0 \quad (4.36)$$

$$g_i(t) + s_i = 0 \quad (4.37)$$

$$\mu_i, s_i \geq 0 \quad (4.38)$$

$$y \geq 0 \quad (4.39)$$

La posterior discretización del problema de optimización en solo nivel se llevará a cabo mediante colocación ortogonal sobre elementos finitos, como se detalla en el capítulo 2 de

esta tesis, y donde el problema de optimización se transforma en un problema no lineal (NLP) con la siguiente forma general.

$$\min f(x) \tag{4.40}$$

$$\text{s. t. } c(x) = 0 \tag{4.41}$$

$$x \geq 0 \tag{4.42}$$

El manejo de las restricciones de complementaridad está dado por las mismas propiedades del solver, donde aplica descomposiciones internas cuando se encuentra con ecuaciones que tienen la forma general $xy = 0$ (como las que aparecen en la ecuación 4.36), transformándolas y relajándolas a ecuaciones del tipo $(x + k)(y + \varepsilon) = \delta$. El software NLPEC realiza automáticamente esta relajación, y se resuelve el problema NLP resultante con el solver CONOPT. También puede ser utilizado el solver IPOPT, y en ese caso es necesario compilar las terceras dependencias necesarias para que el mismo resuelva problemas de optimización con las restricciones de complementariedad mencionadas. En ese caso, se lo denomina en la literatura como IPOPT-C.

A continuación, en las siguientes secciones del capítulo se resuelven los siguientes dos casos:

- i- Problema de optimización para la estimación de parámetros. Comparación con el resultado obtenido en un problema de estimación de parámetros donde el medio intracelular no fue considerado (Estrada *et al.* 2012).
- ii- Problema de optimización dinámica para maximizar la producción de etanol.

4.8 Caso (i): Problema de estimación de parámetros

El problema de estimación de parámetros para *Synechocystis* sp. PCC 6803 tiene la siguiente función objetivo:

$$\min \varphi(p) = \sum_{i=1}^{N_D} (x(t_i) - \bar{x}_i)^T W (x(t_i) - \bar{x}_i) \quad (4.43)$$

El cual está sujeto a un sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE), ecuaciones (4.11) – (4.18), las cuales representan el medio extracelular y las ecuaciones del problema lineal (4.5) – (4.10) representan el metabolismo de *Synechocystis* sp. PCC 6803.

Las condiciones iniciales y cotas sobre las variables se presentan en la ecuación 4.45 y 4.44, respectivamente.

$$p^{LB} \leq p \leq p^{UB} \quad (4.44)$$

$$[X]_0 = 0.078 \left[\frac{g}{l} \right]$$

$$[C_2H_5OH]_0 = 0.046 [mM] \quad (4.45)$$

$$[PO_4]_0 = 0.056 [mM]$$

$$[NO_3]_0 = 6.68 [mM]$$

Donde \bar{x}_i son N_D set de datos experimentales obtenidos al tiempo t_i , y $x(t_i)^T = [z(t_i)^T]$ son las correspondientes variables diferenciales calculadas para los componentes medidos. W es la matriz de pesos para la función de mínimos cuadrados (ecuación 4.43). En este típico problema de estimación de parámetros son definidos los sets de datos en cada período, las variables de estado permanecen continuas a través de los períodos, y los parámetros (p) son iguales para todos los períodos (Bard, 1974). p^{LB} y p^{UB} son las cotas inferiores y superiores sobre los parámetros estimados mientras que $[X]_0$, $[C_2H_5OH]_0$, $[PO_4]_0$ y $[NO_3]_0$ son las condiciones iniciales para la concentración de biomasa, etanol, fosfato y nitrato, respectivamente.

Como se mencionó previamente, para conectar el problema de optimización exterior con el interior, es conocida la necesidad de aplicación de las condiciones de optimalidad de Karush-Kuhn-Tucker (KKT), para representar el modelo intracelular, y transformar el original problema de dos niveles en uno de un solo nivel. El problema de estimación de parámetros dinámico correspondiente al balance de masa por componente y a las restricciones de camino es transformado en un problema no lineal (NLP) a través de la aplicación del método de colocación ortogonal (Biegler *et al.*, 2006). En la siguiente sección se presentan los resultados del problema NLP resuelto en la plataforma GAMS (General Algebraic Modelling System, Brooke *et al.*, 2011).

4.8.1 Discusión y resultados del problema de estimación de parámetros

Presentamos los resultados numéricos de resolver el problema de estimación de parámetros con un enfoque dinámico simultáneo para un sistema de producción batch de etanol mediante una cepa mutante etanológica de *Synechocystis* sp. PCC 6803. El tiempo batch fue de 73 horas. El horizonte de tiempo fue discretizado con 73 elementos finitos y 2 puntos de colocación, resultando en problema NLP de 88,337 ecuaciones y 58,063 variables. La tabla 4.2 muestra los valores óptimos encontrados para los parámetros estimados. En las figuras 4.4 a 4.7, se muestran los perfiles de las variables de estado comparados con los datos experimentales para la biomasa, fosfato, nitrato y etanol respectivamente. Como se puede observar, se obtuvo un buen ajuste entre los datos experimentales para la biomasa, nitrato y etanol. Respecto al set de datos experimentales del fosfato, se puede observar que, durante la fase inicial, el modelo reproduce adecuadamente el comportamiento de la concentración de este compuesto. Sin embargo, después de las 30 horas de iniciado el proceso, las

predicciones del modelo respecto de las concentraciones de fosfato no concuerdan exactamente con el comportamiento dinámico de los datos experimentales. Es importante tener en cuenta que el fosfato es un nutriente mineral esencial para todos los organismos, por ejemplo, para la biosíntesis de nucleótidos como ATP, así como también ADN y ARN, y para la regulación funcional de proteínas. Los trabajos de investigación presentados por Pitt *et al.* (2010) y Burut-Archanaei *et al.* (2011) reportaron que *Synechocystis* sp. PCC 6803 tiene dos sistemas de transporte de fosfato, Pst1 y Pst2. El esquema de transporte Pst1, es de baja afinidad y alta velocidad de transporte, el cual predomina en altas concentraciones de fosfato; mientras que el esquema de transporte Pst2 es caracterizado por una alta afinidad y bajas velocidades. En este modelo propuesto, se tuvo en cuenta solo una de las velocidades cinéticas de captación de fosfato y es para altas concentraciones (Pst1). Además, existen estudios experimentales que indican que tanto en cultivos de cianobacterias como de algunas algas eucariotas entre el 60 y el 90% del fosfato se adsorbe a las paredes celulares (Zhou *et al.* 2017). Ambas cinéticas podrían ser incluidas en trabajos futuros mediante restricciones de complementariedad (Raghunathan *et al.*, 2006).

| Símbolo | Descripción del parámetro | Valor | Unidades |
|--------------|---|----------|---------------------|
| kd | [tasa de mortalidad] | 0,033 | [1/h] |
| K_{ext} | [coeficiente de extinción de luz] | 16,748 | [m ² /g] |
| K_i | [constante de inhibición] | 310,135 | [mM] |
| Y_{nx} | [rendimiento biomasa nitrógeno] | 1,228 | [mM/g] |
| UP_{max} | [máxima captación de fosfato] | 0,244(*) | [mM/h] |
| UN_{max} | [máxima captación de nitrógeno] | 0,184(*) | [mM/h] |
| K_P | [constante de saturación media de captación de fósforo] | 4,44(*) | [mM] |
| K_N | [constante de saturación media de captación de nitrógeno] | 2,82(*) | [mM] |
| $v_{PO_4}^*$ | [tasa de velocidad máxima de fosfato] | 0,184(*) | [1/h] |
| v_{APF}^* | [tasa de velocidad máxima de luz] | 150(*) | [1/h] |

Tabla 4.2. Valores de los parámetros usados en la simulación y valores de los parámetros estimados. (*)Dato de bibliografía, fijo en el problema de optimización.

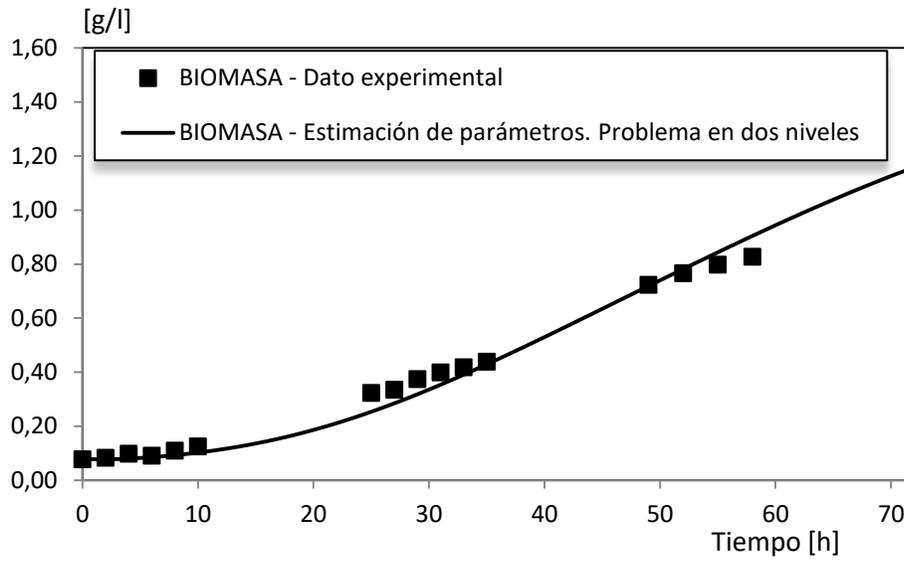


Figura 4.4. Concentración de biomasa para perfiles medidos y predichos.

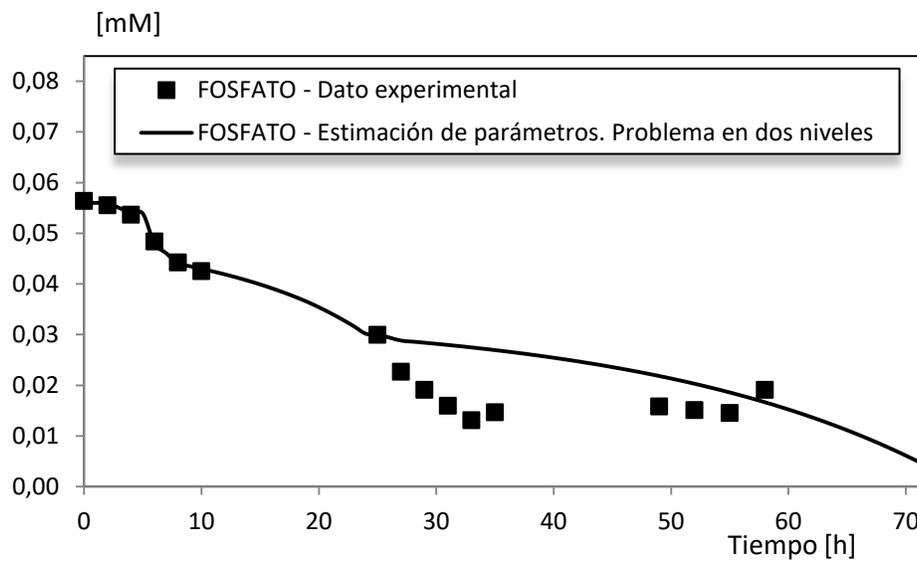


Figura 4.5. Concentración de fosfato para perfiles medidos y predichos.

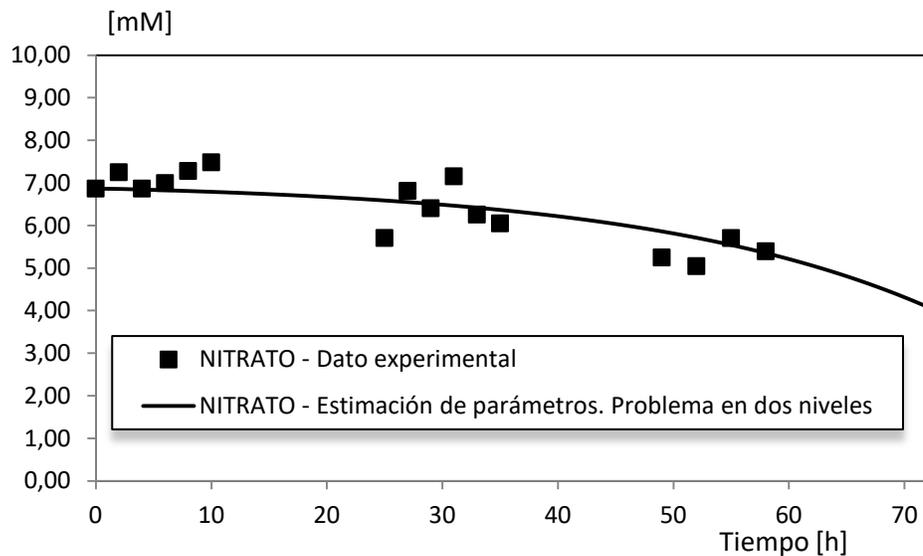


Figura 4.6. Concentración de nitrato para perfiles medidos y predichos.

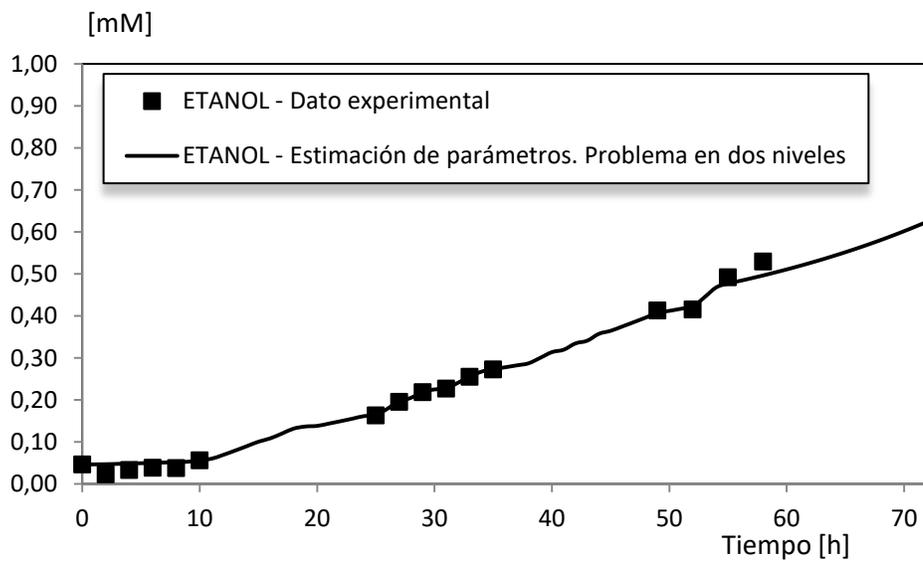


Figura 4.7. Concentración de etanol para perfiles medidos y predichos.

4.8.2 Comparación de Modelo extracelular vs Modelo extra e intracelular acoplado

A continuación, se muestra la ventaja y desventaja de desarrollar un modelo capaz de representar el metabolismo intracelular del microorganismo en cuestión. Vale la pena recordar, que se parte del trabajo de investigación previo realizado por Estrada *et. al* (2012) donde formularon un problema de estimación dinámica de parámetros donde el modelo solo tenía en cuenta los balances de masa para biomasa, etanol, nitrato y fosfato (medio extracelular) sin considerar el comportamiento intracelular del cultivo (ecuaciones 4.10 a 4.17). Este mismo problema fue desarrollado en la plataforma GAMS 23.0 a través de un enfoque de optimización simultáneo mediante previa transformación en un problema no lineal utilizando las estrategias de discretización que se describieron en el capítulo 2 y apéndice IV de esta tesis. Este problema es el que se denominó como modelo puramente extracelular. De la misma manera que se realizó con el modelo extra e intracelular acoplado, se definió la misma cantidad de elementos finitos y puntos de colocación para el modelo extracelular (73 elementos finitos y 2 puntos de colocación). El modelo extracelular requirió de solamente 24 segundos para alcanzar una solución óptima en un procesador personal Intel DuoCore 2.2 GHz. Mientras que el problema optimización extra e intracelular acoplado, bajo el mismo esquema de discretización necesitó de 408 segundos con el mismo procesador mencionado. Más allá de que los tiempos de cálculo no sean el eje principal de este problema, básicamente esta diferencia de cálculo se debe a la gran diferencia de ecuaciones y variables que tiene cada uno de los problemas mencionados y se puede apreciar en la siguiente Tabla 4.3.

| Problema | Variables | Ecuaciones |
|----------------------------------|-----------|------------|
| <i>Modelo extra-celular</i> | 3244 | 3237 |
| <i>Modelo intra-extracelular</i> | 58063 | 88337 |

Tabla 4.3. Variables y ecuaciones en cada modelo matemático.

A continuación, se muestra en las siguientes figuras la comparación de resultados entre el modelo extracelular y modelo extra e intracelular acoplados.

Si bien en ambos modelos se estiman los mismos parámetros, la ventaja de tener un modelo acoplado es que el mismo es capaz de ir estimando los caminos internos óptimos que maximizan el crecimiento de la cepa mutante (ecuación 4.2) en cada instante de tiempo sujeto a los cambios del medio extracelular, y de esta forma, poder estimar de forma más precisa las trayectorias obtenidas en relación con los datos experimentales.

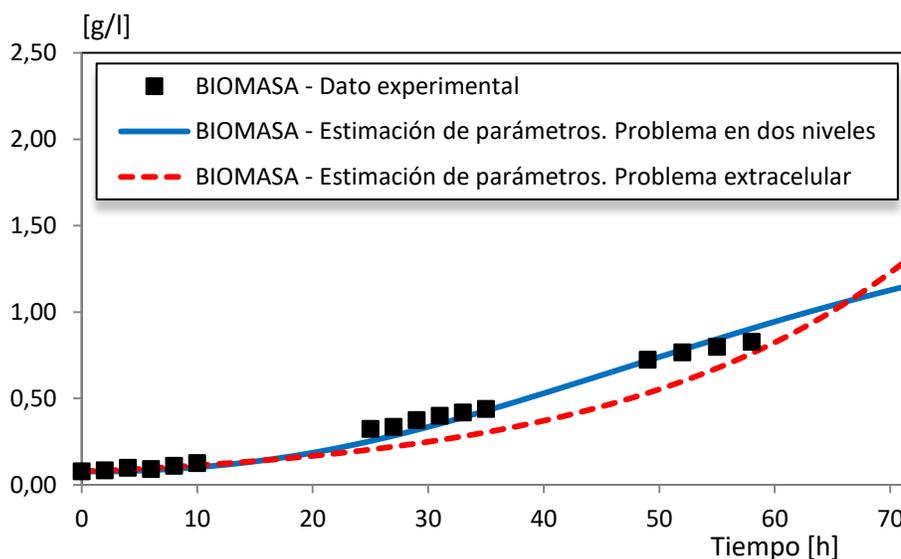


Figura 4.8. Comparación de perfiles de biomasa entre el modelo extracelular y el modelo intra-extracelular acoplado (problema en dos niveles).

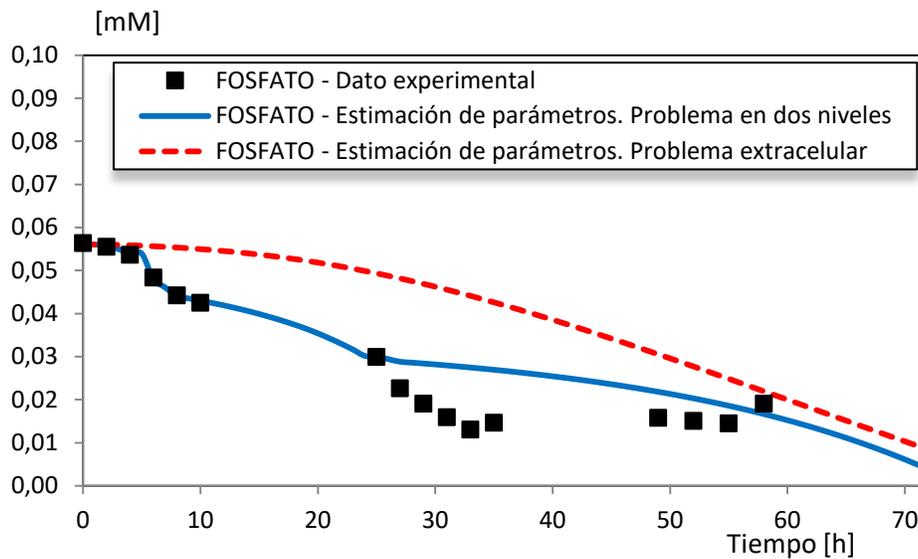


Figura 4.9. Comparación de perfiles de fosfato entre el modelo extracelular y el modelo intra-extracelular acoplado (problema en dos niveles).

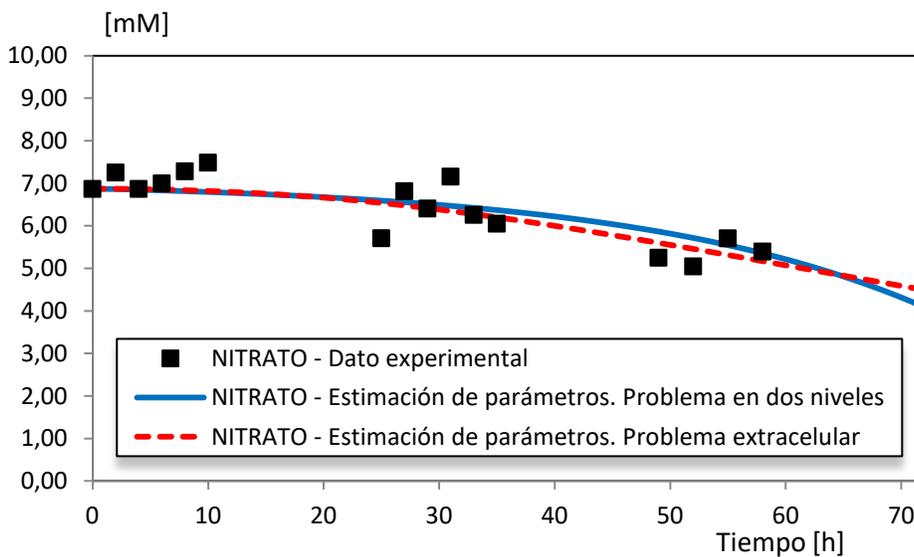


Figura 4.10. Comparación de perfiles de nitrato entre el modelo extracelular y el modelo intra-extracelular acoplado (problema en dos niveles).

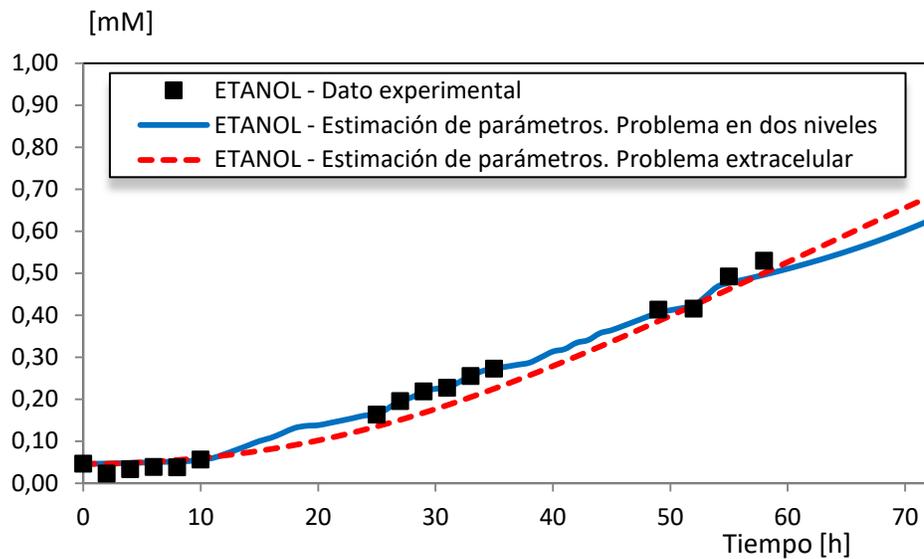


Figura 4.11. Comparación de perfiles de etanol entre el modelo extracelular y el modelo intra-extracelular acoplado (problema en dos niveles).

4.9 Caso (ii): Problema de optimización dinámica para maximización de producción de etanol

Para este problema de optimización dinámica donde la función objetivo del problema busca maximizar la producción de etanol se utilizarán los parámetros estimados en el caso (i). Además, se definirán nuevos grados de libertad o variables de control en el problema de optimización dinámica que podrán ser manipuladas para maximizar la producción de etanol en el medio de cultivo.

Las nuevas variables de control definidas en este problema serán la intensidad lumínica, la temperatura del medio de cultivo y la concentración de fosfato de entrada al medio.

4.9.1 Formulación matemática del problema de optimización dinámica

La formulación matemática del problema de optimización es también un problema en dos niveles, donde la función objetivo maximiza la producción de etanol a lo largo del horizonte de integración y se incluyen restricciones adicionales. Esto se expresa de la siguiente manera:

$$\min \int_0^{t_f} ([C_2H_5OH] - [C_2H_5OH]_{SP}) dt \quad (4.46)$$

Donde al valor objetivo o de set point $[C_2H_5OH]_{SP}$, se le asigna el valor de 0,9 mM.

En este problema de optimización, se define como variable de control la concentración de entrada de fosfato al medio. Por lo tanto, la ecuación diferencial que representa la concentración de fosfato extracelular tendrá un término adicional que representa la entrada de fosfato al sistema, $F_{[PO_4]}$, quedando expresado matemáticamente de la siguiente manera:

$$\frac{d[PO_4]}{dt} = -v_{PO_4} A_{PO_4} [X] + F_{[PO_4]} \quad (4.47)$$

En donde, $0 \leq F_{[PO_4]} \leq 0,05 [mM]$. Se puede decir que el agregado de esta variable transforma el esquema batch en uno semi-batch.

Resumiendo, el problema del modelo extra e intracelular acoplado queda conformado por la función objetivo externa (4.46) y el sistema de ecuaciones diferencial-algebraico (4.2) a (4.18). Como se mencionó previamente, para representar la concentración de fosfato en el sistema la ecuación (4.47) reemplaza a la ecuación diferencial (4.12).

En este problema, las condiciones de optimalidad (KKT) que son formuladas para el problema interno son equivalentes a las que se formularon en el problema de estimación de parámetros.

Nuevamente, el problema acoplado fue discretizado en un horizonte de tiempo con 73 elementos finitos y 2 puntos de colocación mediante colocación ortogonal, resultando en un problema NLP de 88,337 ecuaciones y 58,497 variables. El tiempo requerido por el procesador personal Intel DuoCore 2.2 GHz para resolver el problema fue de 845 segundos.

4.9.2 Resultados numéricos del problema de optimización dinámica

A continuación, en las figuras 4.12-4.19 se presentan los resultados obtenidos del problema de optimización dinámica junto a los del problema de estimación de parámetros caso (i), considerándolo a este último como un caso base, el cual se incluye solamente para tener como referencia y poder realizar una comparación con las variables obtenidas del problema de optimización dinámica.

La figura 4.12 muestra la trayectoria óptima para la producción de biomasa en el medio de cultivo semi-batch. Esto indica que el sistema está cumpliendo con la función objetivo del problema de nivel inferior que es maximizar la producción de biomasa.

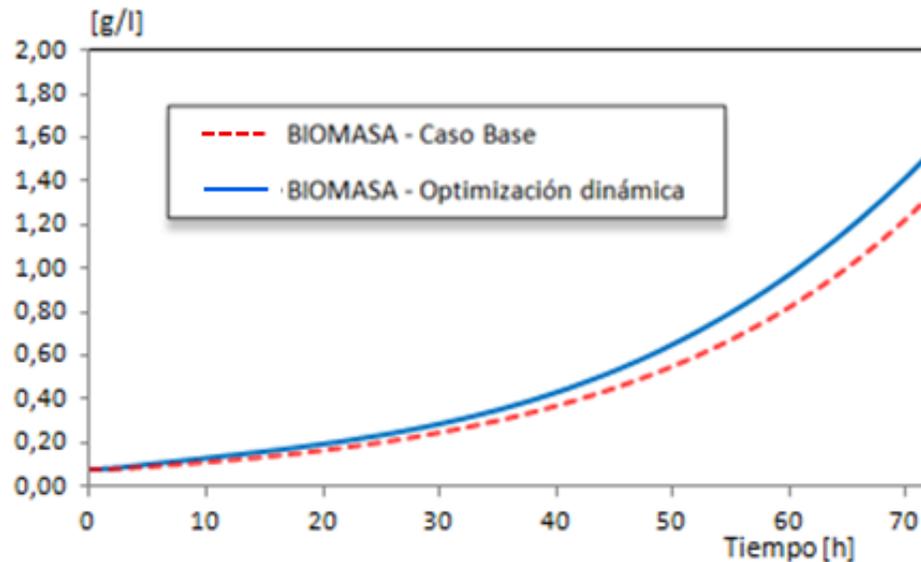


Figura 4.12. Crecimiento de biomasa en el tiempo durante la optimización dinámica y el problema de estimación de parámetros.

La producción de etanol durante la resolución del problema de optimización dinámica por la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803 se presenta en la posterior figura 4.13, donde se observa que hay una mayor producción de etanol por el microorganismo respecto de una operación normal del sistema (se podría considerar al problema de estimación de parámetros como un estado de operación normal ya que durante la experiencia no se modificó ninguna variable sensible al cultivo). Como sabemos, la producción de etanol se encuentra influenciada por la velocidad de crecimiento (v_{growth}^*) mostrada en la figura 4.17, donde se observa que se llega a un valor máximo pasadas las 30 horas de operación. Como observaremos, esto produce un cambio de pendiente en la producción de etanol y se observa en la figura 4.13. También se puede notar cómo en la figura 4.15, el caudal de entrada de fosfato comienza a ser más importante luego de pasadas las 30 horas de operación. Este aumento, se debe a que la concentración de fosfato en el medio disminuye drásticamente y la variable de control intenta

compensar esta falta para que el microorganismo pueda seguir produciendo en condiciones óptimas. Como el modelo incluye funciones limitantes para la captación de luz que tienen en cuenta la disminución de la disponibilidad de la luz cuando aumenta la biomasa en el reactor, es por esto que la intensidad lumínica necesita ser incrementada luego de transcurridas 40 horas de operación, donde la diferencia en la cantidad de biomasa producida entre el problema de estimación de parámetros (problema de referencia) y el problema de optimización dinámica empieza ser considerable.

Como podemos observar en la figura 4.13, el problema de optimización dinámica lleva a un aumento del 23% en la producción de etanol, mediante la manipulación de la intensidad lumínica, temperatura del medio y caudal de entrada de fosfato.

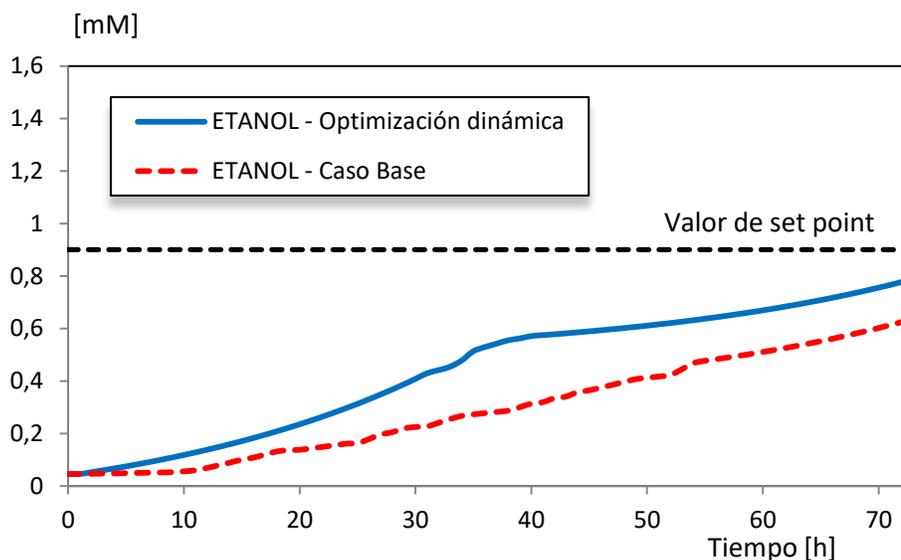


Figura 4.13. Producción de etanol durante el horizonte de integración. Perfil del problema de optimización y del problema de estimación de parámetros.

Observando las figuras 4.12 y 4.13 se encuentra cómo la diferencia máxima que se alcanza entre el problema de optimización y problema de estimación de parámetros llega a un valor de 0,27 mM para el etanol y 0,192 g/l en la formación de biomasa. Si se suma la diferencia

en cada intervalo de tiempo, se tiene la diferencia total que hay entre ambos modelos, donde en el caso del etanol es de 10,7 mM y 5,64 g/l para la biomasa.

Los perfiles de las variables de control se muestran en las figuras, 4.14 y 4.15. Al transcurrir 40 horas de operación las tres variables de control aumentan, debido al aumento de la biomasa y por la mayor producción de etanol por el microorganismo. La temperatura del medio de cultivo solo aumenta unos pocos grados centígrados (de 32,0 a 34,01 °C) entendiéndose que es la condición óptima que la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803 necesita (Vidal Vidal 2009), y por lo tanto podría considerarse que es una variable de control que casi no tiene influencia en el medio de cultivo si se mantiene en valores cercanos a los mencionados.

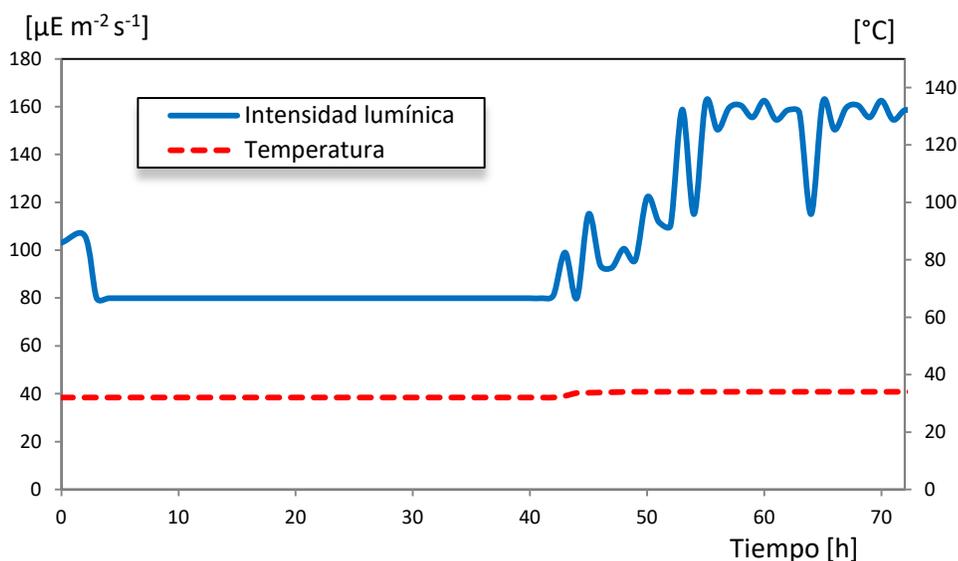


Figura 4.14. Intensidad lumínica y temperatura del medio a lo largo del horizonte de integración.

Respecto a la irradiancia sobre el sistema, se ha demostrado en otros trabajos, que el efecto de oscuridad o luz impacta en los inhibidores metabólicos de captación de fosfato (Burut-

Archanai, Eaton-Rye y Incharoensakdi, 2011), y fue este uno de los motivos por los cuales se selecciona como variable de control o grado de libertad del problema de optimización. También se ha reportado que la exposición a $300 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ resulta inhibitoria para el crecimiento de estas cepas (Vidal Vidal 2009). En este mismo problema de optimización se muestra como un aumento en la irradiancia incrementa la producción de etanol en conjunto con la actuación de la variable de control que regula la concentración de fosfato de entrada al sistema. La luz suele ser la variable limitante más importante en los sistemas de producción de compuestos de interés biotecnológicos basados en cianobacterias y microalgas eucariotas. Los resultados numéricos muestran que aumentar la disponibilidad de luz mejora la producción de etanol, sugiriendo que este es un factor clave a tener en cuenta a la hora de diseñar sistemas de producción fotosintética de etanol.

La tercera variable de control, y no menos importante en este problema de optimización dinámica, es el flujo de fosfato que se agrega al reactor semi-batch, cuya respuesta se muestra en la siguiente figura 4.15.

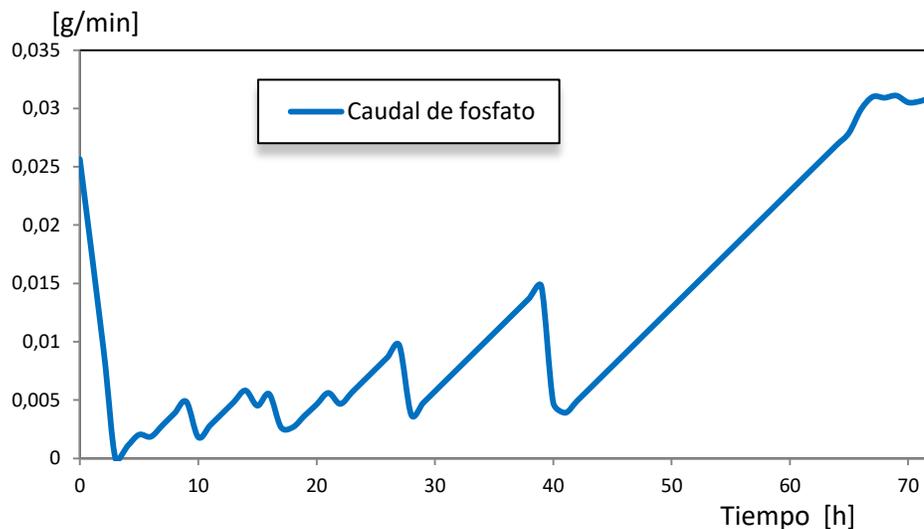


Figura 4.15. Caudal de entrada de fosfato al medio de cultivo.

Por otro lado, en la figura 4.16 se muestra la activación del sistema *pdc*. Sabemos que la activación del sistema *pdc*, está directamente relacionada con el agregado de cobre al medio y juega un papel esencial en la regulación de la proteína (Duran *et al.* 2004). Tanto en el problema de estimación de parámetros y problema de optimización dinámica, se considera que el cobre se encuentra disuelto en el medio, y no es una variable de control en el sistema, ya que el metal disuelto activa el sistema de producción de etanol en la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803. Sin embargo, se puede notar cómo en el problema de optimización dinámica la velocidad de esta reacción aumenta favoreciendo la activación del sistema *pdc*.

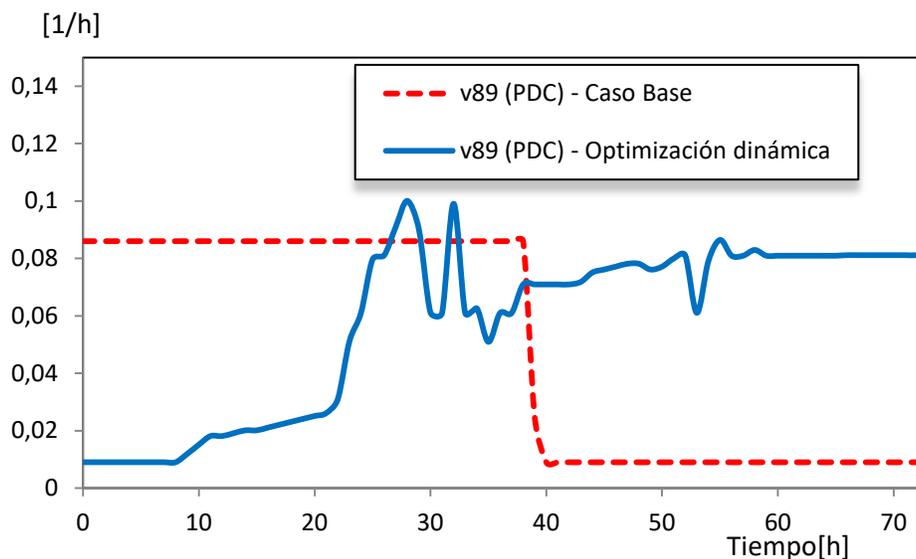


Figura 4.16. Velocidades de flujos de la reacción 89 de la matriz estequiométrica.

Comparación entre el problema de estimación de parámetros y optimización dinámica.

Como se mencionó anteriormente, la producción de etanol se encuentra influenciada por la velocidad de crecimiento máxima (v_{growth}^*) representado en la figura 4.17. Tenemos una diferencia razonable entre el caso base y el problema de optimización dinámica que busca

maximizar la producción de etanol. Esto se debe a que en la velocidad de crecimiento se maximiza sujeto a restricciones internas de la célula y cambios en el medio de cultivo.

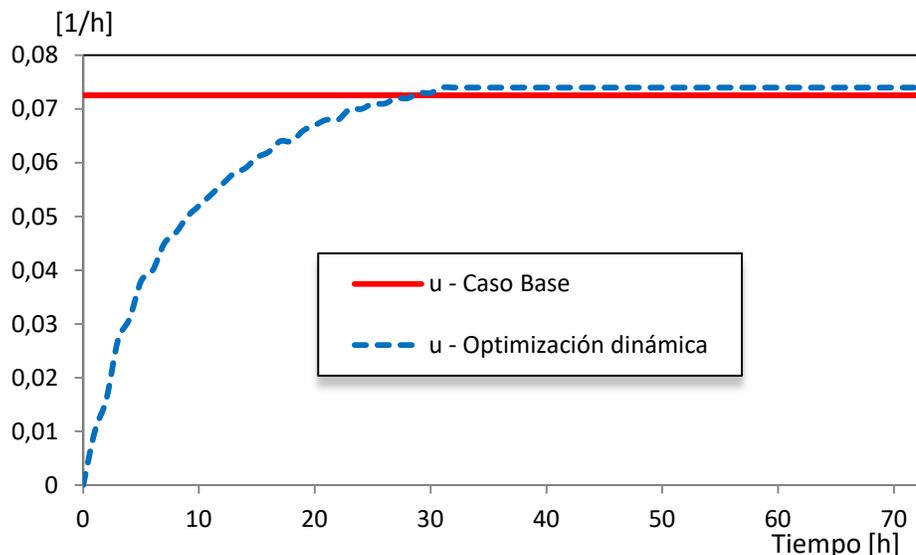


Figura 4.17. Perfil de velocidad de crecimiento máxima. Comparación entre el problema de estimación de parámetros y optimización dinámica.

En las siguientes figuras se muestra la diferencia relativa entre el valor obtenido del problema de optimización dinámica y caso base. Se utilizan como referencia las trayectorias obtenidas en el caso base debido a que las mismas ajustan eficientemente los datos experimentales utilizados. La Fig. 4.16 muestra que el camino de producción de etanol (catalizado por enzimas *pdc* y *adh*) se activa a partir de las 10 hs de cultivo en el caso optimizado. Por esta razón, el gen que codifica la enzima *pdc* debería activarse a las 10 hs. Esto se puede lograr experimentalmente, ya que en la cepa desarrollada por Vidal Vidal dicho gen se activa con el agregado de cobre al medio de cultivo.

Respecto a la concentración de fosfato en el sistema (figura 4.18), la diferencia entre ambos problemas es pequeña, pero su impacto es mucho mayor. Como se mencionó anteriormente,

el fosfato es uno de los componentes más importantes para el desarrollo de la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803 debido a que es un nutriente mineral esencial para todos los organismos, por ejemplo, para la biosíntesis de nucleótidos como ATP, así como también ADN y ARN, y para la regulación funcional de proteínas. Además, el fosfato presenta un cambio en la velocidad de transporte en función de la concentración, lo que genera un desafío su modelado en el futuro.

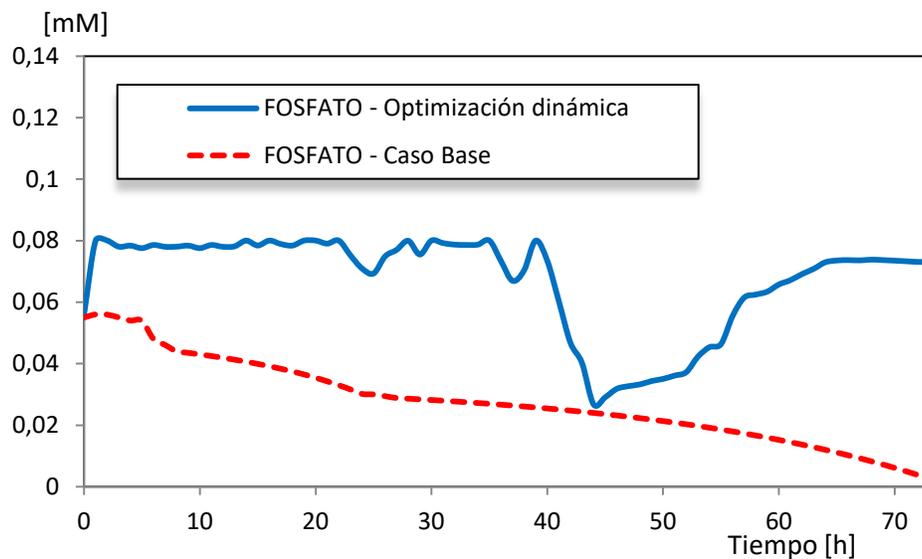


Figura 4.18. Comparación entre el resultado de la optimización dinámica y la estimación de parámetros a lo largo del horizonte de integración para el fosfato.

En la figura 4.19, se observa cómo la diferencia aumenta cuando la concentración de nitratos evoluciona en ambos problemas, llegando a tener una diferencia máxima de 5 mM al final del horizonte de integración.

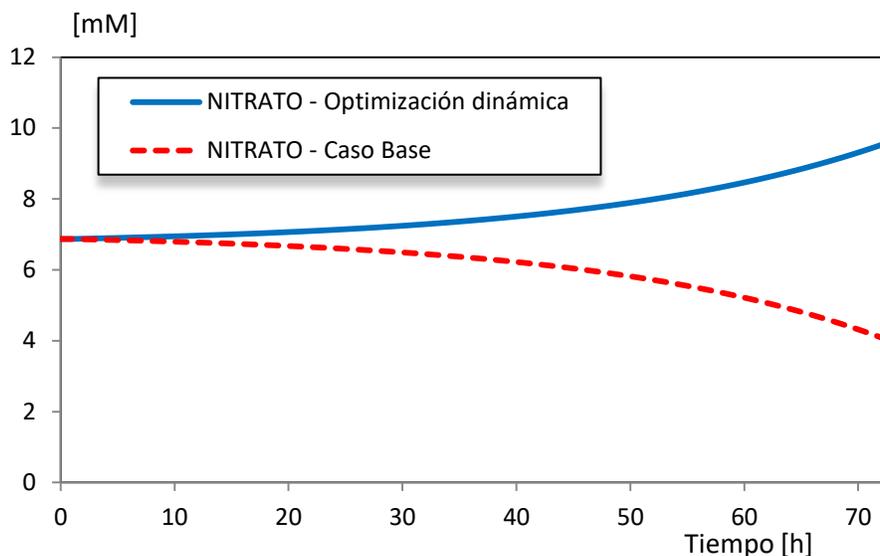


Figura 4.19. Comparación entre el resultado de la optimización dinámica y la estimación de parámetros a lo largo del horizonte de integración para el nitrato.

4.10 Conclusiones

Como conclusiones de este capítulo podemos decir que en cuanto al Análisis de Balance de Flujo Dinámico (DFBA) se hace una extensión del modelo con la descripción cinética para modelos extracelulares, mientras que se mantienen las ventajas del Análisis de Balance de Flujos (FBA). El FBA provee ecuaciones lineales para el modelado intracelular, el cual es computacionalmente factible para redes metabólicas de gran tamaño y no envuelve parámetros cinéticos para enzimas como se puede observar en el modelo matemático desarrollado en este capítulo.

Aprovechando el marco que contiene el DFBA, donde se asume que la especie intracelular se encuentra en equilibrio con el medio extracelular y el modelo estequiométrico resultante, se pudo resolver dicho problema bajo la consideración de un objetivo celular como es la

maximización del crecimiento celular o incremento de la biomasa. El modelo del metabolismo de la célula es acoplado con las ecuaciones de balance de masa dinámico del medio extracelular mediante expresiones de velocidad de captación de sustrato y emisión de productos, lo cual impone restricciones adicionales de consumo de sustrato y producción de biomasa durante las horas de experimentación u operación. El resultado del problema de optimización dinámico es un problema de optimización en dos niveles, donde el nivel superior intenta maximizar la función objetivo según sea el caso de estudio (caso *i* o *ii*), mientras que el problema del nivel inferior representa el modelo celular, que optimiza la generación de biomasa. Como se mencionó en el capítulo, la aplicación de las condiciones de optimalidad (condiciones de KKT) se logra transformar el modelo DFBA en un modelo de un solo nivel. Se discretizó el sistema diferencial-algebraico (DAE) como se propuso en el capítulo 2 y se acopló a un marco simultáneo la interacción entre el medio y el metabolismo intracelular de una cepa mutante de etanol, *Synechocystis sp.* PCC 6803.

El problema de estimación de parámetros ha sido formulado en un marco de optimización dinámica simultáneo en la plataforma GAMS 23.0, arrojando buena concordancia con los datos experimentales, donde se aporta con nueva información de los parámetros estimados en el problema.

Respecto al problema de optimización dinámica, los resultados numéricos proveen información útil para la producción de etanol mediante cepa modificada genéticamente en el contexto del metabolismo de cianobacterias a escala genómica, donde se sugiere la manipulación de las variables de control seleccionadas, principalmente la irradiación de luz y concentración de entrada de fosfato al medio de cultivo, así como también la activación del gen que inicia el camino de producción de etanol a las 10 hs de comenzado el cultivo, a los

finés de mejorar la producción de etanol. Como se pudo observar en los resultados arrojados se llega a un aumento del 23% en la producción de etanol, mediante la manipulación de dichas variables de control, donde la solución óptima del problema no es intuitiva.

Capítulo 5

5.1 Conclusiones

En el presente trabajo se han formulado modelos dinámicos basados en primeros principios los cuales han sido resueltos bajo una interacción solver-códigos externos-plataforma que sientan un potencial importante en lo referido a los tiempos de cálculo necesarios para la búsqueda de la solución óptima del problema o contribuciones importantes a sistemas complejos, tanto químicos como los biológicos donde la solución del problema no es intuitiva. Asimismo, se han implementado métodos de colocación ortogonal sobre elementos finitos bajo un enfoque simultáneo con la idea de resolver problemas de optimización dinámica con restricciones de complementariedad. Incluso se han formulado problemas de optimización en dos niveles y se han manejado problemas NLP de gran tamaño aprovechando las características de los mismos a los fines de mejorar los tiempos de cálculo utilizando las herramientas que se mencionaron en capítulos anteriores.

5.2 Resumen de la tesis y contribuciones

En el capítulo 2 se presentan diferentes enfoques para la optimización de sistemas con restricciones que demuestran que el enfoque de discretización completa contiene ventajas altamente favorables. Principalmente, esto es debido a se evitan integraciones repetitivas y costosas del modelo de ecuaciones diferencial-algebraico (DAE) y permite explotar la realidad del modelo DAE directamente en la formulación del problema no lineal (NLP) que se obtiene

cuando se aplica el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos. Este método de colocación se aplica a los problemas presentados en los capítulos 3 y 4.

Como se describió en el capítulo 3, se realizan aportes muy significativos para el modelamiento y optimización dinámica de los equipos que componen el sector criogénico de una planta de turboexpansión en la plataforma AMPL. Se realizaron optimizaciones dinámicas del grupo de intercambiadores criogénicos de calor para analizar su dinámica compleja y también se resolvió el problema de optimización de una planta completa. Se realizó el modelado termodinámico con la ecuación de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong, con el consiguiente aumento del tamaño y no linealidad del problema, en donde se agregaron las restricciones necesarias para la elección adecuada de las raíces de cada una de las fases, aspecto novedoso y de alta complejidad, necesario para la inclusión de dichas ecuaciones en un ambiente orientado a ecuaciones. El empleo de esta ecuación, cuyos coeficientes de interacción binaria han sido ajustados para mezclas de hidrocarburos estudiadas, permite una predicción confiable aún en regiones cercanas al punto crítico de la mezcla. También se incluyeron las condiciones de solubilidad de dióxido de carbono en las etapas superiores de la columna demetanizadora como restricciones del problema. Al resolver el problema de optimización dinámica de la planta completa se compararon con datos reales de una planta de extracción de etano de gas natural en operación, donde se observa que hay una buena estimación de los modelos utilizados. Además, se observa la ventaja de utilizar algoritmos NLP de Punto Interior, los solvers de algebra lineal que aprovechan la realidad de los sistemas, donde el potencial del enfoque de discretización completa parece haberse expandido en los años recientes. Sin embargo, con los problemas de gran tamaño que fueron

obtenidos en este capítulo, es sabido que se puede entorpecer este enfoque con tiempos de cálculo suficientemente grandes o cuellos de botella en la memoria computacional disponible. Por lo tanto, teniendo en cuenta que el efecto del tiempo de cálculo es particularmente importante en operaciones on-line donde las soluciones son dependientes del tiempo, es que se detalló cómo explotar las propiedades de la plataforma utilizada (AMPL), solver lineal (MA57 + *MeTiS*) y IPOPT para los problemas presentados en el capítulo 3, arrojando soluciones a los problemas de optimización dinámica de gran tamaño en tiempos computacionalmente cortos.

En el capítulo 4, se resolvió un problema de estimación de parámetros y de optimización dinámica para un sistema biológico con el objetivo de aumentar la producción de etanol del cultivo empleado. El problema de estimación de parámetros ha sido formulado en un marco de optimización dinámica simultáneo en la plataforma GAMS 23.0, arrojando buena concordancia con los datos experimentales, donde se provee nueva información de los parámetros estimados en el problema. Por otro lado, la resolución de un problema de optimización dinámica que maximice la producción de etanol arroja un incremento del 23% del producto deseado, mediante la manipulación de las variables de control elegidas adecuadamente, así como también la activación del gen que inicia el camino de producción de etanol a las 10 hs de comenzado el cultivo, a los fines de mejorar la producción de etanol. Ambos problemas fueron discretizados completamente mediante el método de colocación ortogonal donde el problema en dos niveles fue transformado en un problema de un solo nivel escribiendo las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) para el problema interno.

Las restricciones de complementariedad que surgen de las condiciones de KKT fueron manejadas por el solver NLPEC en conjunto con CONOPT bajo la plataforma GAMS 23.0.

5.3 Trabajos futuros

La metodología presentada en esta tesis permite avanzar en los dos problemas resueltos y abre la puerta a nuevas y diferentes direcciones de investigación.

5.3.1 Planta de procesamiento de gas natural

En el problema de la planta de procesamiento de gas natural los modelos dinámicos de optimización arrojan soluciones que contribuyen al diseño óptimo de controladores, donde los parámetros de los controladores forman parte de los grados de libertad del problema de optimización.

Con las técnicas utilizadas y las propiedades que ofrecen IPOPT (ver apéndice I) junto con AMPL para resolver este problema de optimización existen varias oportunidades de expandir la aplicación hacia problemas de Control Predictivo No Lineal (NMPC), debido a que a través de esta tesis se ha argumentado que el enfoque de discretización completo provee soluciones rápidas en problemas de gran tamaño. Como se mencionó previamente, esto se debe principalmente al hecho de que se necesita resolver completamente el problema en cada iteración. Por otro lado, esta ventaja se vuelve en contra desde el punto de vista de la robustez. Por ejemplo, otros investigadores ya han notado que los enfoques simultáneos son propensos a requerir estrategias globales a menudo para converger a soluciones óptimas. Esto es debido a que el paso de búsqueda optimiza simultáneamente e intenta converger el modelo DAE discretizado el cual es, en muchos casos, un set de ecuaciones altamente no lineal. Ellos han observado que la robustez de este enfoque puede ser significativamente mejorada si el

modelo DAE discretizado converge en cada iteración. Este es el motivo por el cual enfoques como single o multiple-shooting tienden a ser más robustos y también tienden a tener pasos de Newton más a menudo. En trabajos previos, se han reportado estrategias que permiten extender la solución por detrás de problemas NMPC en múltiples tiempos de muestreo. Esto puede ser realizado reusando la matriz de KKT para realimentar con aproximadas y rápidas soluciones. Estas estrategias de paso múltiple permiten al solver NLP tener más tiempo para converger el problema. Consecuentemente, estos pueden manejar modelos de gran tamaño y con fuertes perturbaciones. Problemas NMPC robustos es un área de investigación que puede ser explorada con las estrategias computacionales utilizadas en este trabajo.

5.3.2 Producción de etanol mediante un sistema biológico

Como trabajos futuros del modelado y optimización de un proceso biológico para la producción de etanol, se puede extender el modelado para que sea capaz de representar el cambio en la velocidad de transporte en función de la concentración de fosfato en el medio de cultivo. Se propone introducir restricciones de complementariedad que determinen la cinética adecuada a seleccionar en función de la concentración de fosfato, la cual permitirá realizar una predicción más exacta de esta variable cuando las concentraciones de fosfato son bajas. Se puede observar en la siguiente figura 5.1, el cambio de transporte en la concentración del fosfato. Con las restricciones mencionadas, se podrá detectar cuándo se produce el cambio de transporte en el sistema y así el modelo seleccionar adecuadamente la cinética de transporte correspondiente. Por ejemplo, los dos comportamientos en la figura 5.1, se deben a que *Synechocystis* sp. PCC 6803 tiene dos sistemas de transporte de fosfato, Pst1 y Pst2. La línea punteada sugiere un posible cambio en la cinética en la captación de

fosfato por baja concentración del mismo, donde el sistema de transporte Pst2 es el que domina a bajas concentraciones.

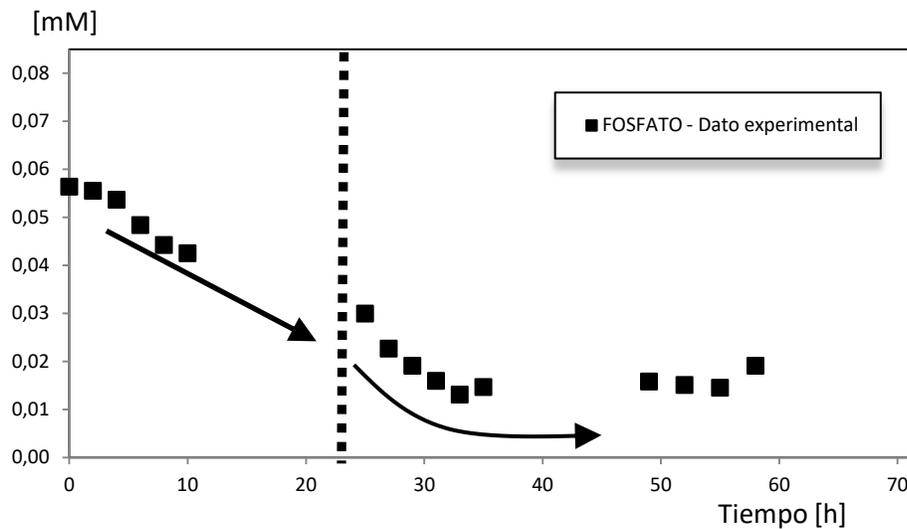


Figura 5.1. Perfil de concentración de fosfato. Cambio en el modelo de transporte de fosfato.

Otro de los puntos que se pueden desarrollar es la ampliación del modelo a escala genómica, matriz que forma parte del problema lineal interno. El mismo contribuiría en la descripción de otros caminos metabólicos que no son posibles de modelar por las limitaciones que tiene la matriz metabólica, sea el caso del ciclo de TCA u otras rutas metabólicas de interés.

Referencias

- Ahmetović, Grossmann I., 2010, Global superstructure optimization for the design of integrated process water networks, *AIChE Journal*, Vol 57, 434-457.
- Andersen, F., F. Iturmendi, S.N. Espinosa y M.S. Diaz (2010), A multiperiod formulation for the optimal planning of biodiesel supply chain, *ALIO/INFORMS 2010 Joint International Meeting*, 6-9 June 2010, Buenos Aires, Argentina
- Andersen, F., F. Iturmendi, S.N. Espinosa y M.S. Diaz, Optimal design and planning of biodiesel supply chain with land competition, *Foundations of Computer Aided Process Operations*, Savannah, Georgia, USA, 8-11 January, 2012.
- Ascher, U.M. y Petzold, L. R. “Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. SIAM”, 1998
- Bard, Y., 1974, *Nonlinear parameter estimation*, Cambridge, MA: USA. Academic Press.
- Biegler, L. T., *Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms and Applications to Chemical Processes*, Society for Industrial and Applied Mathematics Philadelphia, PA, USA, 2010.
- Biegler, L. T., *Advanced optimization strategies for integrated dynamic process operations*, Vol. 114, 3-13, 2018.
- Biegler, L. T., Cervantes, A., Waechter, A., 2002, Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization, *Chem. Eng. Science*, 57, 575–593.

-
- Biegler L., Zavala V., Large-scale nonlinear programming using IPOPT: An integrating framework for enterprise-wide dynamic optimization, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 33, 3, 575 – 582, 2009.
- Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A., Raman, R., 2011, GAMS, A User Guide. Washington, DC, USA.
- Burgard, A., Vaidyaraman, S. y Maranas, C. (2001). Minimal Reaction Sets for Escherichia coli Metabolism under Different Growth Requirements and Uptake Environments. *Biotechnology Progress*, 17: 791-797.
- Burut-Archanaï, S., Eaton-Rye, J.J., Incharoensakdi, A., 2011, Na⁺-stimulated phosphate uptake system in *Synechocystis* sp. PCC 6803 with Pst 1 as a main transporter, *BMC Microbiol.*, 11, 225-232.
- Burrows E., Frank W.R. Chaplen, Roger L. Ely, 2008, Optimization of media nutrient composition for increased photofermentative hydrogen production by *Synechocystis* sp. PCC 6803, *International Journal of hydrog energy*, Vol 33, 6092-6099.
- Chisti Y., 2007, Biodiesel from microalgae beats bioethanol, *Trends Biotechnol* 26:126.
- Dempe S., Zemboko A., On the KKT reformulation of the bilevel optimization problem, *Nonlinear Analysis: Theory, Methods and Applications*, Vol. 75, 3, 1202-1218, 2012
- Deng, M. D. and J. R. Coleman (1999). "Ethanol synthesis by genetic engineering in cyanobacteria." *Appl Environ Microbiol* 65(2): 523-528.
- Dexter J. Amd Fu P., 2009, Metabolic engineering of cianobacteria for etanol production, *Energy and enviromental science*, vol 2, 857-864.

-
- Diaz, S., A.Serrani, A. Bandoni y E. A. Brignole, "A Study on the Capital and Operating Alternatives in an Ethane Extraction Plant"; *Computers and Chemical Engineering* (ISSN 0098-1354), 20s, 1499-1504, 1996.
- Diaz, S., A. Serrani, R. de Beistegui y E. Brignole, "A MINLP Strategy for the Debottlenecking problem in an Ethane Extraction Plant"; *Computers and Chemical Engineering* (ISSN 0098-1354), 19s, 175-178, 1995.
- Dienst, D., Georg, J., Abts, T., Jakorew, L., Kuchmina, E., Börner, T., Hess, W. R. (2014). Transcriptomic response to prolonged ethanol production in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803. *Biotechnology for Biofuels*, 7(1), 21. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-21>
- Dowling A, Biegler L., A framework for efficient large-scale equation-oriented flowsheet optimization, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 72, 3-20, 2015.
- Dunnett, A., Adjiman C. S. and Shah, N. (2008). A spatially explicit whole-system model of the lignocellulosic bioethanol supply chain: an assessment of decentralised processing potential, *Biotechnology for Biofuels*, available from:<http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/1/1/13>
- Dunnett, A., Adjiman, C., & Shah, N. (2007). Biomass to heat supply chains applications of process optimization. *Process Safety and Environmental Protection*, 85, 419–429.
- Fernández, F. G., García Camacho, F., Sánchez Pérez, J. A., Fernández Sevilla, J. M., & Molina Grima, E. (1997). A model for light distribution and average solar irradiance inside outdoor tubular photobioreactors for the microalgal mass culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 55, 701 } 714.

- Fernández, F. G., García Camacho, F., Sánchez Pérez, J. A., Fernández Sevilla, J. M., & Molina Grima, E. (1998). Modelling of biomass productivity in tubular photobioreactors for microalgal cultures: Effects of dilution rate, tube diameter and solar irradiance. *Biotechnology and Bioengineering*, 58, 605-616.
- Floudas C., Zeynep G., Global Optimization of Nonlinear Bilevel Programming Problems, *Journal of Global Optimization*, Vol. 20, 1, 1-31, 2001.
- García-Malea, M., Acién, F.G., Del Río, E., Fernández, J.M., Cerón, M.C., Guerrero, M.G. y Molina-Grima, E. (2009). Production of Astaxanthin by *Haematococcus pluvialis*: Taking the onestep system outdoors". *Biotechnology and Bioengineering* 102:651-65.
- Hirani, T. A., I. Suzuki, et al. (2001). "Characterization of a two-component signal transduction system involved in the induction of alkaline phosphatase under phosphate-limiting conditions in *Synechocystis* sp. PCC 6803." *Plant Mol Biol* 45(2): 133-144.
- Hong SJ, Lee CG. (2007). "Evaluation of central metabolism based on a genomic database of *Synechocystis* PCC6803". *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 12: 165–173
- Höffner, K., Hatwood, S.M., Barton, P.I., 2012, A reliable simulator for dynamic flux balance analysis, *Biotechnol Bioeng.*, 110, 792-802.
- Karuppiah R., Peschel A., Grossmann I., Martín M., Martinson W. and Zullo L., 2008, Energy optimization for the design of corn-based ethanol plants, *AIChE Journal*, Vol 54, 1499-1525.
- Kostin, A.M., Guillén-Gosálbez, G., Mele, F.D., Bagajewicz, M.J., Jiménez, L. Integrating pricing policies in the strategic planning of supply chains: A case study of the sugar cane industry in Argentina. *Computer-Aided Chemical Engineering* 28 , 103–108, 2010.
- Komárek, J. (2003). Coccoid and colonial cyanobacteria, *Freshwater Algae of North America*, 59-116.

-
- Martín, M., Grossmann, I.E., 2011a. Energy Optimization of Bioethanol Production via Gasification of Switchgrass *AIChE J.* 57 (12), 3408-3428
- Martín, M., Grossmann, I.E., 2011b. Process Optimization of FT-Diesel Production from Lignocellulosic Switchgrass *Ind. Eng. Chem Res.* 50 (23),13485–13499
- Martín, M., Grossmann, I.E., 2011c. Energy optimization of Hydrogen production from biomass. *Computers and chemical engineering*, 35, 9, 1798-1806
- Martín, M., Grossmann, I.E., 2012. Simultaneous optimization and heat integration for biodiesel production from cooking oil and algae. *Ind. Eng. Chem Res* DOI: 10.1021/ie2024596
- Moreno, S., F. Andersen, M.S. Diaz (2013), Dynamic Modeling and Parameter Estimation for Unit Operations in Lignocellulosic Bioethanol Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 4146–4160.
- Kaplan, N. O., Ciotti, M. M., 1957, Enzymatic determination of ethanol, *Methods in Enzymology*, Academic Press., 3, 253-255.
- Kamath R., Biegler L., Grossmann I., An equation-oriented approach for handling thermodynamics based on cubic equation of state in process optimization, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 34, 12, 2085-2096, 2010
- Kamath R., Biegler L., Grossmann I., Aggregate models based on improved group methods for simulation and optimization of distillation systems, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 34, 8, 1312-1319, 2010.
- Komárek, J., 2003, Coccoid and colonial cyanobacteria, *Freshwater Algae of North America*, 59-116.

- Laiglecia, J., R. Lopez-Negrete, M. S. Diaz, L. T. Biegler, A simultaneous Dynamic optimization approach for natural gas processing plants, Foundations of Computer Aided Process Operations, Savannah, Georgia, USA, 8-11 January 2012
- Lasry T. R., Delpino C., Estrada E., Díaz M. S., "Bioethanol Production with Cyanobacteria by a Two-Stage Fermentation Strategy", Vol 46, 2019, 499-504; computer Aided Chemical Engineering.
- Lee, S., J. Y. Ryu, et al. (2007). "Transcriptional regulation of the respiratory genes in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 during the early response to glucose feeding." *Plant Physiol* 145(3): 1018-1030.
- Lee, S. K., Chou, H., Ham, T. S., Lee, T. S. y Keasling, J. D. (2008) Metabolic engineering of microorganisms for biofuels production: from bugs to synthetic biology to fuels. *Curr OpinBiotechnol.*, 19, 6, 556-563.
- Papadakis I, Kotzabasis K, Lika K. 2010, Modeling the dynamic modulation of light energy in photosynthetic algae, *J Theor Biol.* 254-64
- Paulo, C., Di Maggio, J., Estrada, V., Diaz, M. S., 2011, Optimizing cyanobacteria metabolic network for ethanol production, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, 1366-1370.
- Picataggio, S., 2009, Potential impact of synthetic biology on the development of microbial systems for the production of renewable fuels and chemicals. *Curr. Opin. Biotechn*, 20, 325-329.
- Pitt, F. D., Mazard, S., Humphreys, L., Scanlan, D. J., 2010, Functional characterization of *Synechocystis* sp. strain PCC 6803 Pst 1 and Pst2 gene clusters reveals a novel strategy for phosphate uptake in a freshwater Cyanobacterium, *J. Bacteriol.*, 192, 3512-3523.

- Raghunathan, A. U., Pérez-Correa, J. R., Agosin, E., Biegler, L. T., 2006, Parameter estimation in metabolic flux balance models for batch fermentation- formulation and solution using differential variational inequalities, *Ann. Oper. Res.*, 148, 251-270.
- Rodríguez M.A., Díaz M. S., Bandoni J. A.; “Dynamic Optimization with a Simultaneous Method: Application to a Heat Exchanger”; *Mecánica Computacional*, Asociación Argentina de Mecánica Computacional, (ISSN 1666-6070), vol XXII, pp. 1828 - 1840, 2003.
- Severson, K., M. Martín and I.E. Grossmann, 2012, “Optimal biodiesel production using bioethanol: Towards process integration“, *AIChE Journal*, vol. 54, 434-487.
- Sheehan, J., “Analysis of Regional Conditions for Cooling Water Used in Ethanol Production, Internal Process Engineering Team Report, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, January 26, 1998.
- Slade, R., Bauen, A., Shah, N. (2009). The commercial performance of cellulosic ethanol supply-chains in Europe, *Biotechnology for Biofuels*, available from www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1/3
- Spatari S., Bagley D. And MacLean H., 2010, Life cycle evaluation of emerging lignocellulosic ethanol conversion technologies, *Bioresource Technology*, Vol. 2, 654-660.
- Yang L., Mahadevan R., Cluett W., A bilevel optimization algorithm to identify enzymatic capacity constraints in metabolic networks, *Computers and Chemical Engineering* 32, 2072-2085, 2008
- Varma, A., Palsson, B. O., 1994, Metabolic flux balancing- Basic concepts, scientific and practical use, *Bio-Technol.*, 12, 994-998.
- Vidal Vidal, R., Photosynthetic production of ethanol by the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803. PhD. Thesis, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain, 2009.

-
- Wan W., Biegler L., Structured regularization for barrier NLP solvers, *Computational Optimization and Applications*, Vol. 66, 3, 401 – 424, 2017
- Wang K, Shao Z, Biegler L, Lang Y, Qian J, Robust extensions for reduced-space barrier NLP algorithms, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 35, 10, 1994-2004, 2011.
- Watcher A., *An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Optimization with Applications in Process Engineering*, 2002.
- Watcher A., Biegler L., On the implementation of an interior-point filter line search algorithm for large-scale nonlinear programming, *Mathematical Programming*, Vol. 106, 25-57, 2006
- Woods, R., Coleman, J. y Deng, M. (2004). Genetically modified cyanobacteria for the production of ethanol, the constructs and method thereof, US Patent 6699696.
- Zabed H., Sahu J., Boyce A., Faruq G., “Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches”, Vol. 66, 2016, 751-774, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*
- Zamboni N. and Sauer U., “Novel biological insights through metabolomics and 13 C-flux analysis,” *Current Opinion in Microbiology*, vol. 12, no. 5, pp. 553–558, 2009.
- Zamboni N., C metabolic flux analysis in complex systems. *Current Opinion in Biotechnology* 22, 103–108, 2011.
- Zehr, J. P., Waterbury, J. B., Turner, P. J., Montoya, J. P., Omoregie, E., Steward, G. F., Hansen, A., Karl, D. M., 2001, Unicellular cyanobacteria fix N₂ in the subtropical North Pacific Ocean, *Nature*, 412, 635-638.
- Zhou Y., Nguyen B., Zhou C., Straka L., Lai S. Y., Xia S., Rittmann B., “The distribution of phosphorus and its transformations during batch growth of *Synechocystis*”, Vol 122, 2017, 355-362, *Water Research*, Elsevier.

Apéndice I

IPOPT. Interacción con terceras dependencias y arquitectura del solver.

En esta sección, nosotros discutiremos algunos detalles del algoritmo IPOPT usado para resolver problemas NLP de gran tamaño que surgen de problemas de optimización DAE empleados en este trabajo. Para esto, consideramos el problema de optimización de la forma:

$$\min_x f(x; p)$$

(I.1)

$$\text{s. t. } c(x; p) = 0$$

(I.2)

$$x \geq 0$$

(I.3)

Con los vectores $x \in \mathbb{R}^{n_x}$, $p \in \mathbb{R}^{n_p}$ y $c(x; p): \mathbb{R}^{n_x+n_p} \rightarrow \mathbb{R}^m$. Tengamos en cuenta, que p representa los parámetros del problema NLP, y estos están fijos durante la resolución del problema. También, para simplificar la notación, aquí nosotros solo consideramos las cotas superiores sobre las variables. Los problemas NLP en general con cotas superiores e inferiores pueden ser transformados en esta formulación con simples modificaciones en las variables. Además, IPOPT maneja las cotas mencionados implícitamente, sustituyendo las restricciones de desigualdad en la función objetivo afectados por un

parámetro de barrera. De esta forma, el problema NLP paramétrico o *barrier* (barrera) queda definido como sigue:

$$\min_x B(x; \mu_l) = f(x; p) - \mu_l \sum_{i=1}^{n_x} \ln(x_i) \quad (\text{I.4})$$

$$s. t. c(x; p) = 0 \quad (\text{I.5})$$

Donde μ_l representa el parámetro de barrera.

Resolviendo el problema NLP (I.4-5) para una secuencia de valores decrecientes del parámetro de barrera, donde $\mu_l \rightarrow 0$, resulta en la solución del problema NLP (I.1-3). En cada iteración l de IPOPT necesitamos la solución del problema NLP paramétrico para un dado valor del parámetro de barrera μ_l . Para esto, se resuelve el problema *barrier* (I.4-5) usando estos valores del parámetro de barrera, y para los cuales, las condiciones de optimalidad están dadas por:

$$\nabla_x \mathcal{L}(x, \lambda, v, p) = \nabla_x f(x; p) - \nabla_x c(x; p) \lambda - v = 0 \quad (\text{I.6})$$

$$c(x; p) = 0 \quad (\text{I.7})$$

$$XVe - \mu_l e = 0 \quad (\text{I.8})$$

Donde $X = \text{diag}\{x\}$, $V = \text{diag}\{v\}$, $e \in \mathfrak{R}^{n_x}$ es un vector unitario, y $\mathcal{L}(x, \lambda, v, p)$ es la función de Lagrange asociada a la forma:

$$\mathcal{L} = f(x; p) - \mu_l \sum_{i=1}^{n_x} \ln(x_i) + \lambda^T c(x; p)$$

(I.9)

Además, $\lambda \in \mathfrak{R}^{n_\lambda}$ y $v \in \mathfrak{R}^{n_v}$ representan los vectores de los multiplicadores de Lagrange relacionados a las restricciones de igualdad y cotas, respectivamente. Para encontrar la solución del sistema primal-dual descrito por las ecuaciones (I.6-8), IPOPT aplica el método de Newton exacto con una secuencia de iteraciones inicializada en $s_0^T = [x_0^T \lambda_0^T v_0^T]$, para un valor fijo de μ_l . En la i^{th} iteración, la dirección de búsqueda $\Delta s_i = s_{i+1} - s_i$ es calculada por la linearización de las condiciones de Karush-Kun-Tucker del sistema (I.6-8),

$$\begin{bmatrix} W_i & A_i^T & -I \\ A_i & 0 & 0 \\ V_i & 0 & X_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_i \\ \Delta \lambda_i \\ \Delta v_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla_x f_i + A_i^T \lambda_i - v_i \\ c(x_i; p) \\ X_i V_i e - \mu_l e \end{bmatrix}$$

(I.10)

Donde $A_i = \nabla_x c(x_i; p)^T \in \mathfrak{R}^{n_\lambda \times n_x}$ es la matriz Jacobiana de las restricciones, y $W_i = \nabla_{xx} \mathcal{L}(x_i; p) \in \mathfrak{R}^{n_x \times n_x}$ es la matriz Hessiana del Lagrangiano. También, I representa la matriz identidad de apropiadas dimensiones. Otro punto a tener en cuenta, es que el lado izquierdo de la matriz del sistema (I.10) es también conocido como matriz KKT o matriz primal-dual. Este es el paso crucial del algoritmo, y para hacerlo mucho más eficiente, IPOPT emplea el estado del arte de los solvers lineales para sistemas sparse. Estos tipos de solvers pueden ser muy veloces ya que emplean eficientes técnicas de algebra sparse y tienen la ventaja de utilizar la naturaleza sparse del sistema para reducir el espacio de memoria requerido para almacenar las matrices.

A IPOPT, podemos proveerle información exacta del Hessiano y Jacobiano del sistema de ecuaciones a través del modelado en la plataforma AMPL, la cual utiliza

diferenciación automática. Con esta herramienta, es posible garantizar rápidas convergencias locales del método de Newton, y también es posible manejar problemas con varios grados de libertad sin alterar estas propiedades locales de convergencia (como ocurre contrariamente con los métodos Quasi-Newton). Además, IPOPT aplica un método de búsqueda lineal por filtro como una estrategia global para encontrar convergencia incluso desde malos puntos iniciales.

Arquitectura del solver IPOPT

IPOPT es actualmente implementado en forma modular u orientada a objetos (ver figura I.1). La estructura está diseñada tanto para los componentes del algoritmo principal como la estrategia global, estrategia de actualización de μ , la solución del sistema lineal aumentado, etc., puedan ser considerados como “clases”. Cualquier implementación de una clase particular es vista como un *objeto* el cual hereda todas las propiedades de la clase.

Una importante ventaja de la arquitectura este software son las prestaciones extras que uno puede incluirle al solver sin alterar el corazón del algoritmo.

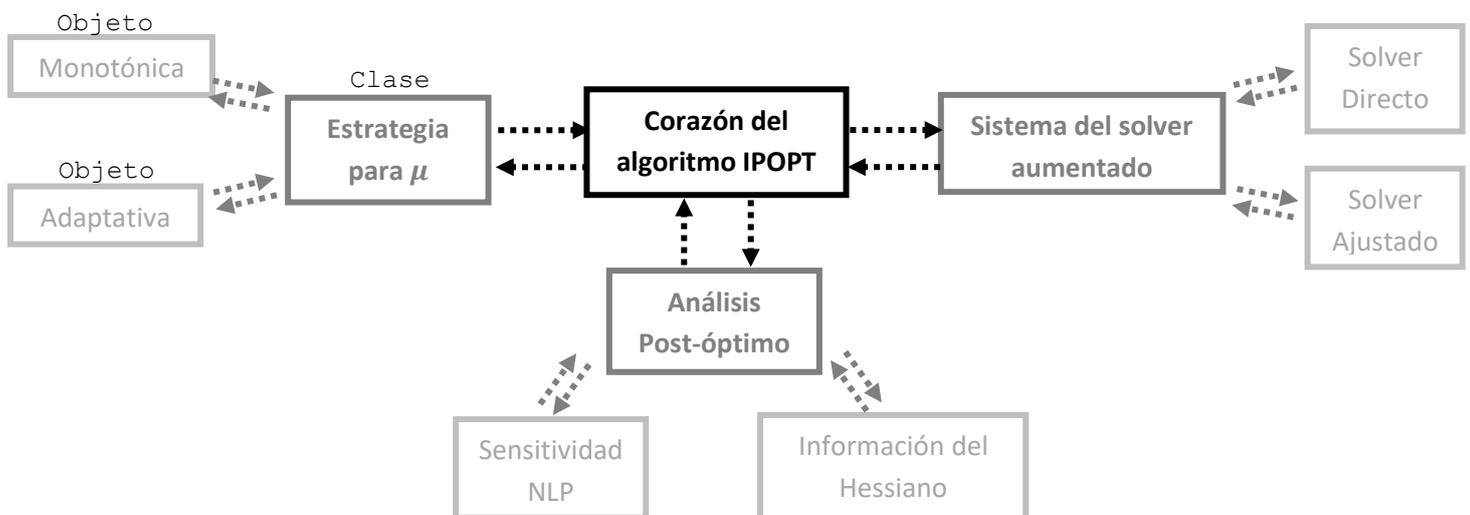


Figura I.1. Estructura de IPOPT orientada a objetos.

Otras opciones como el análisis post-óptimo, son de especial interés cuando se requiere analizar la curvatura de la solución mediante la información del Hessiano reducido y así obtener rápidos cálculos de sensibilidad del NLP para computar soluciones aproximadas para los alrededores de los problemas NLP. Esto es lo que más adelante se detalla como *sIPOPT* (sensitivity-IPOPT) y es utilizado para resolver problemas de control predictivo no lineales.

Apéndice II

Ecuación de estado cúbica SRK (Soave-Redlich-Kwong)

Factor de compresibilidad para una mezcla (z^L, z^V)

$$z = \frac{V}{V-b} - \frac{a\alpha}{R \cdot T \cdot (V+b)} \quad (\text{II.1})$$

El cual puede ser formulado como:

$$z^3 - (1 + B)z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (\text{II.2})$$

Donde,

$$A = P \cdot \frac{ASUM}{T} \quad (\text{II.3})$$

$$B = P \cdot \frac{BSUM}{T} \quad (\text{II.4})$$

$$ASUM = \sum_j y_j (\alpha_j^1 + \alpha_j^2 T^{0.5}) ZAST_j \quad (\text{II.5})$$

$$ZAST_j = \sum_k y_k (\alpha_k^1 + \alpha_k^2 T^{0.5}) (1 - K_{ij}) \quad (\text{II.6})$$

$$BSUM = \sum_j b c_j y_j \quad (\text{II.7})$$

$$b c_j = 0.08664 \cdot T c_j / P c_j \quad (\text{II.8})$$

$$\alpha_j^1 = a c_j (1 + m c_j) \quad (\text{II.9})$$

$$a c_j = 0.65381 \cdot T c_j / P c_j^{0.5} \quad (\text{II.10})$$

$$m c_j = 0.48 + 1.574 \omega_j - 0.176 \omega_j^2 \quad (\text{II.11})$$

$$\alpha_j^2 = -a c_j \cdot m c_j / T c_j^{0.5} \quad (\text{II.12})$$

El coeficiente de fugacidad para cada j en cada fase ($\phi_{i,j}^V, \phi_{i,j}^L$)

$$\ln \phi_j = \frac{bc_j}{BSUM} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln(1 + B) \quad (\text{II.13})$$

Las entalpías residuales para cada fase ($\Delta H_i, \Delta h_i$)

$$-\frac{\Delta H}{RT} = -(z - 1) - \frac{1}{BSUM} \ln(1 + B/z) \sum_j y_j \cdot ac_j \cdot ZAST_j \cdot (1 + mc_j) \quad (\text{II.14})$$

La entropía residual para cada fase ($\Delta S_i, \Delta s_i$)

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{1}{BSUM} \ln(1 + B/z) \sum_j y_j \cdot ac_j \cdot ZAST_j \cdot (1 + mc_j) - \ln(z - B) \quad (\text{II.15})$$

Apéndice III

Modelos matemáticos de la planta criogénica

HE – Intercambiadores criogénicos de calor

Los balances de energía dan lugar a un sistema de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales (PDE) hiperbólicas de primer orden:

Balance de energía del lado tubos

$$\frac{\partial T_t(z, t)}{\partial t} + v_t \frac{\partial T_t(z, t)}{\partial z} = \frac{HTC_t \cdot A_{sup}}{\rho_t \cdot Cp_t \cdot A_t \cdot l} (T_s(z, t) - T_t(z, t)) \quad (\text{III.1})$$

Balance de energía del lado carcasa

$$\frac{\partial T_s(z, t)}{\partial t} - v_s \frac{\partial T_s(z, t)}{\partial z} = \frac{HTC_s \cdot A_{sup}}{\rho_s \cdot Cp_s \cdot A_s \cdot l} (T_t(z, t) - T_s(z, t)) \quad (\text{III.2})$$

Dichas ecuaciones diferenciales de primer orden en el tiempo y en la coordenada espacial, requieren una condición inicial para la derivada temporal y una condición de borde para la derivada espacial z . Las condiciones de borde se especifican como las condición de entrada de uno de los fluidos en $z = 0$ y la condición de entrada del segundo fluido en $z = L$, y la condición inicial es un perfil de temperatura a lo largo del intercambiador, generalmente de un estado estacionario, para cada fluido.

Entonces,

$$T_t(0, t) = T_{t_0}(t) \quad [\text{condición de borde}]$$

$$T_t(z, 0) = T_{t_0}(z) \quad [\text{condición inicial}]$$

$$T_s(L, t) = T_{s_0}(t) \quad [\text{condición de borde}]$$

$$T_s(z, 0) = T_{s_0}(z) \quad [\text{condición inicial}]$$

El balance de ecuaciones ordinarias queda expresado:

Balance de energía en los tubos

$$\frac{dT_{t,i}}{dt} = -\frac{v_{t,i}}{\Delta z} (T_{t,i} - T_{t,i-1}) + \frac{HTC_t \cdot A_{sup}}{\rho_{t,i} \cdot Cp_t \cdot A_t \cdot l} (T_{s,i} - T_{t,i}) \quad (\text{III.3})$$

Balance de energía en la carcasa

$$\frac{dT_{s,i}}{dt} = \frac{v_{s,i}}{\Delta z} (T_{s,i} - T_{s,i-1}) + \frac{HTC_s \cdot A_{sup}}{\rho_{s,i} \cdot Cp_s \cdot A_s \cdot l} (T_{t,i} - T_{s,i}) \quad (\text{III.4})$$

Donde $i = 1, \dots, \text{Número de celdas}$.

El modelo incluye ecuaciones algebraicas que incorporan la dependencia de la densidad, el factor de compresibilidad y la velocidad, con la temperatura en cada celda i del modelo.

$$\rho_{j,i} = \frac{MW_j \cdot F_j}{z_{j,i} \cdot R \cdot T_{j,i}} \quad (\text{III.5})$$

$$v_{j,i} = \frac{F_j}{\rho_{j,i} \cdot A_j} \quad (\text{III.6})$$

$$z_{j,i} = a_j + b_j \cdot T_{j,i} \quad (\text{III.7})$$

Donde j hace referencia tanto al lado de la carcasa o al de los tubos. a_j y b_j son constantes que fueron determinadas a través de simulaciones rigurosas en estado estacionario basadas en la ecuación de estado SRK.

A continuación se presentan los balances de masa para la fase líquida y la fase de vapor, balances de energía y de cantidad de movimiento.

Balance de masa de la fase vapor:

$$\frac{dN_{V,i}}{dt} = V_{i-1} - V_i + m_{LV,i} \quad (\text{III.8})$$

Donde $m_{LV,i}$ se corresponde al transporte de masa interfacial del líquido a la fase vapor en la celda i , que es positivo para procesos de evaporación y negativo cuando se produce la condensación del fluido.

Balance de masa de la fase líquida

$$\frac{dN_{L,i}}{dt} = L_{i-1} - L_i - m_{LV,i} \quad (\text{III.9})$$

Desde que el equilibrio termodinámico entre las fases se asume en cada instante, solo un balance de energía es necesario. Obviamente, la conducción de calor axial en las fases de vapor y líquida es despreciada.

Balance de energía en cada celda

$$\frac{dE_i}{dt} = L_{i-1} \cdot h_{i-1} - L_i \cdot h_i + V_{i-1} \cdot H_{i-1} - V_i \cdot H_i + Qt_i \quad (\text{III.10})$$

Donde, $Qt_i = U \cdot A \cdot \Delta Tml_i$ y ΔTml_i es la diferencia de temperatura media logarítmica en la celda i . E_i representa la energía interna en la celda i del intercambiador de calor para el lado de la carcasa.

Balance de momento para la fase vapor

$$\frac{d(N_{V,i} \cdot v_{V,i})}{dt} = V_{i-1} \cdot v_{V,i-1} - V_i \cdot v_{V,i} + F_{P,i} - F_{in,i} + m_{LV,i} \cdot v_{L,i} \quad (\text{III.11})$$

Balance de momento para la fase líquida

$$\frac{d(N_{L,i} \cdot v_{L,i})}{dt} = L_{i-1} \cdot v_{L,i-1} - L_i \cdot v_{L,i} + F_{P,i} + F_{in,i} - m_{LV,i} \cdot v_{L,i} - F_{w,i} \quad (\text{III.12})$$

Donde, $N_{L,i}$ y $N_{V,i}$ representan la acumulación de líquido y vapor en la celda i correspondiente, y dichas variables se definen de la siguiente manera:

$$N_{V,i} = A_T \cdot Lc \cdot \theta_i \cdot \rho_{V,i} \quad (\text{III.13})$$

$$N_{L,i} = A_T \cdot Lc \cdot (1 - \theta_i) \cdot \rho_{L,i} \quad (\text{III.14})$$

θ_i es la fracción de vapor o de vacío (o “void fraction” por su término en inglés) en la celda i , calculada para este caso como la relación entre el área de vapor transversal ($A_{V,i}$) y el área transversal total (A_T). A_T es la misma para todas las celdas del modelo. Lc es el largo de la celda, considerado constante para todas las celdas que forman parte del intercambiador de calor.

$$\theta_i = \frac{A_{V,i}}{A_T} \quad (\text{III.15})$$

Siguiendo con las demás variables del balance de momento, $v_{L,i}$ y $v_{V,i}$ representan las velocidades de los fluidos en las distintas fases.

$$v_{V,i} = \frac{V_i}{A_{V,i} \cdot \rho_{V,i}} \quad (\text{III.16})$$

$$v_{L,i} = \frac{L_i}{(A_T - A_{V,i}) \cdot \rho_{L,i}} \quad (\text{III.17})$$

El término $F_{P,i}$ es la fuerza impulsora originada por la caída de presión, dependiente directamente de la caída de presión en la celda i .

$$F_{P,i} = (P_{c,i-1} \cdot \theta_{i-1} - P_{c,i} \cdot \theta_i) A_T \quad (\text{III.18})$$

$F_{in,i}$ es la fuerza interfacial de corte, calculada dentro de un tubo de diámetro D_c (Liao y Wang, 1990), como una función de la fracción de vapor, la diferencia de las velocidades entre las fases elevada al cuadrado y el factor de fricción interfacial $f_{f,i}$.

$$F_{in,i} = \frac{4\sqrt{\theta_i}}{D_c} f_{f,i} \frac{\rho_{L,i}}{2} (v_{V,i} - v_{L,i})^2 \quad (\text{III.19})$$

Y $f_{f,i}$ es calculado con la correlación propuesta por Whalley y Hewitt (1977):

$$f_{f,i} = f_V \left[1 + 24 \left(\frac{\rho_{L,i}}{\rho_{V,i}} \right)^{1/3} \frac{\delta}{D_c} \right] \quad (\text{III.20})$$

Donde f_V depende del número de Reynolds:

$$f_V = \begin{cases} 0,079 Re^{-0,25}, & 4,000 \leq Re \leq 30,000 \\ 0,046 Re^{-0,20}, & Re > 30,000 \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Y δ es el espesor de película de líquido, calculado como una fracción de la fracción evaporada para una modelo anular como:

$$\frac{\delta}{D_c/2} = 1 - \sqrt{\theta_i} \quad (\text{III.22})$$

El término $m_{LV,i} \cdot v_{L,i}$ representa el momento de transferencia de masa entre las fases, donde la velocidad de transferencia asumida es la velocidad del líquido. Finalmente, el último

término representa la fricción en las paredes internas de la carcasa. Para un proceso en condensación este ha sido calculado como:

$$F_{w,i} = \frac{4}{D_c} \tau_{w,i} \quad (\text{III.23})$$

Donde $\tau_{w,i}$ es el esfuerzo de corte del fluido sobre la pared, calculado como una función del flujo de vapor y del líquido, densidades y el respectivo factor de fricción.

$$\tau_{w,i} = -f_V \frac{V_i^2}{2\rho_{V,i}} \left[1 + 2,85 \frac{f_{L,i}\rho_{V,i}V_i}{f_{V,i}\rho_{L,i}L_i} \right]^2 \quad (\text{III.24})$$

Otras ecuaciones adicionales son necesarias para calcular propiedades termodinámicas de equilibrio líquido-vapor.

La energía interna E_i es representada como:

$$E_i = N_{V,i} \cdot H_i + N_{L,i} \cdot h_i \quad (\text{III.25})$$

La relación de equilibrio para cada componente j en cada celda i está dada por:

$$K_{i,j} = \frac{\phi_{i,j}^L}{\phi_{i,j}^V} \quad (\text{III.26})$$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (\text{III.27})$$

La suma de las composiciones molares de los componentes en cada fase deberá satisfacer que:

$$\sum_j y_{i,j} - \sum_j x_{i,j} = 0 \quad (\text{III.28})$$

La entalpía del vapor (H_i) y la entalpía del líquido (h_i) están estimados como:

$$H_i = H_i^{ideal} - \Delta H_i \quad (\text{III.29})$$

$$H_i^{ideal} = \sum_{j=1}^{N_c} H_{i,j}^{ideal}(T_i) y_{i,j} \quad (\text{III.30})$$

$$h_i = h_i^{ideal} - \Delta h_i \quad (\text{III.31})$$

$$h_i^{ideal} = \sum_{j=1}^{N_c} h_{i,j}^{ideal}(T_i) x_{i,j} \quad (\text{III.32})$$

Donde ΔH_i y Δh_i son las entalpías residuales en cada celda i . Estas funciones, los coeficientes de fugacidad y factores compresibilidad son calculados con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). Esta ecuación de estado es recomendada para la predicción del equilibrio LV en mezclas de hidrocarburos, incluso para condiciones de operación cercanas al punto crítico (Christiansen *et al.*, 1979), como es el caso de la corriente parcialmente condensada (ver apéndice V de la tesis).

Además, las densidades de las fases son calculadas como:

$$\rho_{L,i} = \frac{MW_L \cdot P_i}{z_i^L \cdot R \cdot T_i} \quad (\text{III.33})$$

$$\rho_{V,i} = \frac{MW_V \cdot P_i}{z_i^V \cdot R \cdot T_i} \quad (\text{III.34})$$

HPS – Tanque separador de alta presión

Las ecuaciones dinámicas para modelar el tanque de separación son las siguientes:

$$\frac{dM}{dt} = L_p + V_p - L - V \quad (\text{III.35})$$

$$M = M_V + M_L \quad (\text{III.36})$$

$$M_V = \rho_V \cdot Vol_V \quad (\text{III.37})$$

$$Vol_V = \pi \cdot r^2 \cdot Long - M_L / \rho_L \quad (\text{III.38})$$

$$M_L = \frac{\rho_L \cdot Long}{MW_L} \left[\pi r^2 - r^2 \arccos\left(\frac{h_t}{r}\right) + h_t \sqrt{r^2 - h_t^2} \right] \quad (\text{III.39})$$

Donde r es el radio del tanque, $Long$, la longitud del tanque, MW_L , el peso molecular de la mezcla líquida y h_t es:

$$h_{LIQ} = h_t + r \quad (\text{III.40})$$

h_{LIQ} es la altura de líquido en el tanque.

El caudal de líquido que sale del tanque y pasa a través de la válvula se calcula con la siguiente ecuación, en función de la diferencia de presiones entre el tanque y la presión de salida de la válvula, presión de operación de la columna demetanizadora:

$$L = C_V x \sqrt{\frac{(P_t - P_s) + g \rho_L (h_t + r)}{\rho_L / \rho_w}} \quad (\text{III.41})$$

Donde C_V y x corresponden al coeficiente de la válvula y la fracción de apertura, respectivamente.

TE – Turboexpansor

Las ecuaciones relacionadas con el equilibrio termodinámico son las siguientes:

Relación de equilibrio para el componente j , K_j

$$K_j = \frac{\phi_j^L}{\phi_j^V} \quad (\text{III.42})$$

Fracción molar del componente j , y_j

$$y_j = K_j x_j \quad (\text{III.43})$$

La densidad del vapor, ρ^V

$$\rho^V = \frac{P}{z^V RT} \quad (\text{III.44})$$

La densidad del líquido, ρ^L

$$\rho^L = \frac{P}{z^L RT} \quad (\text{III.45})$$

Ecuaciones de sumatoria de fracciones molares

$$\sum_{j=1} K_j x_j - \sum_{j=1} x_j = 0 \quad (\text{III.46})$$

Entalpía de la fase vapor, H

$$H^{ideal} = \sum_{j=1}^{NC} H_j^{ideal}(T) y_j \quad (\text{III.47})$$

$$\Delta H^{res} = \Delta H^{res}(T, P, y_j) \quad (\text{III.48})$$

$$H = H^{ideal} - \Delta H^{res} \quad (\text{III.49})$$

Entalpía de la fase líquida, h

$$h^{ideal} = \sum_{j=1}^{NC} h_j^{ideal}(T) x_j \quad (\text{III.50})$$

$$\Delta h^{ideal} = \Delta h^{ideal}(T, P, x_j) \quad (\text{III.51})$$

$$h = h^{ideal} - \Delta h^{ideal} \quad (\text{III.52})$$

Entalpía de la corriente de entrada, H_e

$$H_e = H_e^{ideal}(T_e) - \Delta H_e^{res}(T_e, P_e, y_e) \quad (\text{III.53})$$

Entropía de la corriente de entrada, S_e

$$S_e = S_e^{ideal}(T_e) - \Delta S_e^{res}(T_e, P_e, y_e) \quad (\text{III.54})$$

Considerando una expansión isoentrópica a presión P_s , tenemos:

$$S_e = S_e^{ideal}(T_{iso}) - \Delta S_e^{res}(T_{iso}, P_e, y_e) \quad (III.55)$$

$$s_e = s_e^{ideal}(T_{iso}) - \Delta s_e^{res}(T_{iso}, P_e, x_e) \quad (III.56)$$

Donde T_{iso} es la temperatura de salida para la expansión isoentrópica.

Entalpía de las fases líquida y vapor a T_{iso} y P_s :

$$H_{iso} = H_{iso}^{ideal}(T_{iso}) - \Delta H_{iso}^{res}(T_{iso}, P_s, y_s) \quad (III.57)$$

$$h_{iso} = h_{iso}^{ideal}(T_{iso}) - \Delta h_{iso}^{res}(T_{iso}, P_s, x_s) \quad (III.58)$$

Donde, con información de la fracción vaporizada, permite calcular la entalpía de salida de la mezcla líquido-vapor para una expansión isoentrópica H_{iso}^{mix} , y por ende, el cambio de entalpía de la mezcla si la expansión fuera isoentrópica está dado por:

$$\Delta H_{iso} = H_e - H_{iso}^{mix}(T_{iso}, P_s, y_s, x_s) \quad (III.59)$$

En un proceso isoentrópico 100% eficiente, ΔH_{iso} es el trabajo ideal.

Como el turboexpansor opera en condiciones cercanas a las ideales, se considera una eficiencia η , alrededor del 80%, para determinar las condiciones reales de la corriente de salida de la unidad (T_s), dejando las siguientes expresiones:

$$\Delta H_{real} = \eta \Delta H_{iso} \quad (III.60)$$

$$H_{real}^{mix} = \Delta H_{real}^{mix} - H_e \quad (III.61)$$

$$H_{real}^{mix} = H_{real}^{mix}(T_s, P_s, y_s, x_s) \quad (III.62)$$

DC – Columna demetanizadora

Balance de masa total en la etapa (o plato) i

$$\frac{dM_i}{dt} = F_i + L_{i-1} + V_{i-1} - L_i - V_i \quad (\text{III.63})$$

Balance de masa total por componente j en cada etapa i

$$\frac{dm_{i,j}}{dt} = F_i z_{i,j} + L_{i-1} x_{i-1,j} + V_{i-1} y_{i-1,j} - L_i x_{i,j} - V_i y_{i,j} \quad (\text{III.64})$$

Balance de energía en cada etapa i

$$\frac{dE_i}{dt} = L_{i-1} h_{i-1} + V_{i-1} H_{i-1} - L_i h_i - V_i H_i - F_i [\varphi_i H_{Fi} + (1 - \varphi_i) h_{Fi}] + Q_i \quad (\text{III.65})$$

En este caso, Q_i representa la energía recibida desde el exterior en cada uno de los platos. En nuestro problema, esta energía fue fijada. Pero también puede ser empleada como una variable de optimización, para regular el consumo energético.

Para modelar el efecto de influencia del turboexpansor (relación de expansión) se incluyen correlaciones que relacionan las propiedades de alimentación de tope como la fracción vaporizada, entalpía del líquido y la entalpía del vapor como funciones de la presión de tope de la columna.

$$\varphi_1 = 0.80535 + 0.002P_1 \quad (\text{III.66})$$

$$h_{F1} = -5307.65 + 109.912P_1 \quad (\text{III.67})$$

$$H_{F1} = 4364.04 + 35.4239P_1 - 0.8356P_1^2 \quad (\text{III.68})$$

Donde φ_1 , h_{F1} y H_{F1} corresponden a la fracción vaporizada, entalpía molar de la fase líquida y de la fase vapor de la alimentación, respectivamente.

Relación de equilibrio para el componente j en el plato i , $K_{i,j}$

$$K_{i,j} = \frac{\phi_{i,j}^L}{\phi_{i,j}^V} \quad (\text{III.69})$$

Fracción molar del componente j en el plato i , $y_{i,j}$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (\text{III.70})$$

La densidad del vapor en el plato i , ρ_i^V

$$\rho_i^V = \frac{P_i}{z_i^V RT_i} \quad (\text{III.71})$$

La densidad del líquido en el plato i , ρ_i^L

$$\rho_i^L = \frac{P_i}{z_i^L RT_i} \quad (\text{III.72})$$

Ecuaciones de sumatoria de fracciones molares en cada plato i

$$\sum_{j=1} K_{i,j} x_{i,j} - \sum_{j=1} x_{i,j} = 0 \quad (\text{III.73})$$

Entalpía de la fase vapor en cada plato i , H_i

$$H_i^{ideal} = \sum_{j=1}^{NC} H_{i,j}^{ideal}(T_i) y_{i,j} \quad (\text{III.74})$$

$$\Delta H_i^{res} = \Delta H_i^{res}(T_i, P_i, y_{i,j}) \quad (\text{III.75})$$

$$H_i = H_i^{ideal} - \Delta H_i^{res} \quad (\text{III.76})$$

Entalpía de la fase líquida en cada plato i , h_i

$$h_i^{ideal} = \sum_{j=1}^{NC} h_{i,j}^{ideal}(T_i) x_{i,j} \quad (\text{III.77})$$

$$\Delta h_i^{res} = \Delta h_i^{res}(T_i, P_i, x_{i,j}) \quad (\text{III.78})$$

$$h_i = h_i^{ideal} - \Delta h_i^{res} \quad (III.79)$$

Volumen de vapor entre las etapas i e $i - 1$, Vol_i^V

$$Vol_i^V = \pi \left(\frac{D_i}{2} \right)^2 H_{plato,i} - \frac{M_i^L}{\rho_i^L} \quad (III.80)$$

Acumulación molar de vapor en el plato i , M_i^V

$$M_i^V = \rho_i^V Vol_i^V \quad (III.81)$$

Acumulación molar total en el plato i , M_i

$$M_i = M_i^V + M_i^L \quad (III.82)$$

Acumulación molar total del componente j en el plato i , $m_{i,j}$

$$m_{i,j} = M_i^V y_{i,j} + M_i^L x_{i,j} \quad (III.83)$$

Acumulación de energía en el plato i , E_i

$$E_i = M_i^V H_i + M_i^L h_i \quad (III.84)$$

Acumulación molar de líquido en el plato i , M_i^L

$$M_i^L = 0.896\pi \left(\frac{D_i}{2} \right)^2 (Hw_i + How_i)\rho_i^L \quad (III.85)$$

Donde Hw_i es la longitud del vertedero en cada plato.

Caída de presión en cada plato i

$$P_{i+1} - P_i = 0.24917 \cdot 10^{-5} (Ho_i + Hl_i)\rho_i^L MW_i^L \quad (III.86)$$

Donde Ho_i es la altura equivalente de caída de presión de vapor de agujero seco en cada plato i . Las variables hidráulicas corresponden a correlaciones para un plato perforado (Holland y Liapis, 1983).

$$Ho_i = 5.56 \cdot 10^{-4} \left(\frac{V_i}{\rho_i^V A_{hole} Co_i} \right)^2 \left(\frac{\rho_i^V MW_i^V}{\rho_i^L MW_i^L} \right) \quad (\text{III.87})$$

Donde How_i es la altura equivalente de líquido libre de vapor sobre el vertedero en cada plato i (versión modificada de la fórmula de Francis (Bolles, 1946)).

$$How_i = 30(0.01495)^{2/3} Fw_i \left(\frac{L_i}{\rho_i^L Weir l_i} \right)^{2/3} \quad (\text{III.88})$$

Caída de presión de líquido en el plato i (Fair, 1963)

$$Hl_i = \beta(Hw_i + How_i) \quad (\text{III.89})$$

Peso molecular de la fase vapor en el plato i

$$MW_i^V = \sum_{j=1}^{NC} PM_j y_{i,j} \quad (\text{III.90})$$

Peso molecular de la fase líquida en el plato i

$$MW_i^L = \sum_{j=1}^{NC} PM_j x_{i,j} \quad (\text{III.91})$$

Apéndice IV

Códigos y subrutinas externas al algoritmo IPOPT.

El rápido avance de la tecnología permite a los ingenieros considerar la resolución de sistemas cada vez más complejos, donde incluso los códigos de optimización son llevados a sus límites prácticos. Es por esto que se han desarrollado nuevos algoritmos de resolución de problemas NLP para evitar los actuales “cuellos de botella”, particularmente en el área de la ingeniería de procesos.

Es de destacar que este algoritmo mantiene una alta eficiencia en la resolución de estos problemas NLP y es el que se ha utilizado a lo largo de este trabajo para resolver los diferentes problemas de optimización/simulación de gran tamaño.

El propósito de este algoritmo es seguir un enfoque de punto interior evitando la complejidad combinatorial de identificar las restricciones activas. Es la versión de espacio completo (full-space) donde el solver NLP puede ser empleado en un ambiente de modelado como AMPL. También puede ser conectado con otras plataformas como FORTRAN, C o MatLab en diferentes sistemas operativos como Linux/UNIX, Mac OS y Windows; pero por sobre todo, lo más destacable de este algoritmo es la gran flexibilidad para ser acoplado a otros códigos externos o lo que mencionamos como terceras dependencias.

Para nuestro trabajo, hemos accedido a últimas versiones disponibles de la librería y hemos compilado el solver IPOPT con las características ideales para la resolución de los

problemas de gran tamaño que se presentan en esta tesis, alcanzando tiempos de cálculo bastante pequeños.

Códigos externos o terceras dependencias obligatorias para el solver IPOPT

- ✓ BLAS (Basic Linear Algebra Subroutines)
- ✓ LAPACK (Linear Algebra PACKage): LAPACK es solamente necesario si se utilizan las opciones de quasi-Newton en IPOPT. En nuestro caso, no será necesario este paquete cuando utilizamos como medio de soporte el programa AMPL, pero en otro tipo de plataforma es conveniente tenerlo compilado.
- ✓ HSL (Harwell Subroutine Library): IPOPT necesita obtener la solución de un sistema lineal indefinido, simétrico y “sparse”. Y para esto requiere la utilización de alguna de las subrutinas HSL.
 - MA27
 - MA57
 - MC19. IPOPT puede también ser usada para el escalado de sistemas antes de ser enviado al solver lineal. Esto podría ser particularmente implementado si IPOPT emplea a MA27 o MA57.
 - MUMPS de MULTifrontal Massively Paralel sparse direct Solver.

Es recomendable incluir al menos uno de los solvers lineales para poder utilizar IPOPT, o también, como se realizó en este trabajo, para realizar comparaciones entre la performance de los mismos durante la resolución de un problema matemático dado.

Es importante tener en cuenta que la solución del sistema lineal es un ingrediente central en IPOPT y la performance y robustez del optimizador dependen de su elección. Debemos mantener esto en mente, particularmente si se compila IPOPT con otros códigos de optimización. La elección de esos solvers lineales no es trivial, ya que en problemas de gran tamaño como es nuestro caso, se ha demostrado que son muy eficientes.

- ✓ ASL (AMPL Solver Library). Esto es necesario si queremos usar IPOPT desde AMPL y queremos compilar el IPOPT AMPL solver ejecutable.
- ✓ METIS (Serial graph partitioning and fill-reducing matrix ordering): Entre sus varias propiedades, METIS es capaz de ordenar matrices rápidamente. Los solvers lineales como MA57 y MUMPS pueden usar el algoritmo de reordenamiento implementado en METIS para mejorar la esparsidad de los sistemas.

Los mejores resultados para nuestros problemas de optimización y simulación de gran tamaño, fueron alcanzados cuando IPOPT se utilizó con los siguientes códigos externos:

- ✓ METIS
- ✓ MA57
- ✓ MC19
- ✓ ASL (utilizando la diferenciación automática de la plataforma)
- ✓ BLAS (obligatorio para IPOPT)

Además, otras opciones internas del solver fueron aprovechadas para obtener soluciones en tiempos de cálculo óptimo como se muestran en la presente tesis. Y estas fueron las relacionadas con: las capacidades de “warm-start” de variables primales y duales, parámetro de barrera y control de pivoteo de MA57.

Inicialización de modelos = ‘Warmstart’

Una inicialización adecuada en un problema de gran tamaño, donde el algoritmo de optimización es un método de Punto Interior, es un punto sustancial y se debe tener en cuenta si se busca encontrar soluciones óptimas en tiempos computacionales apropiados al problema que se está resolviendo.

Una de las principales dificultades surge de necesitar información sobre variables en un espacio completo. Al respecto, IPOPT se encuentra preparado, y al mismo envía y recibe este tipo de información a través de su interface, donde la plataforma AMPL es capaz de acoplarse. Cuando el usuario resuelve el problema NLP, expresado de la siguiente manera:

$$\min f \quad (\text{IV.1})$$

$$gL \leq g(x) \leq gU \quad (\text{IV.2})$$

$$xL \leq x \leq xU \quad (\text{IV.3})$$

IPOPT solamente devolverá los valores óptimos de las variables primales (x) y de los multiplicadores de las restricciones correspondientes a las cotas activas de $g(x)$. A los valores de los multiplicadores de las restricciones se pueden acceder a través del sufijo **.dual**. Si esta información se utiliza para resolver el mismo problema nuevamente, se notará que al solver IPOPT le llevará algunas iteraciones en encontrar la misma solución. Esto se debe a que se está perdiendo información de entrada de los multiplicadores correspondientes a las cotas sobre las variables, para lo que IPOPT define por defecto el valor 1 de estos valores duales.

Para entender mejor como el solver IPOPT nos indica que no se realizó una buena inicialización de las variables duales, a continuación, se muestra la información típica que la plataforma AMPL arroja mostrando una mala inicialización de los multiplicadores correspondientes a las cotas sobre las variables, y otra, donde la inicialización mejora notablemente. Cuando no se especifica inicialización de las variables duales, IPOPT, adquiere el valor por defecto (1) para todos los multiplicadores correspondientes.

Una mala inicialización en las variables duales se muestra de la siguiente manera:

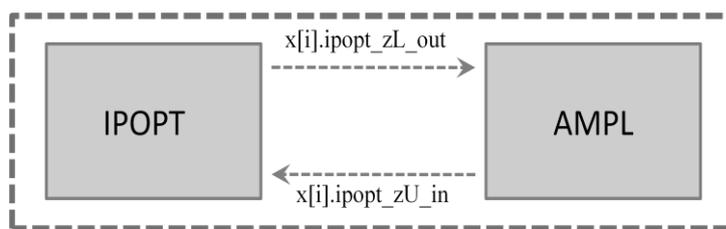
| iter | objective | inf_pr | inf_du | lg(mu) | d | lg(rg) | alpha_du | alpha_pr | ls |
|------|-------------|-----------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|----------|----|
| 0 | 3.8380e-001 | 4.96e-004 | 1.03e+001 | -6.0 | 0.00e+000 | - | 0.00e+000 | 0.00e+00 | 0 |

En tanto que una mejora en la inicialización de las variables duales, implica una reducción en el siguiente indicador, inf_du (dual infeasibility):

| iter | objective | inf_pr | inf_du | lg(mu) | d | lg(rg) | alpha_du | alpha_pr | ls |
|------|-------------|-----------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|----------|----|
| 0 | 1.9576e-002 | 9.09e-013 | 2.09e-001 | -6.0 | 0.00e+000 | - | 0.00e+000 | 0.00e+00 | 0 |

Mediante los sufijos adecuados en las variables primales y duales se puede intercambiar la información entre la plataforma AMPL y el solver IPOPT. Como se muestra en el Apéndice IV, la técnica de warmstart puede ser aplicada de esa manera los fines de obtener automáticamente los valores de las variables primales (3.1), los valores de los multiplicadores de las cotas inferiores (3.2) y los multiplicadores de las cotas superiores (3.3), respectivamente, en el archivo “file”.

Mediante los siguientes sufijos se puede intercambiar la información, entre la plataforma AMPL y el solver IPOPT.



La estrategia de ‘warmstart’ entre AMPL y el solver IPOPT puede ser implementada de la siguiente manera para que AMPL le envíe a IPOPT los valores de los multiplicadores sobre las cotas de las variables, tanto en las cotas inferiores como superiores, respectivamente:

- 1- `printf {i in 1.._snvars} "let %s := %.32E ; \n", _svname[i], _svar[i] >>file.dat;`
- 2- `printf {i in 1.._snvars} "let %s.ipopt_zL_in := %.32E; \n", _svname[i], _svar[i].ipopt_zL_out >>file.dat;`

```
3- printf {i in 1.._snvars} "let %s.ipopt_zU_in := %.32E; \n", _svarname[i],  
   _svar[i].ipopt_zU_out >>file.dat;
```

En la enumeración anterior, se muestra el código necesario para escribir automáticamente los valores de las variables primales, los valores de los multiplicadores de las cotas inferiores y los multiplicadores de las cotas superiores, respectivamente, en el archivo “file”. Se guardan los valores de estas variables cuando se realiza una simulación del problema. Previamente a resolver el problema de optimización se inicializan las mismas para no dejar como valores iniciales los que la plataforma mantiene por defecto, principalmente, en el caso de las variables duales.

Apéndice V

Lenguaje de programación en AMPL. Ejemplo de colocación ortogonal.

Para el siguiente ejemplo, utilizaremos tres reactores continuos conectados en serie, como se muestra en la figura V.1. Dichos reactores se encuentran térmicamente asistidos por sus respectivas resistencias eléctricas para mantener la temperatura en el seno de cada reactor en un valor determinado.

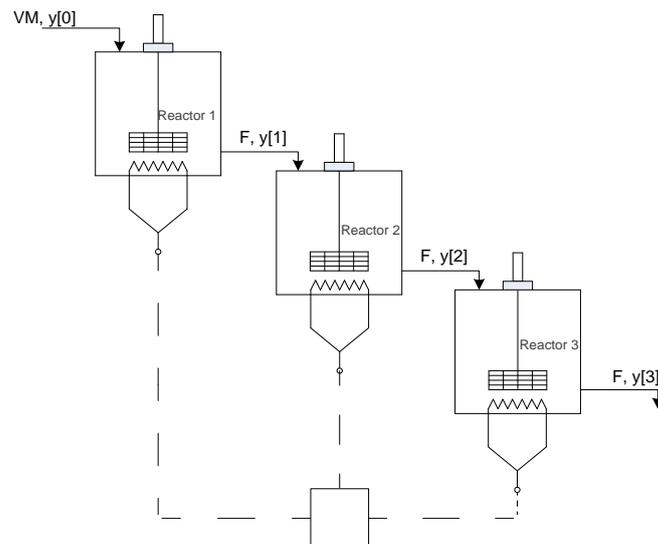


Figura V.1. Reactores continuos conectados en serie. Resistencias eléctricas en paralelo.

El problema es un ejemplo hipotético en donde la dinámica del sistema puede ser representada por las siguientes ecuaciones diferenciales que se muestran a continuación:

$$\frac{dy_{[1]}}{dt} = \left(\frac{VM - y_{[1]}}{\tau} \right) - ky_{[1]} \quad (V.1)$$

$$\frac{dy_{[2]}}{dt} = \left(\frac{y_{[1]} - y_{[2]}}{\tau} \right) - ky_{[2]} \quad (\text{V.2})$$

$$\frac{dy_{[3]}}{dt} = \left(\frac{y_{[1]} - y_{[3]}}{\tau} \right) - ky_{[3]} \quad (\text{V.3})$$

El sistema será controlado manipulando el caudal de entrada al primer reactor (VM : variable de control) y exigirá mantener una concentración de salida del reactor 3 ($y_{[3]}$) en el valor deseado (set point, equivalente a 0,1). El código también se encuentra preparado para que se resuelva un problema de optimización dinámica sencillo, para así obtener las trayectorias óptimas de la variable de control y concentraciones dentro de cada unidad.

El problema se resuelve a lazo abierto mediante la plataforma AMPL y el solver de método interior, IPOPT (Biegler 2001). Se discretiza el sistema de ecuaciones diferenciales mediante colocación ortogonal Radau (enfoque simultáneo) en un espacio completo. Se discretizó con 25 elementos finitos y 3 puntos de colocación, generándose un problema NLP a resolver de 550 variables y 525 restricciones de igualdad. La solución óptima se alcanza en 0.327 segundos de CPU.

Los resultados dinámicos de las variables son presentados en las siguientes figuras.

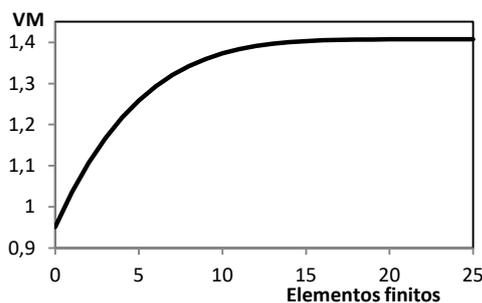


Figura IV.2. Variable de control

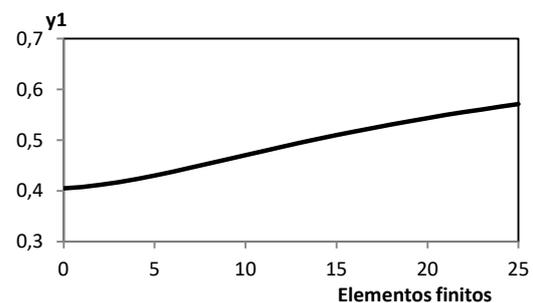


Figura IV.4. Composición de salida del reactor 1.

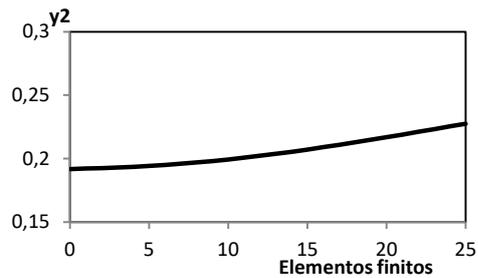


Figura IV.3. Composición de salida del reactor 2.

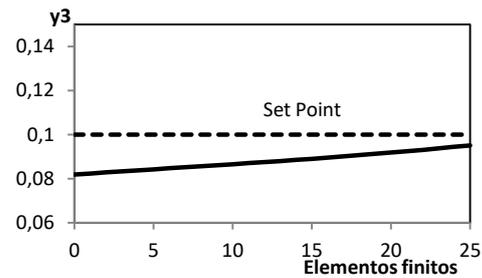


Figura IV.5. Composición de salida del reactor 3.

Lenguaje AMPL para CSTR conectados en serie

Bajo el lenguaje AMPL, y siguiendo lo expresado en el capítulo 2 de esta tesis, la formulación matemática empleada para representar al sistema de ecuaciones diferenciales descrito en este apéndice y transformarlo en un problema NLP es la siguiente.

Modelo: definición de parámetros, variables, restricciones y función objetivo.

```

param NFE := 25 ; # Finite elements
param NCP := 3 ; # Collocation points
param time ; # horizon length

set FE := 1..NFE ; # sets
set CP := 1..NCP ;

# Collocation parameters
param OMEGA{CP,CP}; param H{FE diff{NFE}} ; param RTS{CP} ;

# define the feed

param tau; param cA3set; param cA0; param VM0; param VMset;
param Tr{FE diff{NFE}}; param k{FE diff{NFE}};

param y1_pred; param y2_pred; param y3_pred;

# define the hold in tank
var y1{FE diff{NFE},CP} >= 0, <= 5 ;
var y1dot{FE diff{NFE}, CP} := 1e-3 ;
var y1_0{FE} >= 0, <= 5 ;

# define the hold in tank
var y1{FE diff{NFE},CP} >= 0, <= 5 ;
var y1dot{FE diff{NFE}, CP} := 1e-3 ;
var y1_0{FE} >= 0, <= 5 ;

var y2{FE diff{NFE},CP} >= 0, <= 5 ;
var y2dot{FE diff{NFE}, CP} := 1e-3 ;
var y2_0{FE} >= 0, <= 5 ;

var y3{FE diff{NFE},CP} >= 0, <= 5 ;
var y3dot{FE diff{NFE}, CP} := 1e-3 ;

```

```

var y3_0{FE}                                     >= 0, <= 5 ;

#var difference{FE diff{NFE}, CP} ;

# control variables
param VM{FE diff{NFE}} >= 0.00001 , <= 5 ;

#Objective Function

minimize objf:
  sum{i in FE diff{NFE}} ( H[i]*sum{j in CP} OMEGA[j,NCP]*(
    10e2*(y3[i,j]/cA3set-1)^2 ) )
+ sum{i in FE diff{NFE-1,NFE}} (10e0*(VM[i] - VM[i+1])^2)
+ 10e0*(VM0 - VM[1])^2
+ sum{i in FE diff{NFE-1,NFE}} (10e0*(VM[i]/VMset-VM[i+1]/VMset)^2)
+ 10e0*(VM0/VMset - VM[1]/VMset)^2 ;

###

subject to

# mass balances
y1ODE{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y1dot[q,c] = (VM[q] - y1[q,c])/tau - k[q]*y1[q,c] ;

y1COLL{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y1[q,c]    = y1_0[q] + H[q]*sum{j in CP} (OMEGA[j,c]*y1dot[q,j]) ;

y1CONT{q in FE diff{NFE}}:
  y1_0[q+1] = y1_0[q] + H[q]*sum{j in CP} (OMEGA[j,NCP]*y1dot[q,j]) ;

# mass balance in tank 2
y2ODE{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y2dot[q,c] = (y1[q,c] - y2[q,c])/tau - k[q]*y2[q,c] ;

y2COLL{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y2[q,c]    = y2_0[q] + H[q]*sum{j in CP} OMEGA[j,c]*y2dot[q,j] ;

y2CONT{q in FE diff{NFE}}:
  y2_0[q+1] = y2_0[q] + H[q]*sum{j in CP} OMEGA[j,NCP]*y2dot[q,j] ;

# mass balance in tank 3
y3ODE{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y3dot[q,c] = (y2[q,c] - y3[q,c])/tau - k[q]*y3[q,c] ;

y3COLL{q in FE diff{NFE}, c in CP}:
  y3[q,c]    = y3_0[q] + H[q]*sum{j in CP} OMEGA[j,c]*y3dot[q,j] ;

y3CONT{q in FE diff{NFE}}:
  y3_0[q+1] = y3_0[q] + H[q]*sum{j in CP} OMEGA[j,NCP]*y3dot[q,j] ;

# Initial conditions
ICy1: y1_0[1] = y1ini ;
ICy2: y2_0[1] = y2ini ;
ICy3: y3_0[1] = y3ini ;

```

Archivo CSTR3.mod

Datos: Raíces, valores iniciales y parámetros del proceso.

```
# Initial conditions
param OMEGA:      1          2          3 :=
  1 0.19681547722366  0.39442431473909  0.37640306270047
  2 -0.06553542585020 0.29207341166523  0.51248582618842
  3 0.02377097434822 -0.04154875212600  0.111111111111111;

let RTS[1] := 0.15505102572168 ;
let RTS[2] := 0.64494897427832 ;
let RTS[3] := 1 ;

let time := 39 ;
let{q in FE diff{NFE}} H[q] := time/(NFE-1) ;

let cA0 := 0.836607 ;
let VM0 := cA0 ;
let{q in FE diff{NFE}} VM1[q] := cA0 ;

# parameters
let tau := 2 ;
let cA3set := 0.1 ;
let{q in FE diff{NFE}} Tr[q] := 1000 ;
let{q in FE diff{NFE}} k[q] := 1.4*exp(-1000/Tr[q]) ;

# initial conditions
let y1ini:= 0.412112;
let y2ini:= 0.203006;
let y3ini:= 0.08190;
```

Archivo cstr.dat

Archivo principal:

```
# =====
# CSTR Formulation
# Laiglecia Juan Ignacio, 2010
# =====

reset ;
#
# Warm starting stuff
#
suffix ipopt_zL_in, IN;
suffix ipopt_zU_in, IN;

# Define model and data
model CSTR3.mod ;
data cstr.dat ;

option solver ipopt_sens ;

option presolve 0;
```

```

options ipopt_options "warm_start_init_point yes warm_start_bound_push 1e-8
warm_start_mult_bound_push 1e-8 mu_init 1e-8" ;
option auxfiles rc;
write gtest ;

solve ;

printf "#=====\\n" >
initvalfile3.dat ;
printf "#          INITIAL GUESS FILE          \\n"          >> initvalfile3.dat ;
printf "#This file is automatically generated by Ampl.\\n" >>
initvalfile3.dat ;
printf "#All changes done here will be lost.\\n" >> initvalfile3.dat ;
printf "#=====\\n" >>
initvalfile3.dat ;
printf {i in 1.._snvars} "let %s := %.32E ; \\n", _svarname[i],_svar[i] >>
initvalfile3.dat ;
printf {i in 1.._snvars} "let %s.ipopt_zL_in := %.32E; \\n", _svarname[i],
_svar[i].ipopt_zL_out >> initvalfile3.dat ;
printf {i in 1.._snvars} "let %s.ipopt_zU_in := %.32E; \\n", _svarname[i],
_svar[i].ipopt_zU_out >> initvalfile3.dat ;
printf "option ipopt_options ""warm_start_init_point yes
warm_start_bound_push 1e-8 warm_start_mult_bound_push 1e-8 mu_init 1e-
8"";\\n">> initvalfile3.dat ;
close initvalfile3.dat ;
printf "%.32E %.32E\\n", VM[1],VM[1].sens_sol_state_1 > inputinject.dat ;

```

Archivo cstr.run

El archivo “cstr.run” es el archivo a ejecutar en la plataforma AMPL (ampl.exe).

Apéndice VI

Matriz de la cepa *Synechocystis* sp. PCC 6803.

A continuación se presentan las reacciones y metabolitos utilizadas para representar la red metabólica de la cepa de *Synechocystis* sp. PCC 6803 (Hong *et al* 2007).

| Número de reacciones | Reacciones |
|----------------------|--|
| 1 | 1 GLCxt + 1 PEP --> 1 G6P + 1 PYR |
| 2 | 1 SUCCxt --> 1 SUCC |
| 3 | 1 SUCC --> 1 SUCCxt |
| 4 | 1 ACxt --> 1 AC |
| 5 | 1 AC --> 1 ACxt |
| 6 | 1 ETHxt --> 1 ETH |
| 7 | 1 ETH --> 1 ETHxt |
| 8 | 1 O2xt --> 1 O2 |
| 9 | 1 O2 --> 1 O2xt |
| 10 | 1 CO2xt --> 1 CO2 |
| 11 | 1 CO2 --> 1 CO2xt |
| 12 | 1 Pixt --> 1 Pi |
| 13 | 1 Pi --> 1 Pixt |
| 14 | 1 G6P --> 1 F6P |
| 15 | 1 F6P --> 1 G6P |
| 16 | 1 ATP + 1 F6P --> 1 ADP + 1 FDP |
| 17 | 1 FDP --> 1 F6P + 1 Pi |
| 18 | 1 FDP --> 1 T3P1 + 1 T3P2 |
| 19 | 1 T3P1 + 1 T3P2 --> 1 FDP |
| 20 | 1 T3P2 --> 1 T3P1 |
| 21 | 1 T3P1 --> 1 T3P2 |
| 22 | 1 NAD + 1 Pi + 1 T3P1 --> 1 13PDG + 1 NADH |
| 23 | 1 13PDG + 1 NADH --> 1 NAD + 1 Pi + 1 T3P1 |
| 24 | 1 13PDG + 1 ADP --> 1 3PG + 1 ATP |
| 25 | 1 3PG + 1 ATP --> 1 13PDG + 1 ADP |
| 26 | 1 3PG --> 1 2PG |
| 27 | 1 2PG --> 1 3PG |
| 28 | 1 2PG --> 1 PEP |
| 29 | 1 PEP --> 1 2PG |
| 30 | 1 ADP + 1 PEP --> 1 ATP + 1 PYR |
| 31 | 1 ATP + 1 PYR --> 1 AMP + 1 PEP + 1 Pi |
| 32 | 1 COA + 1 NAD + 1 PYR --> 1 ACCOA + 1 CO2 + 1 NADH |
| 33 | 1 G6P + 1 NADP --> 1 D6PGL + 1 NADPH |
| 34 | 1 D6PGL + 1 NADPH --> 1 G6P + 1 NADP |

| | |
|----|--|
| 35 | 1 D6PGL --> 1 D6PGC |
| 36 | 1 D6PGC + 1 NADP --> 1 CO2 + 1 NADPH + 1 RL5P |
| 37 | 1 CO2 + 1 NADPH + 1 RL5P --> 1 D6PGC + 1 NADP |
| 38 | 1 RL5P --> 1 R5P |
| 39 | 1 R5P --> 1 RL5P |
| 40 | 1 RL5P --> 1 X5P |
| 41 | 1 X5P --> 1 RL5P |
| 42 | 1 R5P + 1 X5P --> 1 S7P + 1 T3P1 |
| 43 | 1 S7P + 1 T3P1 --> 1 R5P + 1 X5P |
| 44 | 1 S7P + 1 T3P1 --> 1 E4P + 1 F6P |
| 45 | 1 E4P + 1 F6P --> 1 S7P + 1 T3P1 |
| 46 | 1 E4P + 1 X5P --> 1 F6P + 1 T3P1 |
| 47 | 1 F6P + 1 T3P1 --> 1 E4P + 1 X5P |
| 48 | 1 ACCOA + 1 OA --> 1 CIT + 1 COA |
| 49 | 1 CIT --> 1 ICIT |
| 50 | 1 ICIT --> 1 CIT |
| 51 | 1 ICIT + 1 NADP --> 1 AKG + 1 CO2 + 1 NADPH |
| 52 | 1 AKG + 1 CO2 + 1 NADPH --> 1 ICIT + 1 NADP |
| 53 | 1 AKG + 1 COA + 1 NAD --> 1 CO2 + 1 NADH + 1 SUCCOA |
| 54 | 1 ADP + 1 Pi + 1 SUCCOA --> 1 ATP + 1 COA + 1 SUCC |
| 55 | 1 ATP + 1 COA + 1 SUCC --> 1 ADP + 1 Pi + 1 SUCCOA |
| 56 | 1 FAD + 1 SUCC --> 1 FADH + 1 FUM |
| 57 | 1 FADH + 1 FUM --> 1 FAD + 1 SUCC |
| 58 | 1 FUM --> 1 MAL |
| 59 | 1 MAL --> 1 FUM |
| 60 | 1 MAL + 1 NAD --> 1 NADH + 1 OA |
| 61 | 1 NADH + 1 OA --> 1 MAL + 1 NAD |
| 62 | 1 ACCOA + 2 NADH --> 1 COA + 1 ETH + 2 NAD |
| 63 | 1 COA + 1 ETH + 2 NAD --> 1 ACCOA + 2 NADH |
| 64 | 1 ACCOA + 1 Pi --> 1 ACTP + 1 COA |
| 65 | 1 ACTP + 1 COA --> 1 ACCOA + 1 Pi |
| 66 | 1 ACTP + 1 ADP --> 1 AC + 1 ATP |
| 67 | 1 AC + 1 ATP --> 1 ACTP + 1 ADP |
| 68 | 1 ATP + 1 OA --> 1 ADP + 1 CO2 + 1 PEP |
| 69 | 1 CO2 + 1 PEP --> 1 OA + 1 Pi |
| 70 | 1 NADH + 1 Q --> 2 Hext + 1 NAD + 1 QH2 |
| 71 | 0.5 O2 + 1 QH2 --> 2 Hext + 1 Q |
| 72 | 1 NAD + 1 NADPH --> 1 NADH + 1 NADP |
| 73 | 1 FADH + 1 Q --> 1 FAD + 1 QH2 |
| 74 | 2 Hext + 1 NADH + 1 NADP --> 1 NAD + 1 NADPH |
| 75 | 1 ADP + 3 Hext + 1 Pi --> 1 ATP |
| 76 | 1 AMP + 1 ATP --> 2 ADP |
| 77 | 2 ADP --> 1 AMP + 1 ATP |
| 78 | 1 ATP --> 1 ADP + 1 Pi |

| | |
|----|---|
| 79 | 1.5 3PG + 3.7 ACCOA + 1.1 AKG + 41.3 ATP + 0.4 E4P + 0.1 F6P + 0.2 G6P + 3.5 NAD + 18.2 NADPH + 1.8 OA + 0.5 PEP + 2.8 PYR + 0.9 R5P + 0.1 T3P1 --> 41.3 ADP + 1 Biomass + 3.7 COA + 3.5 NADH + 18.2 NADP + 41.3 Pi |
| 80 | 1 NADH + 1 PYR --> 1 NAD + 1 LAC |
| 81 | 1 LAC --> |
| 82 | 1 ICIT --> 1 SUCC + 1 GLX |
| 83 | 1 ACCOA + 1 GLX --> 1 COA + 1 MAL |
| 84 | 1 COA + 1 PYR --> 1 ACCOA + 1 FORMATE |
| 85 | 1 Q + 1 FORMATE --> 1 CO2 + 2 Hext + 1 QH2 |
| 86 | 1 PYR + 1 Q --> 1 AC + 1 CO2 + 1 QH2 |
| 87 | 1 Q + 1 LAC --> 1 PYR + 1 QH2 |
| 88 | 1 FORMATE --> |
| 89 | 1 NADH + 1 T3P2 --> 1 NAD + 1 GL3P |
| 90 | 1 GL3P --> 1 Pi + 1 GLYCEROL |
| 91 | 1 GLYCEROL --> |
| 92 | 1 NADPH + 1 T3P2 --> 1 NADP + 1 GL3P |

Tabla VI.1. Reacciones consideradas en la red metabólica.

| Nomenclatura | Abreviación | Número |
|---------------------------------|-------------------|--------|
| 3-Phospho-D-glyceroyl phosphate | 10fthf | 1 |
| D-Glycerate 2-phosphate | 14d2nacoa | 2 |
| 3-Phospho-D-glycerate | 1pyr5c | 3 |
| Acetate | 23dhdp | 4 |
| Acetate (Extracellular) | 23dhmb | 5 |
| Acetyl-CoA | 23dhmp | 6 |
| Acetyl phosphate | 23di3meth | 7 |
| Adenosine diphosphate | 25aics | 8 |
| 2-Oxoglutarate | 25di65tr34thi2oxo | 9 |
| Adenosine monophosphate | 25dianutri | 10 |
| Adenosine triphosphate | 25drapp | 11 |
| | 26dap-LL | 12 |
| Citrate | 26dap-M | 13 |
| Carbon dioxide | 2acelac | 14 |
| Carbon dioxide(Extracellular) | 2ahbut | 15 |
| CoA | 2ahpp | 16 |
| 6-Phospho-D-gluconate | 2am4hy6hm78di | 17 |
| 6-phospho-D-glucono-1,5-lactone | 2am4hy6xy78di | 18 |
| D-Erythrose 4-phosphate | 2cpr5P | 19 |
| Ethanol | 2dda7P | 20 |
| Ethanol (Extracellular) | 2dhp | 21 |
| D-Fructose 6-phosphate | 2dmmq8 | 22 |
| | 2ippm | 23 |
| | 2me4p | 24 |

| Nomenclatura | Abreviación | Número |
|------------------------------------|--------------------|---------------|
| D-Fructose 1,6-bisphosphate | 2mecdp | 25 |
| Fumarate | 2obut | 26 |
| D-Glucose 6-phosphate | 2ohph | 27 |
| D-Glucose (Extracellular) | 2ombzl | 28 |
| H+ (Extracellular) | 2omhmb1 | 29 |
| Isocitrate | 2ommb1 | 30 |
| L-Malate | 2omph | 31 |
| | 2oph | 32 |
| | 2p4c2me | 33 |
| | 2pg | 34 |
| | 2ph14mq | 35 |
| Oxygen | 2s5e6h3c1c | 36 |
| Oxygen (Extracellular) | 2shchc | 37 |
| Oxaloacetate | 3'-hyech | 38 |
| Phosphoenolpyruvate | 3-hyech | 39 |
| Phosphate | 3c2hmp | 40 |
| Phosphate (Extracellular) | 3c3hmp | 41 |
| Pyruvate | 3c4mop | 42 |
| Ubiquinone-8 | 3dhq | 43 |
| Ubiquinol-8 | 3dhsk | 44 |
| alpha-D-Ribose 5-phosphate | 3h3me2oxo | 45 |
| D-Ribulose 5-phosphate | 3hddecACP | 46 |
| Sedoheptulose 7-phosphate | 3hdecACP | 47 |
| Succinate | 3hhexACP | 48 |
| Succinate (Extracellular) | 3hmrsACP | 49 |
| Succinyl-CoA | 3hocdecaACP | 50 |
| Glyceraldehyde 3-phosphate | 3hoctACP | 51 |
| Dihydroxyacetone phosphate | 3hpalmACP | 52 |
| D-Xylulose 5-phosphate | 3hy3me2oxo | 53 |
| Lactate | 3ig3P | 54 |
| Glyoxylate | 3mob | 55 |
| Formate | 3mop | 56 |
| Glycerol-3-phosphate | 3ocdecaACP | 57 |
| Glycerol | 3oddecACP | 58 |

Tabla VI.2. Metabolitos considerados en la red metabólica.